

sche Moment ($\mu_{\text{eff}} = 2.82 \mu_B$ pro Mo-Atom) weist auf eine „high spin“-d²-Elektronenkonfiguration ohne magnetische Austauschwechselwirkung zwischen den beiden Mo^{IV}-Zentren über die Oxo-Brücke. Mo₂O₃(TPP) und Mo₂O₃(OEP) verhalten sich ähnlich^[3].

Einkristalle von [MoCl(TTP)₂O·2CH₂Cl₂ wurden aus CH₂Cl₂/Et₂O unter Luftausschluß erhalten. Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse^[4] (vgl. Figur 1) bietet kaum Überraschendes (vgl. ^[5a]).

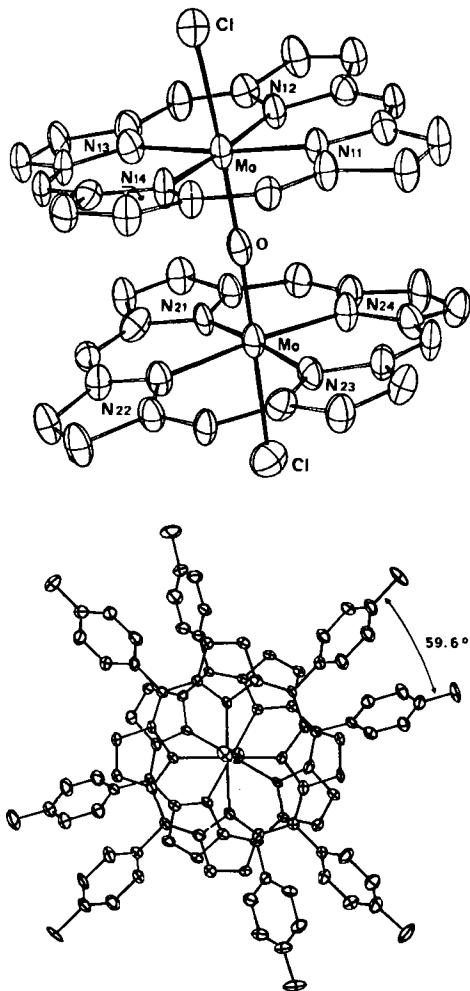


Fig. 1. Struktur des Zweikernkomplexes [Mo^{IV}Cl(TTP)₂]O im Kristall; oben: ohne Tolygruppen, unten: Blickrichtung entlang der MoOMo-Achse.

Beide Mo-Atome sind um 0.08 Å aus der N₄-Ebene ihrer TTP-Liganden in Richtung Brücken-O-Atom verschoben, der Abstand zwischen den besten Ebenen (24 Atome) der Chelatringe beträgt 4.007 Å. Wie bei den anderen TPP- und TTP-Komplexen mit —O—^[5a], —N=—^[5b] und =C=—^[5c] als Brückenliganden führt die Annäherung der beiden Ringe zu einer gestaffelten Konformation (Torsionswinkel 59.6°) und zu kleinen Diederwinkeln zwischen den Substituentenringen an der Peripherie und den Porphyrinringen (50–62°). Beide Porphyrinringe sind signifikant nichtplanar (Quasi-D_{2d}-Faltung). Die Mittelwerte der wichtigsten Abstände sind: Mo—N 2.080(6)±0.019 Å, Mo—O 1.851(6)±0.006 Å, Mo—Cl 2.407(3)±0.007 Å; der MoOMo-Winkel beträgt 177.5(3)°.

Auf welchem Wege die MoOMo-Verknüpfung zustandekommt, ist noch ungeklärt. Unter gleichen Reaktionsbedingungen entstehen aus N-substituierten Hydroxyl-

aminen und FeCl(TPP) einkernige Nitrosokomplexe [Fe(py)(RNO)(TPP)]^[6].

Eingegangen am 18. Oktober 1982,
in veränderter Fassung am 19. Januar 1983 [Z 180]

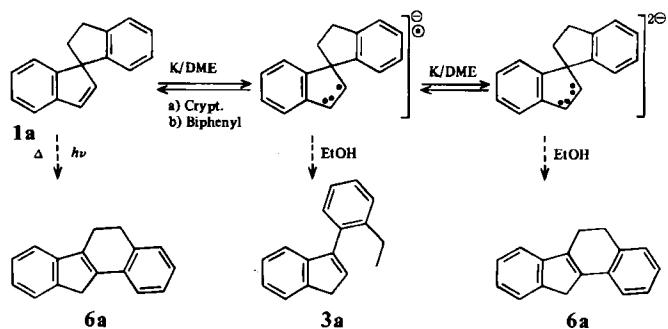
- [1] J. A. Broomhead, M. Sterns, C. G. Young, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1262 und zit. Lit.
- [2] T. Diebold, B. Chevrier, R. Weiss, *Angew. Chem.* 89 (1977) 819; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 788; *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1193.
- [3] J. W. Buchler, K. Rohbock, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 8 (1972) 1073.
- [4] Monoklin, C₂/c, $a = 29.233(8)$, $b = 16.872(6)$, $c = 37.980(10)$ Å, $\beta = 108.88(8)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.339 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 8$; 6319 Reflexe ($I > 3\sigma(I)$, $2\theta < 114^\circ$), $R_1 = 0.069$, $R_2 = 0.095$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50343, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) B. C. Schardt, F. J. Hollander, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 3964; J. F. Johnson, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1280 und zit. Lit.; b) W. R. Scheidt, D. A. Summerville, I. A. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6623; c) V. L. Coedken, M. R. Deakin, L. A. Bottomley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 607.
- [6] D. Mansuy, P. Battioni, J. C. Chottard, M. Lange, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 6441.

Können Radikale pericyclische Reaktionen eingehen? Modellreaktionen zur Elektronen-Transfer-induzierten Valenzisomerisierung von 1-Arylindenen**

Von *Herbert Kiese**

Pericyclische Radikalreaktionen sollten nach theoretischen Vorhersagen verboten sein, da sie dem Prinzip von der Erhaltung der Orbital- und Spinsymmetrie zuwiderlaufen^[5]. Doch trotz Verbots konnten schon zahlreiche Beispiele für Elektronen-Transfer(ET)-induzierte Valenzisomerisierungen beobachtet werden, die nach übereinstimmender Ansicht der Autoren über Radikal anionen verlaufen und als pericyclische Reaktionen aufzufassen sind^[7]. Diese widersprüchliche Situation fordert dazu heraus, ET-induzierte Valenzisomerisierungen genauer zu untersuchen.

Als erstes Beispiel wählten wir die sigmatrope [1,5]-Verschiebung bei 1-Arylindenen, die oxidativ (anodisch), thermisch, photochemisch und reduktiv (kathodisch) induziert werden kann und so einen Vergleich verschiedener Oxidationsstufen und Elektronenkonfigurationen ermöglicht (Schema 1).



Schema 1. Thermische, photochemische und ET-induzierte Reaktionen von 2',3'-Dihydro-1,1'-spirobiinden 1a. DME = 1,2-Dimethoxyethan; Crypt. = [2.2.2]Cryptand.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Kiese
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz 1

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

Bei präparativen, elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen an einer Reihe von Indenderivaten zeigte sich, daß die reduktive Arylverschiebung ausschließlich über diamagnetische *Dianionen* erfolgt, deren Bildung durch vorgelagerte Ionenpaargleichgewichte thermodynamisch begünstigt wird.

Verhindert man die Erzeugung von Dianionen durch Komplexierung der Gegenionen mit einem makrocyclischen Liganden oder durch Zugabe eines geeigneten Redoxpartners (Schema 1), so erhält man bei tiefen Temperaturen relativ beständige Radikalananionen^[12], die bei Raumtemperatur unter Dimerisierung und Fragmentierung weiterreagieren (vgl. Supplement). Das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Oxidationsstufen (und Elektronenkonfigurationen) ist in Schema 1 am Beispiel des Dihydrospirobiindens **1a** skizziert; Tabelle 1 zeigt, wie sich die Produktverteilung mit den Reaktionsbedingungen ändert.

Tabelle 1. Alkalimetall-Reduktion von **1a** in DME bei Raumtemperatur.

Reaktionsbedingungen [a]	Fragmentierung [b] 3a	Umlagerung [b] 6a
K	20	80
K/[2.2.2]Cryptand	100	0
K/Biphenyl	100	0

[a] Umsetzung in zugeschmolzener Glasapparatur; nach der Umsetzung wurde mit Sauerstoff-freiem EtOH/AcOH „gequencht“. [b] Relative Ausbeuten [%]; isolierte Ausbeuten und Nebenprodukte siehe Supplement.

Die „alternierende“ Umlagerungstendenz von Neutralmolekül^[14], Radikal anion und Dianion bestätigt die „Yamaguchi-Regeln“, nach denen lineare Übergangszustände (Fragmentierung) bei Radikalreaktionen erlaubt, cyclische Übergangszustände (Umlagerung) hingegen verboten sein sollten.

Die ET-induzierte Ringöffnung von Cyclobuta[1]phenanthren kann nach unseren jüngsten Beobachtungen sowohl über ein Radikal anion als auch über ein Dianion verlaufen. Die radikalische Ringöffnung findet jedoch nur dann statt, wenn sich Ionenpaare bilden können^[21]. Dieser Befund liefert eine weitere Bestätigung für die Wirksamkeit von Orbital- und Spinsymmetrieverboten bei pericyclischen Radikalreaktionen. Aber auch dieses Beispiel zeigt, daß die Verbote mit Hilfe der Gegenionen umgangen werden können.

Eingegangen am 28. Februar 1980,
in erweiterter Fassung am 21. Dezember 1982 [Z 417]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 210-221

- [5] L. Salem: *Electrons in Chemical Reactions: First Principles*. Wiley, New York 1982, S. 96 und 189.
 [7] L. L. Miller, R. F. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 646.
 [12] H. Kiese, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1908.
 [14] H. Kiese, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1097.
 [21] H. Kiese, *Euchem Conf. Pericyclic Reactions*, Ferrara 1982.

NEUE BÜCHER

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley †, W. M. Weigert † und E. Weise. Verlag Chemie, Weinheim 1982. 4. Aufl. Band 21: Schwefel bis Sprengstoffe. XIV, 697 S., geb. DM 525.00.

Der vorliegende Band der 4. Auflage des Ullmann^[1] enthält mit den Kapiteln über die Elemente Schwefel und Silicium und über deren Verbindungen wesentliche Bereiche der industriellen Anorganischen Chemie; die zugehörigen Stichwörter behandeln Gebiete, die teilweise auch in die Organische Chemie hineinreichen, wie z. B. die Silicone und die Schwefelfarbstoffe. Die weiteren Stichwörter aus der Anorganischen Chemie betreffen das Selen und seine Verbindungen (8 S.), die Seltenen Erden (37 S.), das Silber einschließlich seiner Verbindungen und Legierungen (54 S.) sowie Sinterreisen und Sinterstahl (29 S.). Weiterhin werden Seide (7 S.), Seifen (18 S.), Sorbinsäure (5 S.), Sera und Impfstoffe (38 S.) sowie Spasmolytika (13 S.) behandelt. Vier Stichwörter zur Anwendungstechnik vervollständigen den Band: Schneiden und Schweißen (22 S.), Solartechnik (37 S.), Spiegel (4 S.) und Sprengstoffe (61 S.). Diese Aufzählung demonstriert vor allem die Breite der technischen Anwendungen, welche die Chemie gefunden hat. Natürlich fließen in die einzelnen Anwendungsbereiche immer Grundlagen aus mehreren Bereichen der Naturwissenschaften ein; dennoch ist es interessant zu sehen, wieviel Grundlagenwissen aus der Chemie sowohl für ein so aktuelles Gebiet wie die Solartechnik als auch für ein so

klassisches wie die Herstellung von Spiegeln benötigt wird.

Eigentlich brauchte es nicht mehr gesagt zu werden: Auch dieser Band ist hinsichtlich Darstellung und Ausstattung von der bekannten Ullmann-Qualität, die inzwischen schon eine Art Markenzeichen geworden ist.

Ulfert Onken [NB 574]

Properties of Liquids and Solutions. Von J. N. Murrell und E. A. Boucher. John Wiley & Sons, Chichester 1982. X, 288 S., geb. £ 8.90.

Das vorliegende Buch bietet eine ausgezeichnete Einführung in die grundlegenden Kenntnisse über Flüssigkeiten. In 13 Kapiteln werden nahezu alle für Chemiker, Biologen, Physikochemiker und andere Naturwissenschaftler relevanten Gebiete in kurzer, aber doch gut verständlicher Form behandelt: In Kap. 1 wird eine kurze allgemeine Einführung gegeben, und in Kap. 2 werden die Grundlagen der zwischenmolekularen Kräfte diskutiert. Kap. 3 gibt Aufschluß über die derzeitigen Theorien und Modellvorstellungen von Flüssigkeiten, wobei auch modernste Entwicklungen aus der statistischen Thermodynamik und von Computersimulationen nicht fehlen. Thermodynamische Eigenschaften reiner Flüssigkeiten werden in Kap. 4 behandelt und in Kap. 5 die flüssigen Kristalle (allerdings ziemlich kurz). In Kap. 6 folgt die Diskussion von Mischungen aus Nichtelektrolyten und in Kap. 7 die des Phasenverhaltens von Mehrkomponenten-Systemen. Kap. 8 ist den polaren Flüssigkeiten gewidmet und Kap. 9 wäßrigen Elektrolytlösungen. Chemische Gleichgewichte in Lösung sind das Thema von Kap. 10. Polymerlösungen und ihre

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 94 (1982) 563.