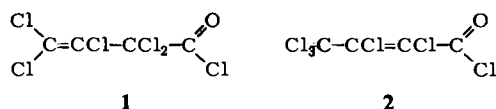


NMR-Spektroskopie liefert zwar Signale, diese können jedoch in vielen Fällen nicht zweifelsfrei interpretiert werden. Wir zeigen hier, daß durch Auswertung der ^{13}C - ^{13}C -Satelliten in einem ^{13}C -NMR-Spektrum das Verknüpfungsmuster der C-Atome erhalten und somit zwischen verschiedenen Konstitutionen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

Bei der Chlorierung von 1-Ethoxypentachlorbutadien entsteht entweder Pentachlor-3-butensäurechlorid **1** oder Pentachlor-2-butensäurechlorid **2**^[4].

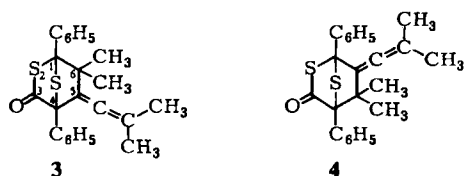


Figur 1 zeigt das ^{13}C -NMR-Signal des aliphatischen C-Atoms bei $\delta=86.8$; es weist zwei Satellitenpaare mit den Kopplungskonstanten 67.3 und 62.6 Hz auf, die auch am Signal des Carbonyl-C-Atoms bzw. am Signal eines olefinischen C-Atoms auftreten. Dieser Befund ist – in Einklang mit den Ergebnissen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



Fig. 1. Ausschnitt aus dem eindimensionalen ^{13}C -INADEQUATE-NMR-Spektrum von **1** bei 25 MHz (JEOL FX-100). Meßlösung: 2.5 mL **1**, 0.3 mL CDCl_3 und ca. 10 mg $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (als Relaxationsreagens). Pulsfolge: 90° (x)- τ - 180° (\pm y)- τ - 90° (x)- Δ - 90° (ϕ)-Datenaufnahme; τ 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-dithiolium-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}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 Kopplungskon-

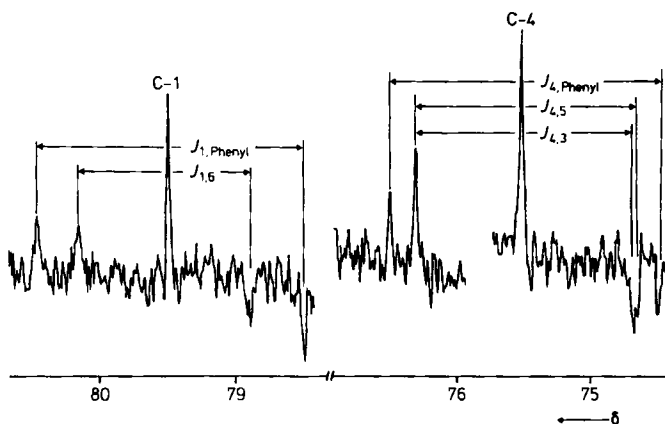


Fig. 2. Ausschnitt aus dem eindimensionalen ^{13}C -INADEQUATE-NMR-Spektrum von **3** bei 25 MHz. Meßlösung: 1 g **3** und ca. 10 mg $\text{Cr}(\text{acac})_3$ in 1.5 mL CDCl_3 . Pulsfolge wie in Fig. 1; τ eingestellt für $J_{\text{CC}}=45$ Hz. 33 400 Durchgänge, Wiederholungsintervall 6.1 s (Gesamtmesszeit 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. Frenkiel, 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.

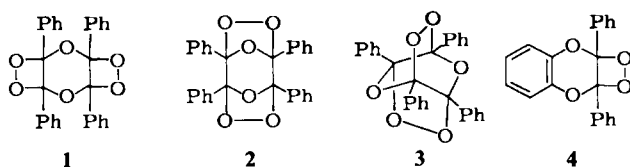
Kristallstruktur von 2,4,5,7,9,10-Hexaoxa-1,3,6,8-tetraphenyltricyclo[6.2.0.0^{3,6}]decan: Ein authentisches Bisdioxetan

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^[1], da es thermisch unter Bildung von Benzoesäureanhydrid 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^[2], konnte es sich bei diesem „dimeren Benzoesäureanhydrid“ 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^[3]. ¹H-NMR-Spektroskopie hilft bei diesem Strukturproblem nicht weiter, und ¹³C-NMR-Spektroskopie ($\delta = 107.80$ für die Dioxetan-Kohlenstoffatome) kann



zwischen den genannten Möglichkeiten nicht unterscheiden. Da 1 das erste Bisdioxetan ist^[4], 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 Tieftemperaturkristallisation aus Petrolether/Dichlormethan wurden von 1, das wie bereits beschrieben^[1] hergestellt wurde, blaßgelbe Prismen (Fp = 111 °C) gezüchtet. Die Röntgen-Strukturanalyse^[5] bestätigte (Fig. 1), daß es sich in der Tat um das „dimere Benzoessäurean-

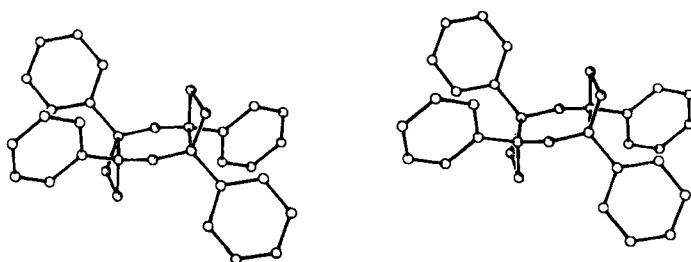


Fig. 1. Stereobild der Struktur von 1. Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 1417.3$, $b = 766.6$, $c = 1036.7$ pm, $\beta = 90.00^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.304$ g·cm⁻³, 1653 $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.062$.

hydrid“ 1 handelt. Die Dioxetanringe sind *anti*-ständig und überraschenderweise etwas gewellt (Diederwinkel ca. 16.3°). 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 (Fp = 113–116 °C, blaßgelbe Prismen aus *n*-Pentan), welches durch Singulett-Oxygenierung von Diphenylbenzodioxin^[6] hergestellt wurde (Fig. 2), hat hingegen einen fast planaren Dioxetanring (Dieder-

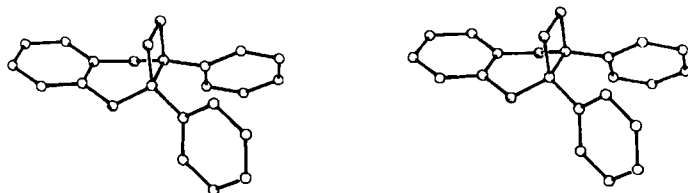


Fig. 2. Stereobild der Struktur von 4. Raumgruppe $P2_1/a$; $a = 1923.2$, $b = 1239.3$, $c = 1320.6$ pm, $\beta = 93.44^\circ$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.346$ g·cm⁻³, 2332 $F > 3\sigma(F)$, $R = 0.084$.

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

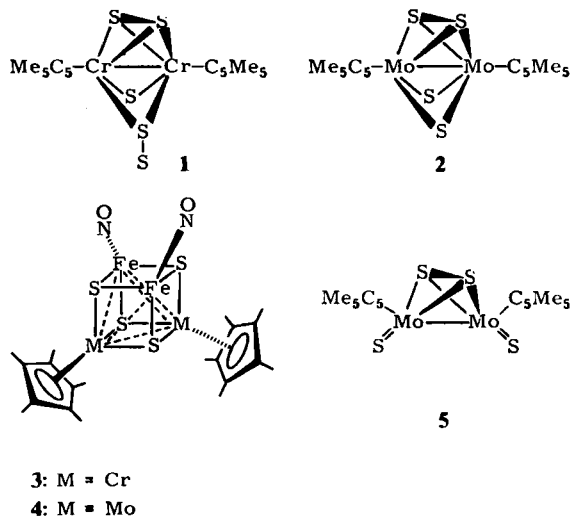
Eingegangen am 21. März 1983 [Z 317]

- [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 $M_2Fe_2S_4$ -Cubantyp ($M = Cr, Mo$)

Von Henri Brunner, Heike Kauermann und Joachim Wachter*

Das Interesse an den cubanartigen Molekülen $Cp_4M_4S_4$ ($Cp = \eta^5-C_5H_5$; $M = Cr, Mo, Fe, Co$) richtete sich bisher mehr auf das Problem der Metall-Metall-Bindung^[1] als auf die Erweiterung des Systems mit neuen Ligand-Metall-Kombinationen. Die vielfältigen Eigenschaften des cubanartigen Fe_3MoS_4 -Clusters^[2] legen die Suche nach allgemein anwendbaren Synthesen für solche Heterometallcluster nahe. Als einfacher Weg zum M_4S_4 -Gerüst bietet sich die Ergänzung einer Vorstufe aus vier Schwefelatomen und zwei Cyclopentadienyl-6A-Metallgruppen durch je zwei der miteinander isoelektronischen Gruppen MCp ($M = Cr, Mo$), $Mn(CO)_2$, $Fe(NO)$ oder $Co(CO)$ an. Dieses Konzept wurde durch Umsetzung der schwefelreichen Pentamethylcyclopentadienylkomplexe $Cp'_2Cr_2S_5$ 1 und $Cp'_2Mo_2S_4$ 2 mit $Co_2(CO)_8$ zu $Cp'_2M_2Co_2S_4(CO)_2$ ($Cp' = \eta^5-C_5Me_5$; $M = Cr, Mo$) erfolgreich erprobt^[3].



Die Allgemeingültigkeit des Konzepts konnten wir nun bestätigen: Durch Bestrahen der grünen bzw. blauen Lösungen von 1 bzw. 2 in Tetrahydrofuran unter Zugabe von zwei Äquivalenten $[Fe(CO)_3NO][Ph_3PNPPh_3]$ sind die rot-braunen, diamagnetischen Komplexe 3 bzw. 4 mit 40–50% Ausbeute erhältlich^[4a]. 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