

¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Frage der Bicyclokonjugation in naphthoanellierten 9-Heterobicyclo[4.2.1]nona-2,4,7-trienen^[***]

Von A. G. Anastassiou, H. S. Kasmai und R. Badri^[*]

Bei früheren Arbeiten zur Feststellung der elektronischen Bedingungen für Heteroatom-induzierte Bicyclokonjugation wurde zuerst durch PE-Spektroskopie gezeigt^[1] und kurz danach durch ¹³C-NMR-Analyse bestätigt^[2], daß von den drei geprüften Heteroatom-Zentren mit π -Überschuß (NH, O, S) nur das erste, d. h. NH, eine Bicyclokonjugation im 9-Heterobicyclo[4.2.1]nonatrien-Skelett (1) bewirken kann. Wir haben schon früher die Ansicht vertreten, daß das, was man sinnvollerweise für einen notwendigen ersten Schritt zur Auslösung der Dreizentren-Wechselwirkung in (1) halten sollte, eine symmetrie-kontrollierte Kopplung zwischen dem einsamen Elektronenpaar und dem HOMO des $(4n+2)\pi$ -Segments des Systems (d. h. der Ethenobrücke) ist, wie sie zur Anhebung der Energie des einsamen Elektronenpaares und damit zur Steigerung seiner Fähigkeit für nichtbindende Delokalisierung erforderlich ist. Deshalb wollten wir nun ein Derivat von (1) untersuchen, bei dem die Energieverhältnisse an der „Ethylenbrücke“ so modifiziert sind, daß sie umgekehrt eine Stabilisierung des einsamen Elektronenpaares an der Stickstoffbrücke hervorrufen. Ersatz des Ethylensegments von (1) durch das Naphthalinsegment in (2) scheint diese Bedingung insofern zu erfüllen, als dessen höchstes be-

setztes symmetrisches^[3] MO (ψ_4) sich bei signifikant höherer Energie ($\epsilon_4 = 8.02$ eV)^[4] als das *isolierte* einsame Elektronenpaar des Stickstoffs im gesättigten Analogon von (1a) [= (6a)] befindet ($\epsilon_N = 8.50$ eV)^[1a].

Das Skelett (2) wurde durch thermische Cycloaddition von (1) an Isobenzofuran und säureinduzierte Dehydratisierung der primären Cycloaddukte (4)^[5] sowie gegebenenfalls Defunktionalisierung synthetisiert, d. h. SO \rightarrow S, NCN \rightarrow NH etc. Die Veränderungen der C—H-, „Brückenkopf“-Kopplungskonstanten wurden analog wie beim Stammsystem (1) analysiert^[2].

Eine Prüfung der Daten in Tabelle 1 ergibt, daß der additiv ermittelte Wert von ΔJ für das Schlüssel-molekül (2a) mit Stickstoffbrücke, d. h. $\Delta J(6 \rightarrow 7) + \Delta J(6 \rightarrow 5) = 7$ Hz, etwa ebenso groß wie der gemessene Wert ist, d. h. $\Delta J(6 \rightarrow 2) = 8$ Hz. Im Gültigkeitsbereich des ¹³C-NMR-Kriteriums ist somit aus dieser Beobachtung zu schließen, daß das aus drei Gruppen bestehende p- π -System des naphthoanellierten Azabicyclus (2a) *nicht bicyclokonjugiert* ist. Dieser Befund bildet einen scharfen Kontrast zur gut belegten^[1a,2] Bicyclokonjugation in der Stammverbindung (1a), ist aber völlig in Einklang mit unserer Voraussage (s. o.), daß die Fähigkeit des einsamen Elektronenpaares am Stickstoff, einen zur Entwicklung von Dreizentrendelokalisation geeigneten p- π -Effekt hervorzurufen, durch die *Stabilisierung* aufgrund der Wechselwirkung mit dem obersten besetzten *symmetrischen* MO des $(4n+2)\pi$ -Segments in diesem System unterdrückt wird.

Ein weiterer Hinweis auf die grundlegenden Unterschiede der strukturell verwandten Systeme (1) und (2) hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Bicyclokonjugation ist der Befund, daß beim Oxa-Analogon von (2a) der experimentell bestimmte Wert $\Delta J(6 \rightarrow 2) = 7$ Hz signifikant (200%) größer als der additiv erhaltene Wert ist, $\Delta J(6 \rightarrow 7) + \Delta J(6 \rightarrow 5) = 2$ Hz! (siehe Tabelle 1). In diesem Anfangsstadium der Untersuchungen kann man die Zunahme der Dreizentrenbeweglichkeit des einsamen Elektronenpaares am Sauerstoff in (2c) (ursprünglich bei 9.1 eV)^[1c] vorläufig durch diejenige Destabilisierung erklären, die es durch Wechselwirkung mit dem energetisch tieferliegenden (9.4 oder 9.9 eV)^[4,6] zweithöchsten *symmetrischen*^[3] MO des Naphthalinsegments erfahren sollte, d. h. ψ_2 in freiem Naphthalin. Wir hoffen, durch sorgfältige Analyse von PE-spektroskopischen Informationen weitere Einblicke in den gegenläufigen Einfluß zu gewinnen, den das Molekülgerüst von (1) und (2) auf die einsamen Elektronenpaare von Stickstoff und Sauerstoff ausübt.

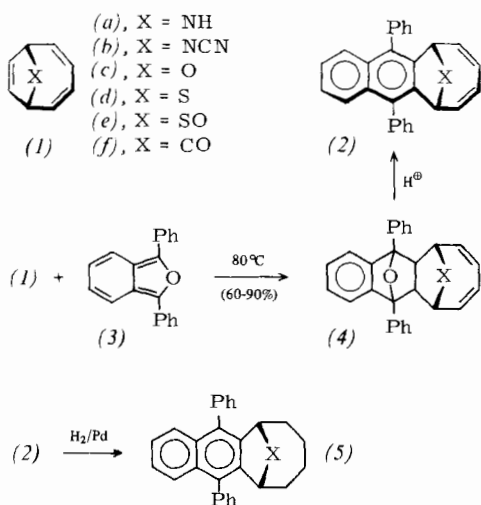


Tabelle 1. ¹³C-H-, „Brückenkopf“-Kopplungskonstanten [Hz] mehrerer Verbindungen mit 9-Heterobicyclo[4.2.1]nonan-Skelett oder -Teilstruktur und einige Differenzen dieser ¹J-Werte [a].

X	(6) [2]	(7) [2]	(5)	(2)	$\Delta(5 \rightarrow 2)$	$\sum [\Delta(6 \rightarrow 7), \Delta(6 \rightarrow 5)]$	$\Delta(6 \rightarrow 2)$	$\Delta\{ (6 \rightarrow 2) - \sum \}$
NH	138	141	142	146	+4	+7	+8	+1
NCN	145	148	148	153	+5	+6	+8	+2
O	148	148	150	155	+5	+2	+7	+5
S	140	142	140	140	0	+2	0	-2
SO			144	146	+2			
CO			139	141	+2			

[a] Die Spektren wurden bei 20 MHz mit einem Varian-CFT-20-Spektrometer (5 mm-Bohrung) bei ca. 30 °C mit Me₄Si als internem Standard aufgenommen.

[*] Prof. Dr. A. G. Anastassiou, Dr. H. S. Kasmai [**], R. Badri
Department of Chemistry, Syracuse University
Syracuse, New York 13210 (USA)

[**] Beurlaubt vom Department of Chemistry, Shiraz University, Shiraz (Iran).

[***] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

Eingegangen am 28. November 1979 [Z 531]

[1] a) H. Schmidt, A. Schweig, A. G. Anastassiou, H. Yamamoto, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 218; b) C. Müller, A. Schweig, A. G. Anastassiou, J. C. Wetzel, Tetrahedron 30, 4089 (1974); c) H. Schmidt, A. Schweig, A. G. Anastassiou, J. C. Wetzel, ibid. 32, 2239 (1976).

- [2] A. G. Anastassiou, E. Reichmanis, J. Am. Chem. Soc. 98, 8267 (1976).
 [3] Bezogen auf die „lange“, nichttriviale Symmetrieebene, die mit der einzigen molekularen Symmetrieebene in (2) zusammenfällt.
 [4] Aus dem PE-Spektrum der Modellverbindung (5), $X=CH_3$, entnommen. Wir danken Prof. A. Schweig, Marburg, für dieses Spektrum.
 [5] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Analysenwerte (C, H, X) und passende Spektren (IR, 1H - und ^{13}C -NMR, UV, MS). Fp: (2a): 199–200 °C, (2b): 241–242 °C, (2c): 195–196 °C, (2d): 238–239 °C, (2e): 249–250 °C, (2f): 239–240 °C.
 [6] Es wird angenommen, daß diese beiden Werte ψ_3 und ψ_2 des Naphthalinsegments in (2) entsprechen, doch ist eine spezifische Zuordnung ohne weitergehende Berechnungen nicht möglich, da nicht bekannt ist, ob die gut belegte Zuordnung beim freien Naphthalin, d. h. $\psi_3(A)$ und $\psi_2(S)$, auch bei der Naphthalineinheit in (2) erhalten bleibt. Die umgekehrte Möglichkeit darf



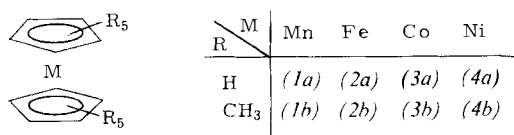
nicht außer acht gelassen werden, da $\psi_2(S)$ beträchtlich größere (ca. $2.5 \times$) HMO-Eigenvektoren an den Schlüsselpositionen 2 und 3 hat als $\psi_3(A)$ und durch die Naphthoanellierung zu (5), $X=CH_3$, auch entsprechend stärker gestört (destabilisiert) sein sollte.

Die permethylierten Elektronenüberschuß-Metalloce[n]e^[**]

Von Ulrich Kölle und Fouad Khouzami^[*]

Die erschöpfende Methylierung aromatischer Liganden kann die Eigenschaften entsprechender π -Komplexe drastisch verändern^[1]. Ein Beispiel aus der Metallocenreihe ist Decamethylmanganocen (1b), das im Unterschied zu (1a) nicht nur einen magnetisch anomalen Grundzustand in Lösung hat, sondern sich auch reversibel oxidieren und reduzieren läßt^[2]. Wir berichten nun erstmals über Synthese und Reaktionen der permethylierten Elektronenüberschuß-Metalloce[n]e (3b) und (4b).

Synthesen: Die Herstellung von Decamethylcobaltocen (3b) gelingt aus $C_5(CH_3)_5-Li$ in Tetrahydrofuran (THF)/Ether (12 h Rückfluß), wenn anstelle des üblichen Hexaaminocobalt(II)-chlorids^[3] ein Ether-Addukt, z. B. $Co(DME)Br_2$ (DME = Dimethoxyethan), umgesetzt und der Neutralkomplex in situ mit $FeCl_3$ zu (3b)⁺ oxidiert wird, das sich als Hexafluorophosphat aus Wasser fällen läßt [Ausbeu-



te 85%, $\delta(^1H)=1.82$ (CD_3COCD_3)). Die paramagnetische Neutralverbindung (3b) erhielten wir durch Reduktion des Salzes mit K/Hg in THF und Sublimation als schwarze Kristalle [Ausbeute 82%, Fp=300 °C, $\delta(^1H)=40$, $\Delta\nu=60$ Hz]. Der grüne Nickel-Komplex (4b) konnte unter denselben Bedingungen ohne zwischengeschaltete Oxidation und Reduktion isoliert werden^[4] [Ausbeute 90%, Fp=290 °C, $\delta(^1H)=237$, $\Delta\nu=615$ Hz].

Redoxpotentiale: Tabelle 1 zeigt die Redoxpotentiale für die erste Oxidation der Metallocene (2)–(4) und für die zweite Oxidation von (4b) (cyclische Voltammetrie, Dichlormethan, Referenz ges. Kalomelektrode). Die kathodische Ver-

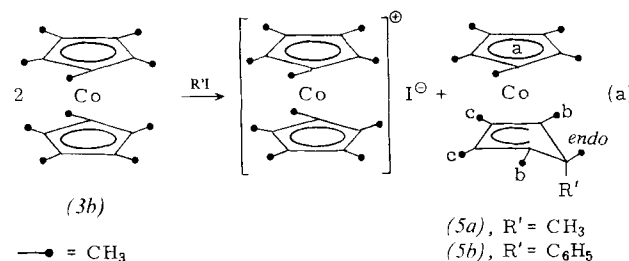
schiebung durch die zehn Methylgruppen nimmt von Fe zu Ni zu, was in dem größeren Ligandanteil des e_{1g} -Orbitals in (3) und (4)^[5] begründet sein dürfte. Anders als bei (4a)^[6] ist bei (4b) auch die zweite Oxidation [(4b)^{+/2+}] elektrochemisch reversibel. Milde Oxidationsmittel wie C_2Cl_6 oxidieren (4b) zu (4b)⁺. Mit stärkeren Oxidationsmitteln, Br_2/CH_2Cl_2 oder Luftsauerstoff in saurer wäßriger Lösung, entsteht das diamagnetische [$\delta(^1H)=2.20$ (CF_3COOH)] Dikation (4b)²⁺ in Form beständiger Salze als erster π -Komplex von Nickel(IV). (4a) bildet kein Dikation.

Tabelle 1. Redoxpotentiale von Metallocenen und Permethylnmetallocenen in Dichlormethan (V gegen SCE).

M	$M(C_5H_5)_2$	$M[C_5(CH_3)_5]_2$	Δ [a]
Fe	(2a) +0.49	(2b) -0.08	0.57
Co	(3a) -0.86	(3b) -1.48	0.62
Ni	(4a) +0.07	(4b) -0.73	0.80
$Ni^{+/2+}$	$\approx +0.9$	+0.37	≈ 0.53

[a] Differenz der Potentiale in Spalte 3 und 5.

Reaktion von (3b) mit Elektrophilen: Mit Alkyl- und Arylhalogeniden $R'X$ setzt sich Decamethylcobaltocen (3b) ähnlich wie (3a) unter oxidierender Addition^[7] um [Gl. (a)], womit gezeigt ist, daß diese Reaktion auch an substituierten Positionen eines π -Liganden eintreten kann. Entsprechend dem stärker negativen Potential für die Reduktion des Kations ist (3b) dabei wesentlich reaktiver als (3a), so daß auch schwache Elektrophile umgesetzt werden können, denen gegenüber sich (3a) inert verhält. So wird mit CH_3I und C_6H_5I , die mit Cobaltocen (3a) langsam (2 h, 80 °C^[8]) bzw. nicht reagieren, bei 20 °C (5a) (1 h) bzw. (5b) (6 h) gebildet. Die Strukturen der Komplexe (5) folgen aus den 1H -NMR- (Tabelle 2) und den Massenspektren sowie den Elementaranalysen. Die Ausbeuten von Reaktion (a) betragen ca. 90%.



Reaktion von (4b) mit Elektrophilen: Decamethylnickelocen (4b) ist der erste neutrale 20-Elektronen-Komplex, an den sich Elektrophile addieren lassen [Gl. (b)]. Hierbei entstehen die neuartigen Cyclopentadien(cyclopentadienyl)nickel-Kationen (6)⁺ in Form luft- und hydrolysestabiler Salze. Beispielsweise ergibt (4b) bei der Protonierung (CF_3COOH , Pentan/Wasser) im Gegensatz zu (4a)^[9] das *exo*-Additionsprodukt (6a)⁺, das als Hexafluorophosphat aus Wasser gefällt werden kann.

Die Auswahl elektrophiler Substrate, die mit (4b) umgesetzt werden konnte, zeigt, daß neben der einfachen elektrophilen Addition (z. B. mit CF_3COOH und $CF_3SO_3CH_3$) im Falle der unpolaren Elektrophile (z. B. CCl_4) eine Elektronenübertragung unter Bildung von (4b)⁺ und Radikalen R'^\bullet mit anschließender Radikaladdition an (4b)⁺ möglich ist. Derartige Radikaladditionen sind vom isoelektronischen (3a) bekannt^[10].

Strukturbeweisend für die Kationen (6)⁺ sind die 1H -NMR-Absorptionen, die bei allen Verbindungen ein ähnliches Muster aufweisen (Tabelle 2). Insbesondere spricht die

[*] Dr. U. Kölle, Dipl.-Chem. F. Khouzami
 Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
 Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.