

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).

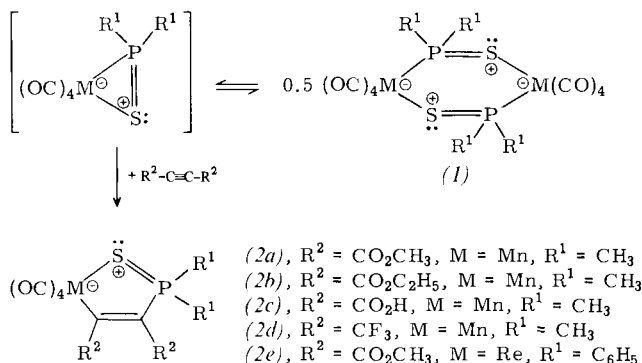
- [6] Fast die gleiche Hochfeldverschiebung (1.8 ppm) wird beobachtet, vergleicht man die Signale der C-Atome der Ethanobrücke in (11) [7] und im 6,9-Dihydro-6,9-ethano-benzotropylium-Ion mit den Signalen der entsprechenden Benzo-anellierten Derivate.

- [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, $S-Mn-C\equiv$), 159.20 (d, $J = 27.4$, $P-C\equiv$)
$\nu(C=O)$ [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.

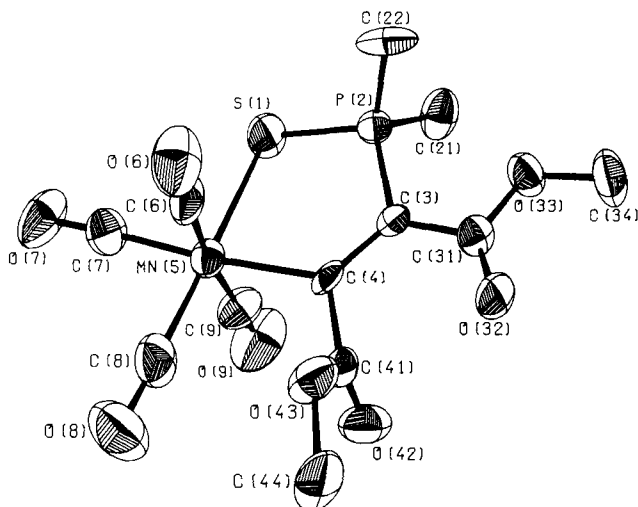
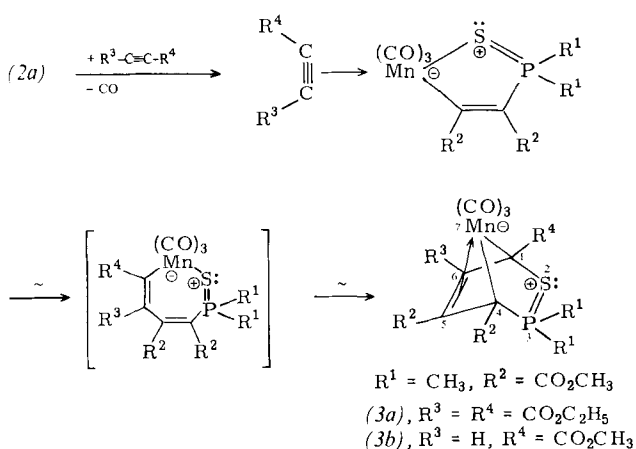


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von (2a) im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bindungslängen [pm]	Winkel [°]
S1—P2 199.6(4)	Mn5—S1—P2 99.9(2)
P2—C3 178.8(9)	S1—P2—C3 107.7(3)
C3—C4 135.6(12)	P2—C3—C4 116.9(6)
C4—Mn5 204.9(8)	C3—C4—Mn5 126.3(6)
Mn5—S1 240.6(4)	C4—Mn5—S1 87.4(3)

Der Fünfring in (2a) ist nahezu planar (Summe der Ringwinkel 538°). Die S1—P2- und C3—C4-Bindungen (199.6 und 135.6 pm) haben erhebliche π -Anteile. Die Mn5—S1-Distanz ist deutlich länger als die Summe der Kovalenzradien. Das Koordinationsoktaeder am Mangan ist nur wenig verzerrt.

(2a) ist kinetisch labil und reagiert mit weiterem Alkin unter Eliminierung von CO und Einschlebung in die Mn—C- σ -Bindung zu einem Metallacycloheptatrien mit freien Koordinationsstellen^[4], das sich sofort unter reduktiver C—S-Kupplung zum λ^4 -Thia- λ^5 -phospha- η^2 -manganabicyclo[2.2.1]heptadien (3) umlagert. Dieser Strukturtyp ist bereits bekannt^[5].



Der P=S-analoge Verlauf zur Cyclotrimerisierung von Alkinen zeigt sich unter anderem darin, daß die dreifach gebundenen C-Atome des neu eintretenden Alkins die Positionen C1 und C6 in (3) einnehmen. Bei (3b) erfolgt regiospezifische Einschlebung unter ausschließlicher Entstehung des Isomers mit R^3 an C6. Die P=S-Gruppe verhält sich aufgrund der ähnlichen Kovalenzradien und Elektro-negativitäten von P und S wie eine C=C-Gruppe. Die gelben, in polaren Solventen gut löslichen Verbindungen (3)

zersetzen sich oberhalb 130°C. Sie wurden durch vollständige Elementaranalyse, IR-, Massen- und ^1H -NMR-Spektren charakterisiert^[6].

Arbeitsvorschrift

(2a): 0.58 mmol (1) und 2.28 mmol Acetylendicarbon-säure-dimethylester werden in 100 mL Tetrahydrofuran (THF) unter CO innerhalb 20 min auf 66°C erhitzt. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch verfolgt und nach ca. 15 min durch Abziehen des Lösungsmittels unterbrochen. Man reinigt mitteldruckchromatographisch mit CH_2Cl_2 an Silicagel; Ausbeute 52%.

(3b): 1.07 mmol (2a) und 2.12 mmol Propiolsäuremethylester werden in 100 mL THF auf 66°C erhitzt. Nach 10 min zieht man das Solvens ab und chromatographiert mit einer Mitteldruckanlage ($\text{CCl}_4/\text{CHCl}_3$ 2:1) an Silicagel; Ausbeute 64%.

Eingegangen am 5. Dezember 1980 [Z 849 a]

- [1] H. Suzuki, K. Itoh, Y. Ishii, K. Simon, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 98, 8494 (1976); L. D. Brown, K. Itoh, H. Suzuki, K. Hirai, J. A. Ibers, ibid. 100, 8232 (1978); P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L. E. Smart, P. Woodward, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980, 962.
- [2] E. Lindner, B. Schilling, Chem. Ber. 110, 3889 (1977).
- [3] Aus Dichlormethan/n-Hexan kristallisiert (2a) monoklin; Raumgruppe $C2/c$, $a = 2434.9(6)$, $b = 1438.4(4)$, $c = 1032.1(9)$ pm, $\beta = 108.99(4)^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.56 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst und für 2264 unabhängige Reflexe ($\theta = 3\text{--}25^\circ$) mit dem Programmsystem SHEL-76 bis $R = 0.093$ anisotrop verfeinert (außer H).
- [4] Y. Wakatsuki, K. Aoki, H. Yamazaki, J. Am. Chem. Soc. 101, 1123 (1979).
- [5] E. Lindner, A. Rau, S. Hoehne, Angew. Chem. 91, 568 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 534 (1979).
- [6] IR: (3a), (3b) (in CCl_4): 2026 vs, 1954 s, 1944 s; 2020 vs, 1940 cm^{-1} s (CO); MS: m/z : (3a) 544 (M^+), (3b) 458 (M^+); ^1H -NMR: (3b) (CDCl_3 , rel. TMS): $\delta = 3.73, 3.79, 3.86$ (s, OCH_3), 6.30 (d, $J = 2.9 \text{ Hz}$, H-6).

Synthesen mit λ^4 -Thia- λ^5 -phospha- η^2 -manganabicyclo[2.2.1]heptadien^[**]

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

Heterocyclensynthesen unter Metallkatalyse sind noch kaum beschrieben. Eines der wenigen Beispiele ist die Herstellung von Pyridinderivaten durch Einwirkung von Nitrilen und Alkinen auf Cobaltkomplexe, wobei Cobaltacyclopentadiene als reaktive Intermediate auftreten^[1]. Wie bei der katalytischen Cyclotrimerisierung von Alkinen dürfte die Ablösung der Metallgruppe vom Aza- η^2 -cobaltabicyclo[2.2.1]heptadien der letzte Schritt des Katalysekreislaufts sein.

Bei Untersuchungen zur Cyclocotrimerisierung von Alkinen mit deren Phosphor-Schwefel-Analoga^[2] erhielten wir das Thiaphosphamanganabicyclo[2.2.1]heptadien (1), das mit CO ^[2b] oder Ce(IV) -Salzen^[3] außer der Mn(CO)_3 -auch die $\text{P(CH}_3)_2$ -Gruppe unter nahezu quantitativer Bildung des Thiophenderivats (2) abspalte.

Unter den Bedingungen der katalytischen Hydrierung mit Raney-Nickel tritt unter Entschwefelung selektiv eine Ringverengung zum neuartigen λ^4 -Phospha- η^2 -manganabicyclo[2.1.1]hexen (3) ein.

[*] 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, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 14. Mitteilung: [2a].