

Möglicherweise hängt auch die Stereoselektivität vinyloiger Substitutionen ( $S_N2'$ -Reaktionen), die mit den 1,4-konjugierten Eliminierungen elektronisch verwandt sind, mehr von äußerem Einflüssen als von inhärenter Orbital-Kontrolle ab. Dadurch würde verständlich, weshalb bald der *syn*-, bald der *anti*-Verlauf überwiegen kann<sup>[14]</sup>.

Eingegangen am 2. Juli 1981 [Z 934b]

- [1] J. F. Bunnett, Angew. Chem. 74, 731 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 225 (1962); J. Sicher, ibid. 84, 177 (1972) bzw. 11, 200 (1972); F. G. Bordwell, Acc. Chem. Res. 5, 374 (1972); M. Schlosser in Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. V/1b, S. 9-44, Thieme Verlag, Stuttgart 1972; W. H. Saunders, Acc. Chem. Res. 9, 19 (1976); W. H. Saunders, A. F. Cockerill: Mechanisms of Elimination Reactions, Wiley, New York 1973.
- [2] a) 1,3-Cyclisierungen: M. Schlosser, G. Fouquet, Chem. Ber. 107, 1162, 1171 (1974); D. E. Applequist, W. F. Pföhler, J. Org. Chem. 43, 867 (1978); - b) 1,4-Fragmentierungen: C. A. Grob, P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 1 (1967); C. A. Grob, ibid. 81, 543 (1969) bzw. 8, 535 (1969); B. Spahić, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 63, 1242 (1980); - c) 1,4-konjugierte Eliminierungen: S. J. Cristol, Acc. Chem. Res. 4, 393 (1971); R. K. Hill, M. G. Bock, J. Am. Chem. Soc. 100, 637 (1978).
- [3] Vgl. [2c]: 9,10-Dihydroanthracene bevorzugen bereits im Grundzustand eine Boot-Konformation; die Überlappung zwischen dem entstehenden Carbanion (bei einem Mechanismus vom E1cb-Typ!) und den benachbarten aromatischen Ringen sollte diese Tendenz noch verstärken. Die konformativen Merkmale des Übergangszustandes der Dichlorbenzoate von 2-Cyclohexenolen lassen sich weniger zuverlässig vorhersagen; da jedoch in einem nicht-dissoziierenden Lösungsmittel (Toluol) anscheinend eine monomere Base beteiligt ist, dürfte ein pericyclischer Übertragungsmechanismus (der die *syn*-Eliminierung begünstigen muß) sehr wahrscheinlich sein.
- [4] W. B. Sudweeks, H. S. Broadbent, J. Org. Chem. 40, 1131 (1975).
- [5] Alle neuen oder sonstwie wichtigen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, NMR-, UV-, IR- und Massenspektren identifiziert.
- [6] Nur Dipolmomentmessungen ermöglichen eine zweifelsfreie Zuordnung der Konfigurationen (P. J. Bauer, noch unveröffentlicht). Während Z-(1) ( $\delta(^1H) = 5.47, 1.18, 1.01$  in Benzol) zwischen  $-8$  und  $-6^\circ C$  schmilzt, wird E-(1) ( $\delta(^1H) = 5.36, 1.19, 0.98$ ), das auf Carbowax-Säulen längere Retentionszeiten zeigt, beim Abkühlen zähflüssig und erstarrt schließlich unterhalb  $-40^\circ C$  glasartig. Übrigens schmelzen die sterisch ähnlichen E- und Z-Isomere ( $\delta(^1H) = 5.50$  und  $1.09$  bzw.  $5.45$  und  $1.12$  in  $CDCl_3$ ) des halogenfreien „Di-*tert*-butylbutatriens“ (mit Zink aus *meso*- und *dl*-3,6-Dichlor-2,2,7,7-tetramethyl-4-octin hergestellt und gaschromatographisch getrennt) bei  $64-65^\circ C$  bzw.  $21-23^\circ C$ . Keiner dieser Schmelzpunkte wurde bisher erwähnt, obwohl auch andere Autoren berichten, sie hätten eines oder beide Isomere isoliert (H. Yamazaki, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 841; M. Tigchelaar, H. Kleijn, C. J. Elsevier, J. Meijer, P. Vermeer, Tetrahedron Lett. 1981, 2237).
- [7] 6 m Glassäule, 30% Diethylenglycolsuccinat auf Chromosorb WAW 60/80, 10 min  $120^\circ C$ , dann  $3^\circ C/min$  bis  $200^\circ C$ , Einlaß- und Detektortemperatur  $150^\circ C$ .
- [8] Allenyl- und Butatrienyl-Anionen sollten rasch invertieren oder sogar, wie einige isoelektronische Ketenimine, permanent linear sein (vgl. J. J. Daly, J. Chem. Soc. 1961, 2801).
- [9] Die Acidität der Methingruppe, zugleich in olefinischer und allylischer Stellung, könnte gerade den  $pK_a$ -Schwellenwert von 28 erreichen, der erforderlich ist, damit unter Methanolat-Einwirkung ein Carbanion entstehen kann (S. Andreades, J. Am. Chem. Soc. 86, 2003 (1964)).
- [10] M. Schlosser, V. Ladenberger, Chem. Ber. 104, 2873 (1971).

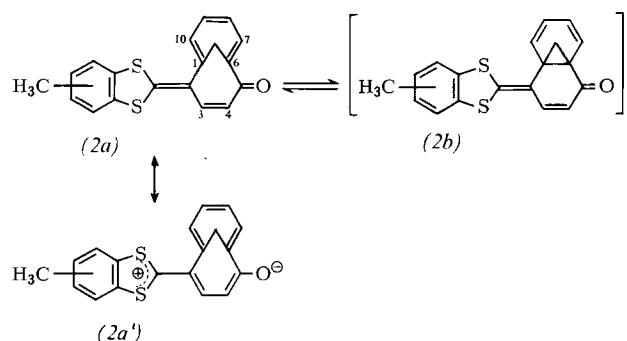
- [11] M. Schlosser, G. Jan, E. Byrne, J. Sicher, Helv. Chim. Acta 56, 1630 (1973); M. Schlosser, Tran Dinh An, ibid. 62, 1194 (1979); Angew. Chem. 93, 1114 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 12 (1981).
- [12] Gleiche und ähnliche Ionen wurden schon früher bei einer  $\alpha$ -Deprotonierung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Betracht gezogen (J. G. Pritchard, A. A. Bothner-By, J. Phys. Chem. 64, 1271 (1960)). Die Kinetik wäre andererseits auch vereinbar mit der Annahme, neutrale Teilchen – nämlich ein Monomer und ein Dimer des Kalium-*tert*-butylalkoholats – würden bei der Eliminierung im gemeinsamen Zusammenwirken ionische Teilchen erzeugen (z. B.  $[K(HOC(CH_3)_3)]^\ominus$  und  $[(H_3C)_3COK)_2Cl]^\ominus$ ).
- [13] Vgl. D. H. Hunter, D. J. Shearing, J. Am. Chem. Soc. 93, 2348 (1971); R. A. Bartsch, Acc. Chem. Res. 8, 239 (1975).
- [14] G. Stork, A. F. Kretz, J. Am. Chem. Soc. 99, 3850, 3851 (1977); J. Starosik, B. Rickborn, ibid. 93, 3046 (1971); D. M. Wieland, C. R. Johnson, ibid. 93, 3047 (1971); H. L. Goering, R. R. Josephson, ibid. 98, 7854 (1976); W. Kirmse, F. Scheidt, H. J. Vater, ibid. 100, 3945 (1978); A. Kretz, Tetrahedron Lett. 1977, 1035; S. Godtfredsen, J. P. Obrecht, D. Arigoni, Chimia 31, 62 (1977).

### Donor-Acceptor-stabilisierte 1,6-Methano[10]annulen-Derivate<sup>[\*\*]</sup>

Von Richard Neidlein und Hartmut Zeiner<sup>[\*]</sup>

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Das zum 1,4-Naphthochinon homologe Diketoderivat (1a) des 1,6-Methano[10]annulens lässt sich nicht herstellen<sup>[1]</sup>, da es unerwarteterweise thermodynamisch instabiler ist als sein Valenzisomer (1b).



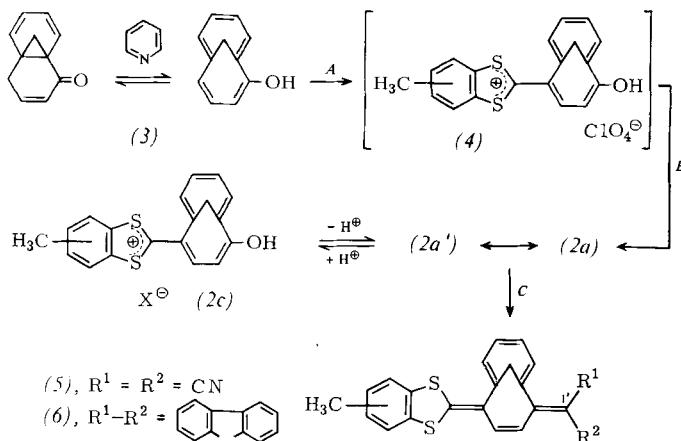
Überraschend stabil gegenüber dem tricyclischen Valenzisomer wird jedoch die bicyclische chinoide Struktur, wenn sie wie in (2a) als integraler Bestandteil eines „push-pull“-Systems auftritt. Hinweise auf die Existenz des Valenzisomers (2b) konnten noch nicht erhalten werden<sup>[2]</sup>. (2a) ist unseres Wissens das erste „push-pull“-stabilisierte Chinonmethid, dessen chinoide Teilstruktur sich nicht von einem benzoaromatischen System ableitet.

Über den Zugang zu (2a), ausgehend vom Tautomeren-/alenzisomeren-Gemisch (3)<sup>[3]</sup>, informiert Schema 1.

Die bicyclische Cycloheptatrien-Struktur von (2a) wird aus den Spektren abgeleitet: So zeigen im  $^1H$ -NMR-Spektrum die  $CH_2$ -Brückenprotonen zwei Doublets (AX-System) mit der geminalen Kopplung  $^2J_{AX} = 10.7$  Hz; für eine tricyclische Norcaradien-Struktur wie in (2b) hingegen er-

[\*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. H. Zeiner  
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schema 1. A: 5-Methyl-1,3-benzodithiolyliumperchlorat [4], wasserfreies  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 12 h; B:  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ; C: Umsetzung zu (5) bzw. (6): Dicyanekten [5] bzw. 9-Carbonylfluoren [6], wasserfreies Toluol,  $\text{N}_2$ , 1.5–2 h.

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen (2a), (5) und (6).

(2a): $\text{Fp} = 70\text{--}71^\circ\text{C}$ ; Ausb. 82%; $M^+ = 322.0485$ (ber. 322.0484); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 0.65$ (d, AX-Signal, $^2J_{\text{AX}} = 10.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 3.29 (d, AX-Signal, $^2J_{\text{AX}} = 10.7$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 2.37 (s, $\text{CH}_3$ ), 5.85 (d, AB-Signal, $^3J_{\text{A},\text{B}} = 11.8$ Hz, H-4), 7.29 (d, AB-Signal, $^3J_{\text{A},\text{B}} = 11.8$ Hz, H-3), 6.86–7.34 (m, H-7 bis H-10 und 3 arom. H) [8]; UV( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}} = 244$ nm ( $\epsilon = 10094$ ), 316 (3154, sh), 445 (8306); UV( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}} = 245$ (11478, sh), 254 (10655, sh), 295 (4364, sh), 316 (3540, sh), 458 (9253); IR (KBr): 1610 $\text{cm}^{-1}$ (CO), 1535 (C=C); MS (100 eV, $170^\circ\text{C}$ ): $m/z$ 322 (100%, $M^+$ )
(2c) $\cong$ (2a) in $\text{CF}_3\text{COOD}$ : $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, TMS): $\delta = 0.21$ (d, AB-Signal, $^2J_{\text{AB}} = 10.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 1.37 (d, AB-Signal, $^2J_{\text{AB}} = 10.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 2.63 (s, $\text{CH}_3$ ), 6.63 ( $\delta_{\text{Ac}}$ , $^3J_{\text{A},\text{C}} = 10.2$ Hz, H-4), 7.34–8.19 (m, H-3, H-7 bis H-10 und 3 arom. H)
(5): Ausb. 52%; $M^+ = 370.0597$ (ber. 370.0597); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS): $\delta = 0.80$ (d, AX-Signal, $^2J_{\text{AX}} = 10.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 2.75 (d, AX-Signal, $^2J_{\text{AX}} = 10.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 2.39 (s, $\text{CH}_3$ ), 6.49 (d, AB-Signal, $^3J_{\text{A},\text{B}} = 11.1$ Hz, H-4), 6.98 (d, AB-Signal, $^3J_{\text{A},\text{B}} = 11.1$ Hz, H-3), 7.05–7.46 (m, H-7 bis H-10 und 3 arom. H)
(6): $\text{Fp} = 128^\circ\text{C}$ ; Ausb. 46%; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 0.89$ (d, AX-System, $^2J_{\text{AX}} = 10.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 3.22 (d, AX-Signal, $^2J_{\text{AX}} = 10.6$ Hz, 1H, $\text{CH}_2$ ), 2.32 (s, $\text{CH}_3$ ), 6.50 ( $\delta_{\text{Ac}}$ , $^3J_{\text{A},\text{C}} = 11.6$ Hz, H-4), 6.86–7.86 (m, H-3, H-7 bis H-10 und 11 arom. H); UV( $\text{CH}_3\text{CN}$ ): $\lambda_{\text{max}} = 204$ nm ( $\epsilon = 74976$ ), 230 (72179), 252 (43083), 264 (34131, sh), 318 (3917, sh), 340 (3357, sh), 522 (16226); UV( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): $\lambda_{\text{max}} = 305$ nm ( $\epsilon = 13885$ , sh), 322 (7295, sh), 342 (5648, sh), 540 (17415); MS (100 eV, $250^\circ\text{C}$ ): $m/z$ 470 (62%, $M^+$ )

wartet man 4–5 Hz<sup>[7]</sup>. Als weiteres Indiz für (2a) kann die chemische Verschiebung von H-7 bis H-10<sup>[8]</sup> herangezogen werden (ABCD-System bei relativ niedriger Feldstärke,  $\delta \geq 6.7$ ). Im IR-Spektrum zeigt sich der „push-pull“-Effekt in einer auffallend tiefen Lage der Carbonylbande ( $1610 \text{ cm}^{-1}$ ); daneben bewirkt er eine relativ starke Basizität von (2a). Die negative Solvatochromie der längstwelligen UV-Bande weist auf eine merkliche Beteiligung der polaren Grenzstruktur (2a') am Grundzustand hin.

Wird das basische (2a) in die konjugierte rotviolette Säure (2c) umgewandelt (Schema 1), ist das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal der  $\text{CH}_2$ -Brückenprotonen (AB-System) um 1.18 ppm hochfeldverschoben. Mit  $\delta_{\text{ABc}} = 0.79$  ( $\text{CF}_3\text{COOD}$ ) liegt es dicht an dem für disubstituierte 1,6-Methano[10]annulene typischen Hochfeldbereich von  $\delta = -0.5$  bis  $+0.5$ . Auf die Aromatisierung des  $C_{11}$ -Bicyclus in (2c) deutet ferner sowohl die paramagnetische Verschiebung des Tieffeld-Multiplets um 0.67 ppm als auch die Abnahme von  $^3J_{\text{A},\text{B}}$  um 1.6 Hz hin, was auf eine Verminderung der  $\pi$ -Bindungsordnung zwischen C-3 und C-4 schließen lässt.

Ähnlich verhalten sich die aus (2a) leicht zugänglichen, tieffarbigen, „push-pull“-stabilisierten Chinodimethane (5) und (6) (Schema 1); jedoch kann nur (6) an der exocyclischen Doppelbindung (C5–C1') protoniert werden.

Eingegangen am 3. Juni 1980,  
in geänderter Fassung am 5. Juni 1981 [Z 927]

- [1] E. Vogel, E. Lohmar, W. A. Böll, B. Söhngen, K. Müllen, H. Günther, Angew. Chem. 83, 401 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 397 (1971).
- [2] Temperaturabhängige  $^1\text{H}$ - und vor allem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen sind beabsichtigt.
- [3] E. Vogel, W. Schröck, W. A. Böll, Angew. Chem. 78, 753 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 732 (1966).
- [4] L. Soder, R. Wizinger, Helv. Chim. Acta 42, 1733 (1959).
- [5] R. Neidlein, E. Bernhard, Angew. Chem. 90, 395 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 369 (1978).
- [6] H. Staudinger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39, 3062 (1906).
- [7] D. J. Patel, M. E. H. Howden, J. D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 85, 3218 (1963).
- [8] H-7 bis H-10 absorbieren zusammen mit den benzoaromatischen Protonen in einem komplexen, nicht zu analysierenden Multiplett.

### ( $\text{Ph}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>[CuCN(MoS<sub>4</sub>)] und ( $\text{Me}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>(CuCN)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>: Thiomolybdat-Liganden an Cu-Atomen eines CuCN-Moleküls und einer zickzack-CuCN-Kette

Von Achim Müller, Mechthild Dartmann, Christian Römer, William Clegg und George M. Sheldrick<sup>[a]</sup>

Die für die Veterinärmedizin wichtige antagonistische Wechselwirkung zwischen  $\text{Cu}^{n+}$  und TM (=  $\text{MoS}_4^{2-}$ ) – z. B. durch Bildung eines „[Cu]TM-Protein-Komplexes“<sup>[1]</sup> nach Resorption – konnte Mills durch Bestimmung des Gewebegehaltes an Cu und Mo in Ratten, die variierende Mengen von  $^{64}\text{CuCl}_2$  und  $(\text{NH}_4)_2^{99}\text{MoS}_4$  in der Nahrung erhalten hatten, demonstrieren<sup>[1]</sup>.

Unsere früheren Untersuchungen ergaben, daß sich in Gegenwart von Triphenylphosphoran aus  $\text{MoS}_4^{2-}$  und  $\text{Cu}^{n+}$  verschiedeneartige und strukturchemisch interessante Cu-Mehr kernkomplexe bilden<sup>[2–4]</sup> (ebenso mit  $\text{MoOS}_3^{2-}$ ,  $\text{WS}_4^{2-}$ ,  $\text{WOS}_3^{2-}$  und  $\text{Ag}^{+}$ <sup>[2,3]</sup>). Wir haben jetzt gefunden, daß  $\text{MoS}_4^{2-}$  auch an neutrale Cu-Verbindungen wie das „CuCN-Molekül“ oder eine unendliche CuCN-Kette direkt koordiniert wird, wobei der Zweikernkomplex ( $\text{Ph}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>[CuCN] $\text{MoS}_4$  (1) (Abb. 1) bzw. der *catena*-Komplex ( $\text{Me}_4\text{N}$ )<sub>2</sub>(CuCN)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> (2) (Abb. 2) mit einer neuartigen Festkörperstruktur entsteht. (1) und (2) wurden durch vollständige Kristallstrukturanalysen<sup>[5,6]</sup> charakterisiert. Die neuen Reaktionen zeigen, daß der Triphenylphosphoran-Ligand nicht entscheidend für die Bildung von Thiomolybdato-Komplexen des Kupfers ist, die von uns als Modelle für die  $\text{Cu}^{n+}$ -TM-Wechselwirkung betrachtet wurden<sup>[2,3]</sup>.

Die Molekülstruktur des komplexen zweikernigen Anions von (1) ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Es liegt eine lineare  $\text{Mo} \cdots \text{Cu} \cdots \text{CN}$ -Anordnung mit annähernd trigonal-planarer Umgebung von Cu und tetraedrischer Umgebung von Mo vor.

In der neuartigen Festkörperstruktur von (2) sind unendliche Ketten oder komplexe Anionen parallel zur x-Achse angeordnet. An jedes Cu-Atom einer zickzackförmigen Kette ... CuCN CuCN ... (Knickwinkel  $107.2(5)^\circ$ ) ist ein  $\text{MoS}_4^{2-}$ -Ligand zweizähnig koordiniert (Abb. 2). Ein weite-

[\*] Prof. Dr. A. Müller, M. Dartmann, C. Römer  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1  
Prof. Dr. G. M. Sheldrick, Dr. W. Clegg  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen