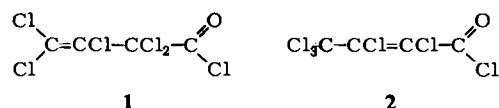
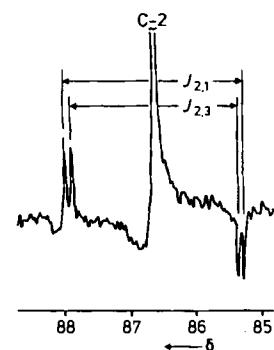


NMR-Spektroskopie liefert zwar Signale, diese können jedoch in vielen Fällen nicht zweifelsfrei interpretiert werden. Wir zeigen hier, daß durch Auswertung der  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Satelliten in einem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum das Verknüpfungsmuster der C-Atome erhalten und somit zwischen verschiedenen Konstitutionen solcher Verbindungen unterschieden werden kann. Zur Messung der Satelliten wurden die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Hauptsignale durch Doppelquantenkohärenz (Pulsfolge „INADEQUATE“<sup>[1]</sup>) reduziert; diese Methode wurde von Freeman et al. eingeführt<sup>[2]</sup>, aber bisher erst selten<sup>[3]</sup> auf Konstitutionsprobleme angewendet.

Bei der Chlorierung von 1-Ethoxypentachlorbutadien entsteht entweder Pentachlor-3-butensäurechlorid 1 oder Pentachlor-2-butensäurechlorid 2<sup>[4]</sup>.

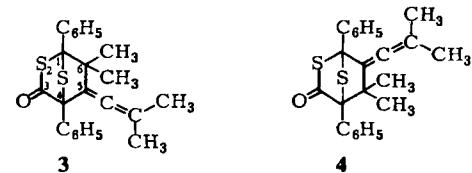


Figur 1 zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des aliphatischen C-Atoms bei  $\delta = 86.8$ ; es weist zwei Satellitenpaare mit den Kopplungskonstanten 67.3 und 62.6 Hz auf, die auch am Signal des Carbonyl-C-Atoms bzw. am Signal eines olefinischen C-Atoms auftreten. Dieser Befund ist – in Einklang mit den Ergebnissen von IR- und UV-Untersuchungen<sup>[5]</sup> – allein mit Struktur 1 vereinbar.



Figur 1. Ausschnitt aus dem eindimensionalen  $^{13}\text{C}$ -INADEQUATE-NMR-Spektrum von 1 bei 25 MHz (JEOL FX-100). Meßlösung: 2.5 mL 1, 0.3 mL  $\text{CDCl}_3$  und ca. 10 mg  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  (als Relaxationsreagens). Pulsfolge:  $90^\circ$  (x)- $\tau$ - $180^\circ$  ( $\pm y$ )- $\tau$ - $90^\circ$  (x)- $\Delta$ - $90^\circ$  ( $\phi$ )-Datenaufnahme;  $\tau$  eingestellt für  $J_{\text{CC}} = 65$  Hz. 12704 Durchgänge, Wiederholungsintervall 5 s (Gesamtmeßzeit 16 h).

Bei der 1,3-dipolaren Cycloaddition von 2,5-Dimethyl-2,3,4-hexatrien an 2,5-Diphenyl-1,3-dithiolylium-4-olat entstehen die heterobicyclischen Konstitutionsisomere 3 und 4, die zwar getrennt, aber mit den üblichen spektroskopischen Methoden nicht unterschieden werden konnten.



Figur 2 zeigt die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der beiden Brückenkopf-C-Atome des Hauptisomers. Das Signal bei  $\delta = 79.6$  weist zwei Satellitenpaare mit den Kopplungskonstanten 31.9 und 49.7 Hz auf, die auch am Signal des aliphatischen quartären C-Atoms bzw. am Signal eines aromatischen C-Atoms auftreten. Das Signal bei  $\delta = 75.6$  zeigt drei Satellitenpaare (zum Teil überlagert) mit den Kopplungskonstan-

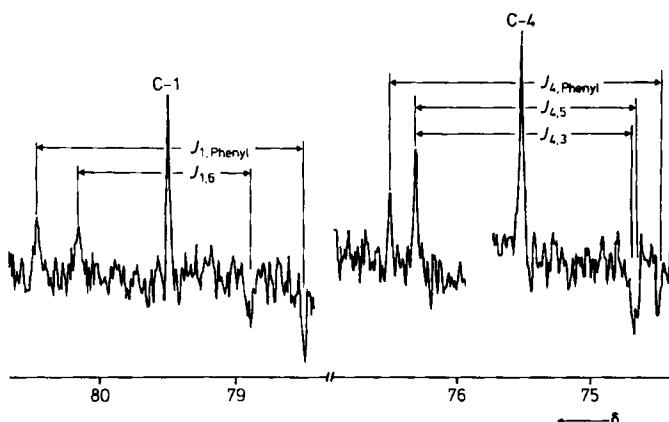


Fig. 2. Ausschnitt aus dem eindimensionalen  $^{13}\text{C}$ -INADEQUATE-NMR-Spektrum von 3 bei 25 MHz. Meßlösung: 1 g 3 und ca. 10 mg  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  in 1.5 mL  $\text{CDCl}_3$ . Pulsfolge wie in Fig. 1;  $\tau$  eingestellt für  $J_{\text{CC}} = 45$  Hz. 33400 Durchgänge, Wiederholungsintervall 6.1 s (Gesamtmeßzeit 57 h). Die Restsignale des Lösungsmittels wurden nicht registriert.

ten 41.8, 42.6 und 52.3 Hz. Die erste Kopplungskonstante wird auch am Signal des Carbonyl-C-Atoms, die zweite an dem eines allenischen C-Atoms und die dritte an dem eines aromatischen C-Atoms beobachtet. Diese Befunde sind nur mit Struktur 3 in Einklang.

Der Vorteil der INADEQUATE-Pulsfolge liegt darin, daß zwischen Strukturen wie 1 und 2 oder 3 und 4 eindeutig und ohne Heranziehung von Vergleichsverbindungen unterschieden werden kann.

Eingegangen am 9. März 1983 [Z 308]

- [1] R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 350.
- [2] A. Bax, R. Freeman, S. P. Kempsell, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4849.
- [3] R. Freeman, T. Frenkel, M. B. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5545; A. C. Pinto, S. K. Do Prado, R. B. Filho, W. E. Hull, A. Neszmelyi, G. Lukacs, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5267.
- [4] A. Roedig, P. Bernemann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 600 (1956) 1; G. Maahs, *Angew. Chem.* 75 (1963) 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 394; *ibid.* 77 (1965) 811 bzw. 4 (1965) 787.
- [5] A. Roedig, W. Wenzel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 728 (1969) 1.

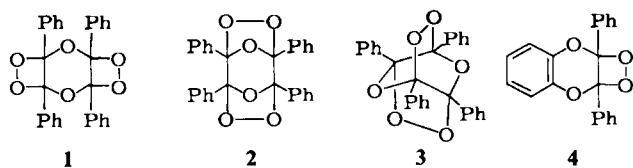
### Kristallstruktur von 2,4,5,7,9,10-Hexaoxa-1,3,6,8-tetraphenyltricyclo[6.2.0.0<sup>3,6</sup>]decan: Ein authentisches Bisdioxetan

Von Waldemar Adam\*, Ernst Schmidt, Eva-Maria Peters, Karl Peters und Hans-Georg von Schnering  
Professor Giuseppe Cilento zum 60. Geburtstag gewidmet

Dem stabilen Produkt der Photooxygenierung von Tetraphenyl-1,4-dioxin wurde die Bisdioxetanstruktur 1 zugeordnet<sup>[1]</sup>, da es thermisch unter Bildung von Benzoësäureanhydrid und Lichtemission zerfällt; zudem waren Elementaranalyse und iodometrische Peroxidtitration in Einklang mit der Summenformel  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_6$ . Da Chemilumineszenz nur auf eine 1,2-Dioxetanstruktur hinweist, sie aber letztlich nicht beweist<sup>[2]</sup>, konnte es sich bei diesem „dimeren Benzoësäureanhydrid“ im Prinzip auch um 2

[\*] W. Adam, E. Schmidt  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg  
E.-M. Peters, K. Peters, H.-G. von Schnering  
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

oder 3 handeln<sup>[3]</sup>. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie hilft bei diesem Strukturproblem nicht weiter, und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie ( $\delta = 107.80$  für die Dioxetan-Kohlenstoffatome) kann



zwischen den genannten Möglichkeiten nicht unterscheiden. Da 1 das erste Bisdioxetan ist<sup>[4]</sup>, war es notwendig, eine Röntgen-Strukturanalyse durchzuführen. Neben einer Bestätigung der Bisdioxetanstruktur 1 erwarteten wir Informationen über die sterische Anordnung der beiden Dioxetanringe, d. h. ob sie *syn* oder *anti* zueinander stehen.

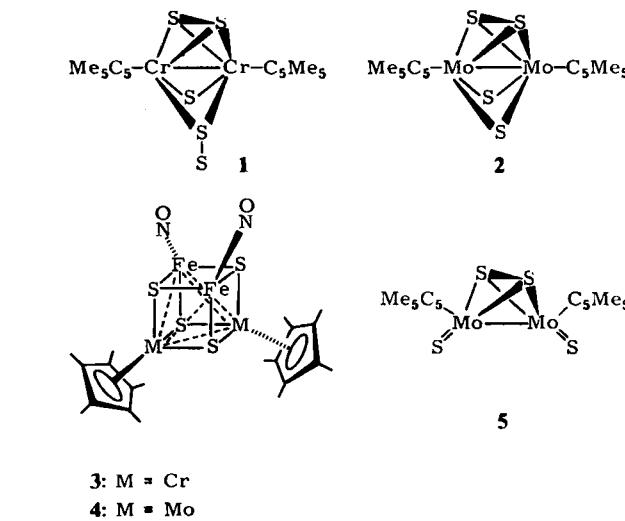
Durch Tieftemperaturumkristallisation aus Petrolether/Dichlormethan wurden von 1, das wie bereits beschrieben<sup>[1]</sup> hergestellt wurde, blaßgelbe Prismen ( $F_p = 111^\circ\text{C}$ ) gezüchtet. Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[5]</sup> bestätigte (Fig. 1), daß es sich in der Tat um das „dimere Benzoesäurean-

- [1] W. Adam, C.-C. Cheng, O. Cueto, I. Erden, K. Zinner, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4735.
- [2] W. Adam, G. Cilento: *Chemical and Biological Generation of Electronically Excited States*, Academic Press, New York 1982.
- [3] Die Verbindung kann nicht polymer sein, da sie kristallin ist und einen gut definierten Schmelzpunkt hat.
- [4] Da diese Art „hochenergetischer“ Moleküle zwei Dioxetanringe enthält, können beim thermischen Zerfall höher angeregte Zustände gebildet werden.
- [5] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50458, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] W. Adam, O. Cueto, E. Schmidt, K. Takayama, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1031.

## Ein genereller Syntheseweg zu Heterometallclustern vom $\text{M}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ -Cubantyp ( $\text{M} = \text{Cr, Mo}$ )

Von *Henri Brunner, Heike Kauermann und Joachim Wachter\**

Das Interesse an den cubanartigen Molekülen  $\text{Cp}_4\text{M}_4\text{S}_4$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ;  $\text{M} = \text{Cr, Mo, Fe, Co}$ ) richtete sich bisher mehr auf das Problem der Metall-Metall-Bindung<sup>[1]</sup> als auf die Erweiterung des Systems mit neuen Ligand-Metall-Kombinationen. Die vielfältigen Eigenschaften des cubanartigen  $\text{Fe}_3\text{MoS}_4$ -Clusters<sup>[2]</sup> legen die Suche nach allgemein anwendbaren Synthesen für solche Heterometallcluster nahe. Als einfacher Weg zum  $\text{M}_4\text{S}_4$ -Gerüst bietet sich die Ergänzung einer Vorstufe aus vier Schwefelatomen und zwei Cyclopentadienyl-6A-Metallgruppen durch je zwei der miteinander isoelektronischen Gruppen  $\text{MCp}$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo}$ ),  $\text{Mn}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO})$  oder  $\text{Co}(\text{CO})$  an. Dieses Konzept wurde durch Umsetzung der schwefelreichen Pentamethylcyclopentadienylkomplexe  $\text{Cp}'_2\text{Cr}_2\text{S}_5$ , 1 und  $\text{Cp}'_2\text{Mo}_2\text{S}_4$ , 2 mit  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  zu  $\text{Cp}'_2\text{M}_2\text{Co}_2\text{S}_4(\text{CO})_2$  ( $\text{Cp}' = \eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ;  $\text{M} = \text{Cr, Mo}$ ) erfolgreich erprobt<sup>[3]</sup>.



3:  $\text{M} = \text{Cr}$   
4:  $\text{M} = \text{Mo}$

Die Allgemeingültigkeit des Konzepts konnten wir nun bestätigen: Durch Bestrahlen der grünen bzw. blauen Lösungen von 1 bzw. 2 in Tetrahydrofuran unter Zugabe von zwei Äquivalenten  $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NO}][\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3]$  sind die rotbraunen, diamagnetischen Komplexe 3 bzw. 4 mit 40–50% Ausbeute erhältlich<sup>[4a]</sup>. Analog reagiert auch der zu 2 isomere, terminale Schwefelliganden enthaltende

[\*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, H. Kauermann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

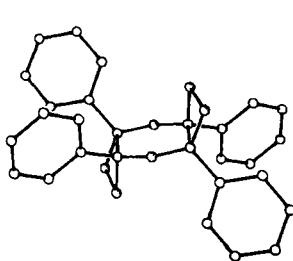


Fig. 1. Stereobild der Struktur von 1. Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $a = 1417.3$ ,  $b = 766.6$ ,  $c = 1036.7$  pm,  $\beta = 90.00^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.304$  g·cm<sup>-3</sup>,  $1653 F > 3\sigma(F)$ ,  $R = 0.062$ .

hydrid“ 1 handelt. Die Dioxetanringe sind *anti*-ständig und überraschenderweise etwas gewellt (Diederwinkel ca.  $16.3^\circ$ ). Der Dioxanring ist nahezu planar; er hat eine stark abgeflachte Sesselkonformation (alle Atome sind aus der ausgleichenden Ebene um 8 pm ausgelenkt). Bei fast planarem Dioxanring sind möglicherweise die nichtbindenden Abstoßungskräfte zwischen den Dioxetan-Sauerstoffatomen und den *syn*-ständigen Phenylgruppen minimal (dafür sprechen Betrachtungen an Dreiding-Modellen).

Das verwandte Dioxetan 4 ( $F_p = 113$ – $116^\circ\text{C}$ , blaßgelbe Prismen aus *n*-Pentan), welches durch Singulett-Oxygenierung von Diphenylbenzodioxin<sup>[6]</sup> hergestellt wurde (Fig. 2), hat hingegen einen fast planaren Dioxetanring (Dieder-

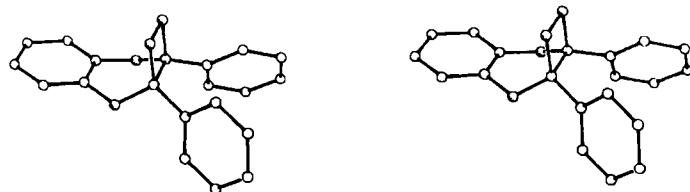


Fig. 2. Stereobild der Struktur von 4. Raumgruppe  $P2_1/a$ ;  $a = 1923.2$ ,  $b = 1239.3$ ,  $c = 1320.6$  pm,  $\beta = 93.44^\circ$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.346$  g·cm<sup>-3</sup>,  $2332 F > 3\sigma(F)$ ,  $R = 0.084$ .

winkel ca.  $0.8^\circ$ ) und einen gewellten Dihydro-1,4-dioxinring (Interplanarwinkel  $143.8^\circ$ ). Für 1 und 4 betragen die OO-Bindungslängen 150.0 bzw. 155.0 pm, die Dioxetan-CC-Bindungslängen 155.5 bzw. 161.0 pm.

Eingegangen am 21. März 1983 [Z 317]