

Die Quaternierung der metallsubstituierten Arsane eröffnet einen präparativen Zugang zu Kationen mit speziellen Ligandensystemen und ist aufgrund des einheitlichen Reaktionsverlaufs dem üblichen Verfahren zur Darstellung dieser Spezies^[7] überlegen.

Tabelle 2. Quaternierungsreaktionen: Reaktanden und Produkte.

| Komplex | Quaternierungs-agens | Produkt | ν_{CO} [a] [cm ⁻¹] |
|---------|--|---|--|
| (1) | CH ₃ J | [Cp(CO) ₃ CrAs(CH ₃) ₃]J | 2037 1982 1957 |
| (3) | C ₆ H ₅ C(O)CH ₂ Br | [Cp(CO) ₃ WAs(CH ₃) ₂ CH ₂ C(O)C ₆ H ₅]Br [b] | 2047 1974 1945 |
| (2) | (CH ₃) ₃ SiCH ₂ Cl | [Cp(CO) ₃ MoAs(CH ₃) ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃]Cl | 2055 1984 1955 |
| (3) | (CH ₃) ₃ SiJ | [Cp(CO) ₃ WAs(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃]J | 2044 1972 1944 |
| (3) | HCl | [Cp(CO) ₃ WAs(CH ₃) ₂ H]Cl [c] | 2043 1970 1939 |

[a] CsJ-Küvetten: CHCl₃-Lösung (Aceton für M=Cr).

[b] $\nu_{\text{C(O)C}_6\text{H}_5}$: 1660 cm⁻¹.

[c] $\nu_{\text{As-H}}$: 2023 cm⁻¹.

Die schwachgelben, hochschmelzenden, in polaren Solventien gut löslichen Salze lassen sich zumeist auch ausgehend vom Silyl-Komplex in einer Eintopfreaktion (2) direkt erhalten.

Eingegangen am 3. September.

in veränderter Form am 24. September 1973 [Z 948]

[1] W. R. Cullen u. R. G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1030 (1964); M. Cooke, M. Green u. D. Kirckpatrick, J. Chem. Soc. A 1968, 1507.

[2] W. R. Cullen, D. J. Patmore u. J. R. Sams, Inorg. Chem. 12, 867 (1973).

[3] E. W. Abel u. G. V. Hutson, Inorg. Nucl. Chem. 30, 2339 (1968); Y. L. Baay u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 159 (1967).

[4] R. G. Hayter, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963); J. Amer. Chem. Soc. 85, 3120 (1963).

[5] W. Ehrl u. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2550, 2556 (1973).

[6] W. Malisch, H. Schmidbaur u. M. Kuhn, Angew. Chem. 84, 538 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 516 (1972); W. Malisch, ibid. 85, 228 (1973); 12, 235 (1973).

[7] R. J. Haines, R. S. Nyholm u. M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A 1967, 94; A. R. Manning, ibid. A 1967, 1084.

Photochromie 4-substituierter Benzofuroxane^[**]

Von Gion Calzaferri, Rolf Gleiter, Karl-Heinz Knauer, Hans-Dieter Martin und Erika Schmidt^[*]

Benzofuroxane sind sowohl unter präparativem als auch theoretischem Aspekt eine interessante Verbindungsklasse. Während Furoxane thermisch und photochemisch isomerisierbar sind (z. B. (1))^[1], ist die analoge Isomerisierung (2) bei Benzofuroxanen bisher nur als thermisch induzierter Prozeß nachgewiesen worden^[2].

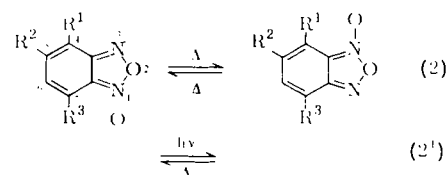
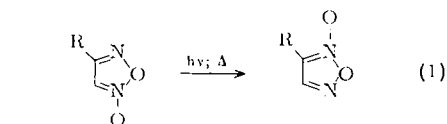
[*] Dr. G. Calzaferri, Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. K.-H. Knauer und Dr. E. Schmidt
Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)
Dr. H.-D. Martin
Institut für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds. K.-H. K. dankt der Fa. Hoffmann La Roche, Basel, für ein Stipendium. Wir danken Frl. E. Rommel für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich (2) auch photochemisch induzieren läßt.

Hierzu untersuchten wir 4-substituierte Benzofuroxane, da bei diesen Derivaten das thermische Gleichgewicht (2) aus sterischen Gründen (R > H) weitgehend nach links verschoben

ist^[2] und sich die Elektronenspektren der Isomeren unterscheiden. Zum Nachweis einer Photoreaktion (2') benutzten wir die konventionelle Blitzlichtspektroskopie^[3], da für die thermi-



| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----|-----|
| R ¹ | NO ₂ | NO ₂ | NO ₂ | Br | Br | Cl |
| R ² | H | Cl | H | OCH ₃ | H | H |
| R ³ | Cl | H | H | H | Br | Cl |

sche Rückreaktion (2') Halbwertszeiten $\tau_{1,2} \leq 10^{-1}$ s zu erwarten waren^[2,4].

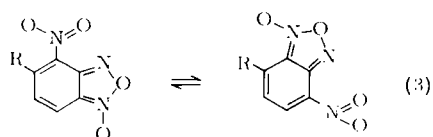
Beim Belichten äthanolischer Lösungen der Benzofuroxane (1) bis (4) in einer Blitzlichtapparatur wurde jeweils ein kurzlebiger Transient (Halbwertszeit (25 °C) 10^{-2} – $5 \cdot 10^{-4}$ s) beobachtet, der sich thermisch wieder in die Ausgangsverbindung umwandelte. Wir fanden eine von der Sauerstoffkonzentration der Lösung unabhängige Reaktion 1. Ordnung. Bei tiefer Temperatur (–150 °C) waren die photochemisch erzeugten Zwischenstufen genügend stabil, um ein Elektronenspektrum zu messen.

Bei –80 °C konnte auch das ¹H-NMR-Spektrum einer belichteten Lösung von (1) in (CD₃)₂CO aufgenommen werden. Es weist neben dem AB-Spektrum der Protonen H-5 und

II-6 ($\delta_A = 8.76$, $\delta_B = 7.81$ ppm; $J = 8$ Hz) der Ausgangsverbindung ein neues AB-Spektrum ($\delta_A = 8.38$, $\delta_B = 8.00$ ppm; $J = 8$ Hz) auf.

Die Elektronenspektren vor und nach dem Belichten sind bezüglich Lage und Intensität der Banden sehr ähnlich. Daraus sowie aus der hohen Reversibilität der thermischen Rückreaktion schließen wir, daß der Transient ein Isomer des Edukts ist und früher diskutierte^[2, 4] Alternativen zur Furoxan-Struktur dafür nicht infrage kommen.

Für (1) (3) lassen sich zwei Isomerisierungsreaktionen in Betracht ziehen: 1. eine Photoreaktion nach (2'), 2. eine Boulton-Katritzky-Umlagerung^[2] (3).



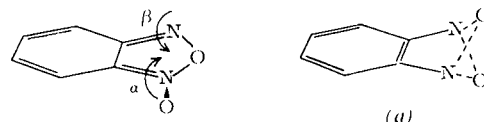
Der zweite Reaktionstyp ist jedoch als Photoisomerisierung aufgrund folgender Befunde auszuschließen: Nach Gl. (3) sollte aus (1) \rightarrow (2) und aus (2) \rightarrow (1) entstehen. Die Elektronenspektren der beiden Transienten (1a) bzw. (2a) sind aber von den Spektren sowohl von (1) als auch von (2) verschieden. Außerdem müßten diese Umlagerungen (1) \rightarrow (2) und (2) \rightarrow (1) beim Flash-Experiment irreversibel verlaufen, da die Lösungen von (1) und (2) unter den Versuchsbedingungen stabil sind. Eine irreversible Reaktion wird nicht beobachtet. (3) sollte nach Gl. (3) beim Belichten ein identisches Produkt ergeben, was nicht zutrifft.

Für eine Isomerisierung nach Gl. (2') als Photoreaktion sprechen folgende Tatsachen: Ein Vergleich zwischen den in Tabelle 1 aufgeführten Aktivierungsparametern für die thermische Rückreaktion der Transienten (1a) \rightarrow (1), (2a) \rightarrow (2), (3a) \rightarrow (3), (4a) \rightarrow (4) mit denen für die thermische Isomerisierung^[2, 4] von (5) und (6) zeigt gute Übereinstimmung.

licht es, in 7-Stellung sterisch stark gehinderte Benzofuroxane darzustellen und deren Eigenschaften zu studieren.

Bei der Isomerisierung von Benzofuroxanen nach (2) wird das Auftreten von Dinitrosobenzol postuliert^[2, 4], eindeutig nachgewiesen wurde es noch nie.

Kurzzeitiges Belichten von Benzofuroxanen bei -40°C bewirkt keine Änderung der optischen Dichte im Spektrum. die Lebensdauer eines eventuell auftretenden Zwischenprodukts muß also bei dieser Temperatur $< 10^{-4}$ s sein.



Modellrechnungen zur Isomerisierung (2) nach der CNDO/2-Methode^[6] ergeben für den Weg geringster Energie eine disrotatorische, aber asynchrone Bewegung der beiden Sauerstoffatome^[7]. Übergangszustände findet man bei $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 0^\circ$ und $\alpha = 180^\circ$, $\beta = 90^\circ$ ^[8]. Dazwischen tritt ein lokales Minimum (a) bei $\alpha = 135^\circ$ und $\beta = 22.5^\circ$ auf (0.5 eV stabiler als die Übergangszustände). Ob dieses Minimum nur auf die Rechenmethode zurückgeht, sollten weitere Untersuchungen klären.

Eingegangen am 10. September,
in veränderter Form am 27. September 1973 [Z 950]

[1] A. R. Gagneux u. R. Meier, *Helv. Chim. Acta* 53, 1883 (1970); J. Ackrell u. A. J. Boulton, *J. C. S. Perkin I* 1973, 351.

[2] A. J. Boulton u. P. B. Gosh, *Advan. Heterocycl. Chem.* 10, 1 (1969); und zit. Lit.

[3] G. Porter, *Tech. Org. Chem.* 3, 1055 (1963).

[4] G. Englert, *Z. Elektrochem.* 65, 854 (1961); F. B. Mallory, S. L. Manatt u. C. S. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5433 (1965).

Tabelle 1. Kinetische Daten für die thermische Rückreaktion des Transienten nach Gl. (2').

| Verbindung | Lösungsmittel | Temp. [$^\circ\text{C}$] | k [s^{-1}] | E_a [kcal/mol] | ΔG^\ddagger [kcal/mol] | ΔS^\ddagger [kcal/mol · K] |
|------------|---------------|-------------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| (1) | Äthanol | 25 | 64.3 | 16.7 | 15.0 | 3.7 |
| (2) | Äthanol | 25 | 66.1 | 17.1 | 15.0 | 5.2 |
| (3) | Äthanol | 25 | 1.43×10^3 | 13.4 | 13.2 | -1.2 |
| | Chloroform | 25 | 6.76×10^2 | 15.6 | 13.6 | 4.8 |
| (4) | Äthanol | 25 | 4.68×10^2 | 14.8 | 13.8 | 1.3 |
| | Chloroform | 25 | 1.73×10^2 | 17.7 | 14.2 | 9.6 |
| (5) [a] | Aceton | 30 | 1.7×10^2 | 16.3 | 14.6 | 4 |
| (6) [a] | Aceton | 30 | 2.2×10^2 | 16.5 | 14.5 | 5 |

[a] Daten nach [4]. NMR-spektroskopisch ermittelt.

Für eine Isomerisierung nach Gl. (3) wurde hingegen für (3) eine Aktivierungsenergie > 20 kcal/mol abgeschätzt^[5].

Beim Belichten von (1) verschiebt sich das Signal des Protons H-5 im NMR-Spektrum um 0.38 ppm nach höherem, das Signal des Protons H-6 um 0.19 ppm nach tieferem Feld. Verschiebungen in gleicher Richtung um ähnliche Beträge werden für Isomerisierungen nach (2) beschrieben^[4, 5].

Aus unseren Ergebnissen geht hervor, daß Benzofuroxane beim Belichten nach (2') isomerisieren. Diese Reaktion ermög-

[5] R. K. Harris, A. R. Katritzky, S. Øksne, A. S. Bailey u. W. G. Paterson, *J. Chem. Soc.* 1963, 197.

[6] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, 129 (1965); J. A. Pople u. D. L. Beveridge: *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, New York 1970.

[7] Die Geometrie des Furoxan-Modells wurde so gewählt, daß bei Rotation von α und β um 180° ein identisches Molekül entsteht. Der ONO-Winkel wurde zu $146^\circ 52'$ angenommen, der N—O-Abstand zu 1.40 \AA , der C—N-Abstand zu 1.30 \AA und der C—C-Abstand zu 1.40 \AA . Eine Variation der Winkel α und β sollte die Reaktionskoordinate in erster Näherung beschreiben.

[8] R. Hoffmann, R. Gleiter u. F. B. Mallory, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1460 (1970).