

- [2] R. Steudel, H.-J. Mäusle, Angew. Chem. 89, 114 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 112 (1977); und unveröffentlichte Befunde.
 [3] H. Rau, T. R. N. Kutty, J. R. F. Guedes de Carvalho, J. Chem. Thermodyn. 5, 833 (1973); zit. Lit.
 [4] M. Schmidt, B. Block, H. D. Block, H. Köpf, E. Wilhelm, Angew. Chem. 80, 660 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 632 (1968).
 [5] I. Kawada, E. Hellner, Angew. Chem. 82, 390 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 379 (1970).
 [6] a) R. Steudel, Spectrochim. Acta 31 A, 1065 (1975); b) Angew. Chem. 87, 683 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 655 (1975).
 [7] Diese Modifikation bildet quaderförmige, tetragonal-bipyramidale und sarkophagähnliche Kristalle und unterscheidet sich von α -, β - und γ -S₇ dadurch, daß die intensivste Raman-Linie im Bereich 20–600 cm⁻¹ bei 400 cm⁻¹ erscheint (–100°C, Spektrometer Cary 82, spektrale Spaltbreite 2 cm⁻¹, Krypton-Laser 647,1 nm).
 [8] J. Passmore, P. Taylor, T. Whidden, P. White, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 689.
 [9] J. Donohue: The Structures of the Elements. Wiley, New York 1974.

Bindungswechselwirkung in Schwefelringen: Kristall- und Molekülstruktur von *cyclo*-Heptaschwefeloxid, S₇O^[1]

Von Ralf Steudel, Richard Reinhardt und Torsten Sandow^[*]

S₇O entsteht bei der Oxidation von S₇ mit CF₃CO₃H und bildet orangegelbe, nur bei tiefen Temperaturen beständige Kristalle^[2]. Im Gegensatz zu anderen Schwefelringen (S₆, S₇, S₈, S₈O, S₉, S₁₀, S₁₂) weist S₇O im Raman-Spektrum im Bereich der Valenzschwingungen von SS-Einfachbindungen (410–500 cm⁻¹) keine Linien auf, d. h. alle Bindungen müssen beträchtlich länger oder kürzer als der SS-Einfachbindungsabstand (206 pm^[3a]) sein. Um die Ursache dieser ungewöhnlichen Bindungsverhältnisse aufzuklären, haben wir eine Röntgen-Strukturanalyse am Einkristall bei –110°C durchgeführt.

Aus deJong-Bouman- und Präzessionsaufnahmen ergab sich die monokline Raumgruppe P2₁/n mit Z=4, a=1296.3(7), b=872.3(9), c=660.1(5) pm, β =88.73(9)°, d_{ber} =2.140 g·cm⁻³ (–110°C). Auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer wurden mit MoK α -Strahlung 4110 unabhängige Reflexe bis θ =30° gemessen und in üblicher Weise korrigiert; 85 Reflexe wurden als unbeobachtet eingestuft ($I \leq 2\sigma$). Der Strukturvorschlag (direkte Methoden) konnte mit anisotropen Temperaturfaktoren bis zu R=0.068 verfeinert werden. Eine Absorptionskorrektur (μ =19.25 cm⁻¹) steht noch aus.

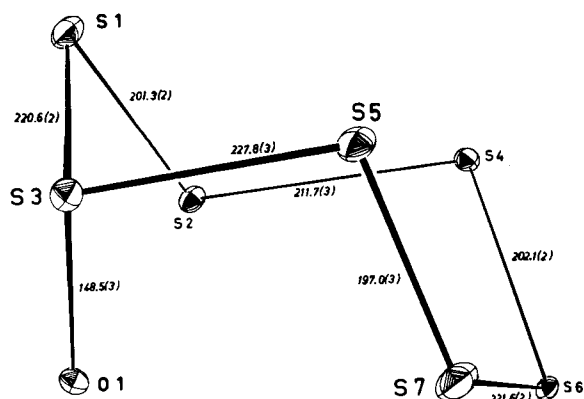


Abb. 1. Konformation, Atomnummerierung und Kernabstände [pm] von S₇O; Standardabweichungen in Klammern.

[*] Prof. Dr. R. Steudel, Dipl.-Chem. T. Sandow
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität
 Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12
 Dipl.-Chem. R. Reinhardt
 Institut für Kristallographie der Freien Universität
 Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

Tabelle 1. Valenz- und Torsionswinkel [°] in S₇O; Standardabweichungen in Klammern.

Valenzwinkel		Torsionswinkel	
S2—S1—S3	100.21(6)	S3—S1—S2—S4	–79.4
S1—S2—S4	101.76(7)	S2—S1—S3—S5	79.3
S1—S3—S5	98.80(6)	S1—S2—S4—S6	112.0
S2—S4—S6	106.57(7)	S1—S3—S5—S7	–112.3
S3—S5—S7	99.86(8)	S2—S4—S6—S7	–82.1
S4—S6—S7	106.70(8)	S3—S5—S7—S6	87.6
S5—S7—S6	105.45(8)	S4—S6—S7—S5	–6.2
S1—S3—O1	106.74(8)	S2—S1—S3—O1	–25.6
S5—S3—O1	101.45(8)	S7—S5—S3—O1	–3.1

Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül, dessen Kernabstände, Valenz- und Torsionswinkel in Abbildung 1 und Tabelle 1 angegeben sind. Ungewöhnlich kleine intramolekulare Kontaktabstände treten zwischen den Atomen S4...S5 (332.8 pm) und S7...O1 (295.2 pm) auf. Die kleinsten intermolekularen SO- bzw. SS-Abstände sind S5...O1 (288.6 pm) und S5...S7 (325.3 pm).

Die Konformation des S₇O-Moleküls entspricht den Erwartungen aufgrund des Vergleichs mit S₇^[1] und S₇I⁺^[4]. Der mittlere SS-Abstand ist mit 211.7 pm größer als in S₇ (206.8 pm), was auf Bindungsschwächung durch das exocyclische Sauerstoffatom zurückzuführen ist, wie sie zuerst bei S₈O^[5] beobachtet wurde. Die für SS-Bindungen energetisch ungünstigen^[3a] Torsionswinkel S4—S6—S7—S5 von –6° und S7—S5—S3—O1 von –3° rufen die extrem großen Kernabstände der Bindungen S3—S5 und S6—S7 hervor. Die den langen Bindungen benachbarten Bindungen werden durch den Einfluß der Bindungswechselwirkung^[3] verkürzt, wobei deutlich zu erkennen ist, daß sich die kürzeste Bindung neben der längsten befindet, was auch bei S₈O^[5], S₇I⁺^[4], S₇^[1] und S₂₀^[6] beobachtet wurde.

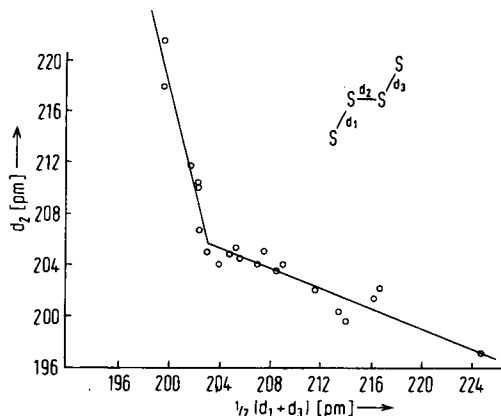


Abb. 2. Abhängigkeit des Kernabstandes d_2 einer SS-Bindung vom arithmetischen Mittel der Kernabstände d_1 und d_3 der benachbarten Bindungen in den Verbindungen S₇, S₇O, S₈, S₈O, S₁₂, S₂₀ und S₈O₈²⁻ (n=4–6). Für große Werte von 0.5 ($d_1 + d_3$) konvergiert d_2 bei 189 pm, dem Kernabstand von S₂.

In Abbildung 2 ist gezeigt, daß bei neutralen Schwefelringen^[7] ein Zusammenhang zwischen dem Kernabstand d_2 einer Bindung zwischen zwei zweibindigen Schwefelatomen und dem arithmetischen Mittel der Kernabstände d_1 und d_3 der beiden benachbarten Bindungen besteht. Die Ringe mit gleichlangen Bindungen (S₆, S₈, S₁₂) liegen in der Nähe des Knickpunktes der Kurve. Extrapoliert man d_2 auf den van-der-Waals-Abstand von 340 pm^[3a], d. h. für den Fall einer homolytischen Spaltung einer Bindung im Ring S_n, so zeigt sich, daß die Kernabstände d_1 und d_3 der terminalen Bindungen des entstehenden Diradikals $\cdot S_n$ etwa 196 pm betragen müssen, d. h. Mehrfachbindungen entsprechen. Der dadurch bedingte Gewinn an Bindungsenergie erleichtert die Homolyse und führt dazu, daß nichtionische Verbindungen mit kumulierten

SS-Bindungen thermisch sehr empfindlich sind und sich oft schon bei 50–150°C zersetzen.

Eingegangen am 5. Juli 1977 [Z. 802 b]

CAS-Registry-Nummern:
S₇O: 60828-66-2.

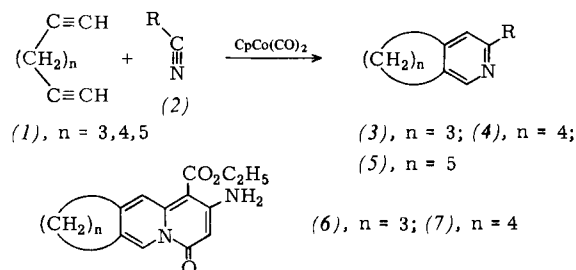
- [1] 50. Mitteilung über Schwefel-Verbindungen. – 49. Mitteilung: R. Steudel, R. Reinhardt, F. Schuster, Angew. Chem. 89, 756 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 10 (1977).
- [2] R. Steudel, T. Sandow, Angew. Chem. 88, 854 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 772 (1976).
- [3] a) R. Steudel, Angew. Chem. 87, 683 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 655 (1975); b) Spectrochim. Acta 31 A, 1065 (1975).
- [4] J. Passmore, P. Taylor, T. Whidden, P. White, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 689.
- [5] P. Luger, H. Bradaczek, R. Steudel, M. Rebsch, Chem. Ber. 109, 3441 (1976).
- [6] M. Schmidt, E. Wilhelm, T. Debaerdemaeker, E. Hellner, A. Kutoglu, Z. Anorg. Allg. Chem. 405, 153 (1974).
- [7] Die Werte für die Ionen S₇⁴⁺ und S₇I⁺ sind wegen der zusätzlichen Bindungsenergie [3a] zum Koordinatenursprung hin verschoben, jedoch gilt für S₇I⁺ offenbar eine analoge Beziehung.

Cobalt-katalysierte einstufige Synthese von anellierten Pyridinen^[**]

Von Alaric Naiman und K. Peter C. Vollhardt^[*]

Der Pyridinring als Strukturbestandteil komplizierter Gerüste ist in Heterocyclen von synthetischem und medizinischem Interesse weit verbreitet. Wir berichten über einen neuen Zugang zu solchen Gruppierungen: die cobalt-katalysierte Cooligomerisation von Diacetylenen^[1] mit Nitrilen. Diese Methode erlaubt die einstufige Bildung von oligoheterocyclischen Systemen unter starker Chemo- und Regioselektivität; funktionelle Gruppen und mittelgroße (siebengliedrige) Ringe werden toleriert^[2]. So katalysiert käufliches Dicarbonyl(cyclopentadienyl)cobalt unter den Bedingungen der Verdünnungsmethode die Cooligomerisation der Diene (1) oder (8) mit einer Fülle von substituierten Nitrilen (2) zu den Heterocyclen (3) bis (7) (Tabelle 1) mit bemerkenswerter Selektivität und in guten Ausbeuten^[3]. Die Bildung der 5,6,7,8-Tetrahydroisochinoline (4) ist besonders wertvoll, da diese Verbindungen sonst nicht leicht zugänglich sind^[4].

Einige Befunde sind bemerkenswert. 1. Im Gegensatz zu früheren Angaben^[1,2] ist ein großer Überschuß eines der Reagentien (besonders des Nitrils) unnötig und verbessert die Ausbeute nicht. 2. Die Cyclisierung von (1), n=3 oder 4, mit überschüssigem Cyanessigester ergibt die neuartigen 7,8-



[*] A. Naiman, Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt
Department of Chemistry, University of California, Berkeley, und Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 22479), der National Science Foundation (CHE76-01783), (zum Teil) von den Cancer Research Funds der University of California und von der A. P. Sloan Foundation unterstützt. Wir danken Dr. R. P. Philp und Herrn S. C. Brown für die Aufnahme der GC/MS-Daten.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen.

(2)	R	(3)–(7)	n	Ausb. [%]
(2a)	n-C ₄ H ₉	(3a)	3	67
(2b)	C ₆ H ₅	(3b)	3	56
(2a)	n-C ₄ H ₉	(4a)	4	77
(2b)	C ₆ H ₅	(4b)	4	70 [5]
(2c)	CH ₃	(4c)	4	81 [6]
(2d)	CH ₂ OCH ₃	(4d)	4	62
(2e)	CO ₂ C ₂ H ₅	(4e)	4	5.9 [7]
(2f)	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	(4f)	4	47
(2g)	CH ₂ CH ₂ CN	(4g), (4h)	4	[a]
(2h)	C ₆ F ₅	(4i), (4j), (4k)	4	2.7 [b, c] [8]
(2i)	C(CH ₃) ₃	(4l)	4	47
(2a)	n-C ₄ H ₉	(5a)	5	43
(2b)	C ₆ H ₅	(5b)	5	54
(2f)	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	(6)	3	37 [d]
(2f)	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	(7)	4	22 [d]

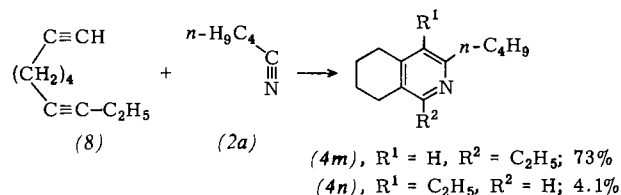
[a] Mischung der Produkte (4g) und (4h) mit R=CH₂CH₂CN (Ausb. 30%) bzw. CH₂CH₂-3-(5,6,7,8-Tetrahydroisochinolinyl) (Ausb. 19%).

[b] Mischung der Produkte (4i), (4j) und (4k) mit R=C₆F₅, C₆F₄H bzw. C₆F₃H₂ (3.5:5.5:1).

[c] GC/MS-Analyse: DuPont-492-I-Instrument mit gekoppeltem Varian-Aerograph Modell Nr. 204 (lineares Temperaturprogramm), Glaskapillarsäule (ca. 600 cm × 0.1 cm) mit 3% Dexsil auf 80/100 Gaschrom Q.

[d] Mit überschüssigem (2f).

anellierten 2-Amino-4-oxo-4H-chinolin-1-carboxylate (6) bzw. (7), die über die 3-(Tetrahydroisochinolinyl)acetate [vgl. (4f)] durch Kondensation mit einem zweiten Äquivalent Nitril entstehen. 3. Bei der Umsetzung von 1,7-Decadiin (8) mit Valeronitril (2a) wird eine Regioselektivität beobachtet, die zur bevorzugten Bildung von (4m) auf Kosten von (4n) führt (17:1)^[9]. 4. Stark elektronenziehende Gruppen scheinen nachteilig zu sein, wenn sie direkt am Nitril-Kohlenstoffatom gebunden sind.



Die Chemospezifität der Reaktion könnte auf der Ligandenselektivität einer Co^{III}-Spezies beruhen, wie sie (formal) in einem intermediären, aus (1) oder (8) erhaltenen Cobaltacyclopentadien vorliegt. Während die besser rückbindende Co^I-Spezies im Katalysator die Komplexbildung mit den CC-Dreifachbindungen in (1) und (8) bevorzugt, wählt der intermediäre Cobaltacyclus das Nitril als besseren σ-Donor, so daß ein Pyridin- und kein Benzolring als Endprodukt entsteht.

Arbeitsvorschrift

Ethyl-3-(5,6,7,8-tetrahydroisochinolinyl)acetat (4f): 15 ml o-Xylol, unter Stickstoff zum Rückfluß erhitzt, wurden während 117 h mit einer Lösung von 650 µl (5.00 mmol) 1,7-Octadiin (1), n=4, 531 µl (5.00 mmol) Cyanessigsäureethylester (2f) und 63 µl (0.50 mmol) (C₅H₅)Co(CO)₂ in 15 ml Xylol versetzt (alle Reagentien waren von Sauerstoff befreit). Nach Abziehen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde die Reaktionsmischung an Silicagel (60 g, Elution mit Ether) chromatographiert. Das rohe (4f) ließ sich durch Mikrodestillation (85–105°C/0.01 Torr) in ein klares, analytisch reines Öl überführen (510 mg=47%).

Eingegangen am 31. Mai 1977,
in veränderter Form am 20. Juli 1977 [Z. 803]

CAS-Registry-Nummern:

(1), n=3: 2396-63-6 / (1), n=4: 871-84-1 / (1), n=5: 2396-65-8 /
(2a): 110-59-8 / (2b): 100-47-0 / (2c): 75-05-8 / (2d): 1738-36-9 /