

(1) reagiert in Pyridin mit Pb^{2+} , Zn^{2+} oder Cd^{2+} zu Chelaten, die durch Luftsauerstoff, Silberoxid oder Bleidioxid zu den paramagnetischen Komplexen oxidiert werden. Meßwerte sind in Tabelle 1 zusammengestellt.



Tabelle 1. ESR-Daten der Schwermetallkomplexe aus (1) und einigen Kationen in Pyridin bei Raumtemperatur.

| Komplex | Kation | a_{H} [G] | a_{Metall} [G] | ΔH [G] | g |
|---------|--------------------------|-----------------------|---|-------------------|--------|
| (2) | Pb^{2+} | 3.95 | 7.3 | 0.45 | 1.9993 |
| (3) | Zn^{2+} | 4.00 | — | 0.45 | 2.0046 |
| (4) | Cd^{2+} | 3.90 | ^{111}Cd 3.95 [a] ^{113}Cd 413 [a] | 0.35 | 2.0044 |
| (5) [b] | Et_2Ti^+ | 3.25 | 11.75 | 0.60 | 2.0035 |
| (6) | „frei“ | 2.35 | — | 0.35 | 2.0048 |

[a] Durch Spektrensimulation ermittelt. [b] Diethylthalliumhydroxid wurde von U. Bergler zur Verfügung gestellt.

Im System (1)/ Et_2Ti^+ ^[2] lassen sich die Spektren zweier paramagnetischer Spezies gleichzeitig beobachten. Der Komplex (5) zeigt die angegebene Metallaufspaltung, während das andere Signal lediglich aus einem Dublett, das durch ein Proton hervorgerufen wird, besteht. Dieses Signal ordnen wir dem „freien“ Liganden (6) zu. Seine Protonenkopplungskonstante ist beträchtlich kleiner, so daß sich schon daran die nicht eingetretene Komplexbildung erkennen läßt.

Aufgrund der unterschiedlichen g-Faktoren und der Metallaufspaltung können auch mehrere Kationen gleichzeitig nebeneinander nachgewiesen werden. Abbildung 1 zeigt die Hyperfeinstruktur, die beobachtet wird, wenn man (1) in Pyridin mit Cd^{2+} - und Pb^{2+} -Ionen umsetzt. Die mit \times bezeichneten Linien entsprechen dem Chelat (4), die unmarkierten Linien dem Chelat (2).

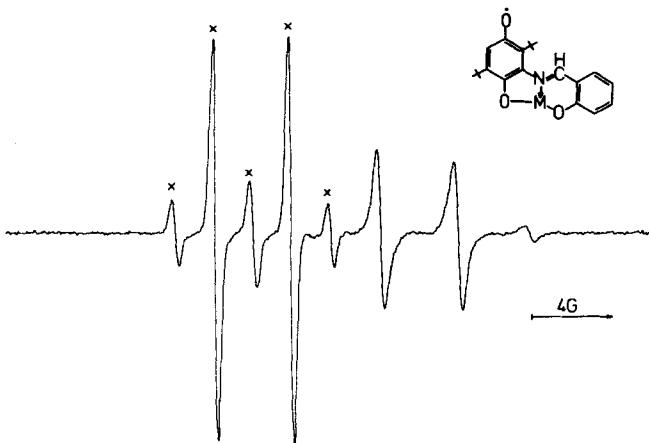


Abb. 1. ESR-Spektren des Cd^{2+} -Chelats (4) (x) und des Pb^{2+} -Chelats (2) in Pyridin bei Raumtemperatur.

Die angegebenen Kationen lassen sich auch nachweisen, wenn sie in wässriger Phase vorliegen. Dazu wird die wässrige Lösung mit einer benzolischen Lösung des Liganden (1) unter Zusatz von 10% Pyridin geschüttelt. Nach Phasentrennung wird die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und direkt in das ESR-Meßrohr überführt. Als Oxidationsmittel kann etwas Bleidioxid zugegeben werden. Die

ESR-Parameter der so erhaltenen Komplexe stimmen mit den Werten in Tabelle 1 überein. Bei dieser Arbeitsweise läßt sich bei Verwendung einer 10^{-6} molaren Zinkacetatlösung und einer Konzentration des Liganden (1) in der organischen Phase von 10^{-2} mol/l das Signal von (3) mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von 15:1 ohne Schwierigkeiten erkennen. Diese Nachweisempfindlichkeit kann bei Spektrenakkumulation unter Anwendung eines Datensystems um zwei Zehnerpotenzen gesteigert werden.

eingegangen am 6. August 1979 [Z 347]

[1] Synthese von (1) durch Umsetzung von 2-Amino-3,5-di-tert-butyl-hydrochinon mit 2-Hydroxybenzaldehyd.

[2] K. B. Ulmschneider, H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Viertel, Z. Naturforsch. B 33, 237 (1978).

Struktur und Reaktionen von Methylenschwefeltetrafluorid^[**]

Von Hans Bock, James E. Boggs, Gert Kleemann, Dieter Lentz, Heinz Oberhammer, Eva Maria Peters, Konrad Seppele, Arndt Simon und Bahman Solouki^[*]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

$\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ entsteht durch Reaktion von $\text{SF}_5-\text{CH}_2\text{Br}$ mit $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ bei -110°C ^[1]. Diese Methylenverbindung übertrifft an thermischer Stabilität alle bekannten Phosphor- und Schwefel-Ylide sowie Metall-Carbenkomplexe; sie zersetzt sich in der Gasphase bei 10^{-2} Torr erst oberhalb 650°C . Ihre Schwingungsspektren^[2] wie auch die ^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -Kernresonanzen^[1] sind mit einer Ylid-Doppelbindung



in Einklang, wobei der Grenzform mit Doppelbindung im Gegensatz zu anderen Yliden höheres Gewicht zukommt: die spektroskopisch ermittelte Bindungsordnung beträgt $1.8^{[2]}$, die Ladung am Kohlenstoffatom nach ab-initio-Rechnung $-0.6^{[3]}$.

Diese Befunde werden durch das Photoelektronenspektrum (Abb. 1) gestützt, das bei 10.65 eV eine einzelne, der π_{CS} -Ionisierung zuzuordnende Bande zeigt. Relativ zu alkylierten Phosphor-Yliden mit 1. Ionisierungsenergien unterhalb 7 eV ^[4] ist bei $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ die Energiedifferenz zum Radikalkation-Grundzustand infolge der Fluorsubstitution beträchtlich erhöht.

Formale Anlagerung von (angeregtem^[4b]) CH_2 an das F_4S -Schwefelektronenpaar (vgl. Abb. 1) erzeugt die π_{CS} - und σ_{CS} -Bindungen^[4]; die Radikalkationenzustände vom Typ n_F oder σ_{SF} bleiben hierbei weitgehend ungestört^[5].

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppele [^{*}], Dipl.-Chem. G. Kleemann, Dr. D. Lentz
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Prof. J. E. Boggs
Department of Chemistry, University of Texas
Austin, Texas 78712 (USA)

Prof. Dr. H. Oberhammer
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 8, D-7400 Tübingen 1

Prof. Dr. A. Simon, Dipl.-Chem. E. M. Peters
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Robert A. Welch Foundation unterstützt.

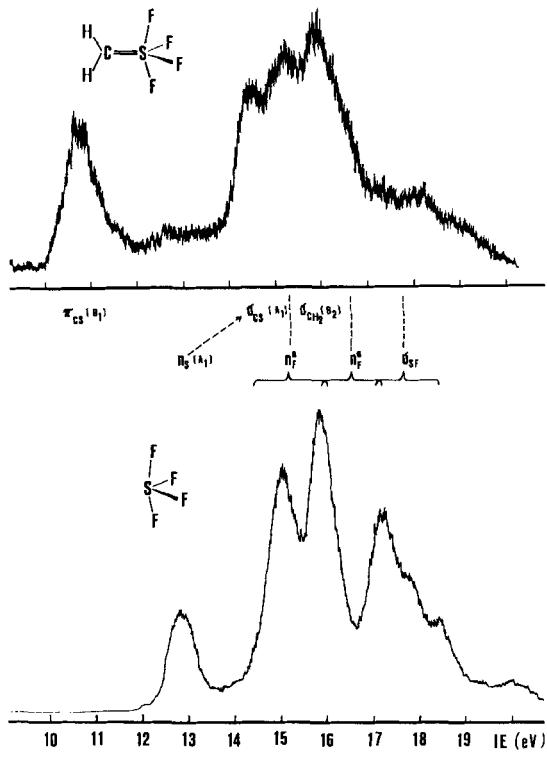


Abb. 1. He(I)-PE-Spektrum von $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ mit qualitativer Zuordnung durch Radikalalkationenzustands-Vergleich mit SF_4 .

Die IR-, NMR- oder PE-Daten lassen keine Aussage über die Orientierung der Methylengruppe oder eventuell ihre Fluktuation axial \rightleftharpoons äquatorial z. B. durch Pseudorotation des trigonal-bipyramidalen F_4CS -Gerüsts zu. Den Kernresonanzen ist nur zu entnehmen, daß die vermutlich planare H_2C -Gruppe entweder axial (a) oder äquatorial (e) orientiert ist.

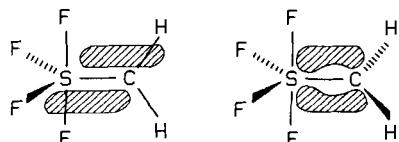


Abb. 2. Strukturmöglichkeiten für $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$. Nach dem Elektronenpaarabstößungsmodell ist die experimentell gefundene „axiale“ Position der H-Atome bevorzugt. Diese Struktur (links) kann auch durch Verknüpfung eines Tetraeders und eines Oktaeders über zwei gebogene Bindungen gedeutet werden.

Tief temperatur-Kristallstrukturanalyse^[6], Elektronenbeugung^[7] sowie eine ab-initio-Berechnung^[3] ergaben übereinstimmend (Tabelle 1), daß eine trigonale Bipyramide – ähnlich der in SF_4 , aber mit verringertem Äquatorialwinkel FSF – vorliegt und die Methylengruppe coplanar zur Ebene der axialen Fluoratome ist. Im Elektronenpaarabstößungsmodell kann sich die π_{CS} -Elektronendichte nur so günstig verteilen, wobei die äquatorialen Fluoratome enger zusammenrücken müssen (Abb. 2). Die axialen Fluoratome sind nur etwa 240 pm von den Wasserstoffatomen entfernt; Einflüsse von Brücken $\text{F}\cdots\text{H}$ werden spektroskopisch jedoch nicht beobachtet.

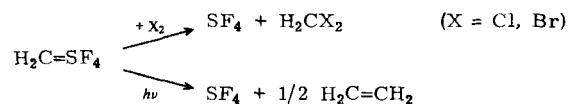
Tabelle 1. Strukturdaten von $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$.

| | Kristallstruktur [6] | Elektronenbeugung [7] | ab initio SCF [3] |
|--------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|
| Abstände [pm] | | | |
| S – F _a | 159.2, 159.4 | 159.5 (15) | 159.1 |
| S – F _c | 156.0, 156.1 | 157.5 (15) | 156.2 |
| S=C | 155.3 | 155.0 (20) | 154.2 |
| C – H | (82.2, 92.2) | 108 [a] | 106.6 |
| Winkel [°] | | | |
| F _a SF _a | 170.44 | 170.0 (2.0) | 169.9 |
| F _c SF _c | 96.44 | 97.0 (2.0) | 98.8 |
| HCH | 120.91 | 122.0 [a] | 123.3 |

[a] Geschätzt.

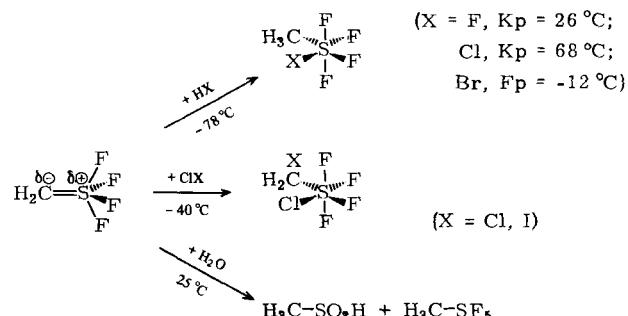
Aus der SCF-Geometrieoptimierung folgt, daß die äquatoriale H_2C -Orientierung instabil ist und eine hohe Torsionsbarriere – geschätzt 77 kcal/mol^[3] – überwinden muß.

Trotz seiner thermischen Stabilität erweist sich $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ als sehr reaktiv. Bei der Umsetzung mit Halogenen oder bei Photolyse bildet sich SF_4 , und CH_2 wird übertragen.

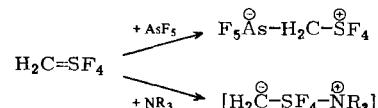


Doch ließ sich freies Carben als Zwischenstufe bisher nicht nachweisen (Bestrahlung von verdünntem Diazomethan liefert allerdings auch hohe Ethylenausbeuten^[8]).

Polare Agentien werden an die C=S-Bindung addiert.



Die Additionsprodukte sind hydrolysebeständige Flüssigkeiten mit oktaedrischer cis-Konfiguration. Die Polarität der C=S-Bindung kommt auch darin zum Ausdruck, daß Lewis-Säuren am Kohlenstoff angreifen und Lewis-Basen am Schwefel:



Das Betain ist bei Raumtemperatur instabil, das AsF₅-Addukt ist jedoch stabil und wurde durch Elementaranalyse sowie spektroskopisch eindeutig charakterisiert.

Eingegangen am 24. Juli 1979 [Z 334]

[1] G. Kleemann, K. Seppelt, Angew. Chem. 90, 547 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 516 (1978).

[2] S. Sunder, H. H. Eysel, G. Kleemann, K. Seppelt, Inorg. Chem., im Druck.

[3] Geometrie-Optimierung mit dem SCF-Programm Texas von P. Pulay (Theor. Chim. Acta, im Druck). Der Basissatz (F: 4-21, C: 4-21, S: 3-21) wurde durch 3d₅-Funktionen ergänzt.

[4] a) H. Bock, Pure Appl. Chem. 44, 343 (1975) und zit. Lit.; b) K. A. Ostoja Starzewski, H. Bock, J. Am. Chem. Soc. 98, 8486 (1976).

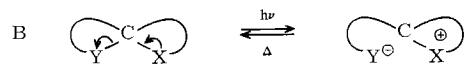
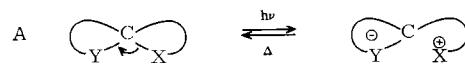
- [5] N. Rösch, V. H. Smith, M. H. Whangbo, Inorg. Chem. 15, 1768 (1976) und zit. Lit.
[6] Bei -160°C ; Raumgruppe P2₁2₁2₁, $a=814.6(5)$, $b=856.0(5)$, $c=563.3(4)$ pm, $Z=4$.
[7] Als Ergänzung der Elektronenbeugungsmessung wird die Verbindung zur Zeit durch Mikrowellenspektroskopie von W. Zeil und H. Krämer untersucht.
[8] H. M. Frey, J. Am. Chem. Soc. 82, 3947 (1960).

1,8a-Dihydroindolizine als Komponenten neuer photochromer Systeme

Von G. Hauck und Heinz Dürr^[*]

Photochrome Systeme beanspruchen in neuester Zeit großes Interesse. Die lichtinduzierte Bildung farbiger Produkte kann in der silberfreien Photographie (u. a. „microimaging systems“), zur Erzeugung lichtfilternder getönter Gläser oder in der Daten-Display-Technik (z. B. in Computern)^[1] genutzt werden. Aktuell ist die Anwendung reversibel reagierender photochromer Substanzen als potentielle Solarenergie-speicher^[2].

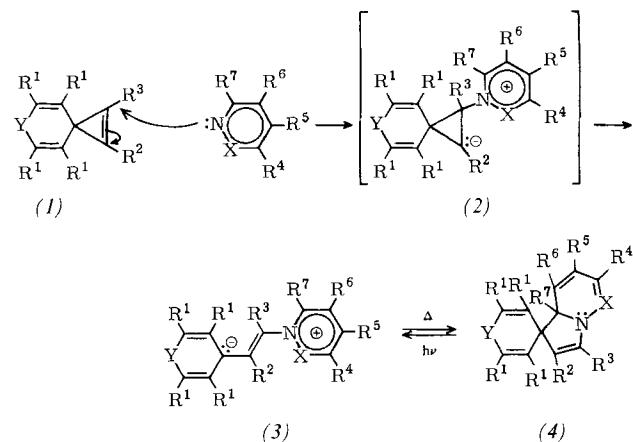
Wir beschreiben ein neuartiges photochromes System auf der Basis von 1,8a-Dihydroindolizinen (Schema 1, Typ A), dessen Photochromie auf der Heterolyse einer Bindung beruht^[1]. Der wesentliche Unterschied von A zu den photochromen Spiropyranen und auch Rhodamin-Derivaten^[3] (Typ B) ist aus Schema 1 ersichtlich.



Schema 1. Vergleich der photochromen Systeme vom Typ A (1,8a-Dihydroindolizine) und vom Typ B (Spiropyane oder Rhodamin-Derivate). X = Elektronendonator, Y = Elektronenacceptor.

Zur Synthese der photochromen 1,8a-Dihydroindolizine (4) setzten wir Cyclopropene (1)^[4] mit N-Heterocyclen in

etherischer Lösung bei Raumtemperatur um. Dabei entstanden in meist quantitativer Ausbeute farblose bis gelbe^[5] 1:1-Addukte, denen aufgrund ¹H-NMR-, IR-, UV- und massenspektroskopischer Daten die Struktur von 1,8a-Dihydroindolizinen (4) (Tabelle 1) zugeordnet wurde^[6], einer bisher wegen vermeintlicher Instabilität nur wenig beachteten Verbindungsclasse^[7]. Die Synthese von (4) führt über die Zwischenstufe (2) und die tieffarbige zwitterionische Zwischenstufe (3). Nur in wenigen Fällen (siehe Tabelle 1) konnte (3) isoliert werden, da es spontan zu (4) reagiert. Die Betaine (3) wurden durch Säurezugabe entfärbt, eine Reaktion, die mit Basen reversibel ist.



Wie die Beispiele (3g, f) \rightarrow (4g, f) zeigen, erfolgt die Cyclisierung regiospezifisch. Die alternative Möglichkeit zum Ringschluß kann aber erzwungen werden, wenn durch Benzoanellierung eine Position blockiert ist. Dies konnte durch Synthese des an C-8a methylierten Benzoderivats (4i) bewiesen werden. Die thermische Rückreaktion (3) \rightarrow (4) ist erster Ordnung, wobei die Geschwindigkeitskonstante k von der Polarität des Lösungsmittels (vgl. Tabelle 1) sowie von mesomeren und induktiven Effekten der Substituenten abhängt.

Besonders nachhaltig macht sich die Destabilisierung der positiven Ladung durch anellierte Benzolringe in (3) be-

Tabelle 1. Daten der Betaine (3) und der 1,8a-Dihydroindolizine (4), $R^2=R^3=\text{CO}_2\text{CH}_3$. Von den Betainen konnten (3f) und (3k) isoliert werden.

| Y [a] | R ¹ | X | R ⁴ | R ⁵ | R ⁶ | R ⁷ | (4) | | | (3) | |
|----------|----------------|-------|------------------|----------------|------------------|----------------|------------|--------------|---|--|---|
| | | | | | | | Fp [°C] | Ausb. [%] | λ_{\max} [nm] (ϵ) | λ_{\max} [nm] (CHCl ₃) | k (20 °C) [s ⁻¹] (CHCl ₃) |
| a | — | CH=CH | CH | H | H | H | 135 | 63 | 384 (10500) | 586 | 4.88×10^{-3} |
| b | — | CH=CH | CD | D | D | D | 138 | 73 | 383 | 586 | 3.4×10^{-3} |
| c | — | CH=CH | CH | H | OCH ₃ | H | 145–147 | 73 | 376 (7730) | 552 | 11.0×10^{-3} |
| d | H, H | CH=CH | CH | H | CH=CH | CH=CH | 162 | 52 | 385 (13380) | 572 | 1.2×10^{-5} |
| e | — | CH=CH | CH | H | CH=CH | CH=CH | 162 | 78 | 378 (14390) | 600 | 40 [b] |
| f | — | CH=CH | CCH ₃ | H | H | H | 130 | 31 | 383 (11100) | 570 | 2.21×10^{-3} |
| g | — | CH=CH | N | H | H | H | 146 | 74 | 389 (9480) | 505 | 14×10^{-3} |
| h | — | CH=CH | C | CH=CH | CH=CH | H | 192 | 84 | 360 (15400) | 724 | 2.7 [b] |
| i | — | CH=CH | C | CH=CH | CH=CH | H | 236 | 40 | 363 (12250) | 726 | 0.1 [b] |
| j [d] | — | CH=CH | CH | H | H | H | 184 | 12 | 376 (10600) | 694 | 832 [b] |
| k | — | Ph | CH | H | H | H | 194 | 89 | 392 (11300) | 629 | 27.7 [b, c] |
| l | C=O | CH=CH | CH | H | H | H | 183 | 61 | 388 (8260) | | |

[a] Ein Strich bedeutet eine Nullbrücke. [b] Blitzphotolytisch bestimmt von Dr. Hermann, Mülheim/Ruhr. [c] Cyclisierung in zwei Teilschritten; der angegebene Wert bezieht sich auf den schnellen Schritt, der weder nach der 1. noch nach der 2. Ordnung verläuft. [d] $R^3=H$.

[*] Prof. Dr. H. Dürr, Dipl.-Chem. G. Hauck
Institut für Organische Chemie der Universität
D-6600 Saarbrücken

merkbar. Aber auch mangelnde Stabilisierung des Carbanions durch Wegfall eines Elektronenacceptorsubstituenten führt zu einer drastischen Verminderung der Geschwindig-