

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

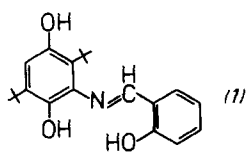


Tabelle 1. ESR-Daten der Schwermetallkomplexe aus (1) und einigen Kationen in Pyridin bei Raumtemperatur.

Komplex	Kation	$a_{\text{H}}$ [G]	$a_{\text{Metall}}$ [G]	$\Delta H$ [G]	$g$
(2)	$\text{Pb}^{2+}$	3.95	7.3	0.45	1.9993
(3)	$\text{Zn}^{2+}$	4.00	—	0.45	2.0046
(4)	$\text{Cd}^{2+}$	3.90	$^{111}\text{Cd}$ 3.95 [a] $^{113}\text{Cd}$ 413 [a]	0.35	2.0044
(5) [b]	$\text{Et}_2\text{Tl}^+$	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)/ $\text{Et}_2\text{Tl}^{+}$  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  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen umsetzt. Die mit  $\times$  bezeichneten Linien entsprechen dem Chelat (4), die unmarkierten Linien dem Chelat (2).

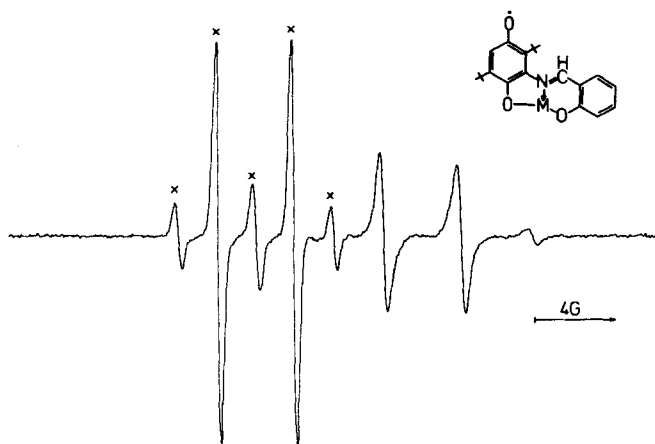


Abb. 1. ESR-Spektren des  $\text{Cd}^{2+}$ -Chelats (4) ( $\times$ ) und des  $\text{Pb}^{2+}$ -Chelats (2) in Pyridin bei Raumtemperatur.

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.

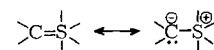
[2] K. B. Ulmschneider, H. B. Stegmann, K. Scheffler, G. Viertel, Z. Naturforsch. B 33, 237 (1978).

## Struktur und Reaktionen von Methylschwefeltetrafluorid<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans Bock, James E. Boggs, Gert Kleemann, Dieter Lentz, Heinz Oberhammer, Eva Maria Peters, Konrad Seppelt, Arndt Simon und Bahman Solouki<sup>[\*]</sup>

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  $-110^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup>. 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  $650^\circ\text{C}$ . Ihre Schwingungsspektren<sup>[2]</sup> wie auch die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{19}\text{F}$ -Kernresonanzen<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup>, die Ladung am Kohlenstoffatom nach ab-initio-Rechnung  $-0.6$ <sup>[3]</sup>.

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

Formale Anlagerung von (angeregtem<sup>[4b]</sup>)  $\text{CH}_2$  an das  $\text{F}_4\text{S}$ -Schwefelelektronenpaar (vgl. Abb. 1) erzeugt die  $\pi_{\text{CS}}$ - und  $\sigma_{\text{CS}}$ -Bindungen<sup>[4]</sup>; die Radikalkationenzustände vom Typ  $\text{n}_\text{F}$  oder  $\sigma_{\text{SF}}$  bleiben hierbei weitgehend ungestört<sup>[5]</sup>.

[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt [<sup>+</sup>], 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

[<sup>+</sup>] Korrespondenzautor.

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

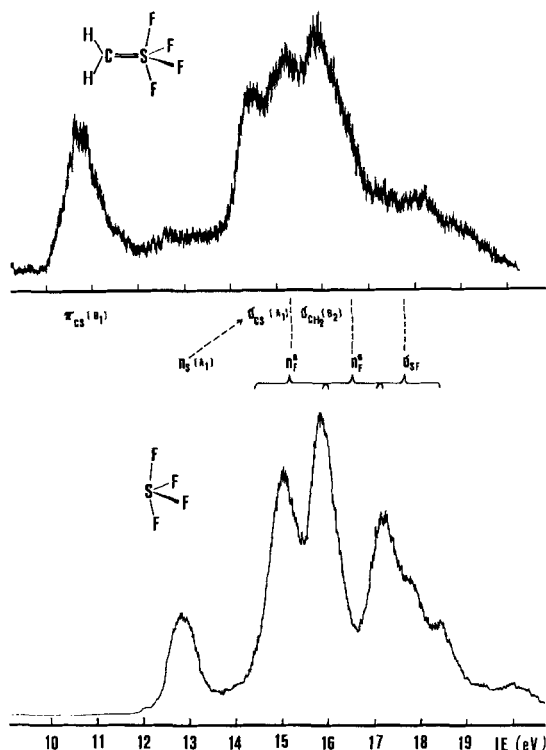


Abb. 1. He(I)-PE-Spektrum von  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$  mit qualitativer Zuordnung durch Radikalkationenzustands-Vergleich mit  $\text{SF}_4$ .

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  $\text{F}_4\text{CS}$ -Gerüsts zu. Den Kernresonanzen ist nur zu entnehmen, daß die vermutlich planare  $\text{H}_2\text{C}$ -Gruppe entweder axial (a) oder äquatorial (e) orientiert ist.

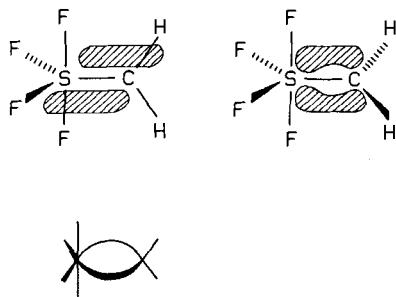


Abb. 2. Strukturmöglichkeiten für  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ . Nach dem Elektronenpaarabstoßungsmodell ist die experimentell gefundene „axiale“ Position der H-Atome bevorzugt. Diese Struktur (links) kann auch durch Verknüpfung eines Tetraeders und eines Oktaeders über zwei gebogene Bindungen gedeutet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

Tiefemperatur-Kristallstrukturanalyse<sup>[6]</sup>, Elektronenbeugung<sup>[7]</sup> sowie eine ab-initio-Berechnung<sup>[3]</sup> ergaben übereinstimmend (Tabelle 1), daß eine trigonale Bipyramide – ähnlich der in  $\text{SF}_4$ , aber mit verringertem Äquatorialwinkel  $\text{FSF}$  – vorliegt und die Methylengruppe coplanar zur Ebene der axialen Fluoratome ist. Im Elektronenpaarabstoßungsmodell kann sich die  $\pi_{\text{CS}}$ -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.

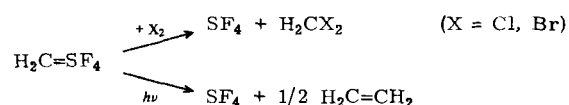
Tabelle 1. Strukturdaten von  $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ .

	Kristallstruktur [6]	Elektronenbeugung [7]	ab initio SCF [3]
Abstände [pm]			
S F <sub>a</sub>	159.2, 159.4	159.5 (15)	159.1
S F <sub>e</sub>	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 <sub>a</sub> SF <sub>e</sub>	170.44	170.0 (2.0)	169.9
F <sub>e</sub> SF <sub>e</sub>	96.44	97.0 (2.0)	98.8
HCH	120.91	122.0 [a]	123.3

[a] Geschätzt.

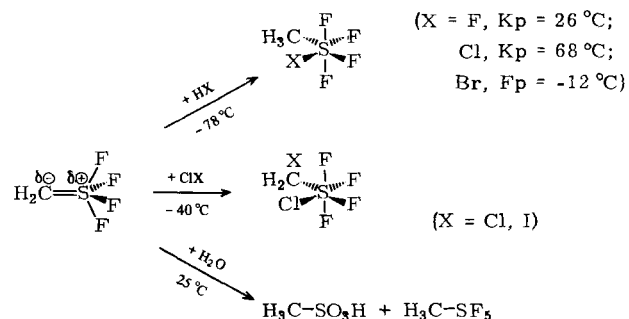
Aus der SCF-Geometrieoptimierung folgt, daß die äquatoriale  $\text{H}_2\text{C}$ -Orientierung instabil ist und eine hohe Torsionsbarriere – geschätzt 77 kcal/mol<sup>[3]</sup> – überwinden muß.

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  $\text{SF}_4$ , und  $\text{CH}_2$  wird übertragen.

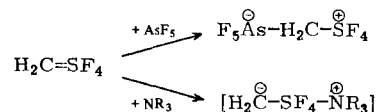


Doch ließ sich freies Carben als Zwischenstufe bisher nicht nachweisen (Bestrahlung von verdünntem Diazomethan liefert allerdings auch hohe Ethylenausbeuten<sup>[8]</sup>).

Polare Agenten 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  $\text{AsF}_5$ -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: 3-3-21) wurde durch 3d<sub>s</sub>-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).

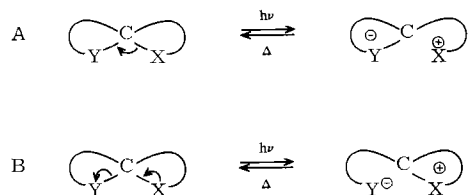
- [5] N. Rösch, V. H. Smith, M. H. Whangbo, Inorg. Chem. 15, 1768 (1976) und zit. Lit.  
 [6] Bei  $-160^{\circ}\text{C}$ ; Raumgruppe  $P2_12_1$ ,  $a=814.6(5)$ ,  $b=856.0(5)$ ,  $c=563.3(4)$  pm,  $Z=4$ .  
 [7] Als Ergänzung der Elektronenbeugungsmessung wird die Verbindung zur Zeit durch Mikrowellenspektroskopie 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<sup>[\*]</sup>

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 getönten Gläser oder in der Daten-Display-Technik (z. B. in Computern)<sup>[1]</sup> genutzt werden. Aktuell ist die Anwendung reversibel reagierender photochromer Substanzen als potentielle Solarenergiespeicher<sup>[2]</sup>.

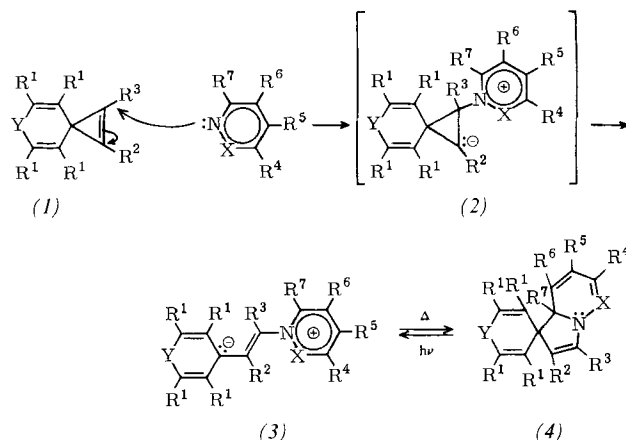
Wir beschreiben ein neuartiges photochromes System auf der Basis von 1,8a-Dihydroindolizinen (Schema 1, Typ A), dessen Photochromie auf der Heterolyse einer Bindung beruht<sup>[1]</sup>. Der wesentliche Unterschied von A zu den photochromen Spiropyranen und auch Rhodamin-Derivaten<sup>[3]</sup> (Typ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



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

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

etherischer Lösung bei Raumtemperatur um. Dabei entstanden in meist quantitativer Ausbeute farblose bis gelbe<sup>[5]</sup> 1:1-Addukte, denen aufgrund <sup>1</sup>H-NMR-, IR-, UV- und massenspektroskopischer Daten die Struktur von 1,8a-Dihydroindolizinen (4) (Tabelle 1) zugeordnet wurde<sup>[6]</sup>, einer bisher wegen vermeintlicher Instabilität nur wenig beachteten Verbindungsklasse<sup>[7]</sup>. 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) → (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) → (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),  $R^3 = R^3 = \text{CO}_2\text{CH}_3$ . Von den Betainen konnten (3f) und (3k) isoliert werden.

Y	R <sup>1</sup>	X	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Fp [°C]	(4) Ausb. [%]	$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (ε)	(3) $\lambda_{\text{max}}$ [nm] (CHCl <sub>3</sub> )	$k$ (20 °C) [s <sup>-1</sup> ] (CHCl <sub>3</sub> )
[a]											
a	—	CH=CH	CH	H	H	H	135	63	384 (10500)	586	$4.88 \times 10^{-3}$
b	—	CH=CH	CD	D	D	D	138	73	383	586	$3.4 \times 10^{-3}$
c	—	CH=CH	CH	H	OCH <sub>3</sub>	H	145–147	73	376 (7730)	552	$11.0 \times 10^{-3}$
d	H, H	CH=CH	CH	H	CH=CH	CH=CH	162	52	385 (13380)	572	$1.2 \times 10^{-5}$
e	—	CH=CH	CH	H	CH=CH	CH=CH	162	78	378 (14390)	600	40 [b]
f	—	CH=CH	CCH <sub>3</sub>	H	H	H	130	31	383 (11100)	570	$2.21 \times 10^{-3}$
g	—	CH=CH	N	H	H	H	146	74	389 (9480)	505	$14 \times 10^{-3}$
h	—	CH=CH	C CH=CH	CH=CH	H	H	192	84	360 (15400)	724	2.7 [b]
i	—	CH=CH	C CH=CH	CH=CH	H	CH <sub>3</sub>	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]  $R^3 = \text{H}$ .

[\*] 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-