

Schema 2. Umsetzung von  $C_{60}$  mit Bis-*o*-chinodimethan (für **4** ist stellvertretend nur das *cis*-Isomer abgebildet) [15]. a) KI, [18]Krone-6, Toluol, Rückfluß.

Momentan untersuchen wir, ob sich zur Polymerisation geeignete Addukte darstellen lassen, z.B. durch Umsetzung mit Carboxy- sowie Hydroxygruppen-funktionalisierten *o*-Chinodimethanen.

### Experimentelles

Versuchsdurchführung:  $C_{60}$  **1** (100 mg, 0.139 mmol) [13] 1,2-Bis(bromomethyl)benzol (37 mg, 0.139 mmol), KI (50 mg, 0.3 mmol) und [18]Krone-6 (300 mg, 1.13 mmol) in 50 mL Toluol werden 6 h im Dunkeln (Argon-Atmosphäre) unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung dunkelbraun färbt. Man läßt auf Raumtemperatur abkühlen und wäscht mit 5proz. NaOH sowie  $H_2O$ . Das Reaktionsgemisch wird unter Vakuum zur Trockne eingedunstet, der braune Feststoff in 10 mL Toluol aufgenommen und die Lösung durch einen 0.25 µm Teflon-Membranfilter filtriert. Im Anschluß an die nachstehend beschriebene chromatographische Trennung wurde Fraktion 2 mit Methanol ausgefällt und der braune Feststoff 4 h bei 100 °C und  $10^{-2}$  Torr getrocknet.

Chromatographie [3, 14]: Elutionspumpe: Masterpumpe: M 305 mit Pumpenkopf 25 SC; Injektionspumpe: M 306 mit Pumpenkopf 25 SC; Detektor: UV-Detektor M 115 mit 0.3 µL Durchflußzelle (Lichtweg: 0.1 mm); Fraktions-sammler: 201 C; Säule: 20 × 600 mm gefüllt mit Polystyrolgel (5 µm, 50 Å); Injektionsmenge: 1 mL der Toluollösung; mobile Phase: 5 mL min<sup>-1</sup> Toluol.

Fr. 1: 7% **3** (Ausbeute bezogen auf umgesetztes  $C_{60}$ ); MS (FD):  $m/z$  822 ( $[M + 2 - H]^+$ , 8%), 824 ( $M^+$  von **2**, 7), 928 ( $M^+$ , 100), 944 ( $[M + O]^+$ , 9), 1032 ( $M^+$  von Trisaddukt, 4); UV/VIS ( $CHCl_3$ ): unstrukturiert.

Fr. 2: 88% **2** (Ausbeute bezogen auf umgesetztes  $C_{60}$ ); MS (FD):  $m/z$  824 ( $M^+$ , 100%), 840 ( $[M + O]^+$ , 2), 928 ( $M^+$  von **3**, 2); UV/VIS ( $CHCl_3$ ):  $C_{60}$ -ähnlich, jedoch weniger strukturiert;  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_2Cl_4D_2$ , 28 °C):  $\delta$  = 4.46 (d verbreitert, 2H;  $CH_2$ ); 4.82 (d verbreitert, 2H;  $CH_2$ ); 7.57–7.59, 7.69–7.71 (m, AA'BB'-System des Arens); Messung bei 125 °C:  $\delta$  = 4.70 (s, 4H;  $CH_2$ );  $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $C_2Cl_4D_2$ , 80 °C, *J*-moduliertes Spinecho für  $^{13}C$ ):  $\delta$  = 45.28 (Benzyl-C); 66.09 (aliph. quartäre  $C_{60}$ -C-Atome); 128.02, 128.09 (H-subst. aromat. C-Atome); 135.76, 138.21, 140.20, 141.66, 142.13, 142.30, 142.62, 143.17, 144.78, 145.42, 145.49, 145.51, 145.85, 146.30, 146.52, 147.76 und 156.93 (17 Arensignale).

Fr. 3: 37.8% **1** (Ausbeute bezogen auf eingesetztes  $C_{60}$ ).

**4**:  $^1H$ -NMR (500 MHz,  $CS_2$ , 28 °C):  $\delta$  = 4.79 (d verbreitert, 4H;  $CH_2$ ); 5.27 (d verbreitert, 4H;  $CH_2$ ); 8.18 (s, 2H; Aren).

Eingegangen am 12. September 1992 [Z 5569]

- [1] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, 347, 354.
- [2] Siehe beispielsweise R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 127–134; P. W. Stephens, D. Cox, J. W. Lauher, L. Mihaly, J. B. Wiley, P. Allemand, A. Hirsch, K. Holzer, Q. Li, J. D. Thompson, F. Wudl, *Nature* **1992**, 355, 331–332; Y. Wang, L. Cheng, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 1530–1532.
- [3] A. Gügel, M. Becker, D. Hammel, L. Mindach, J. Räder, T. Simon, M. Wagner, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 666–667; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 644–645; M. S. Meier, J. P. Selegue, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 1924–1926.
- [4] Von den im Zeitraum 1.5.1992–25.8.1992 erschienenen 334 Publikationen befaßten sich nur 13 mit der Funktionalisierung von Fullerenen; siehe beispielsweise T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7300–7301.

- [5] Nach unserer Erfahrung addieren Verbindungen wie Allylmagnesiumbromid, Phenyllithium, Diphenylisobenzofuran oder Tetraphenylcyclopentadienon reversibel an  $C_{60}$ , wobei die Retro-Reaktion zum Teil schon bei Raumtemperatur in Lösung stattfindet. Immer aber beobachtet man extensive Fragmentierung und Retro-Reaktionen der Addukte im Massenspektrometer unter FD- oder FAB-Bedingungen.
- [6] Beispielsweise J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science* **1991**, 252, 312–313; T. Suzuki, Q. Li, K. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarson, *ibid.* **1991**, 254, 1186–1188; A. Hirsch, A. Soi, H. R. Karfunkel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 808–810; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 766–768.
- [7] J. J. McCullough, *Acc. Chem. Res.* **1980**, 13, 270–276; J. L. Charlton, M. M. Alauddin, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2873–2889.
- [8] Siehe beispielsweise P. G. Sammes, *Tetrahedron* **1976**, 32, 405–422; K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 525–541; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 539–556; W. Oppolzer, D. A. Roberts, T. G. C. Bird, *Helv. Chim. Acta* **1979**, 62, 2017–2021; W. Oppolzer, D. A. Roberts, *ibid.* **1980**, 63, 1703–1705; R. Gray, C. G. Harruff, J. Krymowski, J. Peterson, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2892–2893; Y. Tamura, A. Wada, M. Sasho, Y. Kita, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4283–4286; T. Tuschka, K. Naito, B. Rickborn, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 70–76; Y. Ito, M. Nakatsuka, T. Saegusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 863–865; Shin-ichi Inaba, R. M. Wehmeyer, M. W. Forkner, R. D. Rieke, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 339–344.
- [9] M. P. Cava, D. R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1701–1705; M. P. Cava, A. A. Deana, K. J. Muth, *ibid.* **1959**, 81, 6458–6460.
- [10] Die die Trennung verursachenden Faktoren sind nicht bekannt. Ein reiner Größenausschlußmechanismus kann jedoch wegen der nur geringen Größenunterschiede der Produkte sowie wegen der sehr langen Retentionszeiten ausgeschlossen werden. Ähnlich gute Trennungen wurden jedoch auch bei anderen  $C_{60}$ -Additionsprodukten festgestellt.
- [11] Die FD-Massenspektren wurden auf einem ZAB 2-SE-FPD (VG-Instruments) gemessen. Die Probe wurde in  $CS_2$  gelöst auf den Emitterfaden aufgebracht.
- [12] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1015–1039.
- [13] Das durch Chromatographie über Polystyrolgel gereinigte  $C_{60}$  (siehe Lit. [3]) enthält selbst nach Trocknen bei 80 mbar und 80 °C noch Toluol (nach TGA-Messungen 3 Äquiv.). Durch 24stündiges Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 200 °C kann das Toluol vollständig entfernt werden. Das toluolfreie  $C_{60}$  wurde für weitere Umsetzungen verwendet.
- [14] Pumpen, Detektor und Fraktionsammler der Fa. Gilson (Abimed Analysen-Technik GmbH, Langenfeld); Säule der Fa. Showadenko.
- [15] Die Strukturen wurden mit dem Kraftfeldprogramm MOMO optimiert (H. Beck, M. Dyrbusch, E. Egert, MOMO, Version 1.0, Universität Frankfurt, 1991), die kartesischen Koordinaten in XP (XP-Interactive Molecular Graphics, Version 4.1, Siemens Analytical X-Ray Inst. Inc., 1990) übertragen und bearbeitet.

### Darstellung des Tris(9-fluorenyliden)-cyclopropan-Dianions und verwandter Dianionen – [3]Radialene mit neuartigen elektronischen Eigenschaften\*\*

Von Masahiko Iyoda\*, Hiroyuki Kurata, Masaji Oda, Chiaki Okubo und Kichisuke Nishimoto\*

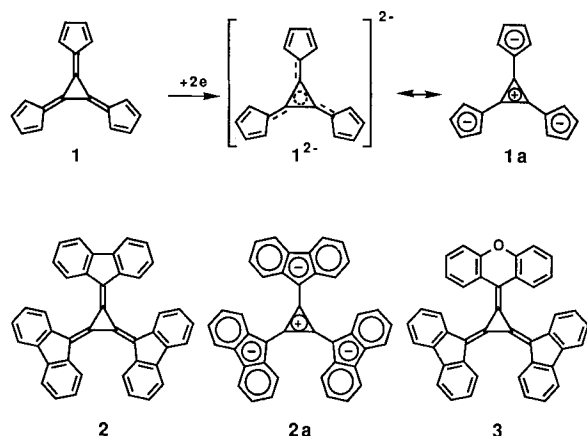
Professor Emanuel Vogel zum 65. Geburtstag gewidmet

Nach der Hückel-MO-Theorie für cyclische Polyene wirken Fünfringe als Elektronenacceptoren, Dreiringe dagegen als Elektronendonoren. Es ist daher zu erwarten, daß die

- [\*] Prof. Dr. M. Iyoda  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Tokyo Metropolitan University  
Hachioji, Tokyo 192-03 (Japan)  
H. Kurata, Prof. Dr. M. Oda  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)  
Prof. Dr. K. Nishimoto, C. Okubo  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Osaka City University  
Sumiyoshi-ku, Osaka 558 (Japan)

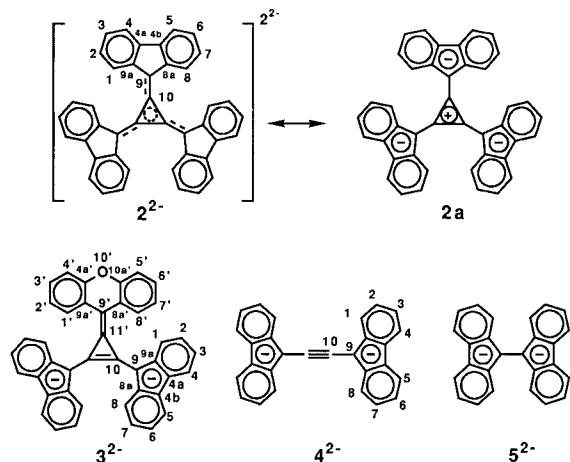
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der CIBA-Geigy Foundation (Japan) for the Promotion of Science sowie vom Ministry of Education, Science and Culture (Grant-in-Aid for Scientific Research No. 63540396) gefördert.

Cyclopropenium-Grenzstruktur **1a** mit drei anionischen Cyclopentadienyl-Einheiten einen Beitrag zur Stabilisierung des von **1** abgeleiteten Dianions **1<sup>2-</sup>** leistet. Wir haben vor kurzem über die Synthese von Tris(9-fluorenyliden)cyclopropan **1**<sup>[1,2]</sup> und Bis(9-fluorenyliden)-9-xanthenylen-cyclopropan **3**<sup>[2]</sup> berichtet. Da das [3]Radialen **2** nach den Ergebnissen cyclovoltammetrischer Messungen stark positive Reduktionspotentiale aufweist, sollte auch die Grenzstruktur **2a** erheblich zur Stabilisierung des Dianions **2<sup>2-</sup>** beitragen<sup>[1]</sup>.



Wir beschreiben nun die Darstellung und spektroskopische Charakterisierung der stabilen Dianionen **2<sup>2-</sup>** und **3<sup>2-</sup>** sowie der Dianionen von Bis(9-fluorenyliden)ethen **4**<sup>[3]</sup> und 9,9'-Bifluorenyliden **5**<sup>[4]</sup>. Des weiteren berichten wir über die neuartigen elektronischen Eigenschaften der [3]Radialene **2** und **3** und ihrer Dianionen im Grundzustand sowie in angeregten Zuständen.

Die Natriumsalze der Dianionen **2<sup>2-</sup>**–**5<sup>2-</sup>** wurden durch Reduktion von **2**–**5** mit Natrium in THF erhalten. Die Aufnahme von qualitativ zufriedenstellenden Elektronenspektren der Salze gelang bei Verwendung entgaster Lösungen; <sup>1</sup>H- oder <sup>13</sup>C-NMR-Spektren konnten dagegen von den Natriumsalzen der Dianionen **2<sup>2-</sup>**–**4<sup>2-</sup>** wegen ihrer äußerst geringen Löslichkeit in THF nicht erhalten werden. Es wurden daher durch Reduktion der entsprechenden Kohlenwasserstoffe mit Lithium in [D<sub>8</sub>]THF deren Lithiumsalze hergestellt. Mit Lithium als Gegenion sind die Dianionen **2<sup>2-</sup>**–**5<sup>2-</sup>** äußerst stabil und zumindest mäßig löslich in THF. Sie können im NMR-Röhrchen bei Raumtemperatur bis zu einem Jahr ohne nachweisbare Zersetzung aufbewahrt werden.



Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Dianionen **2<sup>2-</sup>** und **3<sup>2-</sup>** sowie die der Neutralverbindung **2** sind in Tabelle 1 zusammengefaßt<sup>[6]</sup>. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Dianionen **4<sup>2-</sup>** und **5<sup>2-</sup>** sind ähnlich und belegen die Bildung geladener, diatropen Spezies. Die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzsignale der sp-hybridisierten Kohlenstoffatome (C10) wurde entsprechend ihrem nun stärker acetylenischen Charakter bei hohem Feld beobachtet ( $\delta = 111.64$ ).

Tabelle 1. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten [a] von **2** sowie der Dianionen **2<sup>2-</sup>** und **3<sup>2-</sup>**

<b>2</b> : <sup>1</sup> H-NMR (400 MHz): $\delta = 7.88$ (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.3 Hz, H-1,8), 7.42 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.3 Hz, H-2,7), 7.28 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.3 Hz, H-4,5), 7.22 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.3 Hz, H-3,6); <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz): $\delta = 140.84$ (C-8a,9a), 138.44 (C-4a,4b), 126.88 (C-3,6), 128.76 (C-2,7), 128.33 (C-4,5), 124.45 (C-10), 120.39 (C-1,8), 118.11 (C-9)
Li <sub>2</sub> - <b>2<sup>2-</sup></b> : <sup>1</sup> H-NMR (400 MHz): $\delta = 8.24$ (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.5 Hz, H-1,8), 7.84 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.1 Hz, H-4,5), 6.67 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.0 Hz, H-2,7), 6.62 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.0 Hz, H-3,6); <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz): $\delta = 141.07$ (C-8a,9a), 129.31 (C-4a,4b), 126.07 (C-10), 121.41 (C-2), 121.03 (C-1), 118.53 (C-4), 114.46 (C-3), 89.59 (C-9)
Li <sub>2</sub> - <b>3<sup>2-</sup></b> : <sup>1</sup> H-NMR (400 MHz): $\delta = 8.00$ (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.9 Hz, H-1,8), 7.79 (d, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.5 Hz, H-4,5), 7.37 (dd, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.8 Hz, <sup>4</sup> J(H,H) = 1.5 Hz, H-4',5'), 6.62 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.3 Hz, H-2,7), 6.55 (t, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.1 Hz, H-3,6), 6.02 (dd, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.7 Hz, <sup>4</sup> J(H,H) = 1.5 Hz, H-1',8'), 5.92 (dt, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.4 Hz, <sup>4</sup> J(H,H) = 1.5 Hz, H-2',7'), 5.83 (dt, <sup>3</sup> J(H,H) = 7.4 Hz, <sup>4</sup> J(H,H) = 1.5 Hz, H-3',6'); <sup>13</sup> C-NMR (100 MHz): $\delta = 151.17$ (C-4a', 10a'), 140.79 (C-8a,9a), 134.88 (C-8a',9a'), 128.37 (C-4a,4b), 123.45 (C-10), 123.15 (C-2',7'), 123.07 (C-1',8'), 120.79 (C-2,7), 120.68 (C-1,8), 119.18 (C-11'), 118.33 (C-4,5), 117.03 (C-3',6'), 113.76 (C-3,6), 112.76 (C-4',5'), 89.91 (C-9), 75.30 (C-9')

[a] In [D<sub>8</sub>]THF.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten des Dianions **2<sup>2-</sup>** spiegeln seine hochsymmetrische Struktur wider. Da die Form der bei  $\delta = 6.6$ – $8.2$  beobachteten <sup>1</sup>H-NMR-Signale von **2<sup>2-</sup>** im Bereich  $-80$  bis  $+30$  °C unabhängig von der Temperatur ist, liegt **2<sup>2-</sup>** höchstwahrscheinlich in einer stabilen, symmetrischen Konformation mit verdrehten Bindungen von der Cyclopropan- zu den Fluorenyliden-Einheiten vor (durch Geometrieoptimierung mit dem AM-1-Programm wurde ein Winkel von 30° errechnet). Die <sup>13</sup>C-NMR-Resonanzsignale der Fluorenyliden-Kohlenstoffatome (C9) und der Cyclopropan-Kohlenstoffatome (C10) von **2<sup>2-</sup>** erscheinen bei sehr hohem bzw. sehr tiefem Feld. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3<sup>2-</sup>** ist temperaturabhängig, wie es aufgrund der unsymmetrischen Ladungsdichteverteilung in den Fluoren-Einheiten zu erwarten ist. So weist das Spektrum bei Raumtemperatur Signalsätze für zwei Vierspin-Systeme auf, von denen der eine der Fluoren- und der andere der Xanthen-Einheit zuzuordnen ist. Bei  $-25$  °C verbreitern sich die Linien sehr stark, und bei noch tieferen Temperaturen ( $< -50$  °C) sind die gut aufgelösten, komplexen Signalsätze von drei Vierspin-Systemen zu beobachten (zwei für die unsymmetrische Fluoren-, einen für die symmetrische Xanthen-Einheit). Die Aktivierungsenergie  $\Delta G^\ddagger$  für die Rotation der Fluoren-Einheit in **3<sup>2-</sup>** beträgt ca. 12.0 kcal mol<sup>-1</sup> ( $-50$  °C).

Die Elektronenspektren von Na<sub>2</sub>-**2** und Na<sub>2</sub>-**3** zeigen gegenüber den Spektren der ungeladenen Verbindungen **2** bzw. **3** eine ausgeprägte hypsochrome Verschiebung (150–250 nm). Dementsprechend erfolgt bei den blauen Lösungen von **2** und **3** durch Reduktion mit Natrium ein Farbumschlag nach rot<sup>[8]</sup>. Im Gegensatz dazu zeigt das Elektronenspektrum von Na<sub>2</sub>-**4** eine auffällige bathochrome Verschiebung (300–400 nm)<sup>[8]</sup>. Demnach unterscheiden sich die elektronischen Eigenschaften von [3]Radialen-Dianionen ganz offensichtlich von denen anderer Dianionen.

Um die Ladungsverteilung in **2**–**5** und **2<sup>2-</sup>**–**5<sup>2-</sup>** abschätzen zu können, wurden für diese Moleküle MO-Berechnun-

gen durchgeführt<sup>[9]</sup>. Danach korrelieren die berechneten Ladungsdichten von **2**–**5** bzw.  $2^{2-}$ – $5^{2-}$  und die zugehörigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten gut, wenngleich berücksichtigt werden sollte, daß  $^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebungen mitunter stark von zusätzlichen Faktoren wie Bindungsgrad, Ringströmen, Hybridisierung sowie sterischen Effekten abhängen. Wie in Tabelle 2 gezeigt, spiegeln sich die neuartigen elektronischen Eigenschaften der [3]Radialene von **2** und  $2^{2-}$  in den berechneten Ladungsdichten wider. Für das neutrale **2** ergibt sich

Tabelle 2. Berechnete Ladungsdichten von **2** und  $2^{2-}$  im Grundzustand ( $S_0$ ) und im angeregten Zustand ( $S_1$ ).

Verbindung	Ladungsdichte [a]
<b>2</b> ( $S_0$ )	+ 0.031 (1.8); + 0.012 (2.7); + 0.014 (3.6); + 0.039 (4.5); – 0.070 (4a,4b); – 0.073 (8a,9a); – 0.099 (9); + 0.192 (10)
<b>2</b> ( $S_1$ )	+ 0.042 (1.8); + 0.007 (2.7); + 0.021 (3.6); + 0.047 (4.5); – 0.082 (4a,4b); – 0.074 (8a,9a); – 0.118 (9); + 0.294 (10)
$2^{2-}$ ( $S_0$ )	– 0.030 (1.8); – 0.054 (2.7); – 0.093 (3.6); – 0.031 (4.5); – 0.073 (4a,4b); – 0.023 (8a,9a); – 0.205 (9); + 0.146 (10)
$2^{2-}$ ( $S_1$ )	– 0.012 (1.8); – 0.075 (2.7); – 0.071 (3.6); – 0.038 (4.5); – 0.063 (4a,4b); – 0.034 (8a,9a); – 0.081 (9); + 0.002 (10)

[a] Ziffern der dazugehörigen C-Atome in Klammern.

im Grundzustand ( $S_0$ ) eine ausgeprägte Ladungstrennung mit positiven Partialladungen an den zentralen Cyclopropan-Kohlenstoffatomen (C10). Interessanterweise findet man diese positiven Partialladungen an C10 nahezu unverändert auch im Grundzustand von  $2^{2-}$ , obwohl sich die negative Ladungsdichte in den drei Fluoren-Einheiten durch die Reduktion von **2** zu  $2^{2-}$  erhöht. Die Bindungslänge zwischen den Kohlenstoffatomen C9 und C10 in **2** beträgt 1.385 (gemessen<sup>[10]</sup>) und 1.382 Å (berechnet) sowie in  $2^{2-}$  1.428 Å (berechnet), d. h. die symmetrische Grenzstruktur **2a** mit Ladungstrennung leistet einen relativ großen Beitrag zur Stabilisierung von  $2^{2-}$ .

Im angeregten Zustand ( $S_1$ ) sind die berechneten positiven Partialladungen an den Kohlenstoffatomen C10 in **2** beträchtlich höher. Auf dieser Ladungsübertragung beruht die bathochrome Verschiebung und damit die tiefblaue Farbe von **2** in Lösung. Für das Ausmaß der Ladungsübertragung vom Dreiring auf die Fluoren-Einheiten von **2** errechnet sich ein Wert von 0.58 Elektronen für den Grundzustand und ein Wert von 0.88 Elektronen für den angeregten Zustand. Dagegen sind die berechneten positiven Partialladungen der Kohlenstoffatome C10 in  $2^{2-}$  offensichtlich niedriger als in **2** (Rückübertragung von Ladung, Back-Charge-Transfer). Dieser Effekt hat eine hypsochrome Verschiebung und damit die rote Farbe von  $2^{2-}$  in Lösung zur Folge. Für das Ausmaß dieser Rückübertragung von Ladung von den Fluoren-Einheiten auf den Dreiring ergibt die Rechnung für den Grundzustand den Wert 0.56, für den angeregten Zustand dagegen 0.99. Nach analogen Berechnungen lassen sich für die Grundzustände und die angeregten Zustände von **3** und  $3^{2-}$  ähnliche elektronische Eigenschaften erwarten.

Eingegangen am 5. September 1992 [Z 5559]

[1] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1131; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1080.

[2] M. Iyoda, A. Mizosuna, H. Kurata, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1690.

[3] J. M. Edinger, A. R. Day, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 240.

[4] Y. Cohen, J. Klein, M. Rabinovitz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1071; R. H. Cox, *J. Magn. Reson.* **1970**, 3, 223.

[5] Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel über Radialene: H. Hopf, G. Maas, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 953; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 931.

[6] Die dianionische Natur von  $2^{2-}$ – $5^{2-}$  ergibt sich aus der Korrelation von  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten mit Ladungsdichten [7], Quencherexperimenten sowie dem Vergleich mit bekannten Werten [4].

[7] G. Fraenkel, R. E. Carter, A. MacLean, J. H. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5846; R. Schaeffer, W. G. Schneider, *Can. J. Chem.* **1963**, 41, 966; H. Spiesecke, W. G. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 468; D. A. Forsyth, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 4086.

[8] Absorptionsmaxima und  $\epsilon$ -Werte (berechnet unter der Annahme quantitativer Bildung der Dianionen):  $\text{Na}_2\text{-}2^{2-}$ : UV/VIS (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 533 (sh, 4.01), 480 (4.57), 445 (sh, 4.38), 356 (4.22), 303 (sh, 4.75), 269 (4.97), 259 (4.97);  $\text{Na}_2\text{-}3^{2-}$ : UV/VIS (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 534 (3.21), 455 (4.58), 448 (4.56), 394 (sh, 4.03), 330 (sh, 3.98), 305 (sh, 4.29), 280 (4.54), 254 (4.46);  $\text{Na}_2\text{-}4^{2-}$ : UV/VIS (THF):  $\lambda_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) 827 (4.28), 742 (4.00), 624 (sh, 4.04), 567 (4.56), 486 (sh, 3.80), 410 (4.03), 382 (4.01), 293 (4.61).

[9] Die Berechnungen wurden nach der PPP-Methode ( $\pi$ -Elektronennäherung) mit einem neuen  $\gamma$  (Zweielektronen-Abstoßungsintegral) und variabler  $\beta$ -Technik durchgeführt: K. Nishimoto, L. S. Forster, *Theor. Chim. Acta* **1965**, 3, 407; K. Nishimoto, *2nd Int. Symp. Chem. Functional Dyes*, Kobe, **1992**, Abstract. S. 40; *Proc. Chem. Functional Dyes '92*, Plenum, New York, **1993**, 2A–1. Ein neues  $\gamma$  wird für die Berechnung der Elektronenspektren von Farbstoffen vorgeschlagen. Die berechneten Elektronenspektren der [3]Radialene stimmen mit den berechneten überein.

[10] M. Iyoda, N. Ueno, M. Oda, unveröffentlicht.

## Metathese schwefelhaltiger Olefine mit einem metallacyclischen Aryloxo(chloro)neopentylidenwolfram-Komplex\*\*

Von Jean-Luc Couturier, Katsumi Tanaka, Michel Leconte, Jean-Marie Basset\* und Jean Ollivier

Die Metathese<sup>[1]</sup> acyclischer und cyclischer Olefine mit funktionellen Gruppen dürfte eine der vielversprechendsten Anwendungen der Olefinmetathese sein, da so wertvolle organische Produkte oder Polymere, die anders nur schwierig zu erhalten sind, zugänglich werden<sup>[2,3]</sup>. Bisher wurde die Metathesereaktion auf Olefine mit Sauerstoff, Stickstoff, Halogen oder Silicium als Heteroatom angewendet, aber soweit uns bekannt ist, wurde noch keine erfolgreiche Reaktion mit acyclischen oder ungespannten cyclischen Systemen, die Schwefelsubstituenten enthalten, beschrieben<sup>[4,5]</sup>. Dieser Mangel an Ergebnissen war aufgrund der Tatsache, daß schwefelhaltige Gruppen als Katalysatorgift wirken, zu erwarten; ein derartiger Effekt war zuvor bei klassischen hetero- und homogen-katalytischen Systemen beobachtet worden<sup>[6]</sup>. Doch gerade diese spezielle Anwendung der Olefinmetathese wäre besonders interessant, da sie das Gebiet der Schwefelchemie erweitern würde und Gelegenheit böte, bekannte oder neue schwefelhaltige Verbindungen auf einem neuen, einfachen Weg herzustellen. Wir beschreiben nun die erfolgreiche Metathese von olefinischen Sulfiden mit dem Aryloxo(chloro)neopentylidenwolfram-Komplex **1**, den wir kürzlich synthetisiert haben und der sich als hochaktiv bei der Metathese von Olefinen und olefinischen Estern erwiesen hat<sup>[7]</sup>, als Homogenkatalysator.

[\*] Dr. J.-M. Basset, Dr. J.-L. Couturier, Dr. K. Tanaka<sup>†,‡</sup>, Dr. M. Leconte Institut de Recherches sur la Catalyse, Laboratoire Propre du CNRS conventionné à l'Université Claude Bernard – Lyon 1 und Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon 2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex (Frankreich) Dr. J. Ollivier Groupement de Recherche de Lacq, SNEA BP 34, Lacq, F-64170 Artix (Frankreich)

[†] Gegenwärtige Adresse: Department of Electronics Engineering, The University of Electro-Communications, Chofugaoka 1-5-1, Chofu Tokyo, 182 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Société Nationale Elf-Aquitaine gefördert.