

zieht das Lösungsmittel bei 0.5 Torr ab. Die verbleibenden farblosen Schuppen werden zweimal mit kaltem Benzol und einmal mit kaltem Ether gewaschen; Ausbeute 0.39 g (78 %) Dioxid (2) (Tabelle 1). Das so erhaltene Produkt ist rein und kann bei -20°C aufbewahrt werden.

Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen.

Ausb. [%]	Fp [°C]	UV [a] λ [nm] (log e)	IR [cm^{-1}] [b]	$^1\text{H-NMR}$ (δ -Werte) [c]
(2)	78	145–150 (Zers.)	284.5 (3.49), 278.5 (3.51) 273 (3.48)	5.61 (H-1,4, m), 6.34 (H-2,3, m), 4.07 (H-9,10, s), 7.65 (H-5,8, m), 7.46 (H-6,7, m); $J_{1,2}=9.7$, $J_{1,3}=1.1$, $J_{1,4}=0.9$, $J_{2,3}=5.8$, $J_{5,6}=7.65$, $J_{5,7}=1.2$, $J_{5,8}=0.5$, $J_{6,7}=7.6$ Hz
(4)	55–68	100–101	285.5 (3.52), 278 (3.48)	1610, 1602, 1580
(10)	34	188.5–189.5	283 (3.47), 276 (3.50)	7.07, 6.82, 7.12, 6.69 (ABCD-Spektrum, H-1,2,3,4, m), 6.65 (H-6, s), 5.81 (H-11, s), 7.48, 7.26, 7.27 (H-7, (8,9), 10, m); $J_{1,2}=7.4$, $J_{1,3}=1.7$, $J_{1,4}=0.4$, $J_{2,3}=7.6$, $J_{2,4}=1.1$, $J_{3,4}=8.2$ Hz
(11)	10	273–274	281 (3.35), 272.5 (3.40), 271 (3.39)	4.07, 4.00, 5.98 (ABX-Spektrum, H-2,3,4), 2.45 (N—Me, s), 7.55 (OH-2', s), 8.28 (H-6', m), 7.2 \pm 0.2 (7 H_{ar} , m); $J_{2,3}=8.5$, $J_{3,4}=5.9$ Hz
(12)	10–20	273–274	357 (3.61), 340 (3.51), 292 (3.93), 257 (4.77)	3.95 (H-2, d), 3.23 (H-3, d), 5.91 δ (H-4, s), 2.98 (N—Me, s), 7.3 \pm 0.4 (8 H_{ar} , m); $J_{2,3}=6.8$, $J_{3,4}=0$ Hz
				8.38 (H-4, s), 3.15 (N—Me, s), 7.6 \pm 0.5 (8 H_{ar} , m)
				1610, 1600

[a] In Diethylether. [b] In Nujol. [c] In CDCl_3 ; TMS int.

Beim Eintropfen einer Lösung von (2) in siedendes Benzol bildet sich sofort das Dimer (7)^[4] (Ausbeute 70 %). In Gegenwart von NMM [1.1 mol pro mol (2)] erhält man dabei eine Mischung aus (3) (8 %) und (6) (79 %); die thermische Isomerisierung von (1) unter den gleichen Bedingungen führt zum gleichen Resultat^[4]. Die Halbwertszeit von (2) bei 28 °C beträgt 6.5 h. (2) ist demnach weniger stabil als Benzoldi-oxid^[6].

Zusatz von Protonensäuren oder Lewis-Säuren zu (2) führt zur sofortigen Isomerisierung. So wird (2) von Pikrinsäure oder ZnCl₂ (in wasserfreiem Benzol) in das bicyclische Acetal (4) umgewandelt (Tabelle 1). Acetale dieses Typs sind bereits aus 9,10-disubstituierten 9,10-Anthracen-endoperoxiden erhalten worden^[7]. Starke Säuren (z. B. Trifluoressigsäure) isomerisieren (4) bei Raumtemperatur weiter zum instabilen Isobenzofuranderivat (9), das mit NMM in Chloroform [1.5 mol NMM pro mol (9)] als Mischung von *endo*- (10) und *exo*-Addukt (11) mit dem in-situ-Dehydratisationsprodukt (12) abgefangen werden kann^[8] (Tabelle 1).

Tabelle 2. Ausbeuten an isolierten Verbindungen bei der Photoisomerisierung von (1): $c = 20 \text{ mmol/l}$ in Benzol, $10-15^\circ\text{C}$, Lichtquelle: Philips S.P. 500, $\lambda > 435 \text{ nm}$, Bestrahlungszeit: 40 h. NMM = *N*-Methylmaleinsäureimid, An = Anthrachinon, Hy = 10-Hydroxyanthron.

Nr.	NMM [a](1)	Ausbeute [%]						An	Hy
		(2)	(3)	(6)	(7)	(8)			
1	3 [b]	—	—	94	2	—	—	3	1
2	3 [c]	9	—	64	1	—	4	4	—
3	0	—	60	13 [d]	—	—	4	6	—
4	[e]	0	—	83	7.5 [d]	—	2.5	2	1

[a] mol NMM pro mol (1). [b] NMM vor der Bestrahlung zugesetzt. [c] NMM nach der Bestrahlung zugesetzt. [d] Bei Zusatz von NMM zur Mutterlauge nach Isolierung von (2). [e] Bestrahlung bei 5–6 °C, Lichtquelle: Xenonlampe Philips CSX 1600 W.

Die unter verschiedenen Bestrahlungsbedingungen erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Demnach verhalten sich *meso*-Acen-endoperoxide, z. B. (1) – sofern die Retrodien-Dissoziation keine Rolle spielt – thermisch und photochemisch weitgehend ähnlich wie Endoperoxide cyclischer Diene^[1].

Eingegangen am 28. November 1978 [Z 197]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:
(1): 4741-24-6 / (2): 69961-07-5 / (3): 66964-85-0 / (4): 69927-54-4 /

(6): 42896-22-0 / (7): 67042-83-5 / (8): 42896-18-4 / (10): 69927-55-5 /
(11): 69979-94-8 / (12): 69927-56-6.

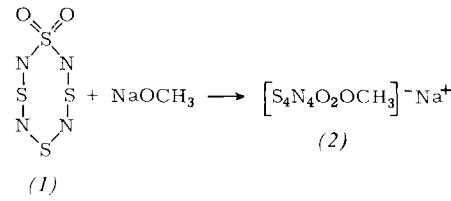
[1] W. Adam, Angew. Chem. 86, 683 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 619 (1974).

- [2] J. Rigaudy, N. C. Cohen, Nguyen Kim Cuong, C. R. Acad. Sci. 264 C, 1851 (1967); J. Rigaudy, C. Delétang, J. J. Bassetier, ibid. 268 C, 344 (1969).
 - [3] J. Rigaudy, C. Brelière, P. Scribe, Tetrahedron Lett. 1978, 687.
 - [4] J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoain, Nguyen Kim Cuong, C. R. Acad. Sci. 280 C, 527 (1975); Tetrahedron 34, 73 (1978); A. Defoain, J. Baranne-Lafont, J. Rigaudy, J. Guilhem, ibid. 34, 83 (1978).
 - [5] Mit Wellenlängen unter $\lambda = 435 \text{ nm}$ entstehen aus (1) statt (2) hauptsächlich Anthracchinon und dessen Derivate (N. Sugiyama, M. Iwata, M. Yoshioka, K. Yamada, H. Aoyama, Chem. Commun. 1968, 1563). In Lösungsmitteln wie Toluol, Aceton, Tetrahydrofuran, CH_2Cl_2 oder CS_2 nimmt die Ausbeute an (2) zugunsten dieser Verbindungen stark ab.
 - [6] H.-J. Altenbach, E. Vogel, Angew. Chem. 84, 985 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 937 (1972); die für 28°C berechnete Halbwertszeit von syn-Benzoldioxid beträgt 112 h.
 - [7] a) J. Rigaudy, M. Moreau, Nguyen Kim Cuong, C. R. Acad. Sci. 274 C, 1589 (1972); b) J. Rigaudy, D. Sparfel, Tetrahedron 34, 113 (1978); c) 34, 2263 (1978). Die Struktur von (4) wurde durch Vergleich der spektralen Daten mit denen des 6,11-Dimethylderivats [7a] und des Naphthalen-Homologen [7b] gestützt.
 - [8] Die Konfiguration von (10) und (11) wurde durch Vergleich der NMR-Daten mit denen analoger Verbindungen abgeleitet; vgl. R. N. Warriner, J. Am. Chem. Soc. 93, 2346 (1971); M. P. Cava, N. M. Pollack, O. A. Mamer, M. J. Mitchell, J. Org. Chem. 36, 3932 (1971); U. E. Wiersum, C. D. Eldred, P. Vrijhof, H. C. van der Plas, Tetrahedron Lett. 1977, 1741.

Ein SN-Ring mit Schwefelatomen der Koordinationszahlen 2, 3 und 4 durch nucleophile Substitution^[**]

Von *Herbert W. Roesky, Michael Witt, Bernt Krebs und Hans Jürgen Korte*^[*]

Obwohl die Chemie der cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen seit langem untersucht wird, blieben Hinweise auf



- [*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. M. Witt
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
 Prof. Dr. B. Krebs, Dipl.-Chem. H. J. Korte
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster

- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

nucleophile Substitutionsreaktionen spekulativ^[1]. Erstmalig ist es uns jetzt gelungen, das Produkt einer derartigen Reaktion des S₄N₄-Derivats (1)^[2] mit Natrium-methanolat abzufangen und zu isolieren.

Welches Atom des Ringsystems wird vom Nucleophil angegriffen? Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der SO₂-Gruppe erscheinen die ihr benachbarten Schwefelatome hierfür besonders prädestiniert. Eine entsprechende Ladungsverteilung in (1) erhält man auch aus einer CNDO/2-Rechnung, bei der der S₃N₄-Teil als 10π-Elektronensystem mit einer angekoppelten SO₂-Gruppe betrachtet wird^[3]. Andererseits ist bekannt, daß Elektronendichteänderungen bei SN-Systemen begünstigt sind, wenn die Schwefel- und Stickstoffatome die Koordinationszahl 2 haben. Daher kommt als Angriffs punkt auch das von der SO₂-Gruppe am weitesten entfernte Schwefelatom in Frage; das Reaktionsprodukt hätte in diesem Falle eine symmetrische Elektronenverteilung. Für die Einkristallstrukturanalyse wurde im Salz (2) das Natrium gegen ein Tetraphenylphosphonium-Ion ausgetauscht.

[(C₆H₅)₄P]⁺[S₄N₄O₂(OCH₃)]⁻ kristallisiert monoklin (Raumgruppe P2₁/n) mit $a=15.866(8)$, $b=11.277(6)$, $c=15.907(8)$ Å, $\beta=108.78(4)$ °, $Z=4$. Die Röntgen-Strukturanalyse (Diffraktometerdaten, $R=4.7\%$) ergab eine S₄N₄-ähnliche Konformation des achtgliedrigen Ringes mit praktisch idealer C_s-Symmetrie des Anions, in dem noch eine der beiden transanularen Wechselwirkungen (2.482(2) Å) vorhanden ist (Abb. 1). Das S₄N₄-Gerüst kann so auch als aus zwei anellierten Fünfringen mit zentraler, schwacher S—S-Bindung bestehend angesehen werden. Die Bindungswinkel im Ring betragen ($\sigma=0.2^\circ$): N—S(O₂)—N 101.7, N—S—N 116.6 (Mittelwert), N—S(OR)—N 107.1, S(O₂)—N—S 116.0 (Mittelwert), S(OR)—N—S 122.9° (Mittelwert).

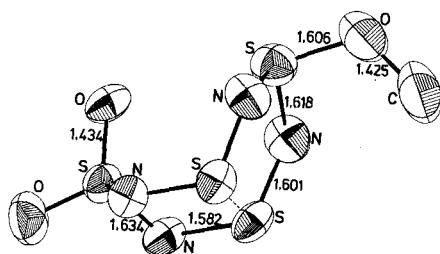


Abb. 1. Struktur des [S₄N₄O₂(OCH₃)]⁻-Ions im Kristall, Bindungslängen in Å ($\sigma=0.002$ –0.006 Å).

Aufgrund dieser Befunde können viele Reaktionen von SN-Verbindungen nun gedeutet werden.

Arbeitsvorschrift

Zur Suspension von 0.02 mol (1) in 50 ml wasserfreiem Methanol läßt man unter Kühlung eine Lösung von 0.02 mol NaOCH₃ in wenig Methanol tropfen. Aus dem tiefvioletten Gemisch kann das Reaktionsprodukt (2) entweder durch Fällung mit Benzol oder durch Kristallisation bei –70°C isoliert werden. Die Umsetzung verläuft quantitativ. – Mit Tetraphenylphosphoniumchlorid läßt sich (2) in Methanol oder kaltem Wasser in das entsprechende Phosphoniumsalz umwandeln, das ebenfalls durch Kristallisation aus Methanol bei –70°C gereinigt wird (Ausbeute 60%).

Eingegangen am 15. Januar 1979 [Z 209]

[1] H. W. Roesky, M. Witt, M. Diehl, J. W. Bats, H. Fuess, Chem. Ber., im Druck.

[2] H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller, Chem. Ber. 110, 2695 (1977).

[3] Rechnungen von Prof. C. Furlani, Rom.

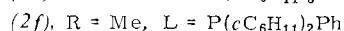
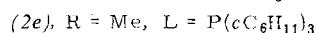
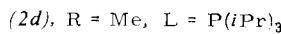
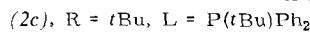
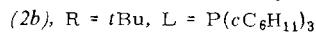
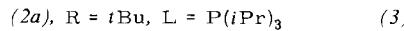
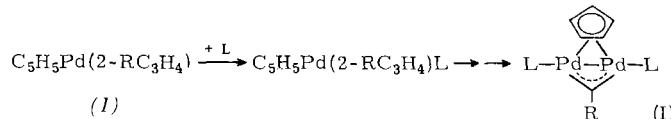
Strukturisomere Palladiumkomplexe des Typs

C₅H₅Pd(2-RC₃H₄)L –

Ein Beispiel für simultane π/σ- und σ/π-Umlagerung von zwei organischen Liganden^[1]

Von Helmut Werner und Alfred Kühn^[*]

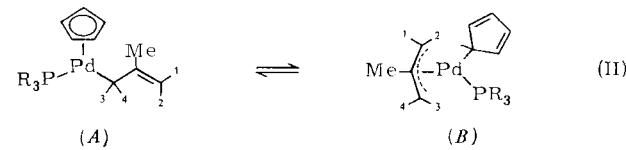
Die Synthese der Zweikernkomplexe (3) nach Schema (I)^[2a] verläuft über ein 1:1-Addukt (2), das sich in einigen Fällen isolieren läßt^[2b]:



Die Untersuchung der Eigenschaften sowie der Struktur der Verbindungen (2) hat überraschenderweise ergeben, daß die beiden organischen Liganden C₅H₅ und 2-RC₃H₄ in Abhängigkeit von R und L in unterschiedlicher Weise am Metall koordiniert sein können.

Für die gelben kristallinen Komplexe (2a)–(2c) weisen die ¹H-NMR-Spektren eine *monohapto*- oder σ-Bindung des Cyclopentadienyl-Liganden und eine *trihapto*- oder π-Bindung des Allyl-Liganden nach. Die Daten für die Allylprotonen entsprechen denen der schon länger bekannten Verbindungen (2-RC₃H₄)Pd(L)X (X = Cl, Br, I)^[3]. Die C₅H₅-Protonen geben im Temperaturbereich von –60 bis +90°C ein scharfes Dublett-Signal ($J_{PH}=1.3$ –1.5 Hz), woraus wir schließen, daß (2a)–(2c) in Lösung eine fluktuierende Struktur besitzen, d. h. eine sehr rasche metallotrope Umlagerung [Wanderung der Gruppe (2-RC₃H₄)PdL um den Ring gemäß einer 1,2-Verschiebung^[4]] eingehen. Die *monohapto*-Koordination des Cyclopentadienylrings im Kristall ist für (2a) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert^[5].

Die ¹H-NMR-Spektren der Komplexe (2d)–(2f) sind bei Raumtemperatur denen von (2a)–(2c) sehr ähnlich. Kühl man die Lösungen in [D₈]-Toluol jedoch auf –60°C ab, so bietet sich ein völlig anderes Bild: Im Bereich der C₅H₅-Protonen erscheinen jetzt zwei Signale und außerdem mehr als vier Signale für die Protonen des Allyl-Liganden. Die genaue Analyse der Tieftemperaturspektren läßt erkennen, daß zwei Isomere im Gleichgewicht vorliegen [Gl. (II)].



Das Isomer (A) enthält neben L einen *pentahapto*-gebundenen Cyclopentadienyl- und einen *monohapto*-gebundenen Allyl-Liganden, womit sich eine 18-Elektronen-Konfiguration des Metallatoms ergibt. In (B) ist hingegen der Fünfring *monohapto*- und der Allyl-Ligand *trihapto*-gebunden, so daß dem Metallatom eine 16-Elektronen-Konfiguration zukommt.

Aus der Intensität der Protonensignale von (A) und (B) (Tabelle 1) geht hervor, daß bei –60°C (B) deutlich überwiegt.

[*] Prof. Dr. H. Werner, Dr. A. Kühn
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg