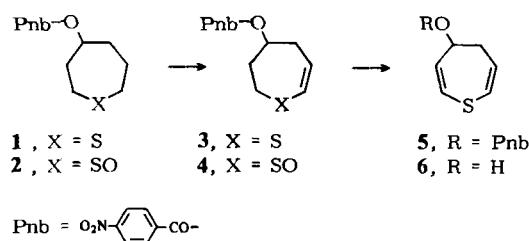


der analoge Zugang zu 7 das noch unbekannte unsubstituierte Thiepin – eine vermutlich sehr instabile Verbindung^[3] – erfordert, haben wir uns mit dem Ionisierungsweg zu 7 befaßt und die Vorstufe 4,5-Dihydrothiepin-4-ol 6 durch doppelte Pummerer-Reaktion synthetisiert.



Die Oxidation des *p*-Nitrobenzoyl-geschützten Hexahydro-4-thiepinols **1**^[4] (aus Hexahydro-4-thiepinol^[5] hergestellt) mit Natriumperiodat in wäßrigem Methanol ergab quantitativ das Sulfoxid **2**^[4]. Bei der Umsetzung von **2** mit Acetanhydrid entstand als einziges isolierbares Produkt das geschützte Tetrahydro-4-thiepinol **3**^[4]. Die Struktur von **3** wurde NMR-spektroskopisch ermittelt (Tabelle 1). Nach Oxidation von **3** (wie **1** → **2**) oder mit *m*-Chlorperbenzoësäure in Dichlormethan zum Sulfoxid **4**^[4] wurde die zweite Doppelbindung durch eine modifizierte Pummerer-Reaktion eingeführt^[6]. Durch Umsetzung von **4** mit Diisopropylethylamin in Dichlormethan und anschließenden Zusatz von frisch destilliertem Trimethylsilyliodid unter Stickstoff entstand das geschützte 4,5-Dihydro-4-thiepinol **5**. Schließlich wurde der Alkohol **6** (Tabelle 1) durch Hydrolyse von **5** mit KOH in wäßrigem *tert*-Butylalkohol freigesetzt.

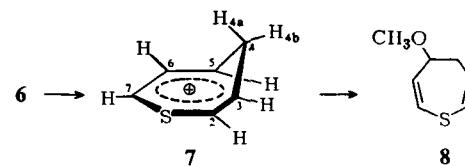
Tabelle 1. Einige physikalische Daten der neuen Verbindungen. Zum leichten Vergleich sind die Atome in **3** und **6** wie in **7** numeriert.

1, farblose Kristalle, Fp = 85.0–85.5°C
3, Fp = 79.5–80.5°C, 37% Ausbeute bezogen auf 1. ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): δ = 5.36 (ddd, J = 9.0, 7.5, 4.5, 3.0 Hz, H-5); 6.05 (ddd, J = 9.5, 7.5, 6.0, H-3); 6.42 (d, J = 9.5 Hz, H-2); 8.26 (AA'BB', 4 Aryl-H); 2.14–2.56 (m, 2 H-4); 2.60–3.14 (m, 2 H-6, 2 H-7)
5, gelbe Kristalle, Fp = 107–108°C, 56% Ausbeute bezogen auf 3
6, farblose Kristalle, Fp = 42–43°C (Hexan-Ether). ¹ H-NMR (360 MHz, CDCl ₃): δ = 2.20 (bs, OH); 2.66 (dd, J(4a,4b) = 13.6, J(4a,5) = 8.7, J(4a,3) = 6.2, J(4a,6) = 1.3 Hz, H-4a); 2.73 (dd, J(4a,4b) = 13.6, J(4b,3) = 7.8, J(4b,5) = 3.0, J(4b,2) = 1.4 Hz, H-4b); 4.43 (dd, J(5,4a) = 8.7, J(5,6) = 3.2, J(5,4b) = 3.0, J(5,7) = 1.5 Hz, H-5); 5.98 (ddd, J(7,6) = 11.2, J(7,2) = 1.6, J(7,5) = 1.5 Hz, H-7); 6.01 (ddd, J(3,2) = 9.6, J(3,4b) = 7.8, J(3,4a) = 6.2 Hz, H-3); 6.05 (ddd, J(6,7) = 11.2, J(6,5) = 3.2, J(6,4a) = 1.3 Hz, H-6); 6.24 (ddd, J(2,3) = 9.6, J(2,7) = 1.6, J(2,4b) = 1.4 Hz, H-2). IR (KBr): ν(OH) = 3175 cm ⁻¹ . MS (70 eV): M ⁺ , m/z 128 (100%)
7, ¹ H-NMR (100 MHz, CD ₂ Cl ₂ + SO ₂ + HFSO ₃ , -80°C, Standard Me ₄ Si mit δ _{CHDCl} : (Me ₄ Si) = 5.30): δ = 7.99 (d, J(2,3) = 7.5 Hz, H-2); 6.32 (dt, J(2,3) = J(3,4a) = J(3,4b) = 7.5 Hz, H-3); 1.16 (m, H-4a); 4.44 (m, H-4b); 7.15 (dt, J(5,6) = J(5,4a) = J(5,4b) = 7.9 Hz, H-5); 7.99 (m, H-6); 10.04 (d, J(7,6) = 6.1 Hz, H-7). ¹³ C-NMR (22.5 MHz, CD ₂ Cl ₂ + SO ₂ + HFSO ₃ , -70°C, Standard Me ₄ Si mit δ _{CHDCl} (Me ₄ Si) = 53.8): δ = 131.2 (C-2 oder C-6); 133.4 (C-2 oder C-6); 129.7 (C-3); 33.76 (C-4); 150.5 (C-5); 178.9 (C-7)

Die Hydroxygruppe von **6** ließ sich wie folgt abspalten: 10 mg **6** in 0.2 mL CD₂Cl₂ wurden in einem NMR-Röhrchen unter Stickstoff bei -78°C mit 0.2 mL SO₂ vermischt, das drei Tropfen HFSO₃ enthielt. Dabei entstand eine gelbe Lösung, in der eine einzige kationische Spezies vorlag. Wie das ¹H-NMR-Spektrum (-80°C) zeigte, handelte es sich um das gesuchte Homothiopyrylium-Ion **7** (Tabelle 1).

Das ¹H-NMR-Spektrum von **6** enthält zwei Signale der Methylenprotonen bei δ = 2.66 und 2.73. Beim Übergang

von **6** nach **7** verschiebt sich eines nach höherem (δ = 1.16) und eines nach tieferem Feld (δ = 4.44); der Abstand dieser Signale bei **7** (Δδ = 3.28) ist noch größer als beim 2,7-Di-*tert*-butylthiopyrylium-Ion^[1]. Dieser große Δδ-Wert wird hauptsächlich durch den homoaromatischen Ringstrom verursacht (H-4a liegt im Bereich des Ringes, H-4b im nicht abgeschirmten Bereich)^[7].



Die Delokalisierung der positiven Ladung wird durch die Verschiebungen der Protonen in **7** angezeigt. Der Mittelwert für die Verschiebung (mit Ausnahme von H-4a,b) beträgt δ = 7.9, während er für die olefinischen Protonen in **6** nur δ = 6.07 beträgt. Obwohl keine Grenzform von **7** geschrieben werden kann, in der die positive Ladung entweder an C-6 oder C-2 lokalisiert ist, erscheinen die Signale dieser Protonen beide (zufällig übereinstimmend) bei δ = 7.99, das heißt bei recht niedrigem Feld. Dies zeigt, daß C-2 und C-3 sowie C-5 bis C-7 Teil eines sechsgliedrigen cyclischen Kations mit delokalisierte Ladung sind. Die vicinalen Kopplungen sind ebenfalls aufschlußreich. So liegen J_{2,3}, J_{5,6} und J_{6,7} von **7** im Bereich von 6.1–7.9 Hz; bei **6** beträgt J_{2,3} dagegen 9.6 und J_{6,7} 11.2 Hz. Dies weist erneut darauf hin, daß die C-Atome 2, 3, 5, 6 und 7 zu einem Sechsring gehören.

Die Erhaltung des siebgliedrigen Gerüsts während der Bildung von **7** wird durch den Befund gesichert, daß die Umsetzung der Lösung mit **7** mit Methanol und NaHCO₃ bei -78°C zu 4-Methoxy-4,5-dihydrothiepin **8** führt (farbloses Öl)^[4].

Eingegangen am 22. Oktober 1984 [Z 1045]

- [1] K. Yamamoto, S. Yamazaki, A. Matsukawa, I. Murata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 604.
- [2] S. Yamazaki, K. Okada, K. Yamamoto, I. Murata, *Chem. Lett.* 1984, 919.
- [3] Siehe zum Beispiel I. Murata, K. Nakasugi, *Top. Curr. Chem.* 97 (1981) 33; N. Reinhoudt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 101 (1982) 277.
- [4] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren.
- [5] C. G. Overberger, A. Katchman, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 1965.
- [6] R. D. Miller, D. R. McKean, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2619.
- [7] Überichten: a) S. Winstein, *Chem. Soc. Spec. Publ. No. 21* (1967) 5; b) *Q. Rev. Chem. Soc.* 23 (1969) 141; c) P. M. Warner in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata: *Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry*, Vol. 2, Hirokawa, Tokyo 1976, S. 283.

Dicarbonyl-η⁵-cyclopentadienyl-(1-cyclopropenyl)-eisen-Komplexe – eine neue Klasse von σ-Cyclopropenylkomplexen**

Von Rudolf Gompper und Ekkehard Bartmann*

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

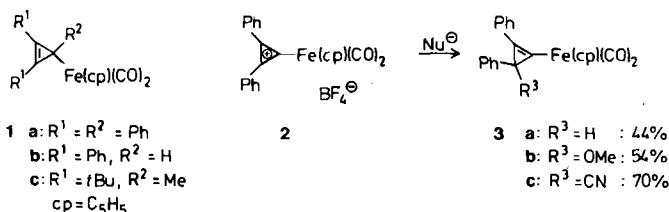
Mit dem Cyclopropenyl-System läßt sich eine Vielfalt von Koordinations- und Reaktionsformen an Über-

[*] Dr. E. Bartmann [†], Prof. Dr. R. Gompper
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[†] Neue Adresse: Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

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

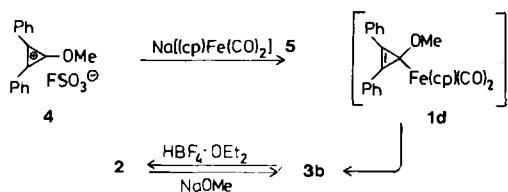
gangsmetallzentren verwirklichen^[1]. Während π -Komplexe von Cyclopropenyl-Liganden (sowohl mit symmetrischer als auch mit unsymmetrischer Koordination)^[2] heute eine umfangreiche Verbindungsklasse sind, waren σ -Cyclopropenylkomplexe (die oft als Zwischenstufen bei der Bildung der π -Komplexe vermutet werden) bislang nicht so allgemein zugänglich^[3]. Nach der Synthese von σ -Cyclopropenylderivaten **1** von Dicarbonyl-cyclopentadienyl-eisen, bei denen das Metall am Methylen-C-Atom des Cyclopropan gebunden ist^[4], beschreiben wir nun auch die Herstellung von Komplexen **3** mit dem Metall an der Doppelbindung des Dreirings. Man erhält die Komplexe **3** einfach durch Umsetzen des Salzes **2**^[4a,5] mit Nucleophilen (Nu^-) als gelbe, kristalline, unter Licht- und Luftausschluß stabile Substanzen^[6].



Die hier beobachtete Angriffsrichtung von Nucleophilen an **2** ist nicht ungewöhnlich: Auch andere Cyclopropenylumkomplexe sowie donor-substituierte Cyclopropenylumsalze allgemein^[7] (auch das Metall ist praktisch ein Donor) werden von Nucleophilen nicht an dem C-Atom angegriffen, das den Donor trägt, sondern an einem der beiden anderen C-Atome des Dreirings. In diesen Fällen tritt aber meist als Folgereaktion eine Ringöffnung ein.

Daß tatsächlich die Verbindungen **3** und nicht etwa isomere Komplexe des Typs **1** erhalten wurden, bestätigt die Lage der Carbonylbanden im IR- und die des Singulets der Cyclopentadienylprotonen im ¹H-NMR-Spektrum; sie stimmt nicht mit der der entsprechenden Signale der bekannten Verbindungen **1a**, **b** und **c** überein^[4], fällt jedoch in den Bereich, in dem Dicarbonyl-cyclopentadienyleisen-Reste absorbieren, die an Vinyl- oder Phenylgruppen oder an andere sp²-Zentren gebunden sind^[8,9]. Die intensiven IR-Banden zwischen 1700 und 1800 cm⁻¹ belegen das Vorhandensein des Cyclopropenringes und nicht etwa von Produkten mit geöffnetem Ring.

Die Bildung von **3b** ist reversibel; durch Zugabe von etherischer Tetrafluoroborsäure kann man **2** zurückgewinnen. **3b** ist auch Zwischenprodukt bei der früher beschriebenen Synthese von **2** aus Methoxy-diphenyl-cyclopropenylum-fluorosulfat **4** und Natrium-dicarbonyl-cyclopentadienyl-ferrat **5**^[4a,5]. Hierbei muß zunächst ein Komplex mit der Struktur **1d** entstehen; **1d** ist aber nicht stabil, sondern lagert sich sofort unter Wanderung der Methoxygruppe in **3b** um.



In den hier beschriebenen Reaktionen zeigt sich eine höchst unterschiedliche Bildungstendenz der Komplexe **1** und **3**. Die Komplexe **3** sind auch im allgemeinen wesentlich stabiler als die früher isolierten Verbindungen des Typs **1**; auffällig ist vor allem der Unterschied zwischen

3a^[6] und seinem Isomer **1b**, das sich schon bei Raumtemperatur schnell zersetzt. Hier kommt einmal mehr zum Ausdruck, daß 2-Cyclopropenyl-metall-Komplexe wie **1** als Derivate des antiaromatischen Cyclopropenid-Ions anzusehen sind.

Eingegangen am 26. September 1984 [Z 1009]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] E. D. Jemmis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 2750.
- [2] a) E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, *Inorg. Chem.* **3** (1964) 604; b) W. K. Olander, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2139, zit. Lit.; c) M. Schneider, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **121** (1976) 345; d) R. B. King, S. Ikai, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 949; e) C. Mealli, S. Midollini, S. Moneti, T. A. Albright, *Helv. Chim. Acta* **66** (1983) 557, zit. Lit.; f) M. R. Churchill, J. C. Fettinger, L. G. McCullough, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 3356, zit. Lit.
- [3] D. M. DeSimone, P. J. Desrosiers, R. P. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4842.
- [4] a) R. Gompper, E. Bartmann, *Angew. Chem.* **90** (1978) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 456; b) R. Gompper, E. Bartmann, H. Nöth, *Chem. Ber.* **112** (1979) 218.
- [5] R. Gompper, E. Bartmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 229.
- [6] Arbeitsvorschrift für **3**: 0.91 g (2 mmol) **2** [5] werden mit 0.13 g (2 mmol) NaBH₃CN in 20 mL Tetrahydrofuran (THF) (**3a**), mit 0.22 g (4 mmol) NaOCH₃ in 20 mL THF (**3b**), oder mit 0.65 g (10 mmol) KCN in 20 mL Acetonitril (**3c**) einige Stunden gerührt. Die Mischung wird im Vakuum eingedampft; im Fall von **3b** wird der Rückstand in 10 mL Dichlormethan gelöst, die Lösung mit 20 mL Hexan versetzt und nach Filtration langsam eingeengt; die abgeschiedenen Kristalle werden abgetrennt, mit Hexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Im Fall von **3a** und **3c** wird der Rückstand durch Säulenchromatographie über Silicagel gereinigt, wobei die Produktfraktion mit Toluol bzw. mit Chloroform/Diisopropylether (1:1) eluiert wird. Das Eluat wird im Vakuum eingedampft und der Rückstand aus Ether/Hexan (Kühlung der Lösung auf -40°C) bzw. aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert. **3a**: Zersetzung oberhalb 60, **3b**: Fp = 95-97 (Zers.), **3c**: Fp = 160-162°C (Zers.). Für alle drei Verbindungen liegen korrekte C, H, N-Analysen vor.
- [7] a) C. W. Rees, E. von Angerer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 420; b) R. Gompper, K. Schönfänger, *Chem. Ber.* **112** (1979) 1514; c) H. Yoshida, M. Nakajima, T. Ogata, K. Matsumoto, R. M. Acheson, J. D. Wallis, *Chem. Lett.* **1983**, 155, zit. Lit.
- [8] a) R. B. King, M. B. Bisnette, *J. Organomet. Chem.* **2** (1964) 15; b) O. A. Gansow, D. A. Schexnayder, B. Y. Kimura, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3406.
- [9] **3a**: IR (KBr): ν = 2020, 1958 (C=O), 1753 cm⁻¹ (C=C); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.47 (s, 1H), 4.86 (s, 5H), 6.87-7.45 (m, 10H). **3b**: IR (KBr): ν = 2020, 1958 (C=O), 1729 cm⁻¹ (C=C); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.29 (s, 3H), 4.98 (s, 5H), 7.25 (m, 10H). **3c**: IR (KBr): ν = 2205 (C≡N), 2030, 1984 (C=O), 1787 cm⁻¹ (C=C); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.09 (s, 5H), 7.0-7.5 (m, 10H).

Spaltung von Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexen mit Alkyllithiumverbindungen – ein neuer Weg zu Alkyl-bis(cyclopentadienyl)lanthanoiden**

Von Herbert Schumann* und Gerald Jeske

Alkyl-bis(cyclopentadienyl)lanthanoid-Komplexe sind durch Umsetzung von Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogeniden mit Grignard-Reagentien oder Alkyllithium zugänglich^[1]. Diese Methode ist jedoch auf die Synthese derartiger Verbindungen der Lanthanoide Samarium bis Lutetium beschränkt; es gelang bisher nicht, Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidhalogenide von Lanthan, Cer und Praseodym herzustellen^[2,3]. Protonsäuren wie 1-Alkine^[4], Blausäure^[5] oder Ameisensäure^[2] reagieren mit Tris(cyclop-

[*] Prof. Dr. H. Schumann, Dipl.-Chem. G. Jeske
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

[**] Metallorganische Verbindungen der Lanthanoide, 26. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Sondermittel der TU Berlin unterstützt. – 25. Mitteilung: I. Albrecht, E. Hahn, J. Pickardt, H. Schumann, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.