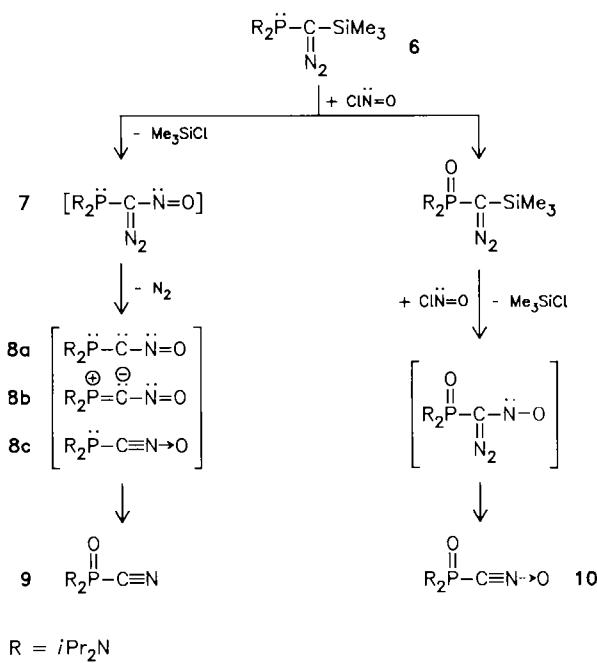


$\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -phosphinocarbene wie **8a** können als Nitroso- $\lambda^5$ -phosphaacylene **8b** (als Zwitterion formuliert) oder als  $\lambda^3$ -Phosphinonitroxide **8c** betrachtet werden. Wir versuchten nun, ausgehend vom [Diamo(trimethylsilyl)methyl]phosphoran **6**<sup>[2a]</sup>, die Diazo(nitroso)-Vorstufe **7** (analog **2<sup>[17]</sup>**) zu synthetisieren. Anscheinend sind sowohl **7** als auch **8** instabil; **8** lagert sich unter Sauerstoffverschiebung<sup>[2b]</sup> in das Nitril des Phosphinoxids **9**<sup>[8]</sup> um, das in 75% Ausbeute isoliert werden konnte. Außerdem ließ sich das Nitriloxid **10**<sup>[8]</sup> in 15% Ausbeute isolieren. **10** entsteht vermutlich durch Oxidation des Edukts **6** und anschließende Reaktion mit einem zweiten Molekül Nitrosylchlorid.



Es sei darauf hingewiesen, daß Nitriloxide bisher nur aus organischen Verbindungen mit C—N—O-Gruppierung hergestellt werden konnten. Daß die Umwandlung organischer Verbindungen mit CN-Einfach-, -Doppel- oder -Dreifachbindung in Nitriloxide oder daß sogar die Einführung einer NO-Gruppe in organische Verbindungen unter direkter Bildung derartiger Spezies möglich ist, war bisher auch nicht andeutungsweise bekannt.

Eingegangen am 21. September 1987 [Z 2433]

[1] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 22 (1889) 2161.  
[2] a) A. Baceiredo, G. Bertrand, G. Sicard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4781; b) A. Baceiredo, A. Igau, G. Bertrand, M. J. Menu, Y. Dartiguenaute, J. J. Bonnet, *ibid.* 108 (1986) 7868; c) A. Baceiredo, G. Bertrand, *Phosphorus Sulfur* 26 (1986) 57; d) G. Bertrand, A. Baceiredo, G. Sicard, M. Granier, *ibid.* 30 (1987) 353.  
[3] a) G. Sicard, A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, *Angew. Chem.* 23 (1984) 450; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 459; b) A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, G. Sicard, J. Jaud, J. Galy, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6088; c) A. Baceiredo, G. Bertrand, J. P. Majoral, F. El Anba, G. Manuel, *ibid.* 107 (1985) 3948; d) J. P. Majoral, G. Bertrand, A. Baceiredo, E. Ocando, *Phosphorus Sulfur* 27 (1986) 75; e) J. Boske, E. Niecke, E. Ocando, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2695; f) G. Bertrand, J. P. Majoral, A. Baceiredo, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 17.  
[4] Übersichten siehe z. B.: a) A. Quilico, *Chim. Ind. (Milan)* 53 (1971) 157; b) C. Grundmann, P. Grunanger: *The Nitrile Oxides*, Springer, Berlin 1971; c) J. Andreu, *Chem. Listy* 67 (1973) 1138; d) H. Stamm, *Method. Chim.* 6 (1975) 329.  
[5] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565.

[6] Synthese von **1**: Eine Lösung von 344 mg **6** [2a] in Toluol wurde mit 64 mg Schwefel versetzt und bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieben 357 mg **1** (95% Ausbeute), die durch Säulenchromatographie gereinigt wurden.

[7] Durch eine Lösung von 200 mg **1** in Toluol wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  Nitrosylchlorid im Überschuss geleitet. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und Entfernen des Solvens wird **3** säulenchromatographisch gereinigt (Heptan/Ether, 90/10,  $R_f = 0.8$ ).

[8] 1: Gelbes Öl;  $R_f$  (Hexan/Ether 90/10) 0.8;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = +65$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.55$  (s, 9 H,  $\text{CH}_3\text{Si}$ ), 1.4 (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.5 (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.8 (sept d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz,  $J(\text{P},\text{H}) = 16$  Hz, 4 H,  $\text{CH}$ );  $\text{IR}(\text{KBr})$ :  $\tilde{\nu} = 2050$  ( $\text{C}\equiv\text{N}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{MS}$ :  $m/z$  376 ( $M^+$ ),  $- 3$ ;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = +27$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.3$  (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.4 (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.7 (sept d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz,  $J(\text{P},\text{H}) = 14$  Hz, 4 H,  $\text{CH}$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 22.17$ , 22.82 (s,  $\text{CH}_3$ ), 46.87 (d,  $J(\text{P},\text{C}) = 5.3$  Hz,  $\text{CH}$ ),  $\text{CNO}$ -Kohlenstoffatom nicht beobachtbar (vgl. [9]);  $\text{IR}(\text{KBr})$ :  $\tilde{\nu} = 2610, 2210, 1310$  ( $\text{CNO}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{MS}$ :  $m/z$  305 ( $M^+$ ), 263 ( $M^+ - \text{CNO}$ ). 4:  $F_p = 115^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f$  (Pentan/Ether 95/5) 0.4;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = +23$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.1$  (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.3 (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.5 (sept d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz,  $J(\text{P},\text{H}) = 20$  Hz, 4 H,  $\text{CH}$ );  $\text{IR}(\text{KBr})$ :  $\tilde{\nu} = 2180$  ( $\text{CN}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{MS}$ :  $m/z$  289 ( $M^+$ ). 5:  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = +49$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.2$  (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.4 (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.5 (sept d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz,  $J(\text{P},\text{H}) = 14$  Hz, 4 H,  $\text{CH}$ );  $\text{IR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\tilde{\nu} = 2250$  ( $\text{CNO}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . 9:  $F_p = 68^{\circ}\text{C}$ ;  $R_f$  (Ether) 0.5;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -10$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.4$  (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.6 (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.7 (sept d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz,  $J(\text{P},\text{H}) = 14$  Hz, 4 H,  $\text{CH}$ );  $\text{IR}(\text{KBr})$ :  $\tilde{\nu} = 2190$  ( $\text{CN}$ ), 1245 ( $\text{PO}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{MS}$ :  $m/z$  273 ( $M^+$ ). 10: gelbes Öl;  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -7$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.3$  (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 1.4 (d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz, 12 H,  $\text{CH}_3$ ), 3.4 (sept d,  $J(\text{H},\text{H}) = 7$  Hz,  $J(\text{P},\text{H}) = 18$  Hz, 4 H,  $\text{CH}$ );  $\text{IR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\tilde{\nu} = 2220, 1330$  ( $\text{CNO}$ ), 1250 ( $\text{PO}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\text{MS}$ :  $m/z$  289 ( $M^+$ ).

[9] M. Christl, J. P. Warren, B. L. Hawkins, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 4392.

## Ein konjugiertes Bis(tetrathiafulvalen)-System mit Tetrathia-s-indacen-Teilstruktur\*\*

Von Peter Wolf, Herbert Naarmann und Klaus Müllen\*

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

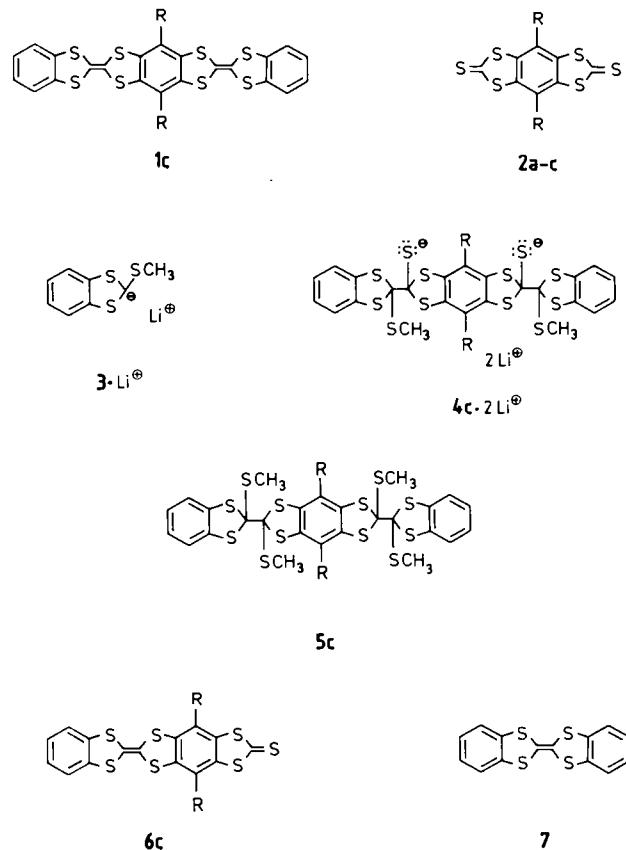
Die Anisotropie des Ladungstransports in stapelförmigen Ladungsübertragungs(CT)-Komplexen der Tetrathiafulvalen(TTF)-Reihe<sup>[1, 2]</sup> führt unterhalb einer kritischen Temperatur zu Reorganisationen des Kristallgitters und damit zum Zusammenbruch „metallischer“ Zustände<sup>[3, 4]</sup>. Die Verzerrungen im Kristallgitter lassen sich verhindern, wenn der Elektronenaustausch zwischen benachbarten Donorstapeln erleichtert und somit die Dimensionalität des Leitungsvorganges erhöht wird. Typische Beispiele sind CT-Komplexe des Bis(ethylendithio)tetrathiafulvalens, in denen die Dimensionalitätserhöhung aus der speziellen, nicht vorhersagbaren Kristallstruktur resultiert<sup>[5]</sup>. Ein anderer, vergleichsweise selten beschrittener Weg besteht darin, die Delokalisation von Elektronen über benachbarte Donorstapel durch kovalente Bindungen zu ermöglichen. Diesem Konzept folgend entwickelten wir Donorsysteme aus größeren Molekülen, die konjugativ verknüpfte TTF-Einheiten enthalten.

Wir beschreiben das Dibenzo-„Bis“-TTF **1c** mit einer Benzoleinheit als „konjugativer Brücke“. Als geeigneter Vorläufer erschien uns das Tetrathia-s-indacenthion-System **2**, jedoch ist die Stammverbindung **2a** ( $\text{R}=\text{H}$ ) wegen ihrer sehr geringen Löslichkeit in organischen Solventien nicht geeignet<sup>[6]</sup>. Der Vorteil von **2** besteht darin, daß lös-

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. P. Wolf  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 J.-J.-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz 1  
 Dr. H. Naarmann  
 BASF Aktiengesellschaft, Kunststofflabor  
 D-6700 Ludwigshafen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

lichkeitsverbessernde Gruppen leicht eingeführt werden können. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung löslicher Derivate von **1** wählten wir die Dihydroxyverbindung **2b**<sup>[1]</sup>, die wir (vgl. <sup>[8]</sup>) mit 3,5-Di-*tert*-butylbenzylbromid zu **2c** veretherten (Aceton,  $K_2CO_3$ , 62%;  $F_p=237^\circ C$ )<sup>[9]</sup>. Mögliche nachteilige Wirkungen des raumerfüllenden Benzylrestes auf den Abstand benachbarter Donoreinheiten innerhalb von TTF-Stapeln wurden zugunsten der leichten Zugänglichkeit und verbesserten Löslichkeit der Verbindungen **1** in Kauf genommen.



a, R = H; b, R = OH; c, R = 3,5-Di-*tert*-butylbenzyloxy

Als Methode der Wahl für die Kupplung des gut löslichen Dithions **2c** zu Bis-TTF-Systemen erweist sich die bisher lediglich zur Synthese unsymmetrischer Benzotetrathiafulvalene eingesetzte Methode von Lindsay et al.<sup>[10, 11]</sup>. Dazu wurde eine Lösung des Trithioorthoameisensäureester-Anions **3** in Tetrahydrofuran (THF) (Argon,  $-78^\circ C$ ) tropfenweise mit einer THF-Lösung von **2c** (Molverhältnis 2:1) versetzt und das zunächst entstehende Dithiolat-Ion **4c** durch Zugabe von Methyliodid in das Bis(hexamethiooxalat) **5c** umgewandelt (farblose Mikrokristalle,  $F_p=119^\circ C$ ; Ausbeute 66% nach Chromatographie an Kieselgel [Petrolether/Chloroform 2:1] und Umkristallisation). Der Versuch einer Umsetzung des Anions **3** mit dem unsubstituierten **2a** ergibt lediglich unverändertes **2a** sowie methyliertes **3**.

Erwärmen einer Tetrachlorethan-Lösung von **5c** liefert unter Extrusion von Dimethyldisulfid die gewünschte, in organischen Solventien gut lösliche Verbindung **1c** (orange Nadeln,  $F_p=242^\circ C$  [Zers.]; Ausbeute 45% nach Chromatographie an Kieselgel [Petrolether/Chloroform 1:1] und Umkristallisation). Charakteristisch in den NMR-Spektren von **1c** sind die auf ein AA'BB'- und ein AB<sub>2</sub>-System zurückgehenden Resonanzen aromatischer Proto-

nen ( $\delta_H=7.10-7.30$  [8 H] und 7.30-7.48 [6 H]) sowie die Resonanzen der fulvalenischen Kohlenstoffatome ( $\delta_C=110.7$  und 112.2).

Setzt man **2c** mit nur einem Äquivalent des Anions **3** um und arbeitet wie beschrieben auf, so erhält man das Monothion **6c**<sup>[9]</sup>, das als nützliches Edukt für weitere Kupplungsreaktionen anzusehen ist.

Die elektrochemische Oxidation von **1c** führt laut Cyclicvoltammetrie (Dichlormethan, Tetraethylammoniumperchlorat, Ag/AgCl-Referenzelektrode) zu reversiblen Elektronenübergängen bei +0.70 und +1.00 V. Diese Potentiale entsprechen weitgehend denen des Modellsystems Dibenzo-TTF **7**, die unter unseren Bedingungen bei +0.66 und +1.08 V liegen<sup>[12]</sup>. Im ESR-Spektrum des oxidativ erzeugten Radikalkations **1c**<sup>•+</sup> (Aluminiumtrichlorid, Dichlormethan, Hyperfeinkopplungen von <sup>1</sup>H nicht aufgelöst) sind die aus den Satelliten gewonnenen Kopplungen von <sup>32</sup>S gleich groß wie die im Radikalkation **7**<sup>•+</sup><sup>[13]</sup>. Offenbar bleibt bei **1c**<sup>•+</sup> die Spindichte in einer TTF-Einheit lokalisiert.

**1c** bildet mit Dichlordincyan-*p*-benzochinon (DDQ) sowie mit Iod, Brom und Chlor, nicht jedoch mit Tetracyanochinodimethan, CT-Komplexe. Für den tiefgrünen DDQ-Komplex beträgt die elementaranalytisch bestimmte Zusammensetzung 1:2, d. h. jede TTF-Untereinheit bindet ein Acceptor-Molekül. Das IR-Spektrum des Komplexes weist eine sehr breite, intensive Absorptionsbande auf, die sich vom NIR-Bereich bis zu einer Wellenzahl von ca. 2000  $\text{cm}^{-1}$  erstreckt. Diese Bande ist typisch für gemischtvalente CT-Komplexe mit separierten Donor- und Acceptorstapeln, sie wird im allgemeinen auf einen Elektronenübergang zwischen Donormolekülen zurückgeführt, die innerhalb eines Stapels benachbart sind<sup>[14]</sup>.

Das IR-Spektrum des Iodkomplexes von **1c** ist ähnlich, nur ist die breite Absorptionsbande zu kürzeren Wellenzahlen verschoben. Die elementaranalytisch bestimmte Zusammensetzung beträgt in diesem Fall 1:1.52, d. h. 76% der fulvalenischen Zentren liegen im oxidierten Zustand vor.

Die Pulverleitfähigkeit des DDQ-Komplexes von **1c** beträgt  $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Möglicherweise macht sich hier bemerkbar, daß die sperrigen Substituenten den TTF-Schichtabstand vergrößern.

Die weiteren Möglichkeiten der von uns beschriebenen Synthese liegen im Aufbau größerer Moleküle mit TTF-Teilstruktur sowie in der Variation der Substituenten R, die auch die Erzeugung wasserlöslicher Substanzen einschließt.

Eingegangen am 9. September 1987 [Z 2426]

CAS-Registry-Nummern:

**1c**: 112549-49-2 / **1c**·xI<sub>2</sub>: 112549-51-6 / **1c**·xBr<sub>2</sub>: 112549-52-7 / **1c**·xCl<sub>2</sub>: 112549-53-8 / **1c**·2DDQ: 112549-54-9 / **2b**: 65211-71-4 / **2c**: 112549-46-9 / **3**: 90703-69-8 / **4c**: 112549-47-0 / **5c**: 112549-48-1 / **6c**: 112549-50-5 / 3,5-Di-*tert* butylbenzyloxybromid: 62938-08-3.

[1] M. Narita, C. U. Pittman, *Synthesis* 1976, 489.

[2] A. Krief, *Tetrahedron* 42 (1986) 1209.

[3] W. E. Hatfield (Hrsg.): *Molecular Metals*, Plenum Pres, New York 1979.

[4] L. Alcácer (Hrsg.): *The Chemistry and Physics of Low Dimensional Solids*, Reidel, Dordrecht, Holland 1980.

[5] E. Amberger, H. Fuchs, K. Polborn, *Angew. Chem.* 98 (1986) 751; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 729.

[6] P. Wolf, K. Müllen, M. Przybyski, *Chimia* 40 (1986) 200.

[7] N. G. Demetriadis, S. J. Huang, E. T. Samulski, *Tetrahedron Lett.* 28 (1977) 2223.

[8] J. Heinze, J. Mortensen, K. Müllen, R. Schenk, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 107.

[9] Alle neuen Verbindungen weisen korrekte Elementaranalysen auf. **1c**:

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 200 MHz):  $\delta=1.38$  (s, 36 H, *tBu*), 5.02 (s, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.10-7.30 (AA'BB', 8 H), 7.30-7.48 (AB<sub>2</sub>, 6 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta=31.6, 35.0, 75.2, 110.7, 112.2, 121.9, 122.8, 123.3, 126.0, 129.6, 134.8, 136.6, 142.0, 151.2$  [aufgenommen in Gegenwart von Co(acac)<sub>2</sub> als Relaxationsbeschleuniger]; FD-MS (CHCl<sub>3</sub>): *m/z* 968.5

[M - H]<sup>±</sup>, 100%]. - **2c:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.32 (s, 36 H, *t*Bu), 5.02 (s, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.13 (d, 4 H, 7.44 (t, 2 H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 31.4, 34.9, 76.7, 123.5, 123.6, 133.6, 134.6, 139.2, 151.7, 209.7. **5c:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200 MHz):  $\delta$  = 1.38 (s, 36 H, *t*Bu), 2.50 (s, 6 H, SCH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 6 H, SCH<sub>3</sub>), 4.62 (s, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.98–7.42 (m, 14 H, AA'BB' und AB<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 18.0, 18.2, 31.5, 34.9, 74.1, 95.1, 96.6, 120.3, 122.4, 123.2, 125.2, 129.8, 135.1, 138.2, 140.5, 150.8; FD-MS (CHCl<sub>3</sub>): *m/z* 1061.8 (M<sup>±</sup> - CH<sub>2</sub>SSCH<sub>3</sub>, 17%), 967.5 (M<sup>±</sup> - 2  $\times$  CH<sub>2</sub>SSCH<sub>3</sub>, 100%). **6c:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 90 MHz):  $\delta$  = 1.33 (s, 36 H, *t*Bu), 5.00 (s, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.15–7.44 (m, 10 H, AA'BB' und AB<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 50 MHz):  $\delta$  = 31.5, 34.9, 75.8, 109.0, 114.1, 121.9, 123.2, 123.5, 126.1, 131.8, 133.3, 134.2, 136.4, 140.5, 151.4, 210.7. [10] C. A. Brown, R. D. Miller, C. M. Lindsay, K. Smith, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 991. [11] C. M. Lindsay, K. Smith, C. A. Brown, K. Betterton-Cruz, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 995. [12] a) P. Wolf, H. Naarmann, K. Müllen, unveröffentlichte Ergebnisse; b) S. Hünig, G. Kießlich, H. Quast, D. Scheutzow, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 310. [13] L. Cavarra, F. Gerson, D. O. Cowan, K. Lerstrup, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 141. [14] S. Matsuzaki, T. Moriyama, M. Onomichi, K. Toyoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 (1983) 369.

## Die Strukturen von 1H-Cyclopropabenzol und seinem 1,1-Bis(triisopropylsilyl)-Derivat

Von Richard Neidlein\*, Detlev Christen, Volker Poignée, Roland Boese\*, Dieter Bläser, Alfred Gieren\*.

Catalina Ruiz-Pérez und Thomas Hübner

Professor Helmut Dörfler zum 60. Geburtstag gewidmet

1H-Cyclopropabenzol **1a**<sup>[1]</sup>, das wegen seiner Reaktivität und Regioselektivität in jüngster Zeit großes Interesse als Reagens gefunden hat<sup>[2]</sup>, war auch Gegenstand intensiver spektroskopischer<sup>[1c, 3]</sup> und theoretischer<sup>[4]</sup> Untersuchungen. Bis jetzt waren nur von den Derivaten **1b** und **1c** Röntgenstrukturanalysen bekannt<sup>[4c, 5]</sup>. Wir haben den Grundkörper **1a** (aus 3-Bromocyclohexen **2**) und das mit dem sehr sperrigen Triisopropylsilyl-Rest 1,1-disubstituierte Derivat **1d** hergestellt<sup>[2c, 1d]</sup> und von beiden Verbindungen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen<sup>[6]</sup> durchgeführt (**1a** bei 120 K, **1d** bei Raumtemperatur).

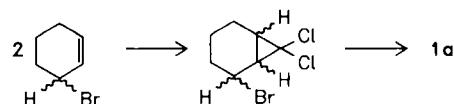
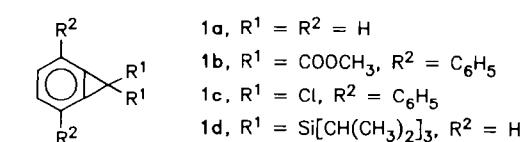


Abbildung 1 zeigt die Strukturen von **1a** und **1d**; in Tabelle 1 werden die Bindungslängen und -winkel für das 1H-Cyclopropabenzolgerüst von **1a** und **1d** einander gegenübergestellt. Ein signifikanter Unterschied (0.043 Å) tritt nur bei den C–C-Bindungslängen im Cyclopropenring auf (C6–C7). Bedingt hierdurch unterscheiden sich

[\*] Prof. Dr. R. Neidlein, Dr. D. Christen, Dr. V. Poignée  
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser  
Institut für Anorganische Chemie der Universität – Gesamthochschule  
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

Prof. Dr. A. Gieren, Dr. C. Ruiz-Pérez, Dr. T. Hübner  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität  
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck (Österreich)

die Bindungswinkel in den Cyclopropenringen geringfügig. Die übrigen Bindungslängen- und Bindungswinkeldifferenzen sind bei Berücksichtigung der Standardabweichungen nicht signifikant. Sowohl in **1a** als auch in **1d** weicht das 1H-Cyclopropabenzolgerüst, allerdings mit unterschiedlicher Symmetriebrechung, von einer streng planaren Konformation ab. Bei **1a** ist die mm2-Symmetrie auf *m* reduziert; der Sechsring und der Dreiring sind um 2.4° gegeneinander gekippt. Bei **1d** erfolgt eine Symmetriebrechung von mm2 nach 2. Diese wird induziert durch die sperrigen Triisopropylsilylgruppen, die aus sterischen Gründen so angeordnet sind, daß sie nicht durch eine Spiegelebene, sondern durch eine zweizählige molekulare Symmetriechse (Abb. 1) ineinander übergeführt werden. Diese Symmetriechse setzt sich im 1H-Cyclopropabenzolgerüst fort. Die maximale Abweichung von einer mm2-Symmetrie entspricht hier aber nur einem Torsionswinkel von 1.9°. Auch bei **1b** wurde eine leichte Nichtplanarität des 1H-Cyclopropabenzolgerüsts festgestellt<sup>[4c]</sup>.

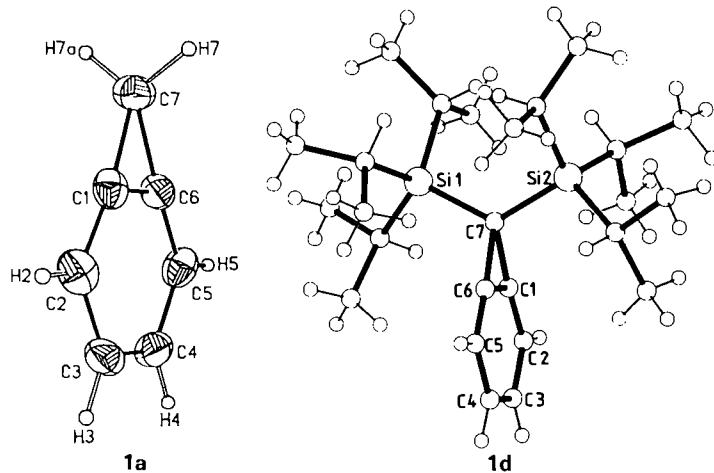


Abb. 1. Strukturen von 1H-Cyclopropabenzol **1a** und seinem Derivat **1d** im Kristall.

Die Struktur des Benzolrings ist bei **1a** und **1d** grundsätzlich vergleichbar mit der bei **1b** und **1c**, d. h. die Winkel im Benzolring sind durch die Anellierung des Dreirings gleichartig deformiert, und in allen Fällen weisen die C–C-Bindungslängen auf keine Bindungslokalisierung, sondern auf eine aromatische Delokalisierung hin. Die C1–C6-Bindung ist in allen Verbindungen **1** gleich kurz: **a**, 1.334(4); **b**, 1.333(max. 8)<sup>[4c]</sup>; **c**, 1.35(2)<sup>[5]</sup>; **d**, 1.336(3) Å. Auch die mittlere Länge der fünf längeren Bindungen im Benzolring ist bei **1a** (1.378) und **1d** (1.381 Å) gleich und 0.04 Å größer als die Länge einer C=C-Bindung. Ähnlich stark ist auch die C1–C6-Bindung in **1a** und **1d** verglichen mit der C=C-Bindung in Cyclopropen<sup>[7, 8]</sup> aufgeweitet. Die aromatische  $\pi$ -Elektronendelokalisierung im Benzolring bleibt also erhalten.

Wie der Vergleich von **1a** und **1d** zeigt, sind die C–C-Bindungslängen im Cyclopropenring stark von den Substituenten am  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatom abhängig. Dafür, daß es sich hierbei vorwiegend um einen sterischen Effekt handelt, spricht ein Vergleich mit der Struktur von **1b**. In **1d**, dessen Triisopropylsilyl-Gruppen sperriger sind als die Carboxygruppen in **1b**, sind die C–C-Bindungen verglichen mit denen in **1a** um 0.04 Å aufgeweitet, in **1b**<sup>[4c]</sup> dagegen nur um 0.02 Å.

Die C–C-Bindungen im Cyclopropenring von **1a** sind ca. 0.02 Å kürzer als die in Cyclopropen<sup>[7, 8]</sup>, was wohl eine