

Bei ca. 190°C lagern sich die Isomeren (3) bis (6) sowohl in Lösung als auch in der Gasphase^[4] jeweils ineinander und in die vier methylierten 5-Methylen-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (7) bis (10) um^[5]. (7) bis (10) sind unter den Reaktionsbedingungen als stabil anzusehen, da sie sich wenigstens 65mal langsamer umlagern als die Ausgangsverbindung mit der geringsten Umwandlungsrate. Die Isomerisierungsgeschwindigkeiten von (3) bis (6) sowie die Produktzusammensetzungen in der Gasphase waren im untersuchten Bereich (0,5–6 Torr) druckunabhängig. Beigemischtes Propen oder Allen zeigte keinen Einfluß auf die Reaktion. Die Verhältnisse der stabilen Reaktionsprodukte erwiesen sich bei einer Temperatur als weitgehend zeitunabhängig. Jedoch bewirkte eine Änderung der Thermolysetemperatur eine Änderung dieser Produktverhältnisse. Diese Resultate sind konsistent mit der Annahme eines Satzes von konkurrierenden, nicht-katalysierten, unimolekularen Umlagerungen.

Wegen der wechselseitigen Umwandlung der Ausgangsverbindungen (3) bis (6) folgen die Thermolysen einem komplexen kinetischen Schema von Reaktionen 1. Ordnung, das sich jedoch numerisch lösen läßt. Bei geringen Umsätzen ermittelten wir, ausgehend von jeweils reinem (3), (4), (5) und (6), Näherungswerte für alle Geschwindigkeitskonstanten nach dem kinetischen Ansatz für irreversible Reaktionen 1. Ordnung. Durch Extrapolation auf die Zeit Null wurden diese Werte verbessert. Die unter Benutzung dieser *k*-Werte durch numerische Integration nach *Runge-Kutta*^[6] berechneten Edukt- und Produktkonzentrationen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen, so daß schon eine geringe Variation der experimentellen *k*-Werte zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung führte. Tabelle 1 gibt die so verbesserten Geschwindigkeitskonstanten wieder.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten [*a*] der Thermolyse von (3) bis (6) (Gasphase, 189,0°C).

Edukt \ Produkt	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(3)	535,7 [b]	18,3	15,8	0,67	44,7	334,0	120,0	2,20
(4)	16,5	188,9 [b]	10,2	0,48	11,1	16,9	133,0	0,75
(5)	6,7	4,6	59,7 [b]	≈ 0	6,4	4,8	37,2	≈ 0
(6)	0,50	0,72	≈ 0	45,1 [b]	0,20	0,14	≈ 0	43,5

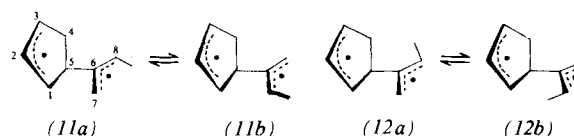
[*a*] $k \cdot 10^7 [s^{-1}]$; [*b*] Gesamtabnahme des Edukts.

Zur Interpretation der Ergebnisse müssen vor allem drei mechanistische Alternativen in Betracht gezogen werden: 1. Konkurrierende konzertierte [3,3]-(Cope) und [1,3]-sigmatrope Umlagerungen; 2. Ein Zweischnitt-Mechanismus unter Beteiligung äquilibrierter Diradikale als Zwischenstufen; 3. Ein Verlauf über nicht-äquilibrierende Diradikale oder über diradikalische Übergangszustände von vergleichbarer Energie („continuous diradical“^[17]).

Da Stereospezifität nicht als ausreichendes Kriterium^[8] für eine Orbitalsymmetrie-Kontrolle^[9] einer Reaktion gelten kann, muß als wesentlicher Faktor zusätzlich ein Energiegewinn durch Resonanzstabilisierung des aromatischen Übergangszustandes^[10] gefordert werden. Die Aktivierungsenergien der Abnahme von (3) bis (6) lassen sich aus den *k*-Werten (Tabelle 1) mit $\lg A = 13,5$ – 14 zu 38–41 kcal/mol abschätzen (exp. (1) → (2): $\lg A = 13,7$, $E_a = 39,6$ kcal/mol^[3]). Für einen hypothetischen diradikalischen Prozeß erwartet man eine vergleichbare Aktivierungsenergie^[11], so daß innerhalb dieses Modells eine orbitalsymmetrie-kontrollierte, energetische Hilfe sowohl im Rahmen der Front-Orbital-Theorie von Woodward und Hoffmann^[9] als auch des Berson-Salem-Konzeptes^[14] einer „subjacent orbital“-Beteiligung weitgehend auszuschließen ist.

Bereits bei der Thermolyse von (1) wurde eine signifikante Beteiligung der [3,3]-sigmatropen (Cope-)Umlagerung aus geometrischen Gründen (Abstand $C^3C^8 > 4 \text{ \AA}$) ausgeschlossen^[11]. Diese Aussage findet hier ihre Bestätigung dadurch, daß (9) aus (3) und (4) mit vergleichbarer Geschwindigkeit gebildet wird. Nur die Reaktion (4) → (9) erfüllt formal den stereochemischen Verlauf einer Cope-Umlagerung. Darüber hinaus sollte gerade von (4) durch die *endo*-Methylgruppe im Gegensatz zu (3), (5) und (6) der Übergangszustand der Cope-Umlagerung schwieriger erreichbar sein.

Die sigmatropen [1,3]-Verschiebungen (3) → (7) + (8) sowie (4) → (7) + (8) verlaufen nicht stereospezifisch. Auch dies widerspricht einer nennenswerten Resonanzstabilisierung eines aromatischen Übergangszustandes der [1,3]-Umlagerung. Aus (4) wird das formal orbitalsymmetrie-verbotene Produkt (8) sogar schneller gebildet als das -erlaubte (7)^[11,5].



Die Epimerisierung (3) ⇌ (4) verlangt in einer Phase der Reaktion eine orthogonale, nicht-bindende Beziehung zwischen C^1 und C^7 und kann deshalb als nicht-konzentriert betrachtet werden. Formaler Bruch der C^1C^7 -Bindung in (3) bis (6) führt zu den resonanzstabilisierten *cis*- und *trans*-substituierten Bisallyldiradikalen (11) und (12). Am Produktverhältnis (7)/(8) beispielsweise läßt sich überprüfen, ob (11a) ⇌ (11b) sowie (12a) ⇌ (12b) äquilibrierte Zwischenstufen sind: (5) → (7)/(8) = 1,33; (6) → (7)/(8) = 1,43. Aus

(3) und (4) sollten dann unabhängig vom jeweiligen *cis/trans*-Verhältnis (11)/(12) für (7)/(8) ebenfalls Werte zwischen 1,33 und 1,43 gefunden werden, aber: (3) → (7)/(8) = 0,134; (4) → (7)/(8) = 0,657. Die Diskrepanz dieser Produktverhältnisse widerspricht äquilibrierten Diradikalen als Zwischenstufen trotz der hohen energetischen Stabilisierung in (11) und (12).

Eine Erklärung für die experimentellen Befunde bieten *nicht-äquilibrierende Diradikale*. Auch in unserem komplexeren System scheinen sich diese wie individuelle Übergangszustände im Sinne der von Doering und Sachdev^[7] postulierten „continuous diradicals“ zu verhalten. Die Hypothese wird durch die individuellen Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen von (3) bis (6) gestützt. Der diradikalische Charakter der Übergangszustände findet eine Stütze in der weitgehenden Ausnutzung der Resonanzstabilisierung beider Allyltriaden und im graduellen Gang der Geschwindigkeitskonstanten für die Gesamtabnahme von (3) bis (6), der nur einen Substituenteneffekt der Methylgruppe reflektiert (vgl. Tabelle 1). Die methyllfreie Verbindung (1) ordnet sich mit $k_{(1)} = 100,8 \cdot 10^{-7} s^{-1}$ ^[13] in die Mitte der Reihe ein. Eine nicht ausschließbare Alternative sind Zwischenstufen in flachen Potentialmulden, bei denen die Produktbildung erfolgreich mit einer Rotation

um die C⁵C⁶-Bindung in (11) und (12) konkurriert. Da der stereochemische Ablauf der Umlagerungen von (3) bis (6) durch den Methylsubstituenten gravierend beeinflusst zu sein scheint, sind Untersuchungen mit Substraten in Arbeit, die a) diesen sterischen Faktor ausschließen und b) durch Ringerweiterung die Flexibilität des Systems erhöhen.

Eingegangen am 13. November 1974 [Z 158]

[1] 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. 1. Mitteilung: D. Hasselmann, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3739.

[2] a) J. A. Berson, T. Miyashi u. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 3468 (1974); b) J. J. Gajewski, L. K. Hoffman u. C. N. Shih, *ibid.* 96, 3705 (1974); c) F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* 86, 270 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 268 (1974).

[3] D. Hasselmann, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3465.

[4] Thermolysen in Lösung wurden in n-Heptan, in der Gasphase in einem 20-l-Pyrex-Rundkolben (Temperaturkonstanz besser 0.1°C) bei ca. 1 Torr ausgeführt.

[5] (3) bis (10) wurden durch Synthese, Elementaranalyse, MS, IR, ¹H-NMR und FT-¹³C-NMR eindeutig charakterisiert.

[6] Vgl.: R. Zurmühl: *Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker*, 4. Aufl., S. 407. Springer, Berlin 1963. Herrn Prof. M. Saunders danke ich für die Überlassung eines Computer-Programms.

[7] W. v. E. Doering u. K. Sachdev, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 1168 (1974).

[8] Vgl. z. B. [2c].

[9] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

[10] M. J. S. Dewar, *Tetrahedron Suppl.* 8, 75 (1966); *Angew. Chem.* 83, 859 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 761 (1971).

[11] Eine Abschätzung ergibt sich aus 49.5 kcal/mol (E_a für die degenerierte Methylencyclobutan-Umlagerung [12]) minus 12–13 kcal/mol [13] (für die Allylresonanzenergie von C¹C²C³).

[12] W. v. E. Doering u. J. C. Gilbert, *Tetrahedron Suppl.* 7, 397 (1966).

[13] W. v. E. Doering u. G. H. Beasley, *Tetrahedron* 29, 2231 (1973); W. R. Roth, G. Ruf u. P. W. Ford, *Chem. Ber.* 107, 48 (1974).

[14] J. A. Berson u. L. Salem, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 8917 (1972).

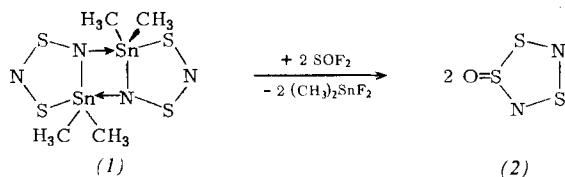
[15] Ein ähnliches Resultat ergab die [1,3]-Umlagerung der analogen 6-Acetat: J. A. Berson u. G. N. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1096 (1970).

N₂S₃O – das erste Oxid eines fünfgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Rings^[**]

Von Herbert W. Roesky und Hartmut Wiezer^[*]

Die Synthese von N₄S₄O₄^[1] warf die Frage auf, ob sich auch Oxide cyclischer SN-Verbindungen mit weniger als sechs Ringgliedern erhalten lassen.

(CH₃)₄Sn₂N₄S₄ (1)^[2, 4], dargestellt aus S₄N₄ und [(CH₃)₃Sn]₃N durch Umsetzung im Molverhältnis 1:1, reagiert mit SOF₂ unter (CH₃)₂SnF₂-Abspaltung nach



Als Produkt dieser Reaktion mit der Zusammensetzung N₂S₃O (2) isoliert man eine rote Flüssigkeit, unzersetzt im Vakuum destillierbar (K_p = 50°C/0.01 Torr), die Glas nicht benetzt. Eine Zersetzung – auch bei wochenlangem Aufbewahren bei Raumtemperatur – konnte nicht beobachtet werden.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky und Dr. H. Wiezer
Anorganisch-chemisches Institut I der Universität
6 Frankfurt am Main 50, Niederurseler Hang

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

Im Gegensatz dazu ist die schon bekannte, als (S=N)₂SO formulierte isomere Verbindung leicht zersetzlich^[5].

Die Struktur der neuen Verbindung wurde anhand von Elementaranalyse, IR-Spektrum und Massenspektrum aufgeklärt. Das Molekül-Ion wird bei m/e = 140 mit der relativen Häufigkeit von 11% gefunden; daneben treten die Fragmente m/e = 94 NS₂O (4%), 92 N₂S₂ (4%), 80 S₂O (10%), 78 S₂N (28%), 76 N₂SO (12%), 64 S₂ (SO₂) (50%), 60 N₂S (8%), 48 SO (46%) und 46 NS (100%) auf.

Im IR-Spektrum (cm⁻¹) können die Banden bei 1125 sst der SO-Valenzschwingung und bei 981 st, 910 st, 734 st dem Ringgerüst zugeordnet werden; außerdem werden Absorptionen bei 1181 m, 663 st und 583 m registriert.

Arbeitsvorschrift:

In die Suspension von 9.9 g (1) in 600 ml CH₂Cl₂ wird SOF₂ im Überschuß bei Raumtemperatur eingeleitet. Danach wird 3 h gerührt, das unlösliche (CH₃)₂SnF₂ abfiltriert, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand destilliert. Ausbeute: 4.1 g (70%) (2).

Eingegangen am 15. Oktober,
in veränderter Form am 14. November 1974 [Z 159]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 54517-19-0 / (2): 54460-74-1 / SOF₂: 7783-42-8.

[1] H. W. Roesky u. O. Petersen, *Angew. Chem.* 84, 946 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 918 (1972).

[2] Nach Strukturuntersuchungen von B. Krebs, Bielefeld, liegt ein nahezu ebenes Ringgerüst mit Sn–N-Abständen von 2.135 und 2.316 Å vor; der Sn–S-Abstand ist mit 2.603 Å auffallend lang. (1) ist der erste SnN-Vierring, dessen Struktur röntgenographisch bestimmt wurde [3].

[3] Vgl. D. Hänssgen u. I. Pohl, *Angew. Chem.* 86, 676 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 607 (1974).

[4] Die Formeln (1) und (2) geben lediglich die Konstitution der Ringe, aber nicht den Bindungscharakter wieder.

[5] A. Meuwisen u. M. Lösel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271, 220 (1953).

Vinylolithium und 1,4-Dilithiobutan aus Äthylen und Lithium

Von Valentin Rautenstrauch^[*]

Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 70 mg (0.45 mmol) Biphenyl und 10 mg (0.08 mmol) Naphthalin in 2 ml Dimethoxymethan (DMM) wird bei Raumtemperatur (RT) in einem Schlenkrohr unter Argon mit ca. 500 mg (ca. 72 mmol) Lithium-Schnitzeln bis zur Dunkelbraunfärbung gerührt (2–10 min). Danach wird bei RT unter Rühren während ca. 1 h portionsweise mit 18 ml DMM verdünnt und schließlich noch 30 min weitergerührt. Sodann wird ein mit Äthylen gefüllter 2-l-Kolben (Normaldruck, ca. 90 mmol) mit Hahn auf das Schlenkrohr aufgesetzt, Äthylen wird durch Unterkühlen der Lösung auf ca. –110°C in die Lösung einkondensiert und das System durch Zufuhr von Argon auf Normaldruck gebracht. Die Lösung wird nun bei –10°C ca. 20 h mit dem Lithium gerührt. Schlenkrohr und 2-l-Kolben bilden dabei ein geschlossenes System; das Gasgemisch über der gekühlten Lösung bleibt bei RT. Die Lösung enthält dann (neben Biphenyl, Naphthalin, davon abgeleiteten Produkten und unumgesetztem Lithium) jeweils mindestens 3.0 mmol Vinylolithium (3), 1.2 mmol 1,4-Dilithiobutan (5), 0.04 mmol 1,6-Dilithiohexan (6), 0.04 mmol 3-Buten-

[*] Dr. V. Rautenstrauch
Firmenich SA, Forschungslaboratorium
CH-1211 Genf 8, Postfach 239 (Schweiz)