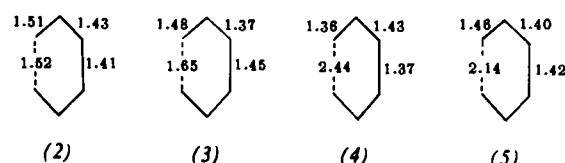


Atomen [vgl. (1c)]. Die erstgenannte Argumentation überzeugt nicht, da bei Annahme gewöhnlicher C—C—C-Bindungswinkel an den Methylen-C-Atomen ( $113^\circ$ ) die Distanz C-1—C-6 2.01 Å erreichen könnte. Eine Bestätigung dafür, daß der Abstand unbeeinflußt von der Länge der Methylen-Kette ist, sollte die noch nicht abgeschlossene Strukturanalyse von Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5-trien-tricarbonylchrom erbringen.

Zum Vergleich sind die Bindungsabstände (in Å) in den verschiedenen Liganden der Komplexe (2)–(5) zusammenge stellt:



In der Abbildung sind die Projektionen der Kristallstrukturen von (2) und (3) auf die jeweilige Spiegelebene überlagert. Es ist deutlich zu erkennen, daß Cr<sup>0</sup> relativ zum nur vier Koordinationsstellen des Liganden besetzenden Fe<sup>0</sup>

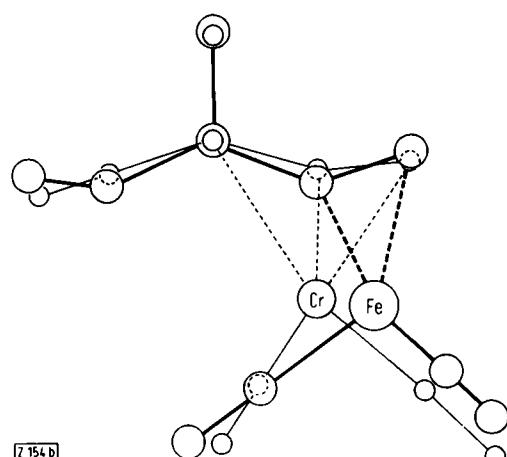


Abb. Überlagerung der Kristallstrukturen der Tricarbonyl-Komplexe von Eisen(0) und Chrom(0) mit Bicyclo[4.3.1.0<sup>1,6</sup>]deca-2,4-dien, (2) bzw. (3). Projektion in Richtung C-1—C-6. Die größeren Kreise beziehen sich auf den Komplex (2).

gegen die Ringmitte hin verschoben ist; die relativen Positionen der Metallatome sind in Einklang mit der Vorstellung, daß die M(CO)<sub>3</sub>-Gruppen über vier bzw. sechs  $\pi$ -Elektronen koordiniert werden.

Eingegangen am 5. September 1969 [Z 154b]  
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.

[\*] R. L. Beddoes, P. F. Lindley und Prof. Dr. O. S. Mills  
Department of Chemistry, The University Manchester 13 (England)

[1] E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer u. W. F. Harrison, Tetrahedron Letters 1963, 673.

[2] W.-E. Bleck, W. Grimme, H. Günther u. E. Vogel, Angew. Chem. 82, 292 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, Heft 4 (1970). Wir danken den Autoren für Kristallproben.

[3] B. F. Hallam u. P. L. Pauson, J. chem. Soc. (London) 1958, 642.

[4] O. S. Mills u. G. Robinson, Acta crystallogr. 16, 758 (1963).

[5] P. E. Baikie u. O. S. Mills, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2704.

[6] P. E. Baikie u. O. S. Mills, J. chem. Soc. (London) A 1969, 328.

[7] C. J. Fritchie jr., Acta crystallogr. 20, 27 (1966).

## ESR-Spektren von Radikal-anionen einiger 6a-Thiathiophthen-Derivate<sup>[1]</sup>

Von Fabian Gerson, Rolf Gleiter, Josef Heinzer und Hans Behringer [\*]

Die Ergebnisse der ESR-Untersuchungen, über die im folgenden kurz berichtet wird, bieten eine vielversprechende Möglichkeit, die vorgeschlagenen<sup>[2, 3]</sup> MO-Modelle des 6a-Thiathiophthens zu überprüfen. Vor allem ist zu erwarten, daß aus den Meßdaten auf die Symmetrie des Systems, im allgemeinen, und auf die Form des untersten, in der neutralen Verbindung vakanten Orbitals, im speziellen, geschlossen werden kann.

In den Tabellen 1 und 2 sind die Kopplungskonstanten der magnetischen Kerne für die Radikal-anionen der vier 6a-Thiathiophthen-Derivate (1) bis (4)<sup>[4]</sup> aufgeführt. Die Meßwerte wurden mittels eines Computer-Programms<sup>[5]</sup> verfeinert; der relative experimentelle Fehler dürfte deshalb 1% nicht übersteigen. Die Zuordnung — soweit sie nicht direkt aus dem ESR-Spektrum hervorgeht — stützt sich auf Analogievergleiche mit den entsprechenden Daten bekannter Radikal-anionen. (Eingeklammert ist die Anzahl äquivalenter Kerne, auf welche sich die Kopplungskonstante bezieht.)

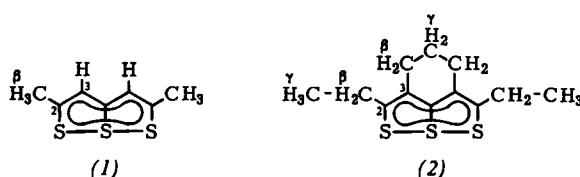


Tabelle 1. Kopplungskonstanten (in Gauß) für (1)<sup>⊖</sup> und (2)<sup>⊖</sup>.

Radikal-anion	T (°C)	<sup>a</sup> H3	Methyl oder Äthyl		Trimethylen	
			<sup>a</sup> <sub>H</sub> <sup>B</sup>	<sup>a</sup> <sub>H</sub> <sup>Y</sup>	<sup>a</sup> <sub>H</sub> <sup>B</sup>	<sup>a</sup> <sub>H</sub> <sup>Y</sup>
(1) <sup>⊖</sup>	+25	2.17 (zwei)	6.35 (sechs)	—	—	—
	+25	—	4.10 (vier)	≤0.15 (sechs)	2.05 (vier)	0.31 (zwei)
(2) <sup>⊖</sup>			4.08 (zwei)		2.98 (zwei)	0.51 (ein)
	-40	—	3.54 (zwei)	≤0.15 (sechs)	1.19 (zwei)	≤0.15 (ein)

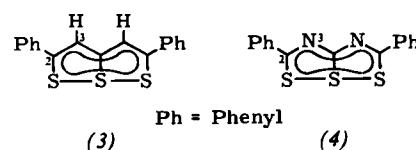


Tabelle 2. Kopplungskonstanten (in Gauß) für (3)<sup>⊖</sup> und (4)<sup>⊖</sup>.

Radikal-anion	T (°C)	<sup>a</sup> H3	<sup>a</sup> N3	Phenyl		
				ortho <sup>a</sup> <sub>H</sub>	meta <sup>a</sup> <sub>H</sub>	para <sup>a</sup> <sub>H</sub>
(3) <sup>⊖</sup>	+25	1.58 (zwei)	—	1.37 (vier)	0.45 (vier)	1.58 (zwei)
	bis	—	—	—	—	—
(4) <sup>⊖</sup>	-40	—	2.29 (zwei)	1.33 (vier)	0.44 (vier)	1.49 (zwei)

Die Radikal-anionen wurden durch elektrolytische Reduktion in N,N-Dimethylformamid ((1)<sup>⊖</sup> und (2)<sup>⊖</sup>) oder durch Reaktion mit Kalium in 1,2-Dimethoxyäthan ((3)<sup>⊖</sup> und (4)<sup>⊖</sup>) dargestellt.

In Hinblick auf eine spätere detaillierte Diskussion der hier angegebenen Meßwerte beschränken wir uns auf folgende Bemerkungen:

1. Auf der ESR-Zeitskala und im untersuchten Temperaturbereich (+25 bis -40 °C) sind die Ergebnisse mit einer Symmetrieebene vereinbar, welche durch das zentrale S-Atom geht und senkrecht auf der Molekülebene steht.

2. Die  $\pi$ -Spinpopulation am Zentrum 2 ist relativ groß (0.2 bis 0.3), während die am Zentrum 3 einen kleineren Betrag (0.06 bis 0.08) aufweist. Eine solche Spinverteilung ist in Einklang mit der Form des betreffenden Orbitals im MO-Modell<sup>[2]</sup>.

3. Die Trimethylen-Kette in (2)<sup>⊖</sup> kann — wie erwartet<sup>[6]</sup> — in zwei gleichwertigen Konformationen vorliegen, welche bei Raumtemperatur rasch (Frequenz > 10<sup>7</sup> s<sup>-1</sup>) ineinander übergehen. Eine Abkühlung der Lösung auf -40 °C reicht bereits aus, um die Übergangsfrequenz genügend zu verringern, so daß ein für eingefrorene Konformationen charakteristisches Spektrum<sup>[6]</sup> auftritt. Zugleich bedingt die Temperaturniedrigung, daß ein Methylenproton des 2-Äthylsubstituenten im Zeitmittel eine Lage einnimmt, in der die Hyperkonjugation — relativ zur frei rotierenden Methylgruppe (vgl. (1)<sup>⊖</sup>) — noch weniger begünstigt wird<sup>[7]</sup>.

Eingegangen am 7. Januar 1970 [Z 156]

[\*] Prof. Dr. F. Gerson, Dr. R. Gleiter und Dr. J. Heinzer  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

Prof. Dr. H. Behringer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München, Karlstraße 23

[1] 2. Mitteilung über die Elektronenstruktur der Thiathiophthene. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 4651) unterstützt. — 1. Mitteilung: [2].

[2] R. Gleiter u. R. Hoffmann, Tetrahedron 24, 5899 (1968).

[3] Siehe: K. Maeda, Bull. chem. Soc. Japan 34, 1166 (1961), sowie dort zit. Lit.

[4] H. Behringer, M. Ruff u. R. Wiedemann, Chem. Ber. 97, 1732 (1964).

[5] J. Heinzer, Dissertation, ETH Zürich 1968 (Nr. 4255).

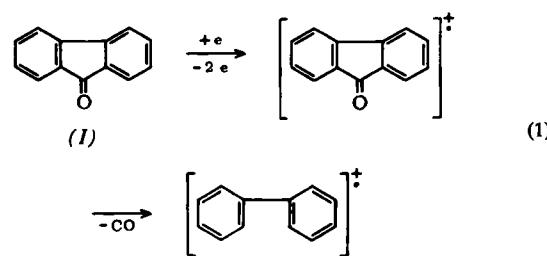
[6] F. Gerson, E. Heilbronner, H. A. Reddoch, D. H. Paskovich u. N. C. Das, Helv. chim. Acta 50, 813 (1967); siehe auch dort zit. Lit.

[7] A. Carrington u. P. F. Todd, Molecular Physics 8, 299 (1964).

### Einstufige Synthese von Biphenylen aus 9-Fluorenon im Entladungsplasma

Von Harald Suhr und Rudolf I. Weiss<sup>[\*]</sup>

Decarbonylierungen durch Elektronenstoß sind aus der Massenspektroskopie bekannt: So zerfällt z. B. das gegen Einwirkung von Wärme und Licht sehr beständige 9-Fluorenon (1) dabei in CO und ein C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>-Fragment,



das von Beynon et al.<sup>[1]</sup> mit einer Einelektronenbindung formuliert wird:



Da die Primärprozesse unter massenspektrometrischen Bedingungen und im Plasma weitgehend ähnlich sind<sup>[2]</sup> — besonders bei hohen Elektronentemperaturen und niederen Gastemperaturen (kalte Plasmen) — sollte die Reaktion (1) im Plasma einer Glimmentladung auch im präparativen Maßstab ablaufen. Wir leiteten (1) als Dampf bei verminderter Druck ( $\approx$  1 Torr) durch eine Hochfrequenzglimmentladung und erhielten als Hauptprodukt der Umsetzung Biphenylen (2) (vgl. Tabelle).

Tabelle 1. Biphenylenausbeute im Plasma einer Glimmentladung: Zusammensetzung des Reaktionsproduktes von 9-Fluorenon (in Gew.-%) bei verschiedenen Sendeenergien.

Energieaufnahme des Senders (V · A)	(1)	(2)	Naphthalin	Biphenyl	Polymer
30	90	10	<0.1	<0.1	—
41	82.5	17.5	<0.1	<0.1	—
60	79.5	20.5	<0.1	<0.1	—
93	16	1.8	0.8	1.4	80

Bei konstantem Dampfdruck von (1) steigt mit zunehmender Sendeenergie der Anteil an (2) im kondensierten Reaktionsgemisch auf etwa 20 Gew.-%. Weitere Energieerhöhung bewirkt Zersetzung von (1) und (2) unter Bildung schwarzer, unlöslicher Polymerer.

(2) läßt sich vom nichtumgesetzten (1) durch Vakuumdestillation weitgehend trennen und chromatographisch vollständig reinigen. Die Reaktion verläuft vermutlich über CO-Abspaltung aus dem Molekülion von (1) mit anschließender Stabilisierung durch Elektroneneinfang (Dreierstoß oder Wandreaktion) zu (2).

Für die Versuche eignet sich eine Entladungsapparatur, um die die Schwingspule eines Gegentakt-LC-Generators (25 bis 27 MHz) gewickelt wird<sup>[3]</sup>. Sowohl das Verdampfungsgefäß für das Fluorenon als auch das Reaktionsrohr sind doppelwandig und werden durch Umpumpen von Öl auf 130–131 °C thermostatisiert. Pro Ansatz passierten 10 g (1) in 60–70 min den Reaktionsraum; die Produkte wurden in Kühlfallen bei -78 °C aufgefangen. Nach gaschromatographischer Bestimmung der Produktzusammensetzung [F & M 5750, 2 m, 20% Siliconöl MS 710; 220 °C; 37 ml N<sub>2</sub>/min] trennten wir zur eindeutigen Identifizierung den bei 2 · 10<sup>-3</sup> Torr bis 120 °C übergehenden Anteil durch Destillation ab und isolierten aus dem stark angereicherten Destillat (2) durch Chromatographie mit Petroläther an einer 80 cm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (Woelm, basisch), die zur Hälfte mit Pikrinsäure gesättigt war<sup>[4]</sup>.

Fp nach mehrmaligem Umkristallisieren = 110.9–111.2 °C korrig. (Lit.<sup>[5]</sup> 110.5–111.5 °C). Das UV-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 7. Januar 1970 [Z 159]

[\*] Prof. Dr. H. Suhr und Dipl.-Chem. R. I. Weiss  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[1] J. H. Beynon, G. R. Lester u. A. E. Williams, J. physic. Chem. 63, 1861 (1959).

[2] H. Suhr u. R. I. Weiss, Z. Naturforsch. 25b, 41 (1970).

[3] H. Suhr, Z. Naturforsch. 23b, 1559 (1968).

[4] E. Müller, H. Kessler u. H. Suhr, Tetrahedron Letters 1965, 423.

[5] H. Heaney, F. G. Mann u. I. T. Millar, J. chem. Soc. (London) 1957, 3930.

### Wasserstoffbrücken in einem Ni–Ni-System

Von Klaus Jonas und Günther Wilke<sup>[\*]</sup>

Ausgehend vom Ni<sup>0</sup>-Komplex (L<sub>2</sub>Ni)<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (L = (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>P)<sup>[1]</sup>, in dem zwei Nickelatome an ein Stickstoffmolekül gebunden sind, lassen sich Hydridonickelkomplexe der Zusammensetzung L<sub>2</sub>NiHX (X beispielsweise = Cl, CH<sub>3</sub>COO, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O oder auch CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) herstellen<sup>[2]</sup>. Wir berichten im folgen-