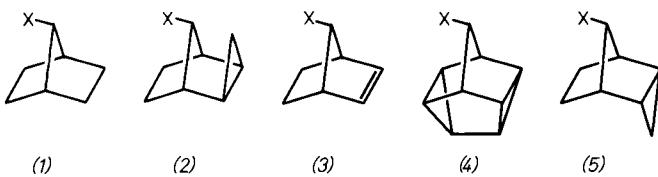


- [7] Diese Messungen verdanken wir Professor H. Günther (Gesamthochschule Siegen).  
[8] Die gemittelten Brücken-Bindungswinkel in *anti*-1,6:8,13-Bismethanof[14]annulen und (2) betragen 108.8 bzw. 119.8° [9] und zeigen somit bemerkenswerte Übereinstimmung mit den für  $sp^3$ - bzw.  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatome zu erwartenden Werten.  
[9] R. Destro, T. Pilati, M. Simonetta, Tetrahedron 36, 3301 (1980).

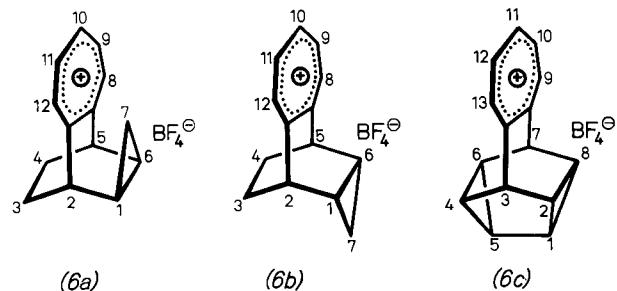
## Intramolekulare Wechselwirkung zwischen einem Tropylium-Ion und einem nicht direkt benachbarten Cyclopropanring [\*\*]

Von Tomoo Nakazawa, Keiji Kubo, Atsuko Okimoto, Jun Segawa und Ichiro Murata<sup>[+]</sup>

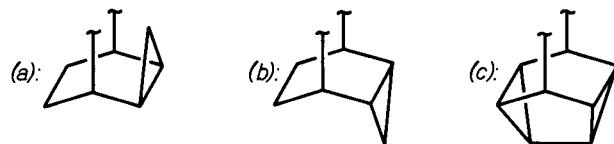
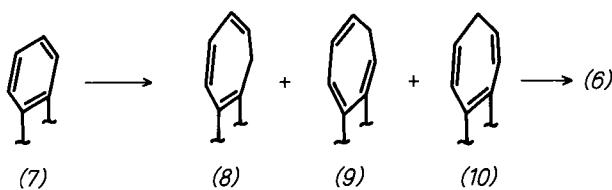
Für die Wechselwirkung zwischen einem Cyclopropanring und einem nicht direkt benachbarten, im gleichen Molekül entstehenden Carbenium-Ion gibt es zahlreiche Beispiele<sup>[1a]</sup>. In der Reihe der Norbornyl-Derivate (1)–(5) betragen die relativen Solvolysegeschwindigkeiten 1, 1.7, 10<sup>9</sup>, 10<sup>10</sup>, 10<sup>12</sup><sup>[1]</sup>. Alle Versuche, das aus (5) entstehende Carbenium-Ion direkt spektroskopisch zu beobachten, schlugen fehl, da die möglichen Vorfäuser in den stark sauren Medien nicht stabil sind<sup>[2]</sup>.



Wir berichten über die Synthese und einige Eigenchaften der Verbindungen (6a)–(6c), die das Tropylium-Ion und den Cyclopropanring in einem Bicyclo[2.2.2]octan-System fixiert enthalten. Ausgehend von den Benzanoellierten Derivaten (7) können die Tropylium-Ionen (6)

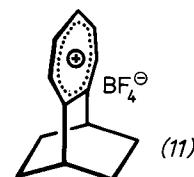


durch Ringerweiterung mit Diazomethan und anschließende Hydrid-Abstraktion hergestellt werden. So reagiert *endo*-Benzotricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-6-en (7a)<sup>[3a]</sup> mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Gegenwart von CuCl in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 28% Ausbeute zu den beiden Cycloheptatrien-Isomeren (9a) und (10a). Die gleiche Cyclopropanierung des *exo*-Derivats (7b)<sup>[3a]</sup> und von 9,10-Benzopentacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>5,7</sup>]dec-9-en (Benzosnoten) (7c)<sup>[3b]</sup> führte jeweils zu einem Gemisch der drei möglichen Isomere (8b), (9b) und (10b) (23%) bzw. (8c),



(9c) und (10c) (25%). Die Isomere konnten säulenchromatographisch an mit AgNO<sub>3</sub>-imprägniertem Silicagel (Hexan-Benzol) getrennt und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Die Erzeugung der Tropylium-Ionen aus den Cycloheptatrienen gelang problemlos mit Trityl-tetrafluoroborat in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (6a)<sup>[4]</sup> (gelbe Blättchen, Fp = 126–127 °C); (6b)<sup>[4]</sup> (schwachgelbe Prismen, Fp = 201–203 °C, Zers.); (6c)<sup>[4]</sup> (zitronengelbe Blättchen, Fp = 160.5 °C, Zers.).



In den Tropylium-Ionen (6b) und (6c) sind Cyclopropan- und Tropylium-Ion-Einheit so angeordnet, daß eine Wechselwirkung über eine Kante des Dreirings möglich ist; in (6a) ist dies nicht der Fall. Die Auswirkungen zeigen sich in den UV/VIS-Spektren von (6a)–(6c) (Abb. 1). Sowohl

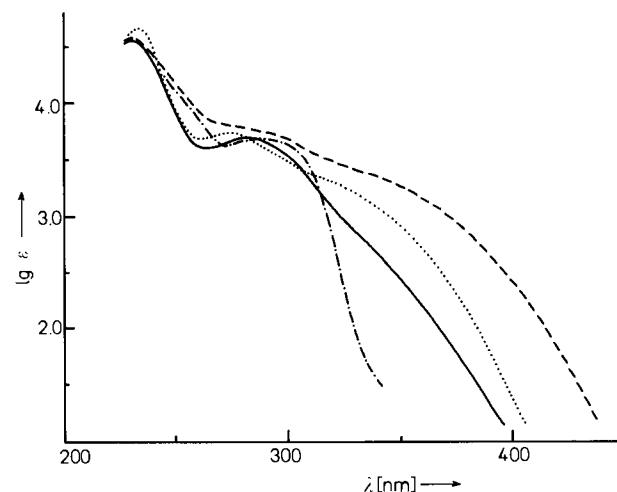


Abb. 1. UV/VIS-Spektren von (6a) (—), (6b) (· · · · ·), (6c) (---) und (11) (----) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

(6b) ( $\epsilon_{350} = 900$ ) als auch (6c) ( $\epsilon_{350} = 2000$ ) haben in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eine starke und breite Endabsorption im langwelligen Bereich, die sich bis 400–450 nm hinzieht; sie ist im Spektrum der Referenzverbindung (11) nicht vorhanden. Mißt man im stärker polaren Acetonitril, zeigen die Absorptionen eine Blauverschiebung<sup>[8]</sup>. Dies und die Konzentrationsunabhängigkeit der Intensitäten deuten darauf hin, daß die

[\*] Prof. Dr. I. Murata [+], K. Kubo, A. Okimoto, J. Segawa  
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Prof. Dr. T. Nakazawa  
Department of Chemistry, Medical University of Yamanashi  
Nakakoma-gun, Tamaho-mura, Yamanashi 409-38 (Japan)

[+] Korrespondenzautor.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium (Nr. 343 007) unterstützt.

Absorptionen intramolekularen Charge-Transfer(CT)-Banden zuzuordnen sind<sup>[9]</sup>. (6a) absorbiert im gleichen Wellenlängenbereich nur schwach ( $\varepsilon_{350} = 370$ ), eine Auswirkung der schlechteren Wechselwirkung der Cyclopropan-, „Seite“ mit dem „entfernten“ Tropylium-Ion.

Die intramolekulare CT-Wechselwirkung in (6a)–(6c) äußert sich auch in deren Grundzustandseigenschaften, z. B. dem  $pK_R^+$ -Wert und dem Reduktionspotential (Tabelle 1).

Tabelle 1.  $pK_R^+$ -Werte und Reduktionspotentiale der Tropylium-Ionen (6a)–(6c) sowie von (11).

	(6a)	(6b)	(6c)	(11)
$pK_R^+ [a]$	8.60	8.68	8.85	8.82
$E_{1/2} [V] [b]$	−0.450	−0.473	−0.492	−0.455

[a] Spektrophotometrisch in 20proz. wäßrigem  $\text{CH}_3\text{CN}$  gemessen. [b] vs. SCE; polarographisch gemessen ( $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{Et}_4\text{NClO}_4$  als Leitsatz).

Zwar wird die thermodynamische Stabilität der Tropylium-Ionen hauptsächlich durch den induktiven Effekt des Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüsts bestimmt<sup>[7, 10]</sup>, doch nehmen – wenn auch nur wenig – sowohl die  $pK_R^+$ -Werte als auch die Reduktionspotentiale mit stärker werdender Wechselwirkung von (6a) über (6b) nach (6c) zu.

Die möglichen Wechselwirkungen in den angeregten Zuständen sollten sich durch MCD-Spektroskopie untersuchen und mit den Ergebnissen von MO(CNDO/S)-Rechnungen korrelieren lassen<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 8. Oktober 1980 [Z 848]

[1] a) Übersicht: J. Haywood-Farmer, Chem. Rev. 74, 315 (1974); b) H. Tanida, T. Tsuji, T. Irie, J. Am. Chem. Soc. 89, 1953 (1967); M. A. Battiste, C. L. Deyrup, R. E. Pincock, J. Haywood-Farmer, ibid. 89, 1954 (1967); J. Haywood-Farmer, R. E. Pincock, ibid. 91, 3020 (1969); H. Tanida, Acc. Chem. Res. 1, 239 (1968); P. K. Freeman, R. S. Raghavan, G. L. Fenwick, J. Am. Chem. Soc. 94, 5101 (1972); R. M. Coates, J. L. Kirkpatrick, ibid. 90, 4162 (1968); 92, 4883 (1970).

[2] Siehe Fußnote 120 in [1a].

[3] a) K. Kitahonoki, K. Sakurawaki, K. Tori, M. Ueyama, Tetrahedron Lett. 1976, 263; b) L. A. Paquette, M. J. Kukla, J. C. Stowell, J. Am. Chem. Soc. 94, 4920 (1972).

[4] (6a):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -1.08$  (1 H, dt,  $J=7.6, 3.6$  Hz, H-7<sub>syn</sub>), 0.23 (1 H, dt,  $J=7.6, 7.6$  Hz, H-7<sub>anti</sub>), 1.36–1.71 (4 H, m, H-3<sub>exo</sub>, 4<sub>exo</sub>, 1, 6), 2.62 (2 H, m, H-3<sub>endo</sub>, 4<sub>endo</sub>), 4.07 (2 H, m, H-2, 5), 8.90–9.11 (5 H, m, H-8–12);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 2.0$  (C-7), 10.3 (C-1,6), 24.0 (C-3,4), 43.2 (C-2,5), 151.5 (C-10), 152.1 (C-8,12), 153.0 (C-9,11), 172.2 (C-5a,12a). (6b):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.10$ –1.50 (4 H, m, H-1, 6, 3<sub>exo</sub>, 4<sub>exo</sub>), 1.57–1.77 (2 H, m, H-7<sub>syn,anti</sub>), 1.94–2.19 (2 H, m, H-3<sub>endo</sub>, 4<sub>endo</sub>), 3.87–4.03 (2 H, m, H-2,5), 9.05 (5 H, br. s, H-8–12);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 16.3$  (C-7), 21.2 (C-1,6), 21.8 (C-3,4), 42.9 (C-2,5), 151.5 (C-10), 152.9 (C-8,12), 153.2 (C-9,11), 178.7 (C-5a,12a). (6c):  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 1.96$ –2.18 (4 H, m, H-2,4,6,8), 2.93 (2 H, br. t,  $J=5.0$  Hz, H-1,5), 4.33 (2 H, quint,  $J=2.9$  Hz, H-3,7), 8.88–9.11 (5 H, m, H-9–13);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 40.5$  (C-2,4,6,8), 41.3 (C-1,5), 48.9 (C-3,7), 150.3 (C-11), 151.2 (C-9,13), 152.2 (C-10,12), 177.5 (C-7a, 13a); die Zuordnung der Signale C-8,12 und C-9,11 in (6a) und (6b) sowie die von C-9,13 und C-10,12 in (6c) könnten auch umgekehrt sein.

Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von (6a)–(6c) weisen nicht auf die Ladungsdelokalisierung hin; anders die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten. Vergleicht man die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten der Tropylium-Ionen (6a)–(6c) mit denen der Benzo-anellierten Analoga (7a) [3a], (7b) [3a] und (7c) [5], so wird deutlich, daß erstens die Signale von C-3 und C-4 (Ethanobrücke) in (6a) und (6b) gegenüber denen in (7a) und (7b) um 2 ppm hochfeldverschoben sind [6], daß zweitens die Signale von C-1 und C-6 in (6a) ebenfalls schwach hochfeldverschoben sind (0.9 ppm), und daß drittens die Signale von C-1 und C-6 in (6b) und von C-2,4,6,8 in (6c) um 0.7 bzw. 2.8 ppm tieffeldverschoben sind. Diese Tieffeldverschiebung röhrt von der verminderten Elektronendichte an den C-Atomen her, eine Folge der intramolekularen CT-Wechselwirkung in (6b) und (6c).

[5] (7c):  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 34.5$  (C-1,5), 37.7 (C-2,4,6,8), 40.9 (C-3,7), 125.1 (C-10,11), 124.8 (C-9,12), 144.1 (C-7a, 12a). Die Numerierung folgt der in (6c).

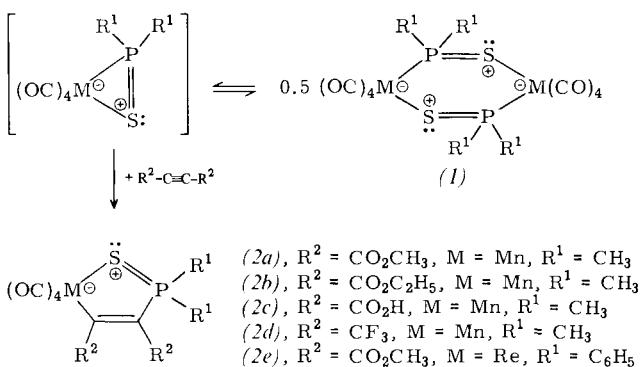
[6] Fast die gleiche Hochfeldverschiebung (1.8 ppm) wird beobachtet, vergleicht man die Signale der C-Atome der Ethanobrücke in (11) [7] und im 6,9-Dihydro-6,9-ethano-benzotropylium-Ion mit den Signalen der entsprechenden Benzo-anellierten Derivate.

- [7] T. Nakazawa, Y. Niimoto, K. Kubo, I. Murata, Angew. Chem. 92, 566 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 545 (1980).
- [8] Siehe T. Nakazawa, I. Murata, J. Am. Chem. Soc. 99, 1996 (1977); T. Nakazawa, N. Abe, K. Kubo, I. Murata, Tetrahedron Lett. 1979, 4995; K. Yamamura, K. Nakatsu, K. Nakao, T. Nakazawa, I. Murata, ibid. 1979, 4999.
- [9] Die Endabsorptionen von (6a)–(6c) treten auch in den MCD-Spektren auf; sie lassen sich MO-theoretisch (CNDO/S) als Elektronenübergang von der Cyclopropan- zur Tropylium-Ion-Einheit interpretieren; A. Tajiri, M. Hatano, K. Nakasui, T. Nakazawa, I. Murata, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [10] K. Takeuchi, Y. Yokomichi, T. Kurosaki, Y. Kimura, K. Komatsu, K. Okamoto, Abstracts M33, 29th Symp. Org. React. Mechanisms, Osaka 1978.

## Thiaphosphamettacyclopentadiene als Zwischenstufen bei der Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit deren Phosphor-Schwefel-Analoga<sup>[\*\*]</sup>

Von Ekkehard Lindner, Axel Rau und Sigurd Hoehne<sup>[†]</sup>

Bei der katalytischen Cyclotrimerisierung und Cyclootrimerisierung von Alkinen treten Metallacyclopentadiene und  $\eta^2$ -Metallabicycloheptadiene als reaktive Zwischenstufen auf. Diese Verbindungen lassen sich auch gezielt synthetisieren und auf ihre katalytische Wirksamkeit hin prüfen<sup>[1]</sup>. Durch Absangen des sich mit (1)<sup>[2]</sup> im Gleichgewicht befindenden, instabilen Thiaphosphamettacyclopentadien mit elektronenarmen Alkinen gelang uns erstmals die Gewinnung der P=S-analogen Zwischenprodukte (2).



Die gelben (M=Mn) oder farblosen (M=Re) Thiaphosphamettacyclopentadiene (2) sind in polaren Solventien gut löslich und thermisch stabil. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, Massen-, IR- und NMR-Spektren (Tabelle 1), (2a) außerdem durch Kristallstrukturanalyse<sup>[3]</sup> (Abb. 1) charakterisiert. In den Massenspektren von (2a), (2b), (2d) und (2e) trat das Molekülion auf.

Tabelle 1. IR- und NMR-Daten von (2a) ( $\delta$ -Werte, J in Hz).

IR [cm <sup>−1</sup> ]	$^1\text{H}$ - [d]	$^{31}\text{P}[^1\text{H}]$ - [e] NMR	$^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ - [d]
$\nu(\text{CO})$ [a] 2087 m-s, 2012 vs, 2008 sh, 1963 s-vs;	2.03 (d, $J=13.7$ , PMe <sub>2</sub> ), 3.76, 3.86	75.1 (s)	128.29 (s, S—Mn—C=), 159.20 (d, J=27.4, P—C=)
$\nu(\text{C=O})$ [b] 1527 m;	(beide s, OMe)		
$\nu(\text{P=S})$ [c] 555 w			

[a] In  $\text{CCl}_4$ , [b] In KBr, [c] In Polyethylen, [d]  $\text{CDCl}_3$ , rel. TMS, [e]  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , rel. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.

[†] Prof. Dr. E. Lindner, Dipl.-Chem. A. Rau, Dr. S. Hoehne  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] Darstellung und Eigenschaften von und Reaktionen mit metallhaltigen Heterocyclen, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: E. Lindner, G. Funk, S. Hoehne, Chem. Ber., im Druck.