

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] [a]	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 Fehlergrenzen sind die Standardabweichungen von der linear angelegenen Arrhenius-Gleichung. [b] Wegen der zweifachen Entartung der Reaktion wurde RTln2 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 [Ta(η⁵-C₅Me₄R)(SCH=CHS)₂] (R = Me, Et) und [Ta(η⁵-C₅Me₅)(SCH₂CH₂S)₂]

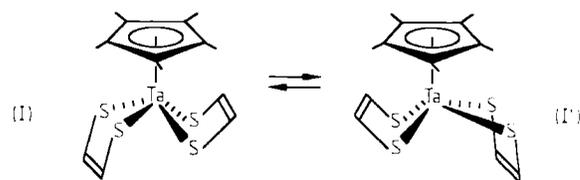
Von Kazuyuki Tatsumi, Junko Takeda, Yoitsu Sekiguchi, Masaki Kohsaka und Akira Nakamura*

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. Nebenperiode sind solche von Übergangsmetallen der 5. Nebenperiode, insbesondere von Nb und Ta selten^[2-4]. Wir berichten hier über Herstellung^[5a] und Charakterisierung^[5b-d] von [Ta(η⁵-C₅Me₄R)(SCH=CHS)₂] **1a**, R = CH₃ und **1b**, R = C₂H₅ sowie [Ta(η⁵-C₅Me₅)(SCH₂CH₂S)₂] **2**.

Das bei 36°C gemessene ¹H-NMR-Spektrum von **1a** zeigt ein breites Singulett bei δ = 7.5 für die SCH=CHS-Protonen; oberhalb 40°C wird dieses Signal schärfer, bei tiefen Temperaturen (-50°C) wird es in zwei scharfe Singuletts gleich Intensität (δ = 7.14, 7.84) aufgespalten. Alle Veränderungen sind reversibel und unabhängig von der Konzentration. Das Singulett der η⁵-C₅Me₅-Gruppe bei δ = 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 TaS₂C₂-Ringe sind an der SS-Achse gefaltet, wobei einmal die Doppelbindung zum η⁵-C₅Me₅-Ring hin und einmal von ihm weg weist. Das Molekül ist konformativ beweglich, so daß sich die Umwandlung (I) ⇌ (I') mit meßbarer Geschwindigkeit vollzieht (ΔG_{30°C}^‡ = 14.9 kcal mol⁻¹, ΔH_{30°C}^‡ = 14.7 kcal mol⁻¹, ΔS = -0.6 cal mol⁻¹, Koaleszenztemperatur: 34°C)^[6]; wahrscheinlich findet eine Inversion des fünfgliedrigen TaS₂C₂-Chelatlings statt. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wurde auch für das Signal der SCH=CHS-Protonen von **1b** gefunden; die Aktivierungsparameter von **1a** und **1b** sind praktisch gleich. Die Faltung des TaS₂C₂-Rings überrascht nicht, denn sie ist für SCH=CHS-Komplexe von d⁰-Übergangsmetallen wohl bekannt; ein typisches Beispiel ist [Ti(η⁵-C₅H₅)₂(SCH=CHS)]^[7]. Die Faltung des TiS₂C₂-Rings wurde auf eine bindende Wechselwirkung zwischen einem leeren d-Orbital des Ti-Atoms und dem besetzten π-Orbital des SCH=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] (x²-y² und z²), die als Acceptoren für die Elektronen der C=C-π-Donororbitale des SCH=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 Donorsolventien wie Tetrahydrofuran (THF) verursachen. Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** zeigt ein symmetrisches A₂B₂-System für die SCH₂CH₂S-Protonen, bestehend aus zwei Multipletts bei δ = 4.02 und 4.64, und ein Singulett bei

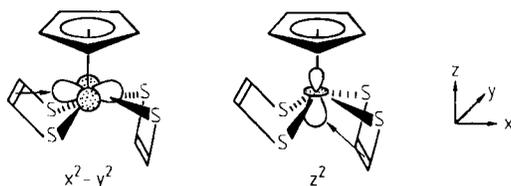
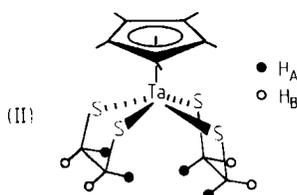


Abb. 1. Stabilisierung der Struktur von **1a** und **1b**.

$\delta = 2.12$ für die $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ -Protonen. Diese Daten sind mit Struktur (II) im Einklang. Das Spektrum ist zwischen -70 und $+70^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig; eventuell vorliegende Konformere mit unterschiedlicher Ringfaltung müssen sich also sehr schnell ineinander umwandeln.



Interessant ist das unterschiedliche Fragmentierungsverhalten von **1a** (und **1b**) einerseits und **2** andererseits bei der EI-massenspektroskopischen Untersuchung. Neben den Peaks der Molekülion-Isotopomeren zeigt das Massenspektrum von **2** zwei Sätze von Peaks in nahezu theoretischer Isotopenzusammensetzung, die wir den Fragmentionen $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})(\text{S}_2)]^+$ und $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{S}_2)_2]^+$ zuordnen; diese Ionen werden wahrscheinlich durch sukzessive Abspaltung von zwei Molekülen Ethylen gebildet. Aus **1a, b** entstehen ganz andersartige Fragment-Ionen: $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{SCH}=\text{CHS})(\text{SC}_2\text{H})]^+$ und $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{S}_2)(\text{SC}_2\text{H})]^+$, $\text{R} = \text{Me}$ bzw. Et . Im ersten Schritt wird also „SH“ und nicht C_2H_2 abgespalten. Zwar bleibt der Mechanismus dieser Fragmentierungen noch zu klären, das ungewöhnliche Verhalten von **1a** und **1b** ist jedoch mit den bindenden Wechselwirkungen zwischen Ta und den $\text{SCH}=\text{CHS}$ -Doppelbindungen in Einklang.

Eingegangen am 18. Dezember 1984,
in veränderter Fassung am 21. Januar 1985 [Z 1114]

- [1] a) Von den Elementen der Gruppe 5A ist Vanadium für viele lebende Systeme essentiell: N. M. Senozan, *J. Chem. Educ.* 51 (1974) 503, zit. Lit.; b) es gilt als sicher, daß Übergangsmetallsulfide, besonders von Molybdän, bei der Hydrodesulfurierung eine wichtige Rolle spielen: F. E. Massoth, *Adv. Catal.* 27 (1978) 265.
- [2] J. L. Martin, J. Takats, *Inorg. Chem.* 14 (1975) 73, 1358; M. Cowie, M. J. Bennett, *ibid.* 15 (1976) 1589.
- [3] Vanadiumkomplexe: R. W. Wiggins, J. C. Huffman, G. Christou, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1313; J. R. Dorfman, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3179; D. Szymies, B. Krebs, G. Henkel, *Angew. Chem.* 95 (1983) 903; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 885; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1176; *ibid.* 96 (1984) 797 bzw. 23 (1984) 804.
- [4] In einer vorläufigen Mitteilung wurde kurz über $[\text{V}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{Me})(\text{S}_2\text{C}_2\text{R}_2)_2]$, $\text{R} = \text{CO}_2\text{CH}_3$, CF_3 , berichtet: C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, A. L. Rheingold, *Organometallics* 1 (1982) 1551.
- [5] a) *Arbeitsvorschrift*: **1a**: Eine THF-Lösung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4]$ wurde bei -10°C langsam zu einer kräftig gerührten Suspension von zwei Äquivalenten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2$ in THF gegeben; dabei ändert sich die Farbe sofort von orange nach dunkelgrün. Schnelles Abziehen des THF und Extraktion des Rückstands mit Ether ergeben ein gelbgrünes Pulver. Nach Umkristallisation aus Benzol und *n*-Hexan wurden tiefgrüne Kristalle von **1a** (28% Ausbeute) erhalten [5b]. - **1b** wurde analog aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\text{Et})\text{TaCl}_4]$ und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_2$ synthetisiert [5c]. Die Umsetzung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TaCl}_4]$ mit zwei Äquivalenten $\text{Na}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur ergab 23% **2** als karminrotes, kristallines Pulver [5d].

1a und **1b** sind luftbeständige Feststoffe, **2** ist luftempfindlich. Alle Arbeiten wurden unter Argon in entgasen Lösungsmitteln durchgeführt. - **1a, 1b** und **2** ergaben passende Elementaranalysen. - b) **1a**: Fp = $186\text{--}187^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , Raumtemperatur): $\delta = 2.25$ (s, 15 H, CH_3), 7.5 (br. s, 4 H, $\text{SCH}=\text{CHS}$); MS (EI, 75 eV) m/z (rel. Intensität) 499 (2), 498 (14), 497 (16), 496 (100, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_4\text{Ta}$), 465 (2), 464 (3), 463 (40, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{S}_3\text{Ta}$), 439 (4), 438 (9), 437 (36, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{S}_4\text{Ta}$). - c) **1b**: Fp = $137\text{--}139^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , Raumtemperatur): $\delta = 1.07$ (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_2CH_3), 2.24 (s, 12 H, CH_3), 2.56 (q, 2 H, CH_2CH_3), 7.5 (br. s, 4 H, $\text{SCH}=\text{CHS}$); MS (EI, 75 eV) m/z (rel. Intensität) 513 (4), 512 (20), 510 (100, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{S}_4\text{Ta}$), 479 (5), 478 (6), 477 (32, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{S}_3\text{Ta}$), 453 (6), 452 (8), 451 (34, $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{S}_3\text{Ta}$). - d) **2**: Fp = $135\text{--}137^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 oder $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$, Raumtemperatur): $\delta = 2.12$ (s, 15 H, CH_3), 4.02, 4.64 (m, $J_{\text{gem}} = -11.5$ Hz, $J_{\text{vic}}(\text{cis}) = 3.5$ Hz, $J_{\text{vic}}(\text{trans}) = 7.4$ Hz, 8 H, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}$); MS (EI, 75 eV) m/z (rel. Intensität) 503 (0.4), 502 (1.7), 501 (1.5), 500 (7.8, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{S}_4\text{Ta}$), 475 (3), 474 (17), 473 (15), 472 (88, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{S}_4\text{Ta}$), 447 (3), 446 (20), 445 (15), 444 (100, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}_4\text{Ta}$).

- [6] Die Aktivierungsparameter wurden durch vollständige Linienformanalyse mit dem DNMR5-Programm erhalten.
- [7] A. Kutoglu, *Acta Crystallogr. B* 29 (1973) 2891; H. Köpf, *Angew. Chem.* 83 (1971) 146; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 134.
- [8] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1729.
- [9] P. Kubáček, R. Hoffmann, Z. Havlas, *Organometallics* 1 (1982) 180.
- [10] Die Struktur von $[\text{Ta}(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)(1,3\text{-dien})_2]$, die der von (I) analog ist, wurde mit den gleichen Argumenten erklärt: H. Yasuda, K. Tatsumi, T. Okamoto, K. Mashima, K. Lee, A. Nakamura, Y. Kai, N. Kanehisa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985), im Druck.

Kupplung von 3-Diazo-3H-pyrazolen mit 2-Alkoxy-1,6-methano[10]annulenen und oxidative Cyclisierung zu Pyrazolotriazinen**

Von Richard Neidlein*, Uwe Jäschke, Alfred Gieren, Gabriela Weber und Thomas Hübner

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei Kupplungsreaktionen von Aryldiazoniumsalzen mit 2-Alkoxy-1,6-methano[10]annulenen^[1] entstehen meistens unter Etherspaltung überbrückte „Chinonhydrazone“, d. h. 5-(Arylhdyrazono)-1,6-methano-1(10),3,6,8-cyclodecatetraen-2-one^[2]. Die Kupplung der 3-Diazo-3H-pyrazole **1a, b** und des 3-Diazo-3H-indazols **1c**^[3] mit 2-Alkoxy-1,6-methano[10]annulenen **2a-c**^[4,5] ermöglicht unter milden, neutralen^[6] Bedingungen die Synthese der reinen Azofarbstoffe **3** in guten Ausbeuten (Tabelle 1).

Die Cyclisierung der *t*-konfigurierten Azofarbstoffe **3** zu Triazin-Derivaten **4** (Tabelle 1) gelingt durch Bestrahlung von **3** in Dioxan mit einer Hg-Hochdrucktauchlampe in Gegenwart von 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzoquinon (DDQ). Der oxidative Ringschluß von **3** ist erwartungsgemäß nur beim *Z*-Isomer^[7] möglich.

4ab wurde röntgenstrukturanalytisch^[8] (Abb. 1) charakterisiert. Im Perimeter des 1,6-Methano[10]annulens treten auf der Seite des unsubstituierten Siebenrings nur geringe Bindungslängenunterschiede auf, während im substituierten Siebenring eine stärkere Alternanz zwischen formalen Einfach- und Doppelbindungen zu erkennen ist. Beide Siebenringe sind wannenförmig. Das anellierte Pyrazol-

* Prof. Dr. R. Neidlein, Dipl.-Chem. U. Jäschke
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Prov.-Doz. Dr. A. Gieren, Dr. G. Weber, Dipl.-Chem. T. Hübner
Max-Planck-Institut für Biochemie, Abteilung Strukturforschung 1,
Arbeitsgruppe für Chemische Kristallographie
Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried

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