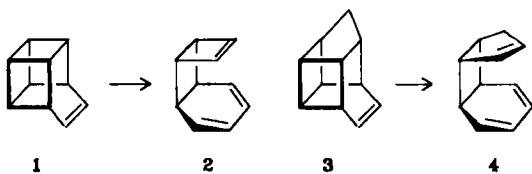


Intramolekulare [4+2]-Cycloreversion zweier symmetrischer Homobasketene

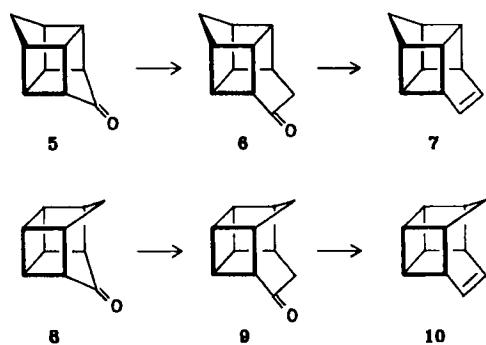
Von *Wolfram Grimme**, *Wolfgang Mauer* und *Christian Sarter*

Professor *Günther Wilke* zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Umkehr der Diels-Alder-Reaktion verläuft nur dann exotherm, wenn in den Spaltstücken aromatische Resonanz gewonnen oder im Edukt eine hohe Spannungsenergie abgebaut wird. Die letztgenannte Triebkraft bewirkt die intramolekulare [4+2]-Cycloreversion von Basketen **1^[1]** zu *syn*-Tricyclo[4.4.0.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien **2** und des asymmetrischen Homobasketens **3^[2]** zu *syn*-Tricyclo[5.4.0.0^{2,6}]undeca-3,8,10-trien **4**; beiden Käfigöffnungen schließen sich weitere Umlagerungen an.

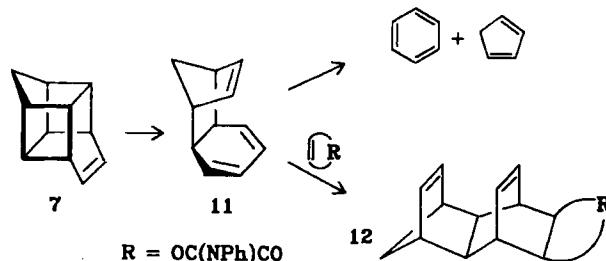


Den hochgespannten Homobasketeten **7** (Tabelle 1) und **10** steht die gleiche Stabilisierungsmöglichkeit offen; da wir uns für die Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität bei Cycloreversionen interessieren, haben wir das thermische Verhalten der beiden Käfigverbindungen untersucht. Aus den Bishomocubanonen **5^[3]** bzw. **8^[4]**, in denen die Symmetrie der Zielverbindungen vorgegeben ist, wurden die Homobasketene nach einem Standardverfahren erhalten: Die Ringerweiterung mit Diazomethan in Methanol/Ether in Gegenwart von Lithiumbromid liefert die homologen Ketone **6^[5]** bzw. **9^[6]**, die mit Lithiumdiisopropylamid und Chlorophosphorsäure-diethylester in Tetrahydrofuran in die Phosphorsäure-enoester überführt werden. Die Reduktion der Enolester mit Lithium in flüssigem Ammoniak/Tetrahydrofuran/tert-Butylalkohol liefert die Homobasketene **7** und **10^[6]**.



Das C_{2v} -Homobasketeten **7** zerfällt bereits bei 80°C zu Benzol und Cyclopentadien. Diese Spaltung resultiert aus zwei aufeinanderfolgenden [4+2]-Cycloreversionen, von denen die erste das Homobasketen in *endo*-Tricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undeca-3,5,9-trien **11** überführt. Dieser Tricyclus wurde schon auf anderem Wege erhalten; seine Spaltung bei 40°C zu Benzol und Cyclopentadien ist be-

kannt^[7]. Die Zwischenstufe **11** lässt sich als Cycloaddukt **12** absangen (Tabelle 1), wenn **7** mit *N*-Phenylmaleinimid (Molverhältnis 1:5) in Dichlorethan 7.5 h zum Sieden erhitzt wird; daneben entstehen geringe Anteile des Cycloaddukts an Cyclopentadien.



Das C_s -Homobasketeten **10** geht erst bei 150°C die Cycloreversion zu Tricyclo[4.4.1.0^{2,5}]undeca-3,7,9-trien **13** ein. Die Struktur von **13** wurde durch unabhängige Synthese aus dem Dicarbonyleisenkomplex **14^[8]** hergeleitet, der durch Photoaddition von Cycloheptatrien an Tricarbonyl(cyclobutadien)eisen entsteht. Die Oxidation mit Cerammoniumnitrat in wässrigem Aceton setzt aus **14** den organischen Liganden **13** frei (Tabelle 1).

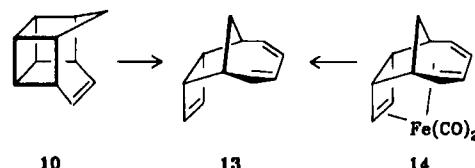


Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen **7**, **12** und **13**. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden bei 90 MHz in CDCl_3 (von **7** bei 0°C in CFCl_3) aufgenommen.

7, $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.06$ (AA'XX'-Halbspektrum, 2H), 3.32 (AA'XX'-Halbspektrum, 2H), 2.9 (m, 2H), 2.0 (m, 4H), 1.16 (t, 2H, CH_2); MS: m/z 141 (M^+), 78 (C_6H_5^+ , 36%), 66 (C_5H_5^+ , 100%)
12, $F_p = 217-219^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.5-7.0$ (m, 5H), 5.64 (dd, 2H), 5.47 (t, 2H), 3.17 (m, 2H), 2.98 (t, 2H), 2.78 (m, 2H), 2.41 (m, 2H), 1.32 (AB, $J = 8$ Hz, 2H, CH_2)
13, $F_p = 86^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.10$ (s, 2H), 5.7 (m, 4H), 3.45 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 2.6 (m, 3H), 2.23 (AB-Halbspektrum, $J = 11$ Hz, 1H, CH_2); UV (Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 252$ ($\epsilon = 3800$ sh), 257 (4200), 268 (3900), 279 (2100); MS: m/z 144 (M^+), 129 ($M^+ - \text{CH}_3$, 100%), 91 (C_7H_5^+ , 36%)

Zur Bestimmung der kinetischen Parameter für die Spaltung von **7** in Dodecanlösung wurde zwischen 81 und 85°C die Zunahme der Extinktion bei 264 nm (Cyclopentadien-Absorption) kontinuierlich bis zum Endwert aufgenommen. Die Kinetik der Isomerisierung von **10** wurde in Heptanlösung zwischen 150 und 164°C in abgeschmolzenen Ampullen durch die gaschromatographische Messung des Edukt:Produkt-Verhältnisses bestimmt.

In Tabelle 2 sind die Aktivierungsparameter für die intramolekulare [4+2]-Cycloreversion von Basketen **1** und seiner drei Homologen **3**, **7** und **10** wiedergegeben. Sie führt daneben den Verlust an Spannungsenergie ΔE_{st} auf, der bei der Öffnung der Käfigverbindungen eintritt. Für die Spannungsenergie der gesättigten Edukte liegen Kraftfeldberechnungen vor^[9]; die durch die Doppelbindung bedingte zusätzliche Spannung ist in allen vier Verbindungen annähernd gleich und wurde vernachlässigt. Die Spannung in den Produkten setzt sich additiv aus den Beiträgen der einzelnen Ringe zusammen^[10].

[*] Dr. W. Grimme, Dr. W. Mauer, Dipl.-Chem. C. Sarter
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Tabelle 2. Aktivierungsparameter und Spannungsverlust für die intramolekulare [4+2]-Cycloreversion von Basketen und seinen Homologen.

Verb.	$\log A$ [a]	E_a [a] [kcal/mol]	ΔG^+ (130°C) [kcal/mol]	ΔE_{st} [kcal/mol]
1	13.2 [1]	29.7 [1]	29.8 [b]	113 - (30 + 26 + 5) = 52
3	12.8 ± 0.5 [2]	35.3 ± 1.0 [2]	35.6 ± 0.1	74 - (26 + 5 + 6) = 37
7	12.0 ± 0.6	25.9 ± 0.4	28.2 ± 0.1 [b]	81 - (20 + 5) = 56
10	12.5 ± 0.7	33.2 ± 1.2	34.0 ± 0.2	87 - (30 + 16) = 41

[a] Die Fehlerrgrenzen sind die Standardabweichungen von der linear angeglichenen Arrhenius-Gleichung. [b] Wegen der zweifachen Entartung der Reaktion wurde $R T \ln 2$ addiert.

Zwischen dem Verlust an Spannungsenergie ΔE_{st} und der Freien Aktivierungsenthalpie ΔG^+ bei 130°C besteht die Linearbeziehung

$$\Delta G^+ = 49.9 - 0.39 \Delta E_{st} \quad (1)$$

mit dem Korrelationskoeffizienten $r = 0.9999$ und einer Vertrauensgrenze von mehr als 99.5%. Gleichung (1) zeigt an, daß bei der Öffnung der strukturell verwandten Käfigverbindungen im Übergangszustand jeweils 39% des Spannungsverlustes eintritt und daß dieser allein die unterschiedliche Stabilität der Verbindungen bedingt. Die Extrapolation von Gleichung (1) auf eine [4+2]-Cycloreversion ohne Spannungsverlust, die bei Käfigverbindungen nicht realisierbar ist, führt zu $\Delta G^+ = 50 \pm 0.6$ kcal/mol. Für die Cycloreversion von Cyclohexen zu Ethen und Butadien, die ohne Spannungsverlust abläuft, errechnet sich aus den Aktivierungsparametern^[11] für 130°C die Freie Aktivierungsenthalpie von 57 ± 1 kcal/mol; in Anbetracht der Spannweite der Extrapolation ist die Übereinstimmung zufriedenstellend.

Eingegangen am 12. Dezember 1984 [Z 1108]

- [1] H. H. Westberg, E. N. Cain, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7512.
- [2] W. Mauer, W. Grimme, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1835.
- [3] W. L. Dilling, C. E. Reineke, R. A. Plepys, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2605.
- [4] W. G. Dauben, D. L. Whalen, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 7244.
- [5] K. Hirao, Y. Kajiwaka, O. Yonemitsu, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1791.
- [6] W. Grimme, W. Mauer, G. Reinhardt, *Angew. Chem.* 91 (1979) 254; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 224.
- [7] A. R. Rye, D. Wege, *Aust. J. Chem.* 27 (1974) 1943.
- [8] J. S. Ward, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 262.
- [9] a) E. M. Engler, J. D. Andose, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 8005; b) G. J. Kent, S. A. Godleski, E. Osawa, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3852.
- [10] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York 1968.
- [11] a) L. Küchler, *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939) 874; b) M. Kraus, M. Vavruška, V. Bažant, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 22 (1957) 484.

Eine neue Klasse von Tantal(v)-dithiolat-Komplexen: Synthese und Charakterisierung von $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{SCH}=\text{CHS})_2]$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$) und $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$

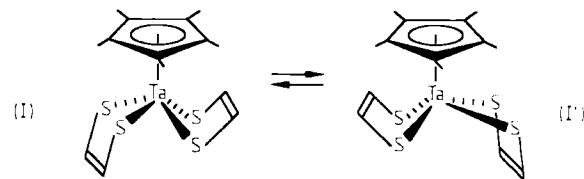
Von Kazuyuki Tatsumi, Junko Takeda, Yoitsu Sekiguchi, Masaki Kohsaka und Akira Nakamura*

Die Chemie von Übergangsmetallthiolat-Komplexen ist wegen ihrer biologischen und katalytischen Bedeutung von

[*] Prof. A. Nakamura, Dr. K. Tatsumi, J. Takeda, Y. Sekiguchi, M. Kohsaka
Department of Macromolecular Science, Faculty of Science
Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

Interesse^[1]. Im Gegensatz zu S-koordinierten Chelatkomplexen von Übergangsmetallen der 6., 7. und 8. Nebengruppe sind solche von Übergangsmetallen der 5. Nebengruppe, insbesondere von Nb und Ta selten^[2-4]. Wir berichten hier über Herstellung^[5a] und Charakterisierung^[5b-d] von $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{SCH}=\text{CHS})_2]$ **1a**, $\text{R} = \text{CH}_3$, und **1b**, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ sowie $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ **2**.

Das bei 36°C gemessene ¹H-NMR-Spektrum von **1a** zeigt ein breites Singulett bei $\delta = 7.5$ für die $\text{SCH}=\text{CHS}$ -Protonen; oberhalb 40°C wird dieses Signal schärfer, bei tiefen Temperaturen (-50°C) wird es in zwei scharfe Singulette gleich Intensität ($\delta = 7.14, 7.84$) aufgespalten. Alle Veränderungen sind reversibel und unabhängig von der Konzentration. Das Singulett der $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Gruppe bei $\delta = 2.25$ blieb im gesamten Temperaturbereich unverändert. Diese Befunde deuten auf das Vorliegen zweier identischer Konformere im Gleichgewicht, wobei die beiden Dithiolatliganden jeweils eine unterschiedliche Umgebung aufweisen.



Die spektroskopischen Daten sind mit Struktur (I) in Einklang; die TaS_2C_2 -Ringe sind an der SS-Achse gefaltet, wobei einmal die Doppelbindung zum $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Ring hin und einmal von ihm weg weist. Das Molekül ist konformativ beweglich, so daß sich die Umwandlung $(\text{I}) \rightleftharpoons (\text{I}')$ mit meßbarer Geschwindigkeit vollzieht ($\Delta G_{50^\circ\text{C}}^+ = 14.9$ kcal mol⁻¹, $\Delta H_{50^\circ\text{C}}^+ = 14.7$ kcal mol⁻¹, $\Delta S = -0.6$ cal mol⁻¹, Koaleszenztemperatur: 34°C)^[6]; wahrscheinlich findet eine Inversion des fünfgliedrigen TaS_2C_2 -Chelatrings statt. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wurde auch für das Signal der $\text{SCH}=\text{CHS}$ -Protonen von **1b** gefunden; die Aktivierungsparameter vor **1a** und **1b** sind praktisch gleich. Die Faltung des TaS_2C_2 -Rings überrascht nicht, denn sie ist für $\text{SCH}=\text{CHS}$ -Komplexe von d⁰-Übergangsmetallen wohlbekannt; ein typisches Beispiel ist $[\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SCH}=\text{CHS})]$ ^[7]. Die Faltung des TiS_2C_2 -Rings wurde auf eine bindende Wechselwirkung zwischen einem leeren d-Orbital des Ti-Atoms und dem besetzten π -Orbital des $\text{SCH}=\text{CHS}$ -Liganden zurückgeführt^[8].

Die interessante Struktur (I) läßt sich anhand von MO-Betrachtungen erklären. **1a** und **1b** haben je vier Ta-S- σ -Bindungen, die das Gerüst eines „vierbeinigen Klavierhockers“ ergeben. Das d⁰-„Klavierhocker“-Molekül hat zwei energetisch niedrige, leere d-Orbitale^[9,10] ($x^2 - y^2$ und z^2), die als Aczeptoren für die Elektronen der $\text{C}=\text{C}$ - π -Donororbitale des $\text{SCH}=\text{CHS}$ -Liganden dienen können (Abb. 1); die Stabilisierung in **1** ist maximal, wenn beide d-Orbitale genutzt werden.

Die Unmöglichkeit derartiger Wechselwirkungen in **2** könnte dessen geringere Stabilität an der Luft oder in Donorsolventen wie Tetrahydrofuran (THF) verursachen. Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** zeigt ein symmetrisches A₂B₂-System für die $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$ -Protonen, bestehend aus zwei Multipletts bei $\delta = 4.02$ und 4.64, und ein Singulett bei