

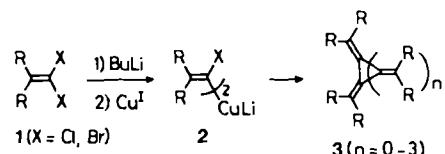
- stimmt (A. J. Bard, L. R. Faulkner: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, New York 1980, S. 218).
- [11] Eine detaillierte Analyse des Spektrums wird separat veröffentlicht werden.
- [12] 1^{13}C konnte in 1,2,3-Trichlorpropan ($\text{Fp} = -14^\circ\text{C}$) bei -10 bis 0°C hergestellt werden. Unmittelbar danach wurde die Lösung eingefroren.
- [13] Das vermutlich rein isolierte Salz zersetzt sich langsam. Daher wurde die Reinheit der für die ESR-Untersuchung verwendeten Probe nicht durch Messung der magnetischen Suszeptibilität überprüft, sondern ESR-spektroskopisch durch Vergleich mit dem Spektrum des stabilen Radikals 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-4-ol-1-oxyl. Die Reinheit war $>90\%$. Der dieser Methode inhärente Fehler liegt in der Größenordnung von 10% . Das CF_3CO_2^- -Salz von 1^{17}O konnten wir nicht rein isolieren; es war immer mit dem Salz von 1^{13}C verunreinigt.
- [14] a) R. Breslow, H. W. Chang, W. A. Yager, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2033; b) R. Breslow, H. W. Chang, R. Hill, E. Wasserman, *ibid.* 89 (1967) 1112; c) W. Broser, H. Kurreck, P. Siegle, *Chem. Ber.* 100 (1967) 788.

Tris(fluoren-9-yliden)cyclopropan, ein neuartiges [3]Radialen

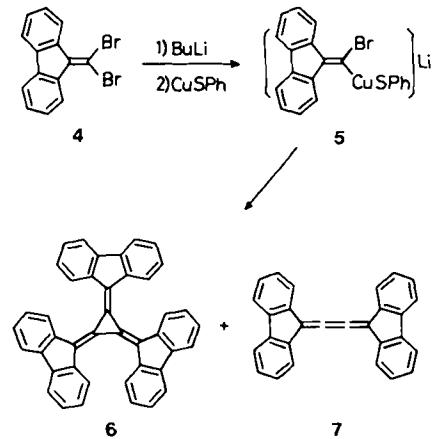
Von Masahiko Iyoda*, Hiroyuki Otani und Masaji Oda
Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Radialene (Polymethylencycloalkane) sind für Theoretiker wie Synthetiker von Interesse^[1], weil sie eine besondere Anordnung der π -Elektronen aufweisen und als Elektronendonoren und -acceptoren dienen können^[2]. Bisher existieren jedoch nur wenige Methoden zu ihrer Herstellung, so daß noch nicht viele Radialene synthetisiert worden sind.

Wir haben bereits über eine neue Methode zur Herstellung von Radialenen 3 berichtet, und zwar durch Cyclooligomerisierung der at-Komplexe des Typs 2, die aus 1 er-



halten wurden^[3]. Nun beschreiben wir die Synthese von Tris(fluoren-9-yliden)cyclopropan 6 durch Cyclooligomerisierung des at-Komplexes 5, der aus 9-(Dibrommethyl)fluoren 4 erhalten wurde, sowie seine Eigenschaften.



Durch Kupplung der entsprechenden Carbenoide und/oder Carbene entstehen aus den bekannten Metallmethy-

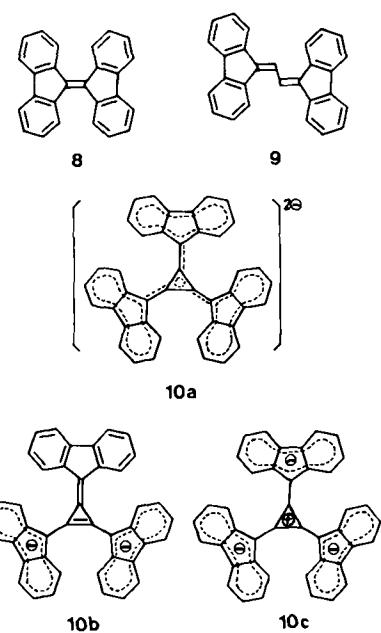
lencarbenoiden nur Butatriene wie 7 oder deren Metallkomplexe^[4]. Dagegen verläuft die Reaktion des at-Komplexes, den man aus einem Lithiumcarbenoid mit einem geeigneten Kupfer(I)-Komplex erhält, formal als Cyclooligomerisierung der Carbenzentren.

Bei der Behandlung von 4 mit einem Äquivalent Butyllithium (THF, $T < -90^\circ\text{C}$) und anschließend mit einem Äquivalent Kupfer(I)-phenylthiolat^[5] erhielten wir das gemischte Cuprat 5. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur isolierten wir das gewünschte [3]Radialen 6^[6] in 22% Ausbeute und das Butatrien 7 in 58% Ausbeute^[7]. Mit 0.5 Äquivalenten $\text{CuI} \cdot \text{PBu}_3$ oder $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ als Kupfer(I)-Komplex bildete sich das [3]Radialen 6 in 2–3% Ausbeute zusammen mit 7 (76–85%). Mit CuCN dagegen fanden wir neben 7 nur noch Spuren von 6.

Die Zersetzung des at-Komplexes aus 4 und $\text{CuI} \cdot \text{PBu}_3$ in Gegenwart von 7 ergab 6 ebenfalls nur in 3% Ausbeute. Dies belegt, daß 6 nicht durch Addition des aus 5 ableitbaren Methylencarbens an 7 gebildet wird. Obschon die Struktur und der Aggregationszustand des at-Komplexes noch nicht bekannt sind, ist somit offensichtlich, daß die Trimerisierung von 5 bei der Bildung von 6 eine große Rolle spielt. Da bei der Zersetzung von 5 keine [4]- oder [5]Radialene erhalten wurden, ist ein sterischer Faktor bei der Oligomerisierung von Carbenoiden wahrscheinlich. In Einklang damit bildet das Kupfercarbenoid aus 1,1-Dibrom-2-methylpropen die entsprechenden [4]- und [5]Radialene^[3b], und aus 1,1-Dibrom-2,2-diphenylethen erhält man Octapheny[4]radialen^[3a].

Das [3]Radialen 6 ist sehr stabil und kristallisiert aus Hexan/Dichlormethan in Form metallisch glänzender, rötlich-schwarzer Kristalle, die bis 300°C nicht schmelzen. Das UV/VIS-Absorptionsspektrum weist eine starke, breite Bande mit einem Schwanz bis 800 nm auf, was der tiefblauen Farbe in Lösung entspricht. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren spiegeln die hohe Symmetrie des Moleküls wider, obschon Molekülmodelle zeigen, daß 6 nicht planar mit D_{3h} -Symmetrie sein kann. Wir schlagen für 6 eine propellerartige Struktur mit D_3 -Symmetrie vor, analog der Twistkonformation von 9,9'-Bifluorenylidien^[8].

Die Ethen-, Butadien- und Butatrienderivate 8, 9 bzw. 7 lassen sich mit Alkalimetallen leicht zu stabilen Dianionen reduzieren^[9]. Durch elektrochemische Reduktion sollte daher aus 6 das Dianion 10 entstehen. Das Cyclovoltam-



[*] Prof. Dr. M. Iyoda, Dr. H. Otani, Prof. Dr. M. Oda
Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)

mogramm von **6** weist zwei reversible Einelektronen-Reduktionen auf (Abb. 1). Unter analogen Bedingungen wer-

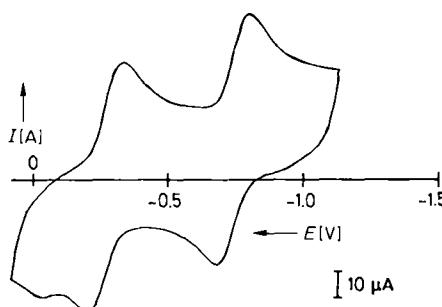


Abb. 1. Cyclovoltammogramm von **6**. $c = 3.8 \times 10^{-4}$ M, *N,N*-Dimethylformamid/0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat vs Ag/AgCl-Referenzelektrode [12]; Scan-Geschwindigkeit: 244 mV s⁻¹.

den auch die Verbindungen **7**, **8**^[10] und **9** stufenweise und reversibel zu den entsprechenden Dianionen reduziert (Tabelle 1). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die $E_{1/2}^1$ - und $E_{1/2}^2$ -Werte von **6** viel positiver sind als die von **7–9**.

Tabelle 1. Erstes und zweites Reduktionspotential $E_{1/2}^1$ bzw. $E_{1/2}^2$ von **6–9** [a].

	$E_{1/2}^1$ [V]	$E_{1/2}^2$ [V]	$E_{1/2}^1 - E_{1/2}^2$
6	-0.27	-0.75	0.48
7	-0.73	-1.15	0.42
8	-0.92	-1.44	0.52
9	-1.06	-1.39	0.33

[a] Die Potentiale wurden unter den in der Legende zu Abbildung 1 beschriebenen Bedingungen gemessen.

Das Dianion von **6** sollte in der delokalisierten Form **10a** vorliegen, kann jedoch auch als Calicenderivat **10b** formuliert werden^[11]. Die Beteiligung der für Calicene wahrscheinlichen dipolaren Struktur **10c** kann daher als Erklärung für die extrem niedrigen Reduktionspotentiale von **6** dienen.

Eingegangen am 18. April 1988 [Z 2707]

[1] M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 692; B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *ibid.* **93** (1971) 305; J. Aihara, *ibid.* **98** (1976) 2750; A. T. Blomquist, D. T. Longone, *ibid.* **81** (1959) 2012; E. A. Dorko, *ibid.* **87** (1965) 5518; P. A. Waitkus, E. B. Sanders, L. I. Peterson, G. W. Griffin, *ibid.* **89** (1967) 6818; T. Bally, E. Haselbach, Z. Lanyiova, P. Baertschi, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 2488.

[2] R. Breslow, *Pure Appl. Chem.* **54** (1982) 927; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **125** (1985) 261; T. J. LePage, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 6412; J. S. Miller, A. J. Epstein, *ibid.* **109** (1987) 3850; T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, Z. Yoshida, T. Kai, N. Kasai, *ibid.* **109** (1987) 4106, zit. Lit.; J. S. Miller, A. J. Epstein, W. M. Reiff, *Science (Washington)* **204** (1984) 40; siehe auch T. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kajita, T. Nagatomi, Z. Yoshida, J. Yamauchi, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1129; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) Nr. 8.

[3] a) M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, Y. Kai, Y. Baba, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5371; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1794.

[4] W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, Vol. 1, Academic Press, New York 1964, S. 67; G. Köbrich, *Angew. Chem.* **77** (1965) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 49.

[5] G. H. Posner, D. J. Brunelle, L. Sinoway, *Synthesis* **1974**, 662.

[6] **6**: FD-MS: m/z 528 (M^{+}); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.22$ (t, $J = 7.3$ Hz, 6H; H-3,6), 7.28 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H; H-4,5), 7.42 (t, $J = 7.3$ Hz, 6H; H-2,7), 7.88 (d, $J = 7.3$ Hz, 6H; H-1,8); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 118.11$ (s; C-9), 120.39 (d; C-4,5), 124.45 (s; C-10), 126.88 (d; C-1,8), 128.33, 128.76 (j; d; C-2,7, C-3,6), 138.44 (s; C-4a,4b), 140.84 (s; C-8a,9a); UV/VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} ($\log \epsilon$) = 250 (4.97), 285 sh (4.63), 383 (4.07), 420 (4.04), 550 sh (4.16), 618 (4.59), 675 nm (4.72); IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3030, 2903, 1604, 1595, 1537, 1468, 1444, 1432, 1356, 1308, 1220, 1145, 1093, 1030, 996, 940, 770, 726, 705, 610 \text{ cm}^{-1}$; Raman (KBr): $\tilde{\nu} = 1754, 1737 \text{ cm}^{-1}$.

[7] Unter den beschriebenen Bedingungen war die Reproduzierbarkeit der Ausbeuten an **6** und **7** schlecht. Bei anderen Synthesever suchen wurde **6** in 5% Ausbeute erhalten.

[8] N. A. Bailey, S. E. Hull, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1971**, 960; *Acta Crystallogr. Sect. B* **34** (1978) 3289.

[9] R. H. Cox, *J. Magn. Reson.* **3** (1970) 223; M. Walzak, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **97** (1975) 313; Y. Cohen, J. Klein, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1071; J. M. Edinger, A. R. Day, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 240.

[10] D. H. Evans, R. W. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5057.

[11] W. M. Jones, R. S. Pyron, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 1608.

[12] Bei gleichen Meßbedingungen wurde das Oxidationspotential von Ferrocen zu $E_{ox} = +0.61$ V bestimmt.

Pentadienyl, ein reaktiver und zugleich stärker gebundener Ligand als Cyclopentadienyl**

Von Enrique Meléndez, Atta M. Arif, Manfred L. Ziegler* und Richard D. Ernst*

Cyclopentadienylliganden sind aufgrund ihrer starken Bindung an Metalle, die sie zu ausgezeichneten stabilisierenden Liganden macht, aus der Organometallchemie nicht mehr wegzudenken^[11]. In letzter Zeit zeichnete sich ab, daß auch offene Pentadienyleinheiten sehr erfolgversprechende Liganden sind. Trotz mehrerer Hinweise, diese offenen Liganden seien im Vergleich zu ihren cyclischen Analoga möglicherweise sowohl fester gebunden als auch reaktiver^[12], fehlte bislang der eindeutige Nachweis solch einer stärkeren Bindung. In einer früheren Übersicht wurde sogar festgestellt, die Pentadienyl-Metall-Bindung scheine generell schwächer zu sein als die Cyclopentadienyl-Metall-Bindung^[3].

In der Tat sind direkte Vergleiche zwischen scheinbar ähnlichen Metallocenen und „offenen Metallocenen“ aufgrund unterschiedlicher sterischer Gegebenheiten und Symmetrieeigenschaften nicht möglich; weitere Komplikationen können sich aus möglicherweise unterschiedlichen Spinkonfigurationen ergeben. Um derartige Probleme zu umgehen und so direktere Vergleiche zu ermöglichen, haben wir eine Reihe „halboffener Metallocene“, d.h. Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{pentadienyl})]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}^{+}, \text{Ru}, \text{Os}$)^[4] und $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{pentadienyl})(\text{L})]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{V}; \text{L} = \text{Phosphan}$ sowie $\text{M} = \text{Cr}; \text{L} = \text{CO}$)^[4,5], synthetisiert.

Wir berichten hier über halboffene Titanocene, in denen in der Tat die Pentadienyl-Metall-Bindungen reaktiver sind als die Cyclopentadienyl-Metall-Bindungen, d.h. trotz der überraschend deutlich stärkeren Bindung des Pentadienyl- als des „stabilisierenden“ Cyclopentadienyl-Liganden laufen potentiell nützliche CC-Verknüpfungen am Pentadienylrest ab.



1

2

a, $\text{L}' = \text{C}_5\text{H}_7$, $\text{L} = \text{PEt}_3$; b, $\text{L}' = 2,4\text{-Me}_2\text{C}_5\text{H}_5$, $\text{L} = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3$

[*] Prof. R. D. Ernst, E. Meléndez, Dr. A. M. Arif
Department of Chemistry, University of Utah
Salt Lake City, UT 84112 (USA)

Prof. Dr. M. L. Ziegler

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA) gefördert.