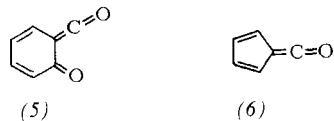


Abb. 2. Berechnete CNDO/S- (a) und MNDO-PERTCI- (b) und gemessene (c) vertikale Ionisierungspotentiale der Valenzisomere (3) (oben) und (4) (unten).

Molekülgeometrien (Abb. 2) dem Benzoxadiazol (4) zuordnen. Die Rechnungen reproduzieren das gemessene Spektrum gut (Ausnahme: MNDO- $^2\text{A}'(\sigma_N)$ -Ionenzustand bei 11.10 eV, der um 0.9 eV zu energiereich erhalten wird). Die gemessene erste Ionisierungsenergie (9.45 eV) stimmt außerdem hervorragend mit einem Schätzwert (9.50 eV) anderer Autoren überein<sup>[5]</sup>.



Beim Erhitzen des Probegases auf 320 °C entsteht unter N<sub>2</sub>-Abspaltung ausschließlich 6-Fulvenon (6), dessen PE-Spektrum zwischen 10 und 12 eV keine Banden enthält<sup>[4]</sup>. Dies beweist, daß die intensiven Banden ab 9.45 eV im Spektrum der Abbildung 1 nicht durch ein Zersetzungsprodukt von (3) verursacht werden.

Aus den relativen Bandenintensitäten der Ionisierung des Diazocyclohexadienons (Bande 1a bei 8.20 eV) und des Benzoxadiazols (Bande 1 und nachfolgende Banden) geht bei ähnlichen Ionisierungsquerschnitten hervor, daß in der Gasphase bei 40 ± 10 °C neben 80–90% (4) nur 10–20% (3) vorliegen. Dies entspricht einer größeren Stabilität der benzoischen gegenüber der chinoiden Struktur um etwa 1 kcal/mol.

Eingegangen am 19. April 1979 [Z 285]

- [1] M. Regitz: Diazoalkane. Thieme, Stuttgart 1977.
- [2] L. A. Kazitsyna, B. S. Kikot, A. V. Upadysheva, Russ. Chem. Rev. 35, 388 (1966).
- [3] B. S. Kikot, J. Gen. Chem. USSR 33, 221 (1963).
- [4] R. Schulz, A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1979, 59.
- [5] O. Thorstad, K. Undheim, Chem. Ser. 6, 222 (1974).
- [6] K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 33, 19 (1974).
- [7] M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977); M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, ibid. 100, 3607 (1978).
- [8] H. L. Hase, G. Laufer, K.-W. Schulte, A. Schweig, Theor. Chim. Acta 48, 47 (1978).

## Thermische „walk“-Umlagerung im Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-System<sup>[\*\*]</sup>

Von Frank-Gerrit Klärner und Friedhelm Adamsky<sup>[†]</sup>

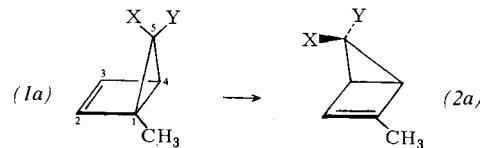
Bei einer Vielzahl fünfgliedriger Heterocyclen, z. B. Derivaten des Furans, Pyrrols und Thiophens, beobachtet man

[†] Doz. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. F. Adamsky  
Abteilung für Chemie der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

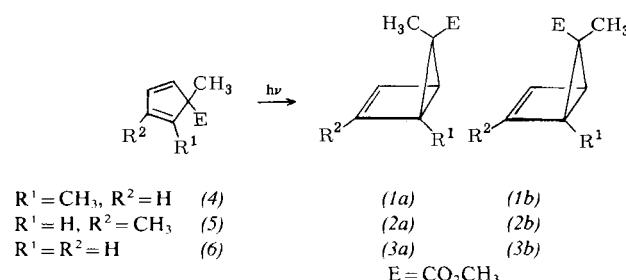
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

eine photochemische Isomerisierung, die eine Umverteilung der Ringatome bewirkt. Zur Erklärung dieser ungewöhnlichen Reaktion hat man häufig „walk“-Umlagerungen in den intermedial gebildeten, valenztautomeren Hetero-bicyclo[2.1.0]pent-2-enen postuliert<sup>[1a]</sup>. Nach Lemal et al.<sup>[1b]</sup> findet in Perfluortetramethyl-5-thia-bicyclopenten und seinem exo-Oxid auch bei thermischer Anregung eine rasche „walk“-Umlagerung statt.

Im carbocyclischen Bicyclopenten-System interessierte bisher hauptsächlich die elektrocyclische Ringöffnung zu chemisch aktivierten 1,3-Cyclopentadienen<sup>[2c-d]</sup>. Eine „walk“-Umlagerung wurde nur bei photochemischer Anregung beobachtet<sup>[2d]</sup>. Wir berichten über die thermische „walk“-Umlagerung (1a) → (2a), die der konkurrierenden Bicyclopenten-Cyclopentadien-Isomerisierung vorgelagert ist und bereits bei 0 °C mit hoher Stereoselektivität verläuft.



Für den experimentellen Nachweis dieser Umlagerung wurden die Bicyclopentenderivate (1a), (1b), (2a), (2b) und (3a), (3b) durch Photolyse der Cyclopentadiene (4), (5) bzw. (6) (–50 °C, Hg-Niederdruckbrenner NK 25/7 Fa. Hanau, Dimethylether) synthetisiert<sup>[3]</sup>. Die Zuordnung der bei –10 °C säulenchromatographisch getrennten Diastereomere (1a), (1b), (2a), (2b) sowie (3a), (3b) beruht im wesentlichen auf dem <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Vergleich mit exo- und endo-5-Methylbicyclo[2.1.0]pent-2-en<sup>[2c-d]</sup>.



Das 1,5-Dimethylderivat (1a) lagert sich bereits bei 0 °C vollständig in zwei Produkte um (GC: 93:7)<sup>[3]</sup>. Das Hauptprodukt ist identisch mit dem unabhängig synthetisierten 2,5-Dimethylderivat (2a), das Nebenprodukt mit dem Ausgangsstoff (4). Aus der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Isomerisierung (1a) → (2a) bei 0 °C ließ sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_{(1a),(2a)}$  zu  $2.4 \times 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$  und damit die Gibbs-Aktivierungsenergie zu  $\Delta G^* = 21.7 \text{ kcal/mol}$  ermitteln.

Ein ähnliches thermisches Verhalten zeigt auch das diastereomere 1,5-Dimethylderivat (1b). Allerdings beobachtet man in diesem Fall 97% elektrocyclische Ringöffnung (1b) → (4) und nur 3% „walk“-Umlagerung (1b) → (2b).

Die 2,5-Dimethylderivate (2a) und (2b) sind thermisch stabiler als (1a) und (1b), vergleichbar mit (3a) und (3b) sowie mit dem Stammsystem. Oberhalb Raumtemperatur lagern sich (2a), (2b) und (3a), (3b) zu den Cyclopentadienderivaten (5) bzw. (6) um. In Tabelle 1 sind ihre kinetischen Parameter denen des Stammsystems gegenübergestellt. Bei der Thermolyse von (2a) entsteht außer (5) (95%) auch das 1,5-Dimethylcyclopentadien (4) (5%), dessen Bildung auf eine – wenn auch nur in geringem Maße – wechselseitige „walk“-Umlagerung (2a) ⇌ (1a) hindeutet. Eine exo-endo-Isomerisierung

an C-5 ist in keinem Fall zu beobachten. Dieses Ergebnis schließt eine Wanderung von C-5 unter Retention in den untersuchten Bicyclopenten-Systemen aus, die nach einer semi-empirischen MO-Rechnung<sup>[6]</sup> bevorzugt sein sollte. Die beobachtete Stereochemie entspricht einer Inversion an C-5 und erfüllt damit die stereochemischen Voraussetzungen für einen orbitalsymmetrie-kontrollierten Prozeß<sup>[7]</sup>.

Tabelle 1. Kinetische Parameter bei 50 °C.

Reaktion	Halbwertszeit [min]	$\Delta G^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [cal K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
(2a) → (5)	165	25.2		
(2b) → (5)	83	24.7		
(3a) → (6)	67	24.5	$25.4 \pm 0.3$	$2.3 \pm 1.6$
(3b) → (6)	38	24.2	$25.6 \pm 0.2$	$3.7 \pm 0.8$
Bicyclo[2.1.0]pent-2-en → 1,3-Cyclopentadien [a]	112	24.9	$26.3 \pm 0.3$	$4.3 \pm 0.9$

[a] Synthese: J. I. Brauman, D. M. Golden, J. Am. Chem. Soc. 90, 1920 (1968); Trans. Faraday Soc. 65, 464 (1969).

Überraschend ist die geringe Gibbs-Aktivierungsenthalpie der Reaktion (1a) → (2a), die wesentlich kleiner ist als die der „walk“-Umlagerungen der entsprechend substituierten vinylogen Systeme, *cis*-Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien (180 °C,  $\Delta G^\ddagger = 37.1$  kcal/mol)<sup>[8a]</sup> und *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (102.5 °C,  $\Delta G^\ddagger = 28.8$  kcal/mol)<sup>[8b]</sup>. Für die Umlagerung des Bicyclo[6.1.0]nonatriens wird aufgrund des Aktivierungsparameters ein aromatischer Übergangszustand diskutiert. Die um ca. 7 kcal/mol niedrigere Gibbs-Aktivierungsenthalpie von (1a) → (2a) legt somit auch für die Bicyclopenten-Umlagerung einen aromatischen Übergangszustand nahe. Wir vermuten jedoch, daß die geringe Aktivierungsbarriere der Bicyclopenten-Umlagerung nicht allein aus der Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes resultiert, sondern wesentlich auf der hohen Grundzustandsenthalpie des Bicyclopenten-Systems beruht. Für die olefinische Doppelbindung der Stammverbindung Bicyclo[2.1.0]pent-2-en wurde eine um 9 kcal/mol höhere Hydrierwärme (25 °C;  $\Delta H = 42.5$  kcal/mol) als für die Doppelbindung von Bicyclo[2.2.0]hex-2-en und Bicyclo[3.2.0]hept-6-en ermittelt<sup>[9]</sup>. Der zusätzliche Energieinhalt von 9 kcal/mol wird auf eine anti-aromatische Destabilisierung des Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-Grundzustandes zurückgeführt und muß bei einer Abschätzung der Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes der „walk“-Umlagerung (1a) → (2a) mit berücksichtigt werden.

Eingegangen am 21. März 1979,  
in geänderter Fassung am 15. Juni 1979 [Z 271]

[1] a) J. A. Barltrop, A. C. Day, R. W. Ward, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 131; Übersicht: J. A. Barltrop, J. D. Coyle: Excited States in Organic Chemistry. Wiley, New York 1975, S. 298ff.; b) J. A. Ross, R. P. Seiders, D. M. Lemal, J. Am. Chem. Soc. 98, 4325 (1976); C. H. Bushwell, J. A. Ross, D. M. Lemal, ibid. 99, 629 (1977).

[2] a) M. C. Flowers, H.-M. Frey, J. Am. Chem. Soc. 94, 8636 (1972); b) W. E. Farneth, M. B. D'Amore, J. I. Brauman, ibid. 98, 5546 (1976); c) G. D. Andrews, J. E. Baldwin, ibid. 99, 4853 (1977), zit. Lit.; d) ibid. 99, 4851 (1977).

[3] (4) und (5) wurden analog der Vorschrift für (6) (H. Müller, G. E. Herberich, Chem. Ber. 104, 2772 (1971)) dargestellt.

[4] <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz,  $CCl_4$ ,  $-15$  °C): (1a):  $\tau = 4.10$  (m, 2-, 3-H), 6.43 (s,  $OCH_3$ ), 7.72 (m, 4-H), 8.44 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 8.62 (s, 5-CH<sub>3</sub>); (1b):  $\tau = 4.05$  (m, 2-, 3-H), 6.41 (s,  $OCH_3$ ), 8.27 (m, 4-H), 8.50 (s, 1-CH<sub>3</sub>), 8.80 (s, 5-CH<sub>3</sub>); (2a):  $\tau = 4.45$  (m, 3-H), 6.47 (s,  $OCH_3$ ), 7.81 (d, 1-, 4-H), 8.37 (d, 2-CH<sub>3</sub>), 8.52 (s, 5-CH<sub>3</sub>); (2b):  $\tau = 4.45$  (m, 3-H), 6.41 (s,  $OCH_3$ ), 8.08 (d, 1-, 4-H), 8.47 (d, 2-CH<sub>3</sub>), 8.86 (s, 5-CH<sub>3</sub>); (3a):  $\tau = 4.01$  (m, 2-, 3-H), 6.40 (s,  $OCH_3$ ), 7.61 (m, 1-, 4-H), 8.41 (s, 5-CH<sub>3</sub>); (3b):  $\tau = 3.97$  (m, 2-, 3-H), 6.37 (s,  $OCH_3$ ), 7.88 (m, 1-, 4-H), 8.83 (s, 5-CH<sub>3</sub>).

[5] GC: 42 m „Marlophen“-Glaskapillar-Säule ( $T = 30$  °C). Dr. F. Scheidt danken wir für die Anfertigung der GC-Säule.

[6] W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc. 97, 1978 (1975).

- [7] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).
- [8] F.-G. Klärner, Angew. Chem. 86, 270 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 268 (1974); F.-G. Klärner, S. Yaslaw, M. Wetle, Chem. Ber. 112, 1168 (1979); b) F.-G. Klärner, Angew. Chem. 84, 892 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 832 (1972); F.-G. Klärner, M. Wetle, Chem. Ber. 111, 282 (1978).
- [9] W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, Chem. Ber., im Druck.

Eine Carbondisulfidbrücke neuen Typs in einem zweikernigen Cobalt(I)-Komplex

Von Claudio Bianchini, Carlo Mealli, Andrea Meli, Annabella Orlandini und Luigi Sacconi<sup>[1]</sup>

Die bisher einzige Röntgen-Strukturanalyse<sup>[11]</sup> eines zweikernigen Komplexes mit  $CS_2$ -Brücke hat gezeigt, daß eine Metallodithiocarboxylato-Einheit über die beiden Schwefelatome an das zweite Metallatom gebunden ist. Für analoge Komplexe liegen nur IR- und NMR-Daten vor<sup>[2]</sup>, wonach die  $CS_2$ -Brücke in diesen Fällen mit dem einen Metallatom über das Kohlenstoffatom oder über eine  $\eta^2$ -gebundene C-S-Gruppe verknüpft ist, während das andere Metallatom eine  $\sigma$ -Bindung zu einem Schwefelatom bildet.

Wir haben nun gefunden, daß bei der Reaktion von  $CS_2$  mit Cobalt(II)-tetrafluoroborat,  $NaBPh_4$  und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan,  $CH_3C(CH_2PPh_3)_3$  (triphos), der diamagnetische Zweikernkomplex  $\{(\text{triphos})Co\}_2CS_2(BPh_4)_2$  (1) entsteht. Seine Struktur wurde an einem Einkristall röntgenographisch aufgeklärt<sup>[3]</sup>. Im komplexen Kation von (1) werden die beiden Co(triphos)-Einheiten durch ein  $CS_2$ -Molekül zusammengehalten. Das eine Cobaltatom ist an eine C=S-Gruppe  $\pi$ -gebunden, das andere bildet zwei  $\sigma$ -Bindungen zu den beiden Schwefelatomen.

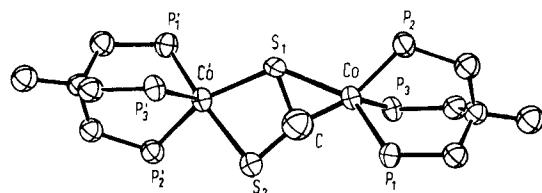


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung des inneren Gerüstes des komplexen Kations von (1). Besetzungsparameter für S(1), S(2) und C-Atome auf 0.5 festgelegt. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Co-P (Mittelwert) = 2.22(2), Co-S(1) = 2.27(1), Co-S(2) = 2.31(1), Co-S(1) = 2.29(1), Co-C = 1.72(5), C-S(1) = 1.75(7), C-S(2) = 1.72(7), S(1)-C-S(2) = 112.2(3.7), S(1)-Co-S(2) = 77.7(5), C-Co-S(2) = 49.3(2.2).

Der S-C-S-Winkel (112.2(3.7)°) ist kleiner als im einkernigen Cobalt(0)-Komplex mit triphos und terminal  $\eta^2$ -gebundenem  $CS_2$  (133.8(8)°)<sup>[4]</sup>. Beide C-S-Abstände (C-S(1) = 1.75(7), C-S(2) = 1.72(7) Å) sind einander ähnlich.

[1] Prof. Dr. L. Sacconi, Dr. C. Bianchini, Dr. C. Mealli, Dr. A. Meli, Dr. A. Orlandini  
Istituto di Chimica generale e Inorganica dell'Università, Laboratorio CNR via J. Nardi 39, I-50132 Firenze (Italien)