

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  $-20^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt werden.

Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen.

	Ausb. [%]	Fp [ $^{\circ}\text{C}$ ]	UV [a] $\lambda$ [nm] (log $\epsilon$ )	IR [ $\text{cm}^{-1}$ ] [b]	$^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ -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	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
(10)	34	188.5–189.5	283 (3.47), 276 (3.50)	3380, 3340, 1780, 1710, 1620	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), $7.2 \pm 0.2$ (7H <sub>ar</sub> , m); $J_{2,3}=8.5$ , $J_{3,4}=5.9$ Hz
(11)	10	273–274	281 (3.35), 272.5 (3.40), 271 (3.39)	3420, 1765, 1680, 1610	3.95 (H-2, d), 3.23 (H-3, d), 5.91 $\delta$ (H-4, s), 2.98 (N—Me, s), $7.3 \pm 0.4$ (8H <sub>ar</sub> , m); $J_{2,3}=6.8$ , $J_{3,4}=0$ Hz
(12)	10–20	273–274	357 (3.61), 340 (3.51), 292 (3.93), 257 (4.77)	3360, 1758, 1710, 1610, 1600	8.38 (H-4, s), 3.15 (N—Me, s), $7.6 \pm 0.5$ (8H <sub>ar</sub> , m)

[a] In Diethylether. [b] In Nujol. [c] In  $\text{CDCl}_3$ ; TMS int.

Beim Eintropfen einer Lösung von (2) in siedendes Benzol bildet sich sofort das Dimer (7) [41] (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 [41]. Die Halbwertszeit von (2) bei  $28^{\circ}\text{C}$  beträgt 6.5 h. (2) ist demnach weniger stabil als Benzoldioxid [6].

Zusatz von Protonensäuren oder Lewis-Säuren zu (2) führt zur sofortigen Isomerisierung. So wird (2) von Pikrinsäure oder  $\text{ZnCl}_2$  (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-Dehydratationsprodukt (12) abgefangen werden kann [8] (Tabelle 1).

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

Nr.	NMM [a](1)	(2)	Ausbeute [%]					An	Hy
			(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  $5-6^{\circ}\text{C}$ , 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. Basselier, *ibid.* 268 C, 344 (1969).

[3] J. Rigaudy, C. Brelière, P. Scribe, Tetrahedron Lett. 1978, 687.

[4] J. Rigaudy, J. Baranne-Lafont, A. Defoin, Nguyen Kim Cuong, C. R. Acad. Sci. 280 C, 527 (1975); Tetrahedron 34, 73 (1978); A. Defoin, J. Baranne-Lafont, J. Rigaudy, J. Guilhem, *ibid.* 34, 83 (1978).

[5] Mit Wellenlängen unter  $\lambda=435$  nm entstehen aus (1) statt (2) hauptsächlich Anthrachinon und dessen Derivate (N. Sugiyama, M. Iwata, M. Yoshioka, K. Yamada, H. Aoyama, Chem. Commun. 1968, 1563). In Lösungsmitteln wie Toluol, Aceton, Tetrahydrofuran,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CS}_2$  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  $28^{\circ}\text{C}$  berechnete Halbwertszeit von syn-Benzoldioxid beträgt 112 h.

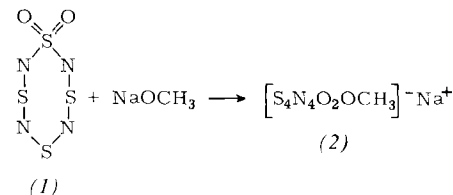
[7] a) J. Rigaudy, M. Moreau, Nguyen Kim Cuong, C. R. Acad. Sci. 274 C, 1589 (1972); b) J. Rigaudy, D. Sparfel, Tetrahedron 34, 113 (1978); c) 34, 2263 (1978). Die Struktur von (4) wurde durch Vergleich der spektralen Daten mit denen des 6,11-Dimethylderivats [7a] und des Naphthacen-Homologen [7b] gestützt.

[8] Die Konfiguration von (10) und (11) wurde durch Vergleich der NMR-Daten mit denen analoger Verbindungen abgeleitet; vgl. R. N. Warrener, 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<sup>[1]</sup>. Erstmals ist es uns jetzt gelungen, das Produkt einer derartigen Reaktion des  $S_4N_4$ -Derivats (1)<sup>[2]</sup> mit Natrium-methanolat abzufangen und zu isolieren.

Welches Atom des Ringsystems wird vom Nucleophil angegriffen? Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung der  $SO_2$ -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  $S_3N_4$ -Teil als  $10\pi$ -Elektronensystem mit einer angekoppelten  $SO_2$ -Gruppe betrachtet wird<sup>[3]</sup>. Andererseits ist bekannt, daß Elektronendichteänderungen bei  $SN$ -Systemen begünstigt sind, wenn die Schwefel- und Stickstoffatome die Koordinationszahl 2 haben. Daher kommt als Angriffspunkt auch das von der  $SO_2$ -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.

$[(C_6H_5)_4P]^+[S_4N_4O_2(OCH_3)]^-$  kristallisiert monoklin (Raumgruppe  $P2_1/n$ ) mit  $a=15.866(8)$ ,  $b=11.277(6)$ ,  $c=15.907(8)$  Å,  $\beta=108.78(4)^\circ$ ,  $Z=4$ . Die Röntgen-Strukturanalyse (Diffraktometerdaten,  $R=4.7\%$ ) ergab eine  $S_4N_4$ -ähnliche Konformation des achtgliedrigen Ringes mit praktisch idealer  $C_2$ -Symmetrie des Anions, in dem noch eine der beiden transannularen Wechselwirkungen ( $2.482(2)$  Å) vorhanden ist (Abb. 1). Das  $S_4N_4$ -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( $O_2$ )—N  $101.7$ , N—S—N  $116.6$  (Mittelwert), N—S(OR)—N  $107.1$ , S( $O_2$ )—N—S  $116.0$  (Mittelwert), S(OR)—N—S  $122.9^\circ$  (Mittelwert).

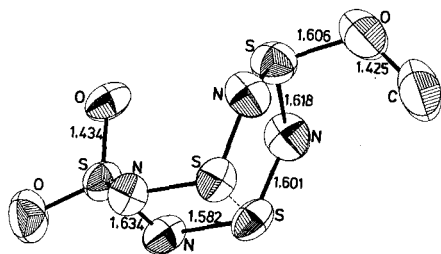


Abb. 1. Struktur des  $[S_4N_4O_2(OCH_3)]^-$ -Ions im Kristall, Bindungslängen in Å ( $\sigma=0.002-0.006$  Å).

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  $NaOCH_3$  in wenig Methanol tropfen. Aus dem tiefvioletten Gemisch kann das Reaktionsprodukt (2) entweder durch Fällung mit Benzol oder durch Kristallisation bei  $-70^\circ C$  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  $-70^\circ C$  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.

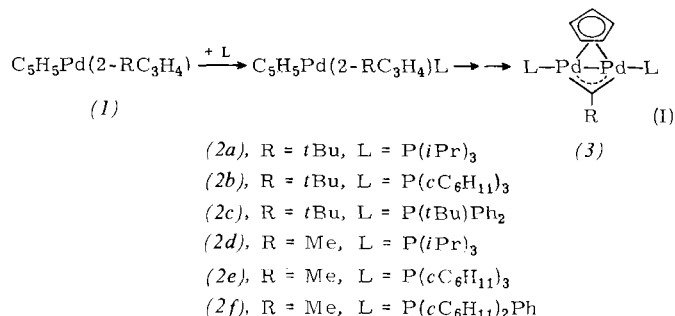
## Strukturisomere Palladiumkomplexe des Typs

$C_5H_5Pd(2-RC_3H_4)L$  –

### Ein Beispiel für simultane $\pi/\sigma$ - und $\sigma/\pi$ -Umlagerung von zwei organischen Liganden<sup>[1]</sup>

Von Helmut Werner und Alfred Kühn<sup>[\*]</sup>

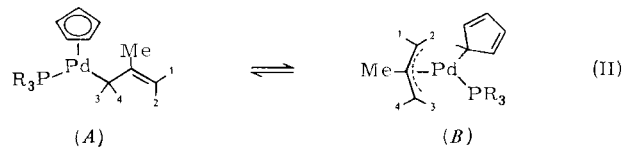
Die Synthese der Zweikernkomplexe (3) nach Schema (1)<sup>[2a]</sup> verläuft über ein 1:1-Addukt (2), das sich in einigen Fällen isolieren läßt<sup>[2]</sup>:



Die Untersuchung der Eigenschaften sowie der Struktur der Verbindungen (2) hat überraschenderweise ergeben, daß die beiden organischen Liganden  $C_5H_5$  und  $2-RC_3H_4$  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  $\sigma$ -Bindung des Cyclopentadienyl-Liganden und eine *trihapto*- oder  $\pi$ -Bindung des Allyl-Liganden nach. Die Daten für die Allylprotonen entsprechen denen der schon länger bekannten Verbindungen  $(2-RC_3H_4)Pd(L)X$  ( $X=Cl, Br, I$ )<sup>[3]</sup>. Die  $C_5H_5$ -Protonen geben im Temperaturbereich von  $-60$  bis  $+90^\circ C$  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  $(2-RC_3H_4)PdL$  um den Ring gemäß einer 1,2-Verschiebung<sup>[4]</sup>] eingehen. Die *monohapto*-Koordination des Cyclopentadienylrings im Kristall ist für (2a) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert<sup>[5]</sup>.

Die  $^1H$ -NMR-Spektren der Komplexe (2d)–(2f) sind bei Raumtemperatur denen von (2a)–(2c) sehr ähnlich. Kühlt man die Lösungen in  $[D_8]$ -Toluol jedoch auf  $-60^\circ C$  ab, so bietet sich ein völlig anderes Bild: Im Bereich der  $C_5H_5$ -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  $-60^\circ C$  (B) deutlich überwiegt.

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