

wir durch Oxygenierung von Cycloheptatrien mit Singulett-Sauerstoff erhielten. Unseres Wissens ist dies das erste Mal, daß alle drei möglichen Diels-Alder-Addukte bei einer Cycloaddition im Cycloheptatriensystem beobachtet wurden. – Verbindung (3) wurde bei der Photooxygenation von Cycloheptatrien in Gegenwart von α -Dicarbonylverbindungen isoliert^[1a]; (2) und (3) wurden als Zwischenstufen der Photooxygenierung von Cycloheptatrien mit Singulett-Sauerstoff postuliert^[1b].

Cycloheptatrien wurde in CCl_4 bei 0°C in Gegenwart von Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator photooxygeniert (Bestrahlung mit 150 W-Natriumlampe). Durch Tieftemperaturchromatographie an Silicagel bei -50 bis -60°C (Elution mit CH_2Cl_2 /Pentan 1:1) ließen sich (1), (2) und (3) in 3,5, 37 bzw. 40 % Ausbeute isolieren. Die Strukturzuordnung dieser instabilen Endoperoxide basiert auf ^1H -NMR- und IR-Daten (Tabelle 1). Die folgenden chemischen Reaktionen bestätigen die vorgeschlagenen Strukturen.

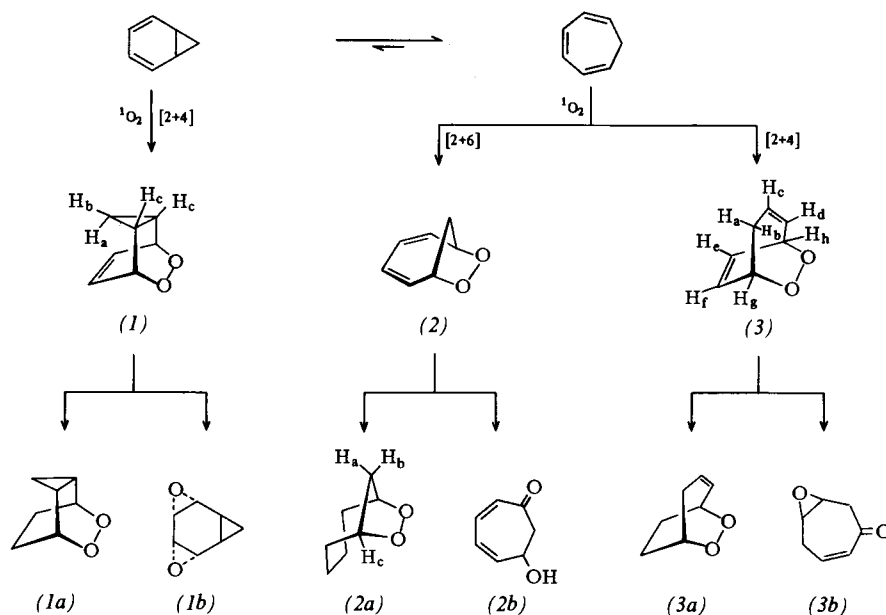


Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen vom Typ (1) bis (3). ^1H -NMR- und IR-Spektren wurden in CCl_4 aufgenommen (Ausnahme: (2b) in CDCl_3 bzw. CHCl_3).

(1): Instabil, $\text{Fp}=64^\circ\text{C}$, Ausb. 3,5 %; ^1H -NMR: $\delta=0.0-0.3$ (m, 1H), $0.4-0.8$ (m, 1H), $1.4-1.8$ (m, 2H), $4.6-4.9$ (m, 2H), $6.0-6.3$ (dd, 2H); $J_{\text{AB}}=-5.9$ Hz, $J_{\text{BC}}=6.5$ Hz, $J_{\text{AC}}=4$ Hz; IR: $3070, 3040, 3000, 2900, 1530, 1440, 1370\text{ cm}^{-1}$
(1a): $\text{Fp}=98^\circ\text{C}$, Ausb. 85 %; ^1H -NMR: $\delta=0.45-1.0$ (m, 2H), $1.05-2.2$ (m, 6H), $4.0-4.4$ (br, s, 2H); IR: $3030, 2945, 2860, 1465, 1350, 1300\text{ cm}^{-1}$
(1b): $n_D^{20}=1.5062$, Ausb. 100 %; ^1H -NMR: $\delta=0.25-0.55$ (m, 1H), $0.7-1.0$ (m, 1H), $1.1-1.5$ (m, 2H), 2.95 (s, 4H); IR: $2980, 1455, 1435, 1420, 1235\text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): $m/e=124$
(2): Instabil, $n_D^{20}=1.5316$, Ausb. 37 %; ^1H -NMR: $\delta=2.7-2.9$ (q, 2H), $4.3-4.6$ (m, 2H), $5.7-5.8$ (m, 4H); IR: $3030, 2950, 1630, 1440, 1385, 1295\text{ cm}^{-1}$
(2a): Halbfest, Ausb. 72 %; ^1H -NMR: $\delta=0.9-2.0$ (m, 8H), $2.1-2.8$ (m, 2H), $4.2-4.6$ (br. d, $J_{\text{BC}}=7.01$ Hz, 2H); $J_{\text{AB}}=11.66$ Hz, $J_{\text{AC}}\leq 1.3$ Hz; IR: $2940, 1450, 1265, 1260\text{ cm}^{-1}$
(2b) [1a]: Flüssig, Ausb. 90 %; ^1H -NMR: $\delta=2.4-3.5$ (AB, 2H), 3.95 (s, 1H), $4.3-4.7$ (m, 1H), $5.4-6.6$ (m, 4H); IR: $3590, 3360, 3010, 1710, 1650, 1575\text{ cm}^{-1}$
(3): Instabil, $n_D^{20}=1.5249$, Ausb. 40 %; ^1H -NMR: $\delta=1.3-3.0$ (AB, 2H), $4.2-4.7$ (m, 2H), $5.2-6.7$ (m, 4H); $J_{\text{AB}}=-18.6$ Hz, $J_{\text{AC}}\approx J_{\text{BC}}=3$ Hz, $J_{\text{AG}}=2.3$ Hz, $J_{\text{BG}}=3.99$ Hz, $J_{\text{CD}}=10.6$ Hz, $J_{\text{EF}}=9.3$ Hz; IR: $3070, 3040, 2940, 2890, 1650, 1415\text{ cm}^{-1}$
(3a): $\text{Fp}=32-33^\circ\text{C}$, Ausb. 30 %; ^1H -NMR: $\delta=1.2-2.4$ (m, 4H), $2.2-3.1$ (AB, $J_{\text{AB}}=16.6$ Hz, 2H), $4.1-4.5$ (m, 2H), $5.5-5.9$ (m, 2H); IR: $3045, 2970, 1650, 1460, 1420, 1345\text{ cm}^{-1}$
(3b): $n_D^{20}=1.5269$, Ausb. 82 %; ^1H -NMR: $\delta=2.2-3.5$ (m, 6H), $5.5-6.5$ (m, 2H); IR: $3030, 3010, 2960, 1690, 1580, 1440\text{ cm}^{-1}$

Das Norcaradienaddukt (1) ergab bei der Reduktion mit Diazen in Methanol bei 0°C das Peroxid (1a)^[2]. Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°C ging (1) in das bisher unbekannte^[3] Isomer (1b) des Norcaradienepoxids über.

Behandlung des stark gespannten [2+6]-Cycloaddukts (2) mit Methanol bei 30°C ergab das Umlagerungsprodukt (2b). Aus diesem Grund mußte die Reduktion mit Diazen im nicht-protonischen Solvens CH_2Cl_2 bei ca. 0°C durchgeführt werden^[4]; dabei entstand das neue bicyclische Peroxid (2a).

Schließlich führte die Reduktion des [2+4]-Cycloaddukts (3) mit Diazen in Methanol bei 0°C ^[2] zum erwarteten bicyclischen Peroxid (3a). Beim Erhitzen in Toluol auf 180°C im geschlossenen Rohr wandelte sich (3) in das Epoxyenon (3b) um.

Die Spektren (siehe Tabelle 1) und die chemischen Reaktionen sind mit den angegebenen Strukturen der Endoperoxide in Einklang. (1) ist das erste [2+4]-Cycloaddukt des unsubstituierten Norcaradiens und (2) ist das erste gesicherte [2+6]-

Cycloaddukt, das mit Singulett-Sauerstoff erhalten wurde. Die Photooxygenierung von Cycloheptatrien eröffnet demnach einen leichten Zugang zu ungewöhnlichen bicyclischen Peroxiden, die auf anderen Wegen nur schwierig zu synthetisieren sind.

Eingegangen am 2. Oktober 1978 [Z 108]

- [1] a) A. Mori, H. Takeshita, Chem. Lett. 1978, 395; b) A. S. Kende, J. Y.-C. Chu, Tetrahedron Lett. 1970, 4837.
- [2] W. Adam, H. J. Eggelte, Angew. Chem. 89, 762 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 713 (1977).
- [3] E. Vogel, H. J. Altenbach, E. Schmidbauer, Angew. Chem. 85, 862 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 838 (1973).
- [4] W. Adam, H. J. Eggelte, J. Org. Chem. 42, 3987 (1977).

Neuartiges Beispiel einer Dichromverbindung mit superkurzer CrCr-Vierfachbindung^[**]

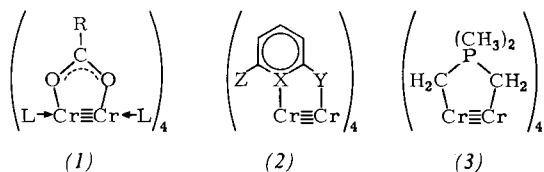
Von F. Albert Cotton, Brian E. Hanson und Gary W. Rice^[*]

Die erste Verbindung, die nach heutiger Ansicht eine Vierfachbindung enthält, $\text{Cr}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2$, ist seit 1844 be-

[*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Dr. B. E. Hanson, Dr. G. W. Rice
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

kannt^[1]. 1970 wurde gezeigt^[2], daß in ihr der Cr—Cr-Abstand 2.3855(5) Å beträgt. Seitdem ist gefunden worden^[3], daß die Cr—Cr-Abstände in 14 Verbindungen vom Typ (1) zwischen 2.214(1) und 2.541(1) Å liegen; diese Variabilität ist mit den Resultaten einer SCF-HF-CI-Berechnung^[4] in Einklang. Man weiß jedoch auch, daß mehrere vierfach gebundene Cr₂⁴⁺-Spezies Bindungslängen etwas unterhalb 2.00 Å haben, nämlich [Cr₂(CH₃)₈]⁴⁻ 1.980(5) Å^[5a], das sehr ähnliche [Cr₂(C₄H₈)₄]⁴⁻ 1.975(5) Å^[5b] und Cr₂(allyl)₄ ca. 1.97 Å^[5c].



Noch komplizierter wurde das Bild, seit in den beiden letzten Jahren gefunden worden ist, daß Spezies vom Typ (2) (X, Y, Z können C, N, O oder S sein) CrCr-Bindungslängen zwischen 1.830(4) und 1.889(1) Å haben; die kürzeste dieser Bindungen ist die kürzeste bekannte Metall-Metall-Bindung überhaupt^[6]. Bis jetzt ist noch keine Erklärung für das Vorkommen solch extrem kurzer CrCr-Bindungen in Verbindungen vom Typ (2) vorgeschlagen worden, doch legte das Vorhandensein eines aromatischen Rings als gemeinsames Merkmal nahe, daß diese Ligandeneigenschaft ausschlaggebend sein könnte.

Wir fanden jetzt, daß „superkurze“ (<1.90 Å) CrCr-Bindungen auch in Verbindungen ohne aromatischen Ring vorkommen können. Von Cr₂[(CH₂)₂P(CH₃)₂]₄ (3), dessen Synthese schon 1974 beschrieben wurde^[7], fehlten bisher jegliche Informationen über die Struktur. Unsere Röntgen-Strukturanalyse^[8] ergab das wohlbekannte Schaufelradgerüst aus vier zweizähligen Liganden, die eine gemeinsame Metall-Metall-Achse überbrücken und dabei fünfgliedrige Ringe bilden (Abb. 1); qualitativ ist die Struktur also nicht überraschend, obwohl es auch andere Möglichkeiten gegeben hätte^[9]. Das Überraschende und Besondere an (3) ist die Bindungslänge der CrCr-Vierfachbindung: 1.895(3) Å. Diese geringe Distanz der Chromatome tritt trotz des fehlenden aromatischen Charakters der Liganden auf. Die Dimensionen des Moleküls sind sonst nicht ungewöhnlich; die Mittelwerte für die wichtigsten Bindungslängen und -winkel betragen: Cr—C 2.22(1), P—C 1.80(3) Å; Cr—Cr—C 103.3(4), C—Cr—C 87.0(6)°.

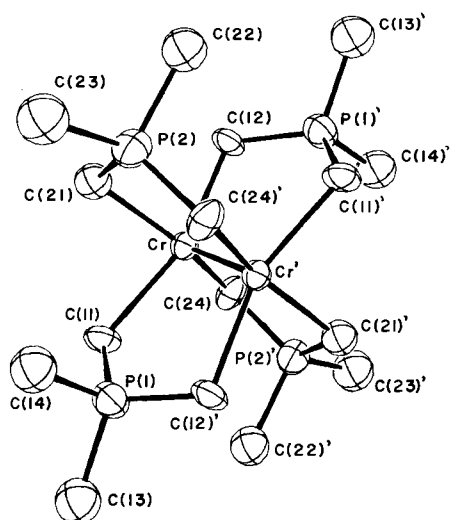


Abb. 1. Molekülstruktur der Dichromverbindung (3); Schwingungsellipsoide oder -kugeln mit 50 % Wahrscheinlichkeit [8].

Der Befund, daß Verbindung (3) eine superkurze CrCr-Bindung enthält, ist aus mehreren Gründen zu begrüßen: (3)

ist eine Molekülverbindung, deren Flüchtigkeit für die Messung des Photoelektronenspektrums in der Gasphase und in der festen Phase sowie für die Aufnahme des gewöhnlichen Elektronenabsorptionsspektrums ausreicht. Das Molekül ist einfach genug, um eine detaillierte Behandlung seiner Elektronenstruktur und seiner Bindungsverhältnisse nach der SCF-HF-CI- sowie der SCF-X α -SW-Methode zu ermöglichen. Im Hinblick auf die Schwierigkeiten bei der Anwendung dieser beiden Berechnungsmethoden auf Systeme vom Typ (1) und bei der Auswertung der Ergebnisse^[4, 10] bietet (3) nun eine günstige Gelegenheit, unser Verständnis der theoretischen Aspekte von Metall-Metall-Mehrfachbindungen zu vertiefen.

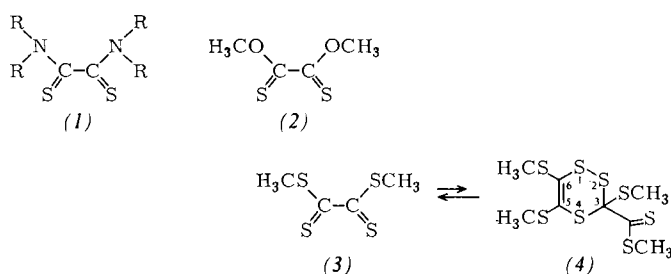
Eingegangen am 25. September 1978 [Z 111]

- [1] E. Peligot, C. R. Acad. Sci. 19, 609 (1844).
- [2] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, J. Am. Chem. Soc. 92, 2926 (1970); Acta Crystallogr. B 27, 1664 (1971).
- [3] F. A. Cotton, M. W. Extine, G. W. Rice, Inorg. Chem. 17, 176 (1978); F. A. Cotton, G. W. Rice, ibid. 17, 2004 (1978).
- [4] M. Bénard, A. Veillard, Nouv. J. Chim. 1, 97 (1977).
- [5] a) J. Kraus, G. Marx, G. Schödl, J. Organomet. Chem. 21, 159 (1970); b) J. Kraus, G. Schödl, ibid. 27, 59 (1971); c) G. Albrecht, D. Stock, Z. Chem. 7, 321 (1967); T. Aoki et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 42, 545 (1969).
- [6] F. A. Cotton, S. A. Koch, M. Millar, Inorg. Chem. 17, 2087 (1978); F. A. Cotton, S. A. Koch, ibid. 17, 2021 (1978); F. A. Cotton, P. E. Fanwick, R. H. Niswander, J. C. Sekutowski, J. Am. Chem. Soc. 100, 4725 (1978).
- [7] E. Kurras, U. Rosenthal, H. Mennenga, G. Oehme, G. Engelhardt, Z. Chem. 14, 160 (1974).
- [8] Verbindung (3) kristallisiert in der Raumgruppe Pccn mit $a = 13.036(5)$, $b = 13.037(5)$, $c = 13.096(5)$ Å; $Z = 4$. Die Moleküle haben kristallographische Inversionszentren. Die Struktur wurde mit 766 Reflexen [$I > 3 \sigma(I)$] bis $R_1 = 0.064$ und $R_2 = 0.089$ verfeinert.
- [9] F. A. Cotton, Chem. Soc. Rev. 4, 27 (1975).
- [10] F. A. Cotton, G. G. Stanley, Inorg. Chem. 16, 2668 (1977).

Thiooxalsäureester als Dithiabutadiene

Von Klaus Hartke, Thomas Kissel, Josef Quante und Günter Henssen^[*]

Thiocarbonylverbindungen können bei Cycloadditionen als 2 π -Komponenten reagieren^[1]; Beispiele für 1,2-Dithiocarbonylverbindungen als 4 π -Komponenten sind unseres Wissens noch nicht beschrieben worden^[2]. Wir fanden jetzt, daß der Dithionoxalsäureester (2)^[3] und der Tetrathiooxalsäureester (3)^[4] aufgrund ihres sehr reaktiven Dithiabutadien-Systems eine Fülle von Cycloadditionen eingehen, wobei die Verbindungen je nach Reaktionspartner als 2 π - oder als 4 π -Komponenten fungieren.



Der Tetrathiooxalsäureester (3) zeigt in der Reihe (1) \rightarrow (3) die geringste Resonanzstabilisierung und damit die höchste Reaktivität. So ist (3) in kristalliner Form zwar monomer,

[*] Prof. Dr. K. Hartke, Dr. Th. Kissel, Dipl.-Chem. J. Quante, Dipl.-Chem. G. Henssen
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg/Lahn