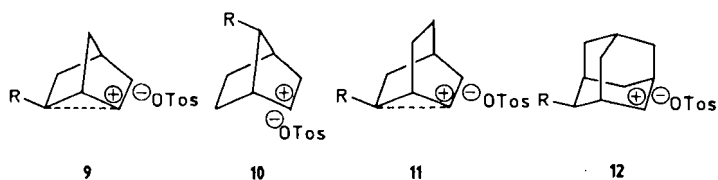


keitskonstanten für die Solvolyse der Toluolsulfonate **5–8** in 80proz. Ethanol^[5] korrelieren linear mit den entsprechenden σ^+ -Werten. Somit wird die Protonierung der Amine und die Ionisation der Toluolsulfonate maßgeblich vom I-Effekt der Substituenten bestimmt. Die aus der Steigung der Graphen abgeleiteten ρ_1 -Werte sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie betragen im Falle der β -substituierten Amine **1–4** 1.03 (± 0.02) und sind somit, wie auch die Abstände zwischen N-Atom und Substituent, praktisch gleich und daher richtungs- und strukturunabhängig.

Tabelle 1. Induktivitäten ρ_1 der Amine **1–4** und der Toluolsulfonate **5–8** (Korrelationskoeffizienten in Klammern). R steht hier für einen allgemeinen Substituenten [1] (siehe Formeln).

Verbindungen	ρ_1
6- <i>exo</i> -R-2-Azanorbornane 1	1.05 (0.994)
7- <i>anti</i> -R-2-Azanorbornane 2	1.01 (0.984)
6- <i>exo</i> -R-2-Azabicyclo[2.2.2]octane 3	1.04 (0.994)
4e-R-2-Azaadamantane 4	1.00 (0.999)
6- <i>exo</i> -R-2- <i>exo</i> -Norbornyltoluolsulfonate 5	–2.00
7- <i>anti</i> -R-2- <i>endo</i> -Norbornyltoluolsulfonate 6	–0.72
6- <i>exo</i> -R-2- <i>exo</i> -Bicyclo[2.2.2]octyltoluolsulfonate 7	–1.50
4e-R-2e-Adamantyltoluolsulfonate 8	–0.80

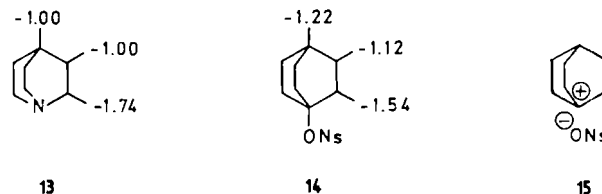
Im Gegensatz dazu sind die ρ_1 -Werte der Ionisation der Toluolsulfonate **5–8** zu den Ionenpaaren **9–12** sehr verschieden^[5], obwohl die Abstände und die Teilkonformationen wiederum praktisch gleich sind. Somit ist die Induktivität in diesen Fällen von der Gesamtstruktur abhängig.



Die stark variierenden ρ_1 -Werte für die Bildung der Kationen **9–12** sind darauf zurückgeführt worden^[3,5], daß die Tendenz der elektrophilen Zentren dieser Kationen, Brücken zu dorsalen C-Atomen, die damit vorübergehend pentakoordiniert werden, aufzubauen, unterschiedlich ist; denn Verbrückung trägt wesentlich zur Übertragung des I-Effekts bei. Als gerichtete, bindende Wechselwirkung sollte die Brückenbildung je nach Struktur zu unterschiedlichen *Verbrückungsspannungen* führen; bei **9** und **11** sind sie gering, bei **10** und **12** aber wesentlich größer^[6].

Wie die ρ_1 -Werte der Protonierung der 2-, 3-, und 4-substituierten Chinuclidine **13**^[7] und der Solvolyse der entsprechenden Bicyclo[2.2.2]octyl-*p*-nitrobenzolsulfonate **14**^[8] zeigen (vgl. die Zahlen an den entsprechenden C-Atomen), ist die Induktivität an C2 jeweils erheblich größer als an den entfernteren C-Atomen. Zudem ist ρ_1 an C2 in **13** betragsmäßig deutlich größer als in **14**. Dieser Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Anion im Kontaktionenpaar **15** die positive Ladung an C1 zum Teil abschirmt und den I-Effekt benachbarter Substituenten abschwächt. Umgekehrt sind die ρ_1 -Werte an C3 und C4 in **14** betragsmäßig etwas größer als in **13**, was auf eine schwache Verbrückung im Ionenpaar **15** hinweist.

men), ist die Induktivität an C2 jeweils erheblich größer als an den entfernteren C-Atomen. Zudem ist ρ_1 an C2 in **13** betragsmäßig deutlich größer als in **14**. Dieser Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Anion im Kontaktionenpaar **15** die positive Ladung an C1 zum Teil abschirmt und den I-Effekt benachbarter Substituenten abschwächt. Umgekehrt sind die ρ_1 -Werte an C3 und C4 in **14** betragsmäßig etwas größer als in **13**, was auf eine schwache Verbrückung im Ionenpaar **15** hinweist.



Aus diesen Resultaten kann geschlossen werden, daß sich die Übertragung von induktiven Substituenteneffekten in Ammonium- und Carbenium-Ionen insofern unterscheidet, als im ersten Fall die Übertragung nur durch strukturunabhängige Polarisation erfolgt, im zweiten Fall aber auch durch strukturabhängige, über kurze Distanzen wirksame Verbrückung. Der Begriff der graduellen Verbrückung sei hier aufgrund der beobachteten Induktivitäten eingeführt. Er unterscheidet sich von den extremen Begriffen „klassische“ und „nicht-klassische“ Carbenium-Ionen, wie sie von Winstein et al.^[9a] und anderen Autoren^[9b,c] verwendet werden.

Eingegangen am 21. Dezember 1987 [Z 2550]

- [1] Es wurden jeweils acht bis zwölf verschiedene Substituenten R eingeführt.
- [2] C. A. Grob, B. Schaub, M. G. Schlageter, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 57.
- [3] C. A. Grob, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 426.
- [4] Die Herstellung der Amine und die pK_a -Messungen sind in den Dissertationen von A. Dralva, M. Gründel und G. Wang (Universitätsbibliothek Basel, 1987) beschrieben.
- [5] W. Fischer, C. A. Grob, R. Hanreich, G. von Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2298; P. Flury, C. A. Grob, *ibid.* **66** (1983) 1971; C. A. Grob, P. Sawlewicz, *ibid.* **67** (1984) 1906; C. A. Grob, G. Wittwer, K. Rama Rao, *ibid.* **68** (1985) 651.
- [6] Starke Verbrückung, wie in **9** (R=H), führt zu Substitution mit Retention, schwache Verbrückung, wie in **12** (R=H), zu Substitution mit Retention und Inversion.
- [7] C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 882.
- [8] R. Biemann, C. A. Grob, D. Kürty, G. W. Yao, *Helv. Chim. Acta* **68** (1985) 2158.
- [9] a) S. Winstein, D. S. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 2953; *ibid.* **74** (1952) 1147, 1154; b) P. von R. Schleyer, D. Lenoir, P. Misson, G. Liang, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *ibid.* **102** (1980) 683; c) G. A. Olah, G. K. Surya Prakash, M. Saunders, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 440.

Multideckermetalocenophane**

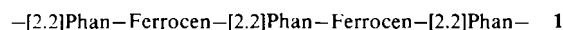
Von Henning Hopf* und Jörg Dannheim

Ferrocen und [2.2]Paracyclophan sind die am gründlichsten untersuchten zweilagigen Moleküle der Organometall.^[2] bzw. der Organischen Chemie^[3]. Schon früher hatten wir vorgeschlagen^[1], diese beiden Prototypen so miteinander zu verknüpfen, daß viellagige Systeme der allgemeinen

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dr. J. Dannheim
Institut für Organische Chemie der Universität
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

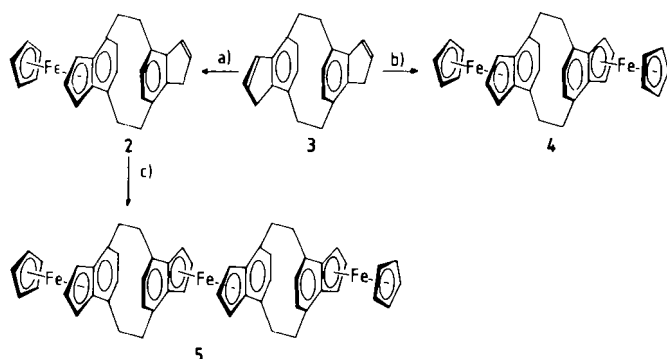
[**] Metalocenophane, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Stiftung Volkswagenwerk gefördert. – 4. Mitteilung: [1a].

Struktur 1 resultieren, in der anorganische und organische Strukturelemente alternieren.



Oligo- oder Polymere dieses Typs sollten interessante strukturelle, spektroskopische und chemische Eigenschaften haben; insbesondere das elektrochemische Verhalten ist dabei von Bedeutung. Mehrere Autoren haben darauf hingewiesen, daß von Ferrocen abgeleitete mehrkernige Komplexe als „Elektronenreservoir-Komplexe“ fungieren und als solche Elektronen stöchiometrisch oder katalytisch speichern oder transferieren können^[4].

Als organische Bauelemente für die Systeme 1 halten wir aus *anti*-[2.2]Indenophan 3 abgeleitete Carbanionen für besonders geeignet, weil einerseits die nur ca. 300 pm voneinander entfernten Benzolringe die Weiterleitung elektronischer Effekte garantieren^[3,5], und es andererseits wegen der *anti*-Anordnung der zu komplexierenden Cyclopentadienylringe nicht zu einer intramolekularen Komplexbildung kommen kann, die einen Kettenaufbau gemäß 1 verhindern würde.



Schema 1. Synthese von 2, 4 und 5. a) 1 Äquiv. CH_3Li , $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$; b) 2 Äquiv. CH_3Li , $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$; c) 1 Äquiv. CH_3Li , $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{THF}$.

Nachdem vor kurzem die Synthese von Carbanionen von 3 gelungen ist^[5], sollen nun erste Komplexbildungsexperimente mit ihnen beschrieben werden.

Wird das aus 3 mit einem Äquivalent Methylolithium in Tetrahydrofuran hergestellte Monoanion bei -30°C mit Lithiumcyclopentadienid im Überschuß und Eisen(II)-chlorid·Tetrahydrofuran versetzt, so resultiert in bis zu 85% Ausbeute der Mono-eisenkomplex 2, der in Form rotvioletter Nadeln ($\text{Fp} = 215^\circ\text{C}$) aus Petrolether kristallisiert (Schema 1). In Substanz ist 2 unbegrenzt haltbar, in Lösung jedoch oxidationsempfindlich; die Reaktivität gegenüber Luftsauerstoff nimmt dabei mit steigender Solvenspolarität zu. Mit zwei Äquivalenten Methylolithium (Tetrahydrofuran, -78°C) geht 3 in das Dianion über^[5], das sich bei -20°C mit Lithiumcyclopentadienid und Eisen(II)-chlorid·Tetrahydrofuran als Di-eisenkomplex 4 abfangen läßt: (63%, rotviolette Nadeln aus Benzol, Zers. oberhalb 160°C). Ein Triferrocenophan, 5, – und damit ein erster „oligomerer Ausschnitt“ aus der allgemeinen Struktur 1 – wird schließlich erhalten, wenn das aus 2 mit Methylolithium in Tetrahydrofuran hergestellte, stabile Anion bei -20°C mit Eisen(II)-chlorid·Tetrahydrofuran verknüpft wird (60%). Der Komplex kristallisiert aus Benzol in Form braunroter Rauten (Zers. ab 160°C), die wiederum in Substanz stabil sind, in Lösung jedoch bei Luftzutritt innerhalb weniger Stunden oxidiert werden.

Die Strukturvorschläge für die drei neuen Komplexe beruhen auf den spektroskopischen Daten. Insbesondere die ^1H -NMR-Signale der koordinierten Cyclopentadienylringe sind charakteristisch (400 MHz, CDCl_3 , int. TMS; 2: $\delta = 3.38$ (s, 5H), 3.97 (t, 1H, $J = 2.5$ Hz), 4.35 (d, 2H); 4: $\delta = 3.33$ (s, 10H), 3.90 (t, 2H, $J = 2.5$ Hz), 4.35 (d, 4H); 5: $\delta = 3.23$ (s, 10H), 3.53 (ps-s, 6H; „innere“ Ferroceneinheit), 3.82 (t, 2H, $J = 2.5$ Hz), 4.24 (d, 4H). Um die Strukturzuordnung endgültig zu sichern, wurden von 4 und 5 Röntgenstrukturanalysen durchgeführt^[6], über die – wie auch über weitere Metallkomplexe von 3 und seinen Isomeren – in einer vollständigen Publikation berichtet werden soll.

Eingegangen am 8. Januar 1988 [Z. 2566]

- [1] a) H. Hopf, F.-W. Raulfs, D. Schomburg, *Tetrahedron* 42 (1986) 1655; b) H. Hopf, F.-W. Raulfs, *Israel J. Chem.* 25 (1985) 210; c) S. El-Tamany, F.-W. Raulfs, H. Hopf, *Angew. Chem.* 95 (1983) 631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 633; d) A. E. Mourad, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1209.
[2] Gmelin, *Handbook of Inorganic Chemistry. Organometal Compounds, Part A. Ferrocene, Section 8* und frühere Bände dieser Serie, Springer, Berlin 1986. Zusammenfassung über [m.m]Metallophenane: U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* 98 (1986) 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 702.
[3] P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld (Hrsg.): *The Cyclophanes, Vol. I, II*, Academic Press, New York 1983.
[4] Zusammenfassung bei D. Astruc, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 377.
[5] R. Frim, F.-W. Raulfs, H. Hopf, M. Rabinovitz, *Angew. Chem.* 98 (1986) 160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 174; J. Dannheim, *Dissertation*, Universität Braunschweig 1988.
[6] Wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. D. Schomburg (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim) für die Durchführung der entsprechenden Messungen.

Anellierung von Carbenliganden durch λ^3 -Phosphaalkine, ein Zugang zu funktionalisierten Phosphaarenen**

Von Karl Heinz Dötz*, Athanassios Tirilomis, Klaus Harms, Manfred Regitz und Ulrich Annen

Nach der Synthese des ersten unter Normalbedingungen stabilen λ^3 -Phosphaalkins^[2] wurde eine systematische Untersuchung dieser Verbindungsklasse möglich. [3+2]- und [4+2]-Cycloadditionen^[3] sowie metallinduzierte Oligomerisierungen^[4] zeigen enge Parallelen zum Reaktionsverhalten von Alkinen auf. Wir interessierten uns für die Frage, ob Phosphaalkine auch zur Anellierung von Carbenliganden herangezogen werden können. Dieser Reaktionstyp hat sich als ein direkter Zugang zu hochsubstituierten Hydrochinonen erwiesen^[5] und bei Synthesen in der Naturstoffreihe bewährt^[5,6].

Die Pentacarbonyl[alkoxy(1-naphthyl)carben]chrom-Komplexe 1 reagieren mit 2,2-Dimethylpropylidiphosphan 2 unter Verknüpfung des Phosphaalkins, des Carben- und eines Carbonylliganden zu den Phosphaphenanthenhydrochinon-Komplexen 3. Das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment ist an den neu aufgebauten phosphaaromatischen Ring koordiniert, dessen ^{31}P -NMR-Signal wie beim einzigen bisher bekannten Tricarbonyl(phosphaaren)chrom-Komplex Tricarbonyl(2,4,6-triphenylphosphinin)chrom 5^[7] mit $\delta = -26.50$

[*] Prof. Dr. K. H. Dötz, Dipl.-Chem. A. Tirilomis, Dr. K. Harms
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg
Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. U. Annen
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[**] Reaktionen von Komplexliganden, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 32. Mitteilung: [1].