

Preliminary communication

Monohapto- σ -CYCLONONATETRAENYL-DERIVATE VON ELEMENTEN DER IV. UND V. HAUPTGRUPPE

GERNOT BOCHE* und FRANK HEIDENHAIN

*Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstr. 23, D-8000 München 2
 (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 13. September 1976)

Summary

all-*cis*-Cyclonona-1,3,5,7-tetraenyl-trimethylsilane, -trimethylgermane, -trimethyltin and -dimethylarsine have been prepared. The Si, Ge, Sn and As atoms are σ -bonded to a *monohapto*-cyclononatetraenyl moiety. Contrary to the corresponding cyclopentadiene derivatives only the tin compound shows rapid migration of the metallic ligand around the C_9 -perimeter.

Während all-*cis*-Cyclonona-1,3,5,7-tetraen [1] sowie all-*cis*- bzw. *cis,cis,cis,trans*-[9] Annulenanion (I) [2,3] genauer untersucht sind, ist über substituierte Vertreter dieser ungesättigten Neunringe weit weniger bekannt. Dabei beanspruchen Si-, Ge-, Sn- und As-substituierte Cyclononatetraene als Vinyloge der entsprechenden Cyclopentadiene wegen ihres potentiell dynamischen Verhaltens* besonderes Interesse.

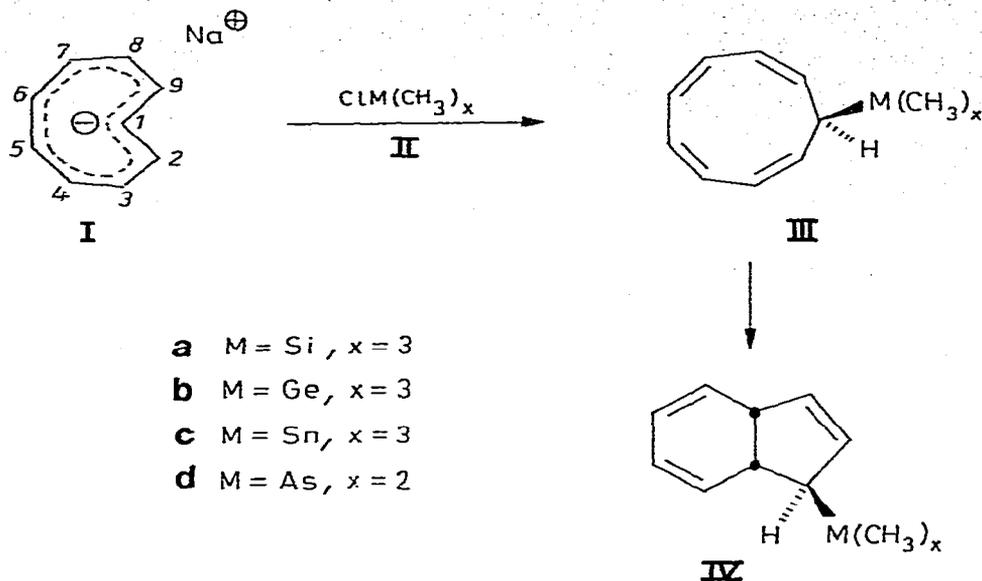
Durch Umsetzung von I mit $ClM(CH_3)_x$ (IIa–IIId) in Tetrahydrofuran bei $-15^\circ C$ stellten wir all-*cis*-Cyclonona-1,3,5,7-tetraenyl-trimethylsilan (IIIa), -trimethylgerman (IIIb), -trimethylstannan (IIIc) und -dimethylarsin (IIId) her. Die Neunringstruktur ergab sich aus den NMR-Spektren, s. Tab. 1.

TABELLE 1

¹H-NMR-SPEKTREN VON IIIa–IIId IN $CDCl_3$ BEI $20^\circ C$ [δ (ppm) BEZOGEN AUF TMS, $J(Hz)$] (Die relativen Intensitäten entsprechen der Erwartung).

	CH_3	H^9	H^1-H^8
IIIa	0.0 (s)	3.42(t), J 5.5	5.30–5.88(m)
IIIb	0.15(s)	3.27(t), J 4.5	5.35–6.15(m)
IIIc	0.14(s)	—	5.30(s)
IIId	0.97(s)	3.64(t), J 5.5	5.33–6.08(m)

*Zusammenfassende Artikel über dynamisches Verhalten metall-organischer Verbindungen s. Ref. 4.



Bei Raumtemperatur lagern IIIa–IIIId in die *cis*-Dihydroindene IVa–IVd um, die sich als Diels–Alder-Addukte bzw. als Arsoniumsalz isolieren liessen, s. Tab. 2. Aus der alleinigen Bildung der *cis*-Dihydroindene IVa–IVd folgt, dass die Cyclononatetraene IIIa–IIIId in der all-*cis*-Konfiguration vorliegen müssen [1,5].

TABELLE 2

KRISTALLINE ABFANGPRODUKTE VON IVa–IVd

	Schmp. (°C)	Analyse: gef. (ber.) (%)	
		C	H
IVa + Tetracyanäthylen	132–133	68.19 (67.88)	5.70 (5.70)
IVb + Maleinsäureanhydrid	135–136	57.96 (57.71)	6.07 (6.05)
IVc + Maleinsäureanhydrid	129–131	50.55 (50.70)	5.61 (5.32)
IVd + Methyljodid	145–148	39.71 (39.58)	5.05 (4.98)

Die Halbwertszeit der Umlagerung III→IV steht in Zusammenhang mit der Natur der Metall–Kohlenstoff-Bindung in IIIa–IIIId. So ermittelt man für die Umlagerung IIIc→IVc 31 min bei 35°C. Beim unsubstituierten all-*cis*-Cyclononatetraen wurde ein nur wenig verschiedener Wert von 16 min bei 35°C gemessen [1]. Im Gegensatz dazu ist eine entsprechende Reaktion bei den aromatischen Alkalimetall-Salzen des [9]Annulenions I (oder seines all-*cis*-Isomeren) selbst bei mehrwöchigem Erhitzen auf 100°C nicht beobachtbar [3]. Da IIIa, IIIb und IIIId etwa gleich schnell isomerisieren wie IIIc, ist dies ein Beleg für den σ -Bindungscharakter der Metall–Kohlenstoff-Bindung in IIIa–IIIId.

Die NMR-Spektren von IIIa, IIIb und IIIc sind mit der h^1 -Struktur in Einklang.

Wie Tab. 1 zu entnehmen ist, zeigt bei 20°C lediglich die Trimethylstannyl-Verbindung IIIc dynamisches Verhalten*. Auch bei der durch die Valenzisomerisierung zu IVa–IVd gegebenen höchsten Temperatur von 40°C ist eine Wanderung der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -, $(\text{CH}_3)_3\text{Ge}$ - und $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ -Gruppe in NMR-Spektrum nicht zu erkennen. Einen Hinweis für die Wanderung dieser Gruppen könnte das ausschliessliche Auftreten der all-*cis*-konfigurierten Neunringe IIIa, IIIb und IIIc liefern: nach primärer Reaktion von IIa, IIb und IIc auch mit C^2-C^9 von I entstehen IIIa, IIIb und IIIc erst durch sigmatrope Verschiebung des metallischen Liganden. Der selektive Angriff an C^1 von I, bei dem IIIa, IIIb und IIIc direkt gebildet werden, ist jedoch nicht auszuschliessen**.

Im Vergleich zu IIIa–IIIc wandert die $(\text{CH}_3)_x\text{M}$ -Gruppe bei den analogen Cyclopentadien-Verbindungen wesentlich schneller [4,6]. Für die 1,2-Umlagerung müssten jedoch bei Cyclononatetraen- wie bei Cyclopentadien-Derivaten dieselben günstigen Voraussetzungen vorliegen: ein least-motion Prozess, der zugleich Orbitalsymmetrie-erlaubt ist [4]. Die langsamere Wanderung bei IIIa–IIIc sollte daher aus der im Übergangszustand notwendigen Einebnung der Cyclononatetraen-Wanne resultieren.

Dank

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit finanziell. Frank Heidenhain dankt der Dr. Carl-Duisberg-Stiftung für ein Stipendium.

Literatur

- 1 G. Boche, H. Böhme und D. Martens, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 565; P. Radlick und G. Alford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 (1969) 6529; A.G. Anastassiou, V. Orfanos und J.H. Gebrian, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 4491.
- 2 E.A. Lalancette und R.E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2853; 87 (1965) 1941; T.J. Katz und P.J. Garratt, *ibid.*, 85 (1963) 2852; 86 (1964) 5194.
- 3 G. Boche, D. Martens und W. Danzer, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 1003; G. Boche, A. Bieberbach und H. Weber, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 550; G. Boche und A. Bieberbach, *Tetrahedron Lett.*, (1975) 4247.
- 4 F.A. Cotton, *Accounts Chem. Res.*, 1 (1968) 257; R.B. Larrabee, *J. Organometal. Chem.*, 74 (1974) 313; F.A. Cotton, in L.M. Jackman und F.A. Cotton (Eds.), *Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1975, S.377.
- 5 G. Boche, H. Weber und J. Benz, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 238.
- 6 P. Jutzi und M. Kuhn, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 1228.

*all-*cis*-Cyclononatetraenyl-triphenylstannan zeigt ebenfalls dynamisches Verhalten.

**Bei der Protonierung reagieren alle neun C-Atome von I nahezu gleich schnell [5].