

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

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. Pfohl, *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 Elcb-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 vorhersehen; 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 sonstige 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) ($\delta(^1\text{H}) = 5.47, 1.18, 1.01$ in Benzol) zwischen -8 und -6°C schmilzt, wird *E*-(1) ($\delta(^1\text{H}) = 5.36, 1.19, 0.98$), das auf Carbowax-Säulen längere Retentionszeiten zeigt, beim Abkühlen zähflüssig und erstarrt schließlich unterhalb -40°C glasartig. Übrigens schmelzen die sterisch ähnlichen *E*- und *Z*-Isomere ($\delta(^1\text{H}) = 5.50$ 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 $64-65^\circ\text{C}$ bzw. $21-23^\circ\text{C}$. 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. Tigheelaar, H. Kleijn, C. J. Elsevier, J. Meijer, P. Vermeer, *Tetrahedron Lett.* 1981, 2237).
- [7] 6 m Glassäule, 30% Diethylen glycolsuccinat auf Chromosorb WAW 60/80, 10 min 120°C , dann $3^\circ\text{C}/\text{min}$ bis 200°C , Einlaß- und Detektortemperatur 150°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).

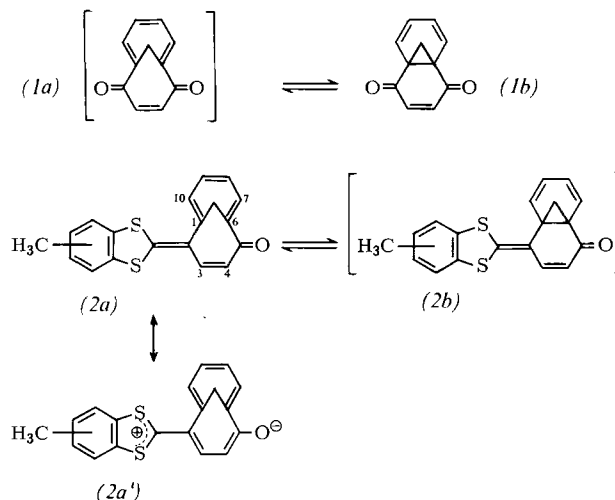
- [11] M. Schlosser, G. Jan, E. Byrne, J. Sicher, *Helv. Chim. Acta* 56, 1630 (1973); M. Schlosser, Tran Dinh An, *ibid.* 62, 1194 (1979); *Angew. Chem.* 93, 1114 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, Nr. 12 (1981).
- [12] Gleiche und ähnliche Ionen wurden schon früher bei einer α -Deprotonierung 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. $[\text{K}(\text{HOC}(\text{CH}_3)_3)]^0$ und $[(\text{H}_3\text{C})_3\text{COK}]_2\text{Cl}]^0$).
- [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. Kreft, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 3850, 3851 (1977); J. Staroschik, 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. Kreft, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1035; S. Godfredsen, J. P. Obrecht, D. Arigoni, *Chimia* 31, 62 (1977).

Donor-Acceptor-stabilisierte 1,6-Methano[10]annulen-Derivate^[**]

Von Richard Neidlein und Hartmut Zeiner^[*]

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^[1], da es unerwarteterweise thermodynamisch instabiler ist als sein Valenzisomer (1b).



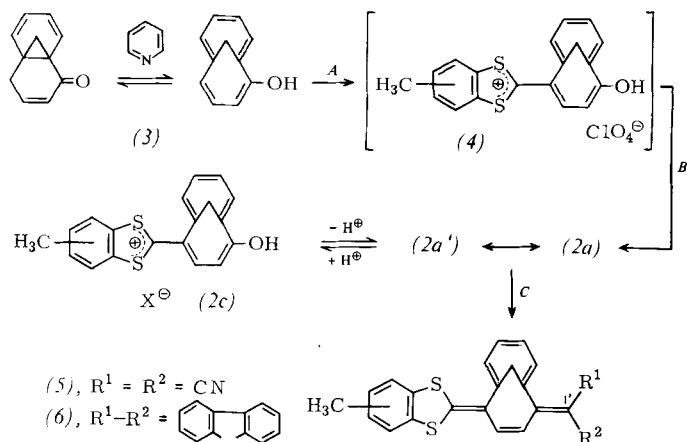
Überraschend stabil gegenüber dem tricyclischen Valenzisomer wird jedoch die bicyclische chinoide Struktur, wenn sie wie in (2a) als integraler Bestandteil eines „push-pull“-Systems auftritt. Hinweise auf die Existenz des Valenzisomers (2b) konnten noch nicht erhalten werden^[2]. (2a) ist unseres Wissens 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)^[3], 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 Dubletts (AX-System) mit der geminalen Kopplung $^2J_{\text{AX}} = 10.7$ 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-benzodithioliumperchlorat [4], wasserfreies CH_3CN , N_2 , 20°C , 12 h; B: NeEt_3 , CH_2Cl_2 , 20°C ; C: Umsetzung zu (5) bzw. (6); Dicyanogen [5] bzw. 9-Carbonylfluoren [6], wasserfreies Toluol, N_2 , 1.5–2 h.

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

<p>(2a): Fp = $70-71^\circ\text{C}$; Ausb. 82%; $M^+ = 322.0485$ (ber. 322.0484); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3, TMS): $\delta = 0.65$ (d, AX-Signal, $^2J_{\text{AX}} = 10.7$ Hz, 1 H, CH_2), 3.29 (d, AX-Signal, $^2J_{\text{AX}} = 10.7$ Hz, 1 H, CH_2), 2.37 (s, CH_3), 5.85 (d, AB-Signal, $^2J_{\text{AB}} = 11.8$ Hz, H-4), 7.29 (d, AB-Signal, $^2J_{\text{AB}} = 11.8$ Hz, H-3), 6.86–7.34 (m, H-7 bis H-10 und 3 arom. H) [8]; UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 244$ nm ($\epsilon = 10094$), 316 (3154, sh), 445 (8306); UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 245$ (11478, sh), 254 (10655, sh), 295 (4364, sh), 316 (3540, sh), 458 (9253); IR (KBr): 1610 cm^{-1} (CO), 1535 (C=C); MS (100 eV, 170°C): m/z 322 (100%, M^+)</p> <p>(2c) \rightleftharpoons (2a) in CF_3COOD: $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, TMS): $\delta = 0.21$ (d, AB-Signal, $^2J_{\text{AB}} = 10.8$ Hz, 1 H, CH_2), 1.37 (d, AB-Signal, $^2J_{\text{AB}} = 10.8$ Hz, 1 H, CH_2), 2.63 (s, CH_3), 6.63 (δ_{AB}, $^3J_{\text{A,B}} = 10.2$ Hz, H-4), 7.34–8.19 (m, H-3, H-7 bis H-10 und 3 arom. H)</p> <p>(5): Ausb. 52%; $M^+ = 370.0597$ (ber. 370.0597); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CD_2Cl_2, TMS): $\delta = 0.80$ (d, AX-Signal, $^2J_{\text{AX}} = 10.9$ Hz, 1 H, CH_2), 2.75 (d, AX-Signal, $^2J_{\text{AX}} = 10.9$ Hz, 1 H, CH_2), 2.39 (s, CH_3), 6.49 (d, AB-Signal, $^2J_{\text{AB}} = 11.1$ Hz, H-4), 6.98 (d, AB-Signal, $^2J_{\text{AB}} = 11.1$ Hz, H-3), 7.05–7.46 (m, H-7 bis H-10 und 3 arom. H)</p> <p>(6): Fp = 128°C; Ausb. 46%; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3, TMS): $\delta = 0.89$ (d, AX-System, $^2J_{\text{AX}} = 10.6$ Hz, 1 H, CH_2), 3.22 (d, AX-Signal, $^2J_{\text{AX}} = 10.6$ Hz, 1 H, CH_2), 2.32 (s, CH_3), 6.50 (δ_{AC}, $^3J_{\text{A,C}} = 11.6$ Hz, H-4), 6.86–7.86 (m, H-3, H-7 bis H-10 und 11 arom. H); UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}} = 204$ nm ($\epsilon = 74976$), 230 (72179), 252 (43083), 264 (34131, sh), 318 (3917, sh), 340 (3357, sh), 522 (16226); UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 305$ nm ($\epsilon = 13885$, sh), 322 (7295, sh), 342 (5648, sh), 540 (17415); MS (100 eV, 250°C): m/z 470 (62%, M^+)</p>

wartet man 4–5 Hz^[7]. Als weiteres Indiz für (2a) kann die chemische Verschiebung von H-7 bis H-10^[8] 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 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 CH_2 -Brückenprotonen (AB-System) um 1.18 ppm hochfeldverschoben. Mit $\delta_{\text{ABc}} = 0.79$ (CF_3COOD) 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-Multipletts um 0.67 ppm als auch die Abnahme von $^3J_{\text{A,B}}$ um 1.6 Hz hin, was auf eine Verminderung der π -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 ($\text{C}_5-\text{C}_1'$) 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 ^1H - und vor allem ^{13}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 Multipllett.

(Ph_4P) $_2\text{CuCN}(\text{MoS}_4)$ und (Me_4N) $_2(\text{CuCN})_2\text{MoS}_4$: 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^[*]

Die für die Veterinärmedizin wichtige antagonistische Wechselwirkung zwischen Cu^{n+} und TM ($=\text{MoS}_4^{2-}$) – z. B. durch Bildung eines „[Cu]TM-Protein-Komplexes“^[1] 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^[1].

Unsere früheren Untersuchungen ergaben, daß sich in Gegenwart von Triphenylphosphan aus MoS_4^{2-} und Cu^{n+} verschiedenartige und strukturell interessante Cu-Mehrkernkomplexe bilden^[2–4] (ebenso mit MoOS_3^{2-} , WS_4^{2-} , WOS_3^{2-} und $\text{Ag}^{+[2,3]}$). Wir haben jetzt gefunden, daß MoS_4^{2-} auch an neutrale Cu-Verbindungen wie das „CuCN-Molekül“ oder eine unendliche CuCN-Kette direkt koordiniert wird, wobei der Zweikernkomplex (Ph_4P) $_2(\text{CuCN})\text{MoS}_4$ (1) (Abb. 1) bzw. der catena-Komplex (Me_4N) $_2(\text{CuCN})_2\text{MoS}_4$ (2) (Abb. 2) mit einer neuartigen Festkörperstruktur entsteht. (1) und (2) wurden durch vollständige Kristallstrukturanalysen^[5,6] charakterisiert. Die neuen Reaktionen zeigen, daß der Triphenylphosphan-Ligand nicht entscheidend für die Bildung von Thiomolybdat-Komplexen des Kupfers ist, die von uns als Modelle für die Cu^{n+} -TM-Wechselwirkung betrachtet wurden^[2,3].

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 $\cdots \text{CuCN} \cdots \text{CuCN} \cdots$ (Knickwinkel $107.2(5)^\circ$) ist ein MoS_4^{2-} -Ligand zweizählig 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