

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).

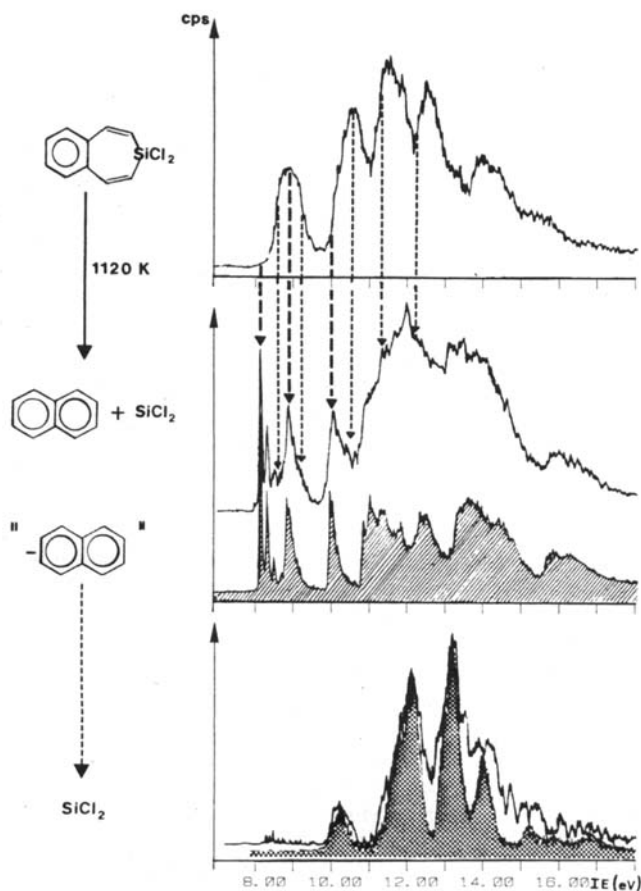


Abb. 2. He(I)PE-Spektren von 3,3-Dichlor-3H-3-benzosilepin bei 350 K (oben) sowie von dem Produktgemisch der Thermolyse bei 1120 K (Mitte; neue Banden ---->: verschwindende Banden ---->). Digitale Subtraktion des Naphthalin-PE-Spektrums (schraffiert) ergibt das Ionisationsmuster von SiCl_2 (gerastert, 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 abspaltert^[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: ---->) lassen sich Naphthalin (Abb. 2; Mitte schraffiert) zuordnen. Wird vom PE-Spektrum des Produktgemischs 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. 299ff sowie Bd. II, 1981, S. 335ff. 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. Birkofer, H. Haddad, H. Zamarlik, *J. Organomet. Chem.* 25 (1970) C57.
- [3] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 432. - Die Umsetzungen werden in einem elektronenstoß-beheizten 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 $^2\text{P}_{3/2}(\text{Ar}) = 15.76$ 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] Unterredens ist von Dr. P. Rosmus, 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 (a_1), 12.56 eV (b_2), 12.95 eV (a_2), 13.85 eV (b_1), 14.20 eV (a_1), 14.96 eV (b_2) sowie 18.35 eV (a_1). Die Populationen betragen Si: 13.55 e^0 , Cl: 17.22 e^0 , 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.

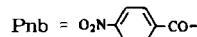
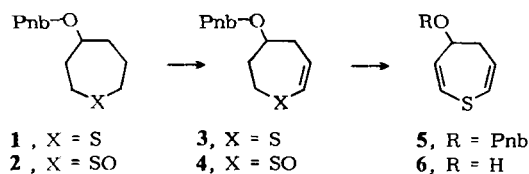
Das Homothiopyrylium-Ion; Erzeugung und Charakterisierung

Von Kagetoshi Yamamoto, Shoko Yamazaki und
Ichiro Murata*

Vor kurzem gelang die Identifizierung einiger Homothiopyrylium-Ionen, die durch Protonierung von 2,7-Di-tert-butylthiopen^[1] und 1-Benzothiopen^[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 Thiopin – eine vermutlich sehr instabile Verbindung^[3] – erfordert, haben wir uns mit dem Ionisierungsweg zu 7 befäht und die Vorstufe 4,5-Dihydrothiopin-4-ol 6 durch doppelte Pummerer-Reaktion synthetisiert.



Die Oxidation des *p*-Nitrobenzoyl-geschützten Hexahydro-4-thiopinols 1^[4] (aus Hexahydro-4-thiopinol^[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-thiopinol 3^[4]. Die Struktur von 3 wurde NMR-spektroskopisch ermittelt (Tabelle 1). Nach Oxidation von 3 (wie 1 → 2) oder mit *m*-Chlorperbenzoesäure 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-thiopinol 5. Schließlich wurde der Alkohol 6 (Tabelle 1) durch Hydrolyse von 5 mit KOH in wäßrigem *tert*-Butylalkohol freigesetzt.

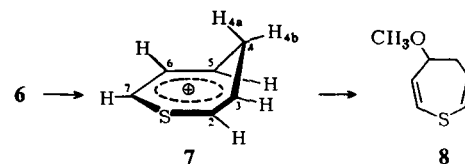
Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen. Zum leichteren Vergleich sind die Atome in 3 und 6 wie in 7 numeriert.

1, farblose Kristalle, Fp = 85.0–85.5°C
3, Fp = 79.5–80.5°C, 37% Ausbeute bezogen auf 1. ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): δ = 5.36 (dddd, 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, 2H-4); 2.60–3.14 (m, 2H-6, 2H-7)
5, gelbe Kristalle, Fp = 107–108°C, 56% Ausbeute bezogen auf 3
6, farblose Kristalle, Fp = 42–43°C (Hexan-Ether). ¹ H-NMR (360 MHz, CDCl ₃): δ = 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): ν(OH) = 3175 cm ⁻¹ . MS (70 eV): M ⁺ , m/z 128 (100%)
7, ¹ H-NMR (100 MHz, CD ₂ Cl ₂ + SO ₂ + HFSO ₃ , –80°C, Standard Me ₄ Si mit δ _{CHCl₃} (Me ₄ Si) = 5.30): δ = 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 ₂ Cl ₂ + SO ₂ + HFSO ₃ , –70°C, Standard Me ₄ Si mit δ _{CH₃C₆D₅} (Me ₄ Si) = 5.18): δ = 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 CD₂Cl₂ wurden in einem NMR-Röhrchen unter Stickstoff bei –78°C mit 0.2 mL SO₂ vermischt, das drei Tropfen HFSO₃ enthält. Dabei entstand eine gelbe Lösung, in der eine einzige kationische Spezies vorlag. Wie das ¹H-NMR-Spektrum (–80°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 δ = 2.66 und 2.73. Beim Übergang

von 6 nach 7 verschiebt sich eines nach höherem (δ = 1.16) und eines nach tieferem Feld (δ = 4.44); der Abstand dieser Signale bei 7 (Δδ = 3.28) ist noch größer als beim 2,7-Di-*tert*-butylthiopyrylium-Ion^[1]. Dieser große Δδ-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 δ = 7.9, während er für die olefinischen Protonen in 6 nur δ = 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 δ = 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 delokalisierter 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 siebengliedrigen Gerüsts während der Bildung von 7 wird durch den Befund gesichert, daß die Umsetzung der Lösung mit 7 mit Methanol und NaHCO₃ bei –78°C zu 4-Methoxy-4,5-dihydrothiopin 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. Nakasugi, *Top. Curr. Chem.* 97 (1981) 33; N. Reinholdt, *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-η⁵-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 Cyclopropenylsystem läßt sich eine Vielfalt von Koordinations- und Reaktionsformen an Über-

[*] Dr. E. Bartmann [*], Prof. Dr. R. Gompper
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 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.