

[13] J. M. Oakes, G. B. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2969.

[14] a) Polare Organometall-Verbindungen haben in Lösung bevorzugt Allenylstrukturen, siehe J. Klein in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond, Part 1*, Wiley, New York 1978, S. 386. Dies folgt auch aus ab-initio-Rechnungen an Allenyllithium: b) A. C. Hopkinson, M. H. Lien, K. Yates, P. G. Mezey, I. G. Csizmadia, *J. Phys. Chem.* 67 (1977) 517; c) R. J. Bushby, A. S. Patterson, G. J. Ferbey, B. J. Duke, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 807; d) E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2848; e) P. von R. Schleyer, E. Kaufmann, G. W. Spitznagel, R. Janoschek, G. Winkelhofer, *Organometallics* 5 (1986) 79.

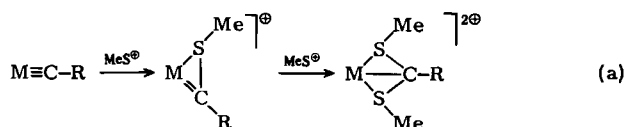
[15] Bei der Quenchreaktion mit D₂O oder mit Me₃SiCl reagiert 1 an C3.

[16] P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6973; J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffatt, *ibid.* 108 (1986) 1481.

Schrittweise MeS⁺-Addition an eine Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung – ein neuartiger Reaktionstyp in der Chemie von Carbinkomplexen**

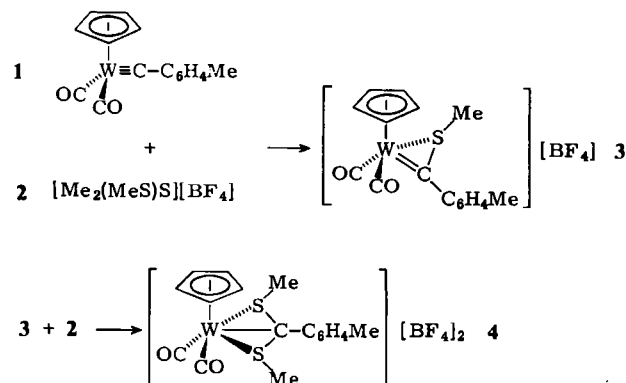
Von Fritz R. Kreißl* und Hans Keller

Bei Carbinübergangsmetallkomplexen dominiert der nucleophile Angriff auf das Carbin-C-Atom^[1-4]; für einen elektrophilen Angriff sind nur wenige Beispiele bekannt: Dabei werden Carben-^[5-8], Acyl-^[9] oder zweikernige Alkin-komplexe^[10] gebildet. Wir fanden nun eine neuartige Re-



aktionsfolge (a) mit einem zweimaligen elektrophilen Angriff auf ein an einer MC-Mehrfachbindung beteiligtes C-Atom.

Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(4-methylphenylcarbin)-wolfram 1^[11] reagiert schrittweise und übersichtlich mit Dimethyl(methylthio)sulfonium-tetrafluoroborat 2 zum kationischen η²-Thiocarbenkomplex 3 und darüber hinaus zum zweifach positiv geladenen Dithiawolframabicyclo[1.1.0]butan-Komplex 4^[12]. 3 und 4 fallen als rote bzw. gelbe, bei Raumtemperatur stabile, in CH₂Cl₂ und Acetonitril gut lösliche Feststoffe an. Das Felddesorptionsmassenspektrum von 3 enthält ein Signal bei m/z 456 ([M+H]⁺), das von 4 eines bei m/z 251 (M²⁺). In den in



[*] Priv.-Doz. Dr. F. R. Kreißl, Dipl.-Chem. H. Keller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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

Lösung aufgenommenen IR-Spektren von 3 bzw. 4 sind zwei sehr intensive CO-Absorptionen zu beobachten, deren Lage im Vergleich zu der bei 1 zu höheren Wellenzahlen verschoben ist ($\bar{\nu}_{\text{CO}}$: 3 2052, 1995; 4 2105, 2065 cm⁻¹). Ihr Intensitätsverhältnis spricht sowohl bei 3 als auch bei 4 für eine cis-Anordnung beider Carbonylliganden. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren^[13] sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen. Die Lage des Signals für das Carbin-C-Atom von 3 (δ = 233.1) stimmt sehr gut mit den Verschiebungen überein, die für heteroatomhaltige η²-Carbenkomplexe üblich sind^[14], während bei acyclischen Thiocarbenkomplexen chemische Verschiebungen im Bereich von δ = 330 gefunden werden^[15].

Die Addition des MeS⁺-Ions an 1 belegt den nucleophilen Charakter des Carbin-C-Atoms, wie er von Fenske et al. für cyclopentadienylsubstituierte Alkylidinübergangsmetallkomplexe postuliert^[16] und in einer Carbin/Acyl-Umwandlung gezeigt worden ist^[9]. Diese Additionsreaktion läßt sich sehr gut mit der von Angelici et al.^[17] beschriebenen Protonierung eines Thiocarbenkomplexes vergleichen, bei der ebenfalls ein η²-Thiocarbenkomplex gebildet wird. Bisher wurden jedoch weder für diesen η²-Thiocarbenwolframkomplex noch für einen entsprechenden Osmiumkomplex^[17] viele Reaktionen beschrieben, und Beispiele für einen nucleophilen Charakter des Carben-C-Atoms fehlten gänzlich. Mit der Addition eines MeS⁺-Ions an die in 3 vorhandene WC-Doppelbindung wurde nun der elektrophile Angriff eines Kations auf einen Fischer-Carbenkomplex erstmals verwirklicht.

Eingegangen am 12. Mai,
veränderte Fassung am 19. Juni 1986 [Z 1768]

[1] F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 99 (1975) 305; F. R. Kreißl, W. Uedelhoven, G. Kreis, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3283.

[2] E. O. Fischer, P. Stückler, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 129 (1977) 197.

[3] E. O. Fischer, W. Schambeck, *J. Organomet. Chem.* 201 (1980) 311.

[4] F. R. Kreißl, P. Stückler, E. W. Meineke, *Chem. Ber.* 110 (1977) 805.

[5] S. J. Holmes, D. N. Clark, H. W. Turner, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6322; S. J. Holmes, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4599; S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Organometallics* 3 (1984) 476.

[6] G. R. Clark, K. Marsden, W. R. Roper, L. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6570.

[7] H. P. Kim, S. Kim, R. A. Jacobsen, R. J. Angelici, *Organometallics* 3 (1984) 1124.

[8] F. R. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) C45.

[9] F. R. Kreißl, W. J. Sieber, M. Wolfgruber, J. Riede, *Angew. Chem.* 96 (1984) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 640.

[10] J. C. Jeffery, J. C. V. Laurie, I. Moore, F. G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* 258 (1983) C37.

[11] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 112 (1976) C27.

[12] **Arbeitsvorschriften:** 3: 0.36 g (0.88 mmol) 1 in 20 mL Acetonitril versetzt man bei -30°C mit einer Lösung von 0.15 g (0.88 mmol) 2 in 10 mL Acetonitril (Farbumschlag von Orange nach Rot). Nach 1 h wird nicht umgesetztes 1 mit 4 × je 25 mL Pentan extrahiert, das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen und der rote, ölige Rückstand durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CH₂Cl₂/Et₂O/Pentan gereinigt; 0.44 g (95%) 3 als oranges Pulver. 4: 0.66 g (1.61 mmol) 1 in 15 mL Acetonitril werden bei -30°C mit 0.63 g (3.23 mmol) 2 in 10 mL Acetonitril umgesetzt (Farbumschlag nach Gelb). Nicht umgesetztes 1 wird wieder mit Pentan extrahiert. Spuren von 3 werden mit je 4 × 25 mL CH₂Cl₂ aus dem nach Entfernen des Acetonitrils erhaltenen Rückstand extrahiert; 1.05 g (97%) 4 als gelbes Pulver.

[13] ¹H-NMR (60 MHz, CD₃CN, CH₃CN-Signal (δ = 1.98) als Standard): 3: δ = 7.73 (m, 4H; C₆H₄), 6.16 (s, 5H; C₅H₅), 2.51 (s, 3H; SCH₃), 2.44 (s, 3H; CH₃); 4: δ = 7.63 (m, 4H; C₆H₄), 6.67 (s, 5H; C₅H₅), 2.61 (s, 6H; 2SCH₃), 2.52 (s, 3H; CH₃). ¹³C-NMR von 3 (90 MHz, CD₃CN, CD₃CN als Standard (δ = 1.2)): δ = 233.1 (W=C), 209.9, 209.3 (W-CO), 145.0, 142.3, 133.9, 131.7 (C₆H₄), 96.0 (C₅H₅), 33.6 (SCH₃), 21.9 (CH₃). ¹³C-NMR von 4 (270 MHz, CD₃CN, CD₃CN als Standard (δ = 62.8)): δ = 193.7 (W-CO), 146.7, 137.0, 133.0, 121.8 (C₆H₄), 98.2 (C₅H₅), 27.9 (W-C), 25.9 (SCH₃), 21.6 (CH₃).

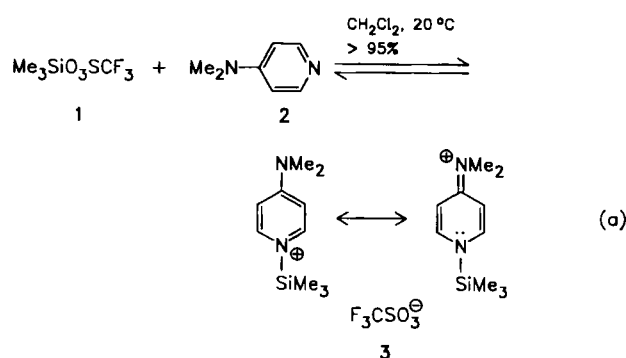
- [14] F. R. Kreißl, M. Wolfgruber, W. J. Sieber, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) C4.
 [15] C. G. Kreiter, V. Formáček, *Angew. Chem.* 84 (1972) 155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 141.
 [16] N. M. Kostic, R. F. Fenske, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4677; *Organometallics* 1 (1982) 489.
 [17] G. R. Clark, T. J. Collins, K. Marsden, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* 259 (1983) 215.

Poly-oniosubstituierte Chinone als starke Elektronenacceptoren**

Von Robert Weiss*, Norbert J. Salomon, Georg E. Miess und Reinhard Roth

Die Stoffklasse der Chinone gehört wegen ihrer großen Bedeutung für Naturstoff- und Biochemie, sowie für Pharmazie und Farbenindustrie zu den am besten untersuchten Stoffklassen der organischen Chemie. In der organischen Synthese haben Chinone seit jeher eine herausragende Rolle als Oxidantien gespielt^[1]. Daher stand die Synthese von Chinonen mit möglichst positivem Redoxpotential im Mittelpunkt des Interesses^[2], und insbesondere 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) als eines der stärksten organischen Oxidationsmittel erlangte praktische Bedeutung^[3].

Wir berichten nun über die erste Synthese strukturell neuartiger poly-oniosubstituierter Benzochinone, deren Oxidationskraft die bekannter neutraler Systeme deutlich übertrifft. Bei der Umsetzung von Trimethylsilyltrifluormethansulfonat(triflat) **1** mit 4-Dimethylaminopyridin **2** gemäß Gleichung (a) erhält man praktisch quantitativ *N*-Trimethylsilyl-4-dimethylaminopyridiniumtriflat **3** als thermisch stabile, farblose, hygroskopische Kristalle (charakteristische Daten siehe Tabelle 1)^[4].



MNDO-Modellrechnungen zeigen, daß das Kation in **3** in guter Näherung als silyliertes sekundäres Amin beschrieben werden kann^[5]. In Einklang damit geht **3** mit einer Vielzahl elektrophiler organischer Halogenverbindungen Transaminierungsreaktionen ein, wie sie für Silylamine charakteristisch sind^[5]. So erhält man bei der Umsetzung von **3** mit *p*-Chloranil **4** im Molverhältnis 2:1 quantitativ das bis-pyridiniosubstituierte *p*-Chinon **5** als zinnoberrotes Kristallpulver (vgl. Schema 1 und Daten in Tabelle 1). Die 2,5-Substitution ist bei nucleophilen Difunktionalisierungen von *p*-Chloranil die Regel und wird

[*] Prof. Dr. R. Weiss, Dipl.-Chem. N. J. Salomon, Dipl.-Chem. G. E. Miess, Dipl.-Chem. R. Roth
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

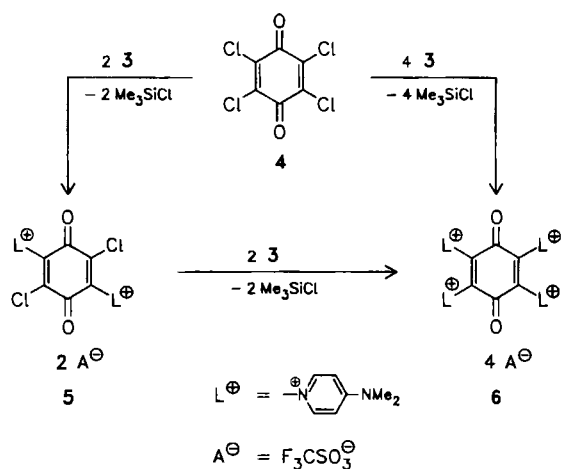
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. Charakteristische Daten der Kationen in **3**, **5**, **6**, **7** und **8** [a].

Verb.	Fp [°C]	λ_{max} [nm] (ϵ) [b]	IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\delta^1\text{H}$ (Solvens)	$\delta^{13}\text{C}$ (Solvens)
3	82 (Zers.)		1645 (vs), 1575 (s), 860 (vs), 845 (vs), 820 (vs) [c]	0.63 (s, 9 H); 3.27 (s, 6 H), 7.48 (AA'BB', 4 H) (CDCl ₃)	
5	260 (Zers.)	435 (4293) [d]	1690 (m), 1650 (vs), 1580 (s), 1410 (m), 950 (m), 820 (m)	3.3 (s, 12 H), 7.6 (AA'BB', 8 H) (D ₂ SO ₄)	40.6, 109.3, 136.9, 140.0, 141.5, 156.6, 172.5 (D ₂ SO ₄)
6	305	450.9 (8791) [d]	1690 (m), 1650 (vs), 1590 (s), 1410 (m), 1315 (m), 1115 (vs), 820 (m)	3.5 (s, 24 H), 7.7 (AA'BB', 16 H) (D ₂ SO ₄)	43.2, 113.2, 137.8, 142.5, 158.2, 173.0 (D ₂ SO ₄)
7	300 (Zers.)	397.5 (998.6) [e]	1650 (vs), 1585 (s), 1490 (m), 1440 (m), 820 (m)	3.2 (s, 24 H), 7.03 (AA'BB', 16 H), 8.7 (b, 2 H) (CD ₃ CN)	41.2, 109.7, 131.1, 142.9, 144.4, 157.9 (CD ₃ CN)
8	312 (Zers.)	393.4 (986.5) [e]	1650 (vs), 1585 (vs), 1485 (s), 1455 (s), 1440 (s), 1405 (s), 1095 (s), 830 (s), 630 (vs)	0.83 (t, 6 H), 3.29 (s, 24 H), 3.53 (q, 4 H), 7.75 (AA'BB', 16 H) ([D ₆]Me ₂ SO)	15.0, 40.3, 72.2, 108.7, 133.8, 141.0, 147.3, 156.1 ([D ₆]Me ₂ SO)

[a] Korrekte Elementaranalysen aller Salze. [b] Längstwellige Absorption im Elektronenspektrum. [c] In Nujol. [d] In CH₂Cl₂/CH₃CN. [e] In CH₃CN.

auch hier angenommen, obwohl mit den spektroskopischen Daten die ebenfalls mögliche 2,3-Disubstitution nicht streng ausgeschlossen werden kann. Auf keinen Fall jedoch ist das Reaktionsprodukt ein Isomerengemisch. Ebenso glatt ergibt die weitere Umsetzung von **5** mit 2 Moläquivalenten **3** oder die direkte Umsetzung von **4** mit 4 Moläquivalenten **3** quantitativ das dunkelrote tetrakis-pyridiniosubstituierte Chinon **6** (vgl. Schema 1 und Daten in Tabelle 1). In allen Fällen konnte die berechnete Menge Me₃SiCl in der Mutterlauge nachgewiesen werden.



Schema 1.