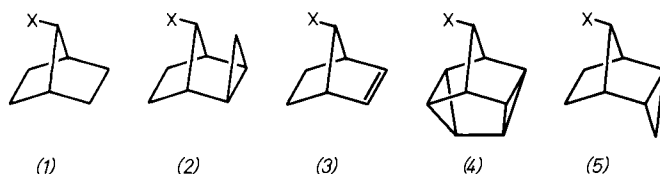


- [7] Diese Messungen verdanken wir Professor H. Günther (Gesamthochschule Siegen).
 [8] Die gemittelten Brücken-Bindungswinkel in *anti*-1,6:8,13-Bismethan[14]annulen und (2) betragen 108.8 bzw. 119.8° [9] und zeigen somit bemerkenswerte Übereinstimmung mit den für sp^3 - bzw. sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome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

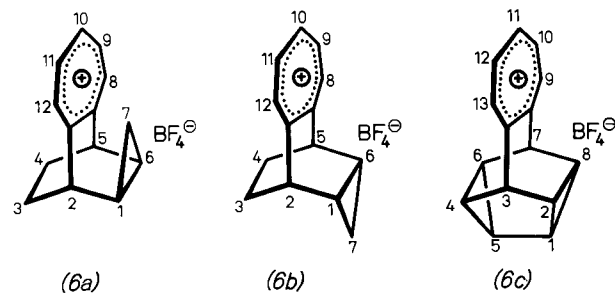
Intramolekulare Wechselwirkung zwischen einem Tropylium-Ion und einem nicht direkt benachbarten Cyclopropanring^[**]

Von Tomoo Nakazawa, Keiji Kubo, Atsuko Okimoto, Jun Segawa und Ichiro Murata^[*]

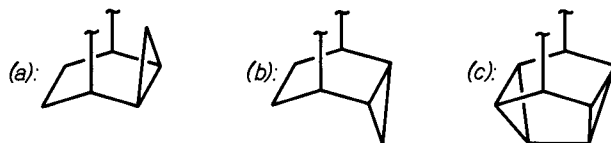
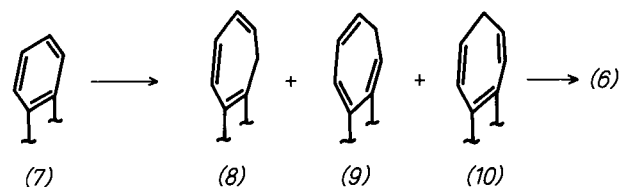
Für die Wechselwirkung zwischen einem Cyclopropanring und einem nicht direkt benachbarten, im gleichen Molekül entstehenden Carbenium-Ion gibt es zahlreiche Beispiele^[1a]. In der Reihe der Norbornyl-Derivate (1)–(5) betragen die relativen Solvolysegeschwindigkeiten 1, 1.7, 10^9 , 10^{10} , 10^{12} ^[1].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



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

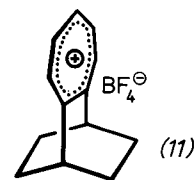


durch Ringerweiterung mit Diazomethan und anschließende Hydrid-Abstraktion hergestellt werden. So reagiert *endo*-Benzotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]non-6-en (7a)^[3a] mit CH_2N_2 in Gegenwart von CuCl in CH_2Cl_2 mit 28% Ausbeute zu den beiden Cycloheptatrien-Isomeren (9a) und (10a). Die gleiche Cyclopropanierung des *exo*-Derivats (7b)^[3a] und von 9,10-Benzopentacyclo[4.4.0.0^{2,4}.0^{3,8}.0^{5,7}]dec-9-en (Benzosnouten) (7c)^[3b] 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 $AgNO_3$ -imprägniertem Silicagel (Hexan-Benzol) getrennt und 1H -NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

Die Erzeugung der Tropylium-Ionen aus den Cycloheptatrienen gelang problemlos mit Trityl-tetrafluoroborat in CH_2Cl_2 : (6a)^[4] (gelbe Blättchen, Fp = 126–127 °C); (6b)^[4] (schwachgelbe Prismen, Fp = 201–203 °C, Zers.); (6c)^[4] (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

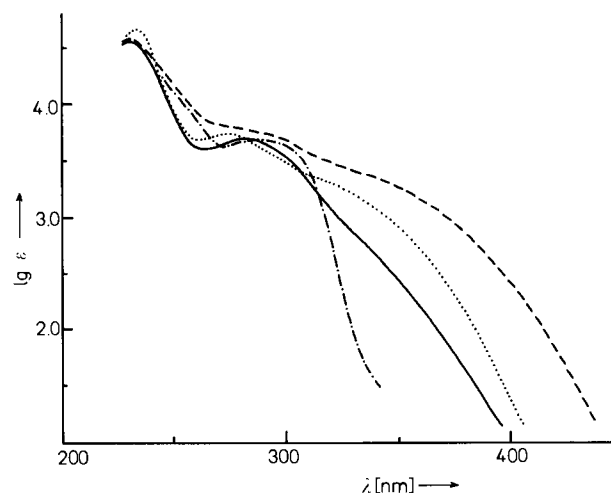


Abb. 1. UV/VIS-Spektren von (6a) (—), (6b) (·····), (6c) (---) und (11) (---) in CH_2Cl_2 .

(6b) ($\epsilon_{350} = 900$) als auch (6c) ($\epsilon_{350} = 2000$) haben in CH_2Cl_2 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^[8]. 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, Tamohomura, Yamanashi 409-38 (Japan)

[⁺] Korrespondenzautor.

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

Absorptionen intramolekularen Charge-Transfer(CT)-Banden zuzuordnen sind^[9]. (6a) absorbiert im gleichen Wellenlängenbereich nur schwach ($\epsilon_{350}=370$), 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 CH_3CN gemessen. [b] vs. SCE; polarographisch gemessen (25 °C, CH_3CN , Et_4NClO_4 als Leitsatz).

Zwar wird die thermodynamische Stabilität der Tropylium-Ionen hauptsächlich durch den induktiven Effekt des Bicyclo[2.2.2]octan-Gerüsts bestimmt^[7,10], 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^[9].

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. Sakurawi, 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): 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = -1.08$ (1 H, dt, $J = 7.6, 3.6$ Hz, H-7_{syn}), 0.23 (1 H, dt, $J = 7.6, 7.6$ Hz, H-7_{anti}), 1.36–1.71 (4 H, m, H-3_{exo}, 4_{exo}, 1,6), 2.62 (2 H, m, H-3_{endo}, 4_{endo}), 4.07 (2 H, m, H-2,5), 8.90–9.11 (5 H, m, H-8–12); ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 2.0$ (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): 1H -NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.10$ –1.50 (4 H, m, H-1, 6, 3_{exo}, 4_{exo}), 1.57–1.77 (2 H, m, H-7_{syn}, anti), 1.94–2.19 (2 H, m, H-3_{endo}, 4_{endo}), 3.87–4.03 (2 H, m, H-2,5), 9.05 (5 H, br. s, H-8–12); ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 16.3$ (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): 1H -NMR (CD_2Cl_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}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 40.5$ (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) könnte auch umgekehrt sein.

Die 1H -NMR-Daten von (6a)–(6c) weisen nicht auf die Ladungsdelokalisierung hin; anders die ^{13}C -NMR-Daten. Vergleicht man die ^{13}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 rührt von der verminderten Elektronendichte an den C-Atomen her, eine Folge der intramolekularen CT-Wechselwirkung in (6b) und (6c).

- [5] (7c): ^{13}C -NMR (CD_3CN): $\delta = 34.5$ (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).

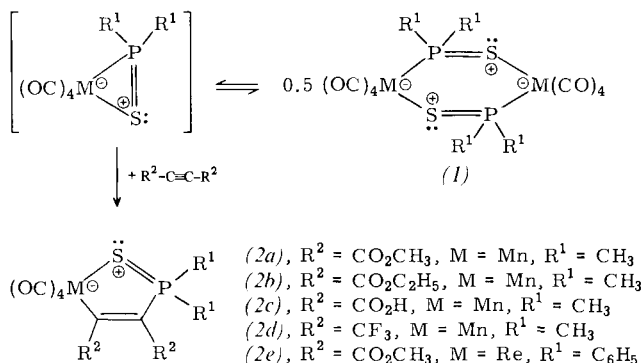
- [6] Fast die gleiche Hochfeldverschiebung (1.8 ppm) wird beobachtet, vergleicht man die Signale der C-Atome der Ethanobrücke in (11) [7] und im 6,9-Dihydro-6,9-ethano-benzotropylium-Ion mit den Signalen der entsprechenden Benzo-anellierten Derivate.

- [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.

Thiaphosphametallacyclopentadiene als Zwischenstufen bei der Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit deren Phosphor-Schwefel-Analoga^[**]

Von Ekkehard Lindner, Axel Rau und Sigurd Hoehne^[*]

Bei der katalytischen Cyclotrimerisierung und Cyclocotrimerisierung von Alkinen treten Metallacyclopentadiene und η^2 -Metallabicycloheptadiene als reaktive Zwischenstufen auf. Diese Verbindungen lassen sich auch gezielt synthetisieren und auf ihre katalytische Wirksamkeit hin prüfen^[1]. Durch Abfangen des sich mit (1)^[2] im Gleichgewicht befindenden, instabilen Thiaphosphametallacyclopentadiens mit elektronenarmen Alkinen gelang uns erstmals die Gewinnung der P=S-analogen Zwischenprodukte (2).



Die gelben ($M=Mn$) oder farblosen ($M=Re$) Thiaphosphametallacyclopentadiene (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^[3] (Abb. 1) charakterisiert. In den Massenspektren von (2a), (2b), (2d) und (2e) trat das Molekulation auf.

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

IR [cm ⁻¹]	1H - [d]	^{31}P [1H]- [e] NMR	^{13}C [1H]- [d]
$\nu(CO)$ [a] 2087 m-s, 2012 vs. 2008 sh, 1963 s-vs;	2.03 (d, $J = 13.7$, PM_{e_2}), 3.76, 3.86	75.1 (s)	128.29 (s, S—Mn—C=), 159.20 (d, $J = 27.4$, P—C=)
$\nu(C=O)$ [b] 1527 m; $\nu(P=S)$ [c] 555 w	(beide s, OMe)		

[a] In CCl_4 . [b] In KBr. [c] In Polyethylen. [d] $CDCl_3$ rel. TMS. [e] CH_2Cl_2 rel. 85proz. H_3PO_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.