

Abb. 1. He(I)PE-Spektren von $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_3$ (300 K, oben) sowie von den Produkten seiner Umsetzung mit elementarem Silicium bei 1250 und 1450 K (schraffiert: SiCl_4 , gerastert: SiCl_2 , Mitte bzw. unten).

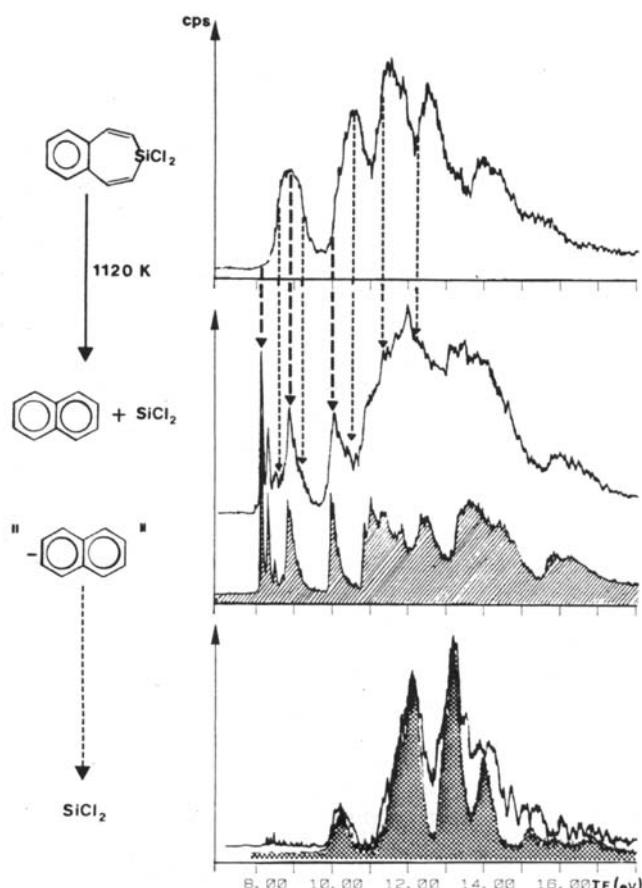


Abb. 2. He(I)PE-Spektren von 3,3-Dichlor-3H-3-benzosilepin bei 350 K (oben) sowie von dem Produktgemisch der Thermolyse bei 1120 K (Mitte; neue Banden $\text{-----} \rightarrow$; verschwindende Banden $\text{---} \rightarrow$). Digitale Subtraktion des Naphthalin-PE-Spektrums (schraffiert) ergibt das Ionisationsmuster von SiCl_2 (gerastert, unten).

Als weiteren Weg zur Erzeugung von SiCl_2 untersuchten wir die Thermolyse von 3,3-Dichlor-3H-3-benzosilepin [Reaktion (c)], das beim Erhitzen auf 770 K Naphthalin abspaltet^[2c]; SiCl_2 oder Folgeprodukte wurden jedoch nicht nachgewiesen. Die PE-spektroskopisch optimierte thermische Zersetzung ergibt, daß bei 1120 K die prominenten Banden des Benzosilepins weitgehend verschwunden sind; die im niederenergetischen Bereich bei 8.15, 8.90 und 10.0 eV neu auftauchenden Banden (Abb. 2: $\text{-----} \rightarrow$) lassen sich Naphthalin (Abb. 2; Mitte schraffiert) zuordnen. Wird vom PE-Spektrum des Produktgemisches das PE-Spektrum von Naphthalin digital subtrahiert, so taucht aus dem beträchtlichen Untergrund klar erkennbar das Bandenmuster von SiCl_2 auf (vgl. Abb. 1 und Abb. 2 unten).

Diese Beispiele für SiCl_2 -Darstellungswege, die bezüglich der Reaktionstemperaturen [Reaktionen (a) und (b)] sowie der erforderlichen Auflösung [Reaktion (c)] nahe an den derzeitigen Meßgrenzen liegen, demonstrieren die Vorteile digitaler Aufzeichnung von PE-Spektren in kurzen Zeitintervallen sowie ihrer als „spectra stripping“^[6] bezeichneten Subtraktion. Auch andere Silandiyle sollten sich PE-spektroskopisch nachweisen und ihre Synthese dann analog optimieren lassen.

Eingegangen am 4. September,
ergänzt am 3. Dezember 1984 [Z 981]

- [1] Vgl. hierzu P. P. Gaspar in M. Jones, Jr., R. Moss: *Reactive Intermediates*, Bd. I, Wiley-Interscience, New York 1978, S. 299 ff sowie Bd. II, 1981, S. 335 ff. Zusammenfassung älterer Literatur: W. H. Atwell, D. R. Weyenberg, *Angew. Chem.* 81 (1969) 485; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 469.
- [2] Vgl. z. B. a) I. Hargittai, G. Schultz, J. Tremmel, N. D. Kagramanov, A. K. Maltsev, O. M. Nefedow, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2895, zit. Lit.; b) T. P. Fehlner, D. W. Turner, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 754; N. P. C. Westwood, *Chem. Phys. Lett.* 25 (1974) 558; c) L. Birkofe, H. Haddad, H. Zamarlik, *J. Organomet. Chem.* 25 (1970) C 57.
- [3] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 432. - Die Umsetzungen werden in einem elektronenstoßbeheizten Einlaßsystem (vgl. *Chem. Ber.* 115 (1982) 3748) an einem Hochleistungs-PE-Spektrometer Leybold-Heraeus UPG 200 durchgeführt, das an einen Rechner PDP 11/40 angeschlossen ist. Das Silicium-Pulver ist in Quarzwolle verteilt; der Abstand zwischen Heizzone und Meßkammer beträgt etwa 5 cm. Die Auflösung der mit ${}^2\text{P}_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76 \text{ eV}$ geeichten PE-Spektren beträgt 20 meV.
- [4] Vgl. zum Beispiel S. Evans, A. F. Orchard, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 6 (1975) 207; D. H. Harris, M. F. Lappert, J. B. Pedley, G. J. Sharp, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 945.
- [5] Unterdessen ist von Dr. P. Rosnus, Universität Frankfurt, eine ab-initio-SCF-Rechnung mit insgesamt 74 Gruppen von Orbitalen (Basis 11s/7p + 1d für Si und 11s/7p für Cl) durchgeführt worden, die eine Gesamtenergie von -1207.9059 a.u. und folgende SCF-Eigenwerte ergibt: 10.37 eV (a₁), 12.56 eV (b₁), 12.95 eV (a₂), 13.85 eV (b₁), 14.20 eV (a₁), 14.96 eV (b₂) sowie 18.35 eV (a₁). Die Populationen betragen Si: 13.55 e⁰, Cl: 17.22 e⁰, das Dipolmoment wird zu 1.8 D berechnet.
- [6] Vgl. z. B. J. B. Peel, G. D. Willet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 71 (1975) 1799; M. Binnewies, B. Solouki, H. Bock, R. Becherer, R. Ahlrichs, *Angew. Chem.* 96 (1984) 704; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 731.

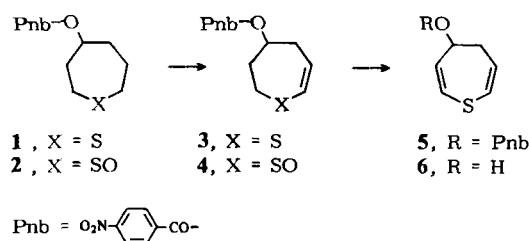
Das Homothiopyrylium-Ion; Erzeugung und Charakterisierung

Von Kagetoshi Yamamoto, Shoko Yamazaki und Ichiro Murata*

Vor kurzem gelang die Identifizierung einiger Homothiopyrylium-Ionen, die durch Protonierung von 2,7-Di-*tert*-butylthiepinen^[1] und 1-Benzothiepin^[2] erzeugt worden waren. Wir beschreiben nun die Stammverbindung 7. Da

[*] Prof. Dr. I. Murata, Dr. K. Yamamoto, Dipl.-Chem. S. Yamazaki
Department of Chemistry, Faculty of Science
Osaka University, Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

der analoge Zugang zu 7 das noch unbekannte unsubstituierte Thiepin – eine vermutlich sehr instabile Verbindung^[3] – erfordert, haben wir uns mit dem Ionisierungsweg zu 7 befaßt und die Vorstufe 4,5-Dihydrothiepin-4-ol 6 durch doppelte Pummerer-Reaktion synthetisiert.



Die Oxidation des *p*-Nitrobenzoyl-geschützten Hexahydro-4-thiepinols 1^[4] (aus Hexahydro-4-thiepinol^[5] hergestellt) mit Natriumperiodat in wäßrigem Methanol ergab quantitativ das Sulfoxid 2^[4]. Bei der Umsetzung von 2 mit Acetanhydrid entstand als einziges isolierbares Produkt das geschützte Tetrahydro-4-thiepinol 3^[4]. Die Struktur von 3 wurde NMR-spektroskopisch ermittelt (Tabelle 1). Nach Oxidation von 3 (wie 1→2) oder mit *m*-Chlorperbenzoësäure in Dichlormethan zum Sulfoxid 4^[4] wurde die zweite Doppelbindung durch eine modifizierte Pummerer-Reaktion eingeführt^[6]. Durch Umsetzung von 4 mit Diisopropylethylamin in Dichlormethan und anschließenden Zusatz von frisch destilliertem Trimethylsilyliodid unter Stickstoff entstand das geschützte 4,5-Dihydro-4-thiepinol 5. Schließlich wurde der Alkohol 6 (Tabelle 1) durch Hydrolyse von 5 mit KOH in wäßrigem *tert*-Butylalkohol freigesetzt.

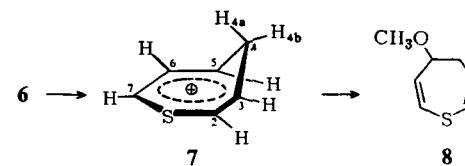
Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen. Zum leichten Vergleich sind die Atome in 3 und 6 wie in 7 numeriert.

| |
|---|
| 1, farblose Kristalle, $F_p = 85.0-85.5^\circ C$ |
| 3, $F_p = 79.5-80.5^\circ C$, 37% Ausbeute bezogen auf 1. 1H -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 5.36$ (ddd, $J=9.0, 7.5, 4.5$, 3.0 Hz, H-5); 6.05 (ddd, $J=9.5, 7.5, 6.0$, H-3); 6.42 (d, $J=9.5$ Hz, H-2); 8.26 (AA'BB', 4 Aryl-H); 2.14-2.56 (m, 2 H-4); 2.60-3.14 (m, 2 H-6, 2 H-7) |
| 5, gelbe Kristalle, $F_p = 107-108^\circ C$, 56% Ausbeute bezogen auf 3 |
| 6, farblose Kristalle, $F_p = 42-43^\circ C$ (Hexan-Ether). 1H -NMR (360 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.20$ (bs, OH); 2.66 (dddd, $J(4a,4b)=13.6$, $J(4a,5)=8.7$, $J(4a,3)=6.2$, $J(4a,6)=1.3$ Hz, H-4a); 2.73 (dddd, $J(4a,4b)=13.6$, $J(4b,3)=7.8$, $J(4b,5)=3.0$, $J(4b,2)=1.4$ Hz, H-4b); 4.43 (dddd, $J(5,4a)=8.7$, $J(5,6)=3.2$, $J(5,4b)=3.0$, $J(5,7)=1.5$ Hz, H-5); 5.98 (ddd, $J(7,6)=11.2$, $J(7,2)=1.6$, $J(7,5)=1.5$ Hz, H-7); 6.01 (ddd, $J(3,2)=9.6$, $J(3,4b)=7.8$, $J(3,4a)=6.2$ Hz, H-3); 6.05 (ddd, $J(6,7)=11.2$, $J(6,5)=3.2$, $J(6,4a)=1.3$ Hz, H-6); 6.24 (ddd, $J(2,3)=9.6$, $J(2,7)=1.6$, $J(2,4b)=1.4$ Hz, H-2). IR (KBr): $\nu(OH)=3175$ cm ⁻¹ . MS (70 eV): M^+ , m/z 128 (100%) |
| 7, 1H -NMR (100 MHz, $CD_2Cl_2 + SO_2 + HFSO_3$, $-80^\circ C$, Standard Me_4Si mit δ_{CHDCl_2} (Me_4Si) = 5.30): $\delta = 7.99$ (d, $J(2,3)=7.5$ Hz, H-2); 6.32 (dt, $J(2,3)=J(3,4a)=J(3,4b)=7.5$ Hz, H-3); 1.16 (m, H-4a); 4.44 (m, H-4b); 7.15 (dt, $J(5,6)=J(5,4a)=J(5,4b)=7.9$ Hz, H-5); 7.99 (m, H-6); 10.04 (d, $J(7,6)=6.1$ Hz, H-7). ^{13}C -NMR (22.5 MHz, $CD_2Cl_2 + SO_2 + HFSO_3$, $-70^\circ C$, Standard Me_4Si mit $\delta_{CHDCl_2}(Me_4Si) = 53.8$): $\delta = 131.2$ (C-2 oder C-6); 133.4 (C-2 oder C-6); 129.7 (C-3); 33.76 (C-4); 150.5 (C-5); 178.9 (C-7) |

Die Hydroxygruppe von 6 ließ sich wie folgt abspalten: 10 mg 6 in 0.2 mL CD_2Cl_2 wurden in einem NMR-Röhrchen unter Stickstoff bei $-78^\circ C$ mit 0.2 mL SO_2 vermischt, das drei Tropfen $HFSO_3$ enthielt. Dabei entstand eine gelbe Lösung, in der eine einzige kationische Spezies vorlag. Wie das 1H -NMR-Spektrum ($-80^\circ C$) zeigte, handelte es sich um das gesuchte Homothiopyrylium-Ion 7 (Tabelle 1).

Das 1H -NMR-Spektrum von 6 enthält zwei Signale der Methylenprotonen bei $\delta = 2.66$ und 2.73. Beim Übergang

von 6 nach 7 verschiebt sich eines nach höherem ($\delta = 1.16$) und eines nach tieferem Feld ($\delta = 4.44$); der Abstand dieser Signale bei 7 ($\Delta\delta = 3.28$) ist noch größer als beim 2,7-*tert*-butylthiopyrylium-Ion^[1]. Dieser große $\Delta\delta$ -Wert wird hauptsächlich durch den homoaromatischen Ringstrom verursacht (H-4a liegt im Bereich des Ringes, H-4b im nicht abgeschirmten Bereich)^[7].



Die Delokalisierung der positiven Ladung wird durch die Verschiebungen der Protonen in 7 angezeigt. Der Mittelwert für die Verschiebung (mit Ausnahme von H-4a,b) beträgt $\delta = 7.9$, während er für die olefinischen Protonen in 6 nur $\delta = 6.07$ beträgt. Obwohl keine Grenzform von 7 geschrieben werden kann, in der die positive Ladung entweder an C-6 oder C-2 lokalisiert ist, erscheinen die Signale dieser Protonen beide (zufällig übereinstimmend) bei $\delta = 7.99$, das heißt bei recht niedrigem Feld. Dies zeigt, daß C-2 und C-3 sowie C-5 bis C-7 Teil eines sechsgliedrigen cyclischen Kations mit delokalisierte Ladung sind. Die vicinalen Kopplungen sind ebenfalls aufschlußreich. So liegen $J_{2,3}$, $J_{5,6}$ und $J_{6,7}$ von 7 im Bereich von 6.1-7.9 Hz; bei 6 beträgt $J_{2,3}$ dagegen 9.6 und $J_{6,7}$ 11.2 Hz. Dies weist erneut darauf hin, daß die C-Atome 2, 3, 5, 6 und 7 zu einem Sechsring gehören.

Die Erhaltung des siebgliedrigen Gerüsts während der Bildung von 7 wird durch den Befund gesichert, daß die Umsetzung der Lösung mit 7 mit Methanol und $NaHCO_3$ bei $-78^\circ C$ zu 4-Methoxy-4,5-dihydrothiepin 8 führt (farbloses Öl)^[4].

Eingegangen am 22. Oktober 1984 [Z 1045]

- [1] K. Yamamoto, S. Yamazaki, A. Matsukawa, I. Murata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 604.
- [2] S. Yamazaki, K. Okada, K. Yamamoto, I. Murata, *Chem. Lett.* 1984, 919.
- [3] Siehe zum Beispiel I. Murata, K. Nakasui, *Top. Curr. Chem.* 97 (1981) 33; N. Reinhoudt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 101 (1982) 277.
- [4] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren.
- [5] C. G. Overberger, A. Katchman, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 1965.
- [6] R. D. Miller, D. R. McKean, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2619.
- [7] Übersichten: a) S. Winstein, *Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21* (1967) 5; b) *Q. Rev. Chem. Soc.* 23 (1969) 141; c) P. M. Warner in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata: *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Vol. 2, Hirokawa, Tokyo 1976, S. 283.

Dicarbonyl- η^5 -cyclopentadienyl-(1-cyclopropenyl)-eisen-Komplexe – eine neue Klasse von σ -Cyclopropenylkomplexen**

Von Rudolf Gompper und Ekkehard Bartmann*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit dem Cyclopropenyl-System läßt sich eine Vielfalt von Koordinations- und Reaktionsformen an Über-

[*] Dr. E. Bartmann [†], Prof. Dr. R. Gompper
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[†] Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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