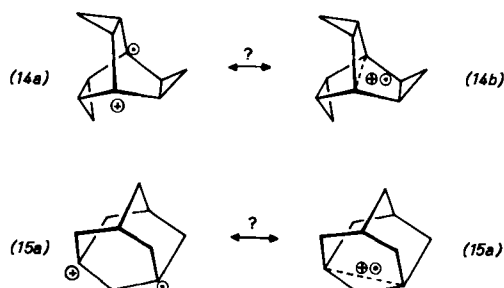


(9), $F_p = 36^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 2.24 (s, 3, 5, 7-H), 1.86 (d, 2, 8, 9-H), 1.78 (s, 4, 6, 10-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 120.5 (q, CF_3 , $J_{\text{CF}} = 273.7\text{ Hz}$), 71.4 (C-1), 39.8 (C-2, 8, 9), 36.3 (C-4, 6, 10), 29.1 (C-3, 5, 7)
 (10a), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 2.42 (br. s, 2-H), 2.22 (s, 5, 7-H), 2.12 (s, 4, 10-H), 1.83 (br. s, 6-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 119.3 (q, CF_3 , $J_{\text{CF}} = 274.4\text{ Hz}$), 73.6 (C-3), 66.4 (C-1), 48.9 (C-2), 46.4 (C-8, 9), 38.1 (C-4, 10), 34.3 (C-6), 31.2 (C-5, 7)
 (10b), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 3.25 (s, OCH_3), 2.44 (br. s, 2-H), 1.86 (s, 5, 7-H), 1.79 (s, 4, 8, 9, 10-H), 1.65 (6-H)
 (11), $^1\text{H-NMR}$ ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SbF}_5/\text{TMS}$): 5.08 (5, 7-H), 4.26 (2, 8, 9-H), 3.07 (4, 10-H), 2.28 (6-H); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{SO}_2\text{ClF}/\text{SbF}_5/\text{TMS}$): 299.0 (C-1), 116.3 (C-3), 75.0 (C-5, 7), 67.0 (C-2), 64.2 (C-8, 9), 37.0 (C-4, 10), 33.8 (C-6)
 (12), $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): 3.24 (s, OCH_3), 2.32 (2-H), 1.75 und 1.72 (4, 5, 7, 8, 9, 10-H), 1.62 (6-H)

tert-Butylhypochlorit problemlos zu den difunktionellen Derivaten (4a) (59% Ausbeute) bzw. (10a) (25%) photochlorieren (Schema 1)^[6]. Bei der Umsetzung von (4a) und (10a) mit Antimonpentafluorid in Sulfonylchloridfluorid^[7] zeigte sich die hervorragende Beständigkeit der Trifluormethylazo-Gruppe gegenüber Lewis-Säuren; bei -100 bis -80°C erhielt man Lösungen der Brückenkopfcarbeniumionen (5) bzw. (11) mit intakter CF_3N_2 -Gruppe, die durch ihre ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren (Tabelle 1) charakterisiert wurden. Die Lösung von (5) – nicht von (11) – konnte 1 h auf -10°C erwärmt werden, ohne daß sie sich zersetzte, eine erneute Bestätigung für die außergewöhnliche Stabilität von Brückenkopfcarbeniumionen mit Trishomobarrelergerüst^[8]. Mit Natriummethanolat/Methanol-Lösung bei -70°C erhielt man aus (5) bzw. (11) nur die unumgelagerten Methoxy(trifluormethylazo)-Derivate (4b) bzw. (10b).

Lösungen der Carbeniumionen (5) bzw. (11) wurden bei -80°C je 18 h mit einer 500 Watt-Hg-Höchstdrucklampe^[9] bestrahlt. Dabei entstand ein erheblicher Anteil polymerer Produkte. Im erneut aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung von (5) waren sämtliche Signale mit Ausnahme des Signals für das substituierte Brückenkopf-C-Atom verdoppelt. Durch unabhängige Erzeugung des 5-Trifluormethyltrishomobarrelenyl-Kations (8) aus (6)^[5] über (7a) konnte gezeigt werden, daß die neuen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum der bestrahlten Lösung von (5) zu (8) gehören. Bei der Abfangreaktion dieser Lösung erhielt man neben (4b) (15%) auch 1-Methoxy-5-trifluormethyltrishomobarrelen (7b) (7%). Analog wurde mit der bestrahlten Lösung des Adamantyl-Kations (11) verfahren, von der wegen eines größeren Anteils polymerer Stoffe kein ^{13}C -NMR-Spektrum registriert werden konnte. Die Reaktion mit Natriummethanolat/Methanol lieferte aber sowohl (10b) (14%) als auch den Methylether (12) (12%).

Die Bildung der Trifluormethylradikal-Rekombinationsprodukte (8) und (13) bei der photolytischen Spaltung der CF_3N_2 -substituierten Carbeniumionen (5) bzw. (11) sind ein eindeutiger Hinweis auf die intermediären Käfig-Radikalkat-



ionen (14a) bzw. (15a). Über die Lebensdauer dieser neuartigen Spezies ist bisher nichts bekannt. Durch Versuche zum direkten ESR-spektroskopischen Nachweis^[10] sollte sich auch klären lassen, ob die freien Elektronen in (14a) und (15a) im Sinne von (14b) bzw. (15b) delokalisiert sind.

Eingegangen am 11. September 1980 [Z 721]

- [1] a) D. Ginsburg: Propellanes, Structure and Reactions. Verlag Chemie, Weinheim 1975; b) A. Greenberg, J. F. Liebman: Strained Organic Molecules. Academic Press, New York 1978, S. 342ff.
- [2] R. C. Fort, Jr. in G. A. Olah, P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Vol. 4. Wiley-Interscience, New York 1973, S. 1783.
- [3] T. Y. Luh, L. M. Stock, J. Org. Chem. 43, 3270 (1978), zit. Lit.
- [4] Siehe [1b], S. 360f.
- [5] P. Göllitz, A. de Meijere, Angew. Chem. 84, 892 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 854 (1977).
- [6] E. S. Huyser in S. Patai: Chemistry of the Carbon-Halogen-Bond. Vol. 1. Wiley, New York 1973, S. 549.
- [7] G. A. Olah, Angew. Chem. 85, 183 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 173 (1973).
- [8] A. de Meijere, O. Schallner, Angew. Chem. 85, 400 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 399 (1973).
- [9] Hochdruck-Quecksilberdampfstrahler SP 500 W der Firma Philips GmbH, Hamburg.
- [10] In Zusammenarbeit mit Dr. K. U. Ingold, National Research Council, Ottawa.

Konfigurationsisomerisierung an *N,N*-disubstituierten Hydroxylamido(1-)-*O,N*-molybdän(vi)-Komplexen^[**]

Von Edgar Hofer, Wolfgang Holzbach und Karl Wiegardt^[*]

Mo^{VI}-Oxoanionen bilden mit *N,N*-disubstituierten Hydroxylaminen in wäßriger Lösung (pH = 6) die farblosen Neutralkomplexe (1a) und (1b)^[1,2]. In benzolischer Lösung rea-

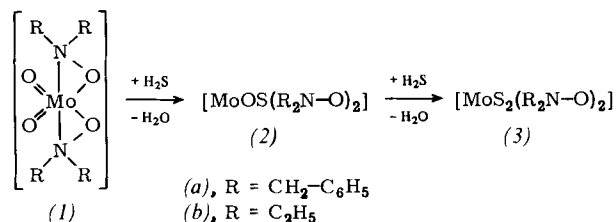


Tabelle 1. Physikalische Daten der Komplexe vom Typ (1)–(3).

$^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, 300 K, CDCl_3 , TMS int.), (1a): $\delta = 4.11$ (d/J = 14.0 Hz/4H), 4.23 (d/J = 14.0 Hz/4H), 7.43 (m/20 H); (2a): $\delta = 4.09$ (s/4H), 4.23 (d/J = 14.7 Hz/2H), 4.51 (d/J = 14.7 Hz/2H), 7.42 (m/20H); (3a): $\delta = 4.33$ (s/8H), 7.38 (m/20H); (1b): $\delta = 1.24$ (t/J = 7.3 Hz/12H), 3.07 (dq/J = 14.0 Hz und J = 7.3 Hz/4H); 3.29 (dq/J = 14.0 Hz und J = 7.3 Hz/4H); (2b): $\delta = 1.22$ (t/J = 7.3 Hz/6H), 1.23 (t/J = 7.3 Hz/6H), 2.97 (dq/J = 13.8 Hz und J = 7.3 Hz/2H), 3.29 (dq/J = 13.8 Hz und J = 7.3 Hz/2H), 3.25 (dq/J = 13.5 Hz und J = 7.3 Hz/2H), 3.54 (dq/J = 13.5 Hz und J = 7.3 Hz/2H); (3b): $\delta = 1.22$ (t/J = 7.3 Hz/12H); 3.14 (dq/J = 13.5 Hz und J = 7.3 Hz/4H), 3.46 (dq/J = 13.5 Hz und J = 7.3 Hz/4H)
 Koaleszenztemperaturen [a, b] ($[\text{D}_2]$ -DMF), (1a): $T_c = 385\text{ K}$; (1b): $T_c = 409\text{ K}$, $\Delta G^\ddagger = 86\text{ kJ/mol}$; (3b): $T_c = 370\text{ K}$, $\Delta G^\ddagger = 77\text{ kJ/mol}$; (2a) und (2b) zersetzen sich vor Erreichen der Koaleszenz

[a] ΔG^\ddagger wurde für (1a) nicht berechnet, da das Näherungsverfahren nicht anwendbar ist; D. Kost, E. H. Raban, E. H. Carlson, Chem. Commun. 1971, 656; D. Kost, A. Zeichner, Tetrahedron Lett. 1974, 4533. [b] Oberhalb der Koaleszenz ergeben die diastereotopen Protonen von (1a) ein Singulett und von (1b) und (3b) jeweils ein Quadruplett.

[*] Prof. Dr. K. Wiegardt, Dipl.-Chem. W. Holzbach
 Anorganische Chemie I der Universität
 Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum
 Dr. E. Hofer
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Schneiderberg 1b, D-3000 Hannover 1

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

gieren (1a) und (1b) bei 20 °C mit gasförmigem H₂S zu den gelben Komplexen (2a) bzw. (2b) sowie den violett-roten Verbindungen (3a) bzw. (3b)^[3].

¹H-NMR-Spektren beweisen die Konfigurationsstabilität der Komplexe (1)–(3) bei 27 °C in Lösung (Abb. 1, Tabelle 1): Während man für die acht äquivalenten, diastereotopen Methylenprotonen in (1a) und (1b) nur ein AB- bzw. ABX₃-System findet^[1], wird für (2a) ein AB-System und zusätzlich ein etwas verbreitertes Singulett registriert, das als AB-System mit kleinerem $\Delta\nu/J$ -Verhältnis aufgefaßt werden kann. Für (2b) werden zwei ABX₃-Systeme erhalten. In (3a) und (3b) sind alle acht diastereotopen Methylenprotonen wieder äquivalent: Es treten ein verbreitertes Singulett für (3a) und ein ABX₃-System für (3b) auf.

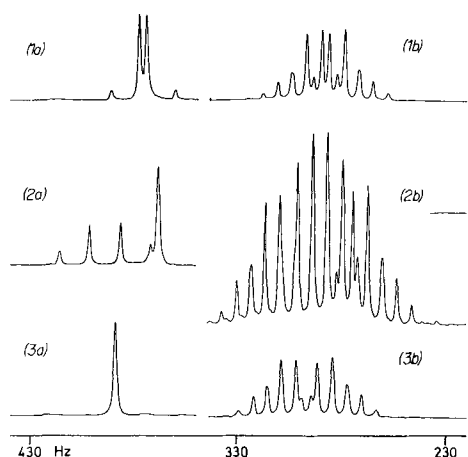


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektren der diastereotopen Protonen der Komplexe vom Typ (1)–(3) bei 27 °C.

Bei höheren Temperaturen wird nun für (1a), (1b) und (3b) Koaleszenz für die Signale der Methylenprotonen beobachtet. Da das „freie“ Elektronenpaar am N-Atom der Hydroxylamine eine Bindung zum Molybdän bildet – also festgelegt ist –, kann keine einfache Stickstoffinversion^[4] wie bei den freien Liganden stattfinden^[5,6]. Wir schlagen eine im Sinne der NMR-Zeitskala schnelle Dissoziation der Mo–N-Bindungen als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Konfigurationsisomerisierung vor, gefolgt von einer schnellen Rotation-Inversion am Stickstoff^[5,6] mit anschließender Rückbildung der Mo–N-Bindung.

Für (1b) und (3b) konnten die ΔG^\ddagger -Werte aus den Koaleszenztemperaturen bei gleichzeitiger Entkopplung der Methylengruppen bestimmt werden (Tabelle 1). Die Werte stützen den vorgeschlagenen Mechanismus: Sie sind deutlich höher als bei den nicht komplex gebundenen Liganden^[7].

Interessant ist schließlich, daß Ersatz der beiden Oxo-Sauerstoffatome in (1b) durch zwei Schwefelatome in (3b) die Dissoziationsbarriere für die Mo–N-Bindung erniedrigt. Eine Erhöhung der Elektronendichte am Molybdän(VI)-Zentrum schwächt die Mo–N-Bindung.

Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 3 g (1a)^[2] bzw. (1b)^[8] in 150 cm³ Benzol über 10 g wasserfreiem Na₂SO₄ wird unter Rühren bei 20 °C 30 min H₂S eingeleitet. Nach 12 h Rühren im geschlossenen Gefäß filtriert man die tiefrote Lösung und zieht das Lösungsmittel ab. Eine Hälfte des Rückstandes wird in 20 cm³ Benzol gelöst und bei 20 °C an 150 g Aluminiumoxid 90 (Aktivitätsstufe II–III) chromatographiert; die andere Hälfte wird in 20 cm³ HCCl₃ gelöst und an 100 g Silicagel 60 chro-

matographiert. Aus der ersten Hälfte werden rot-violette cis-Dithioverbindungen erhalten: (3a) · C₆H₆ (Ausbeute 15%) bzw. (3b) · 0.33 C₆H₆ (13%). Die schnelllaufende violette Fraktion der chromatographierten Chloroformlösung wird verworfen; aus der folgenden gelben Fraktion zieht man das Lösungsmittel bis zur beginnenden Kristallisation ab. Gelbe Kristalle von (2a) Ausbeute 10%) bzw. (2b) (8%) werden abgesaugt und an der Luft getrocknet.

Eingegangen am 24. März, ergänzt am 29. August 1980 [Z 722]

- [1] K. Wieghardt, W. Holzbach, J. Weiss, B. Nuber, B. Prikner, Angew. Chem. 91, 582 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 548 (1979).
- [2] K. Wieghardt, E. Hofer, W. Holzbach, B. Nuber, J. Weiss, Inorg. Chem. 19, 2927 (1980).
- [3] Die diamagnetischen Verbindungen (2a), (2b), (3a), (3b) wurden in reiner Form kristallin erhalten und durch C,H,N,S,Mo-Analysen, kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen (in Benzol) und IR-Spektren identifiziert.
- [4] H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970).
- [5] M. Raban, G. W. J. Kenney, Jr., Tetrahedron Lett. 1969, 1295; M. Raban, D. Kost, J. Org. Chem. 37, 499 (1972); D. Kost, M. Raban, ibid. 41, 1748 (1976); T. B. Posner, D. A. Couch, C. D. Hall, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 1978, 450.
- [6] J. R. Fletcher, J. O. Sutherland, Chem. Commun. 1970, 687.
- [7] ΔG^\ddagger für die Stickstoffinversion an N,N-Dibenzylhydroxylamin beträgt 54 kJ/mol [6].
- [8] Verbindung (1b) ist inzwischen unabhängig von uns beschrieben worden: L. Saussine, H. Mimoun, J. Fisher, Nouveau J. Chim. 4, 235 (1980). Die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt den Strukturvorschlag.

Tricarbonyl(1-methyl-3,5-diphenyl- λ^4 -thiabenzol)chrom(0)^[*]

Von Lothar Weber^[*]

λ^4 -Thiabenzole verdienen als Sechsringsheterocyclen mit 6 π -Elektronen besondere Beachtung. Einige Derivate, z. B. (3), konnten in Lösung erzeugt und ¹H-NMR-spektroskopisch vermessen werden. Ihre Thermolabilität verhinderte jedoch ihre Isolierung und eingehende Charakterisierung^[1].

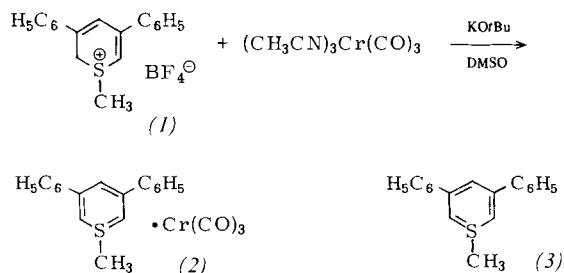


Tabelle 1. Einige Daten des Komplexes (2) und des analogen 1-Ethyl-Komplexes.

(2), MS: $m/e=400$ (M^+), 372 ($M-CO$) ⁺ , 344 ($M-2CO$) ⁺ , 316 ($M-3CO$) ⁺ , 300 ($M-3CO, -CH_3, -H$) ⁺ , 269 ($C_5H_5(C_6H_5)_2Cr$) ⁺ , 217 ($C_5H_5(C_6H_5)_2$) ⁺ ; IR (CH_2Cl_2): 1952 vs. 1888 s, 1851 s cm^{-1} ($\nu(CO)$); ¹ H-NMR ([D ₆]Aceton, TMS): $\delta=2.21$ (s, CH ₃), 3.39 (d, 2-, 6-H, $J=1.5$ Hz), 6.74 (t, 4-H, $J=1.5$ Hz), 7.33–7.89 (m, C ₆ H ₅); ¹³ C-NMR ([D ₆]Aceton, $\delta(CO)=206.0$): $\delta=27.88$ (C-2, -6), 41.48 (CH ₃), 90.54 (C-4), 106.28 (C-3, -5), 128.89, 129.32, 129.59 und 141.64 (C ₆ H ₅), 237.60 (CO)
Analogon: IR (CH_2Cl_2): 1951 vs. 1886 s, 1850 s cm^{-1} ($\nu(CO)$); ¹ H-NMR ([D ₆]Aceton, TMS): $\delta=1.06$ (t, CH ₃ , $J=8$ Hz), 2.49 (q, CH ₂ , $J=8$ Hz), 3.39 (d, 2-, 6-H, $J=1$ Hz), 6.72 (t, 4-H, $J=1$ Hz), 7.36–7.78 (m, C ₆ H ₅)

[*] Dr. L. Weber
Fachbereich Chemie der Universität-GHS
Universitätsstraße 5–7, D-4300 Essen 1

[**] Übergangsmetall-Schwefelylid-Komplexe, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. R. Boese fertigte die Röntgen-Strukturanalyse von (2) an. Prof. Dr. G. Schmid danke ich für Diskussionsbeiträge. – 9. Mitteilung: L. Weber, Chem. Ber. 114, 1 (1981).