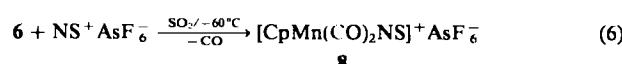
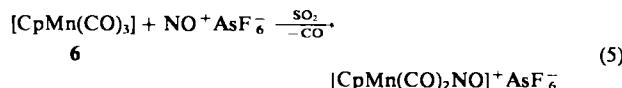


Die Reaktionen (1)-(3) verlaufen quantitativ. Auf den ersten Blick erscheint die Umsetzung von Kationen mit Kationen zu Dikationen widersinnig; mit den Bindungsverhältnissen in  $\text{SO}_2$ -Komplexen wie 1 oder 4<sup>[5-8]</sup> läßt sich der Reaktionsablauf jedoch durchaus deuten. Den Hauptbeitrag zur Metall-Schwefel-Bindung leistet die  $\pi$ -Rückbindung vom Metall zum Liganden. Da  $\text{SO}_2$  nur ein schwacher  $\pi$ -Acceptor ist, sollten stärkere  $\pi$ -Säuren - z. B.  $\text{NS}^+$  oder  $\text{NO}^+$  - diesen Liganden verdrängen. 4 reagiert nicht mit  $\text{NO}^+\text{AsF}_6^-$  [Gl. (4)]; das zeigt, daß für derartige Umsetzungen die  $\sigma$ -Donorfähigkeit der Liganden (die von  $\text{NS}^+$  ist größer als die von  $\text{NO}^+$ ) von Bedeutung ist.

$\text{NO}^+$  kann auch komplexbundenes CO substituieren<sup>[3, 9, 10]</sup>.



In flüssigem  $\text{SO}_2$  verläuft der Austausch nach Gleichung (5) bei Raumtemperatur in hoher Ausbeute, während sich 8 nahezu quantitativ bereits bei  $-60^\circ\text{C}$  bildet. Da 8 jedoch leicht CO eliminiert, gelingt es nicht, die Verbindung in analysenreiner Form zu erhalten<sup>[11]</sup>. Über die Ligandeneigenschaften von  $\text{NS}^+$  verglichen mit denen von  $\text{NO}^+$  konnten aufgrund der vorliegenden Daten<sup>[2]</sup> bisher keine eindeutigen Aussagen gemacht werden. Aus dem Vergleich der IR-Spektren von  $[\text{CpCr}(\text{CO})_2\text{NO}]^{[9, 12]}$  und  $[\text{CpCr}(\text{CO})_2\text{NS}]^{[13]}$  wurde geschlossen (siehe Tabelle 1), daß der  $\text{NS}^+$ -Ligand der bessere  $\pi$ -Acceptor ist, ebenso aus Photoelektronen-Spektren und theoretischen Untersuchungen<sup>[14]</sup>. Jedoch ist  $\text{NS}^+$  der bessere  $\sigma$ -Donor<sup>[14]</sup>. Gehen wir in der Reihe der  $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{NX}]^{n+}$ -Komplexe ( $\text{X}=\text{O}, \text{S}$ ) mit den d<sup>6</sup>-Zentralatomen von M=Chrom(0) über Mangan(I) zu Eisen(II), so nimmt die  $\pi$ -Donorfähigkeit des Zentralatoms stark ab,  $\nu(\text{CO})$  und  $\nu(\text{NX})$  verschieben sich stark zu höheren Wellenzahlen. Die IR-Spektren von 2 bzw. 3 zeigen die höchsten Frequenzen  $\nu(\text{NS})$  und  $\nu(\text{NO})$  für Organometallverbindungen. Die CO-Valenzschwingungsfrequenzen liegen in den Nitrosylkomplex-Kationen von 3 bzw. 7 deutlich höher als in den entsprechenden Thionitrosylkomplex-Kationen von 2 bzw. 8, ein Hinweis auf die größere  $\pi$ -Acidität von  $\text{NO}^+$ .

Tabelle 1. Ausgewählte IR-Daten der Komplexe  $[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{NX}]^{n+}(\text{AsF}_6^-)$  (Nujol- oder Kel-F-Verreibungen) [ $\text{cm}^{-1}$ ].

$[\text{CpM}(\text{CO})_2\text{NX}]^{n+}$	$\text{X}=\text{O}$		$\text{X}=\text{S}$	
	$\nu(\text{NO})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NS})$	$\nu(\text{CO})$
Chrom(0) [9, 12]	1706	2020/1946	1154	2023/1963 [13]
Mangan(I)	7 1878 sh/1838 vs	2114/2075 8 1284 (2108/2070)		
Eisen(II)	3 1982	2198/2183 2 1388	2178/2165	

Ein Vergleich der IR-Daten (Tabelle 1) bestätigt die Vermutung, daß das Acceptorvermögen von  $\text{NS}^+$  verglichen mit dem von  $\text{NO}^+$  von der Ladungsdichte im Komplex abhängt<sup>[15]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift:

In einer Trockenbox werden getrennt exakt äquimolare Mengen (1-2 mmol) der Übergangsmetallkomplexe 1, 4, 6 und der  $\text{NO}^+$ - oder  $\text{NS}^+$ -Salze in eine zweischenklige Apparatur eingewogen, danach wird an einer Vaku-

umapparatur zu beiden Substanzen gleichzeitig  $\text{SO}_2$  (15 mL) bei  $-196^\circ\text{C}$  kondensiert, und die Lösungen werden bei  $-60^\circ\text{C}$  vereinigt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 12 h gerührt (für 5: 3 d) und das Lösungsmittel entfernt. 2, 3, 5 und 7 verbleiben fast quantitativ als analysenreine Rückstände [16]. 8 wird bei  $-60^\circ\text{C}$  synthetisiert und das Lösungsmittel bei  $-40^\circ\text{C}$  im Vakuum entfernt [17].

Für Umsetzungen mit Nitrosyl- und Thionitrosyl-Salzen scheint  $\text{SO}_2$  besonders geeignet zu sein; die Lösungsmittel  $\text{CH}_3\text{CN}$  [6] bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [13] können leicht zu Austausch- bzw. Zersetzungreaktionen führen.

Eingegangen am 21. März 1984,  
in veränderter Fassung am 15. Januar 1985 [Z 767]

- [1] M. Herberhold, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 365.
- [2] H. W. Roesky, K. K. Pandey, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 26 (1983) 337.
- [3] Zum Beispiel K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* 14 (1975) 317; N. G. Connally, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 6 (1972) 47.
- [4] a) O. Glemser, W. Koch, *Angew.-Chem.* 83 (1971) 145; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 127; An. Asoc. Quím. Argent. 59 (1971) 127; b) R. Mews, *Angew. Chem.* 88 (1976) 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 691.
- [5] G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1234.
- [6] R. Mews, *Angew. Chem.* 87 (1975) 669; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 640; das Salz 5 wurde bereits auf anderem Wege hergestellt: R. Mews, C. S. Liu, *ibid.* 95 (1983) 156 bzw. 22 (1983) 158.
- [7] B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. C. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585.
- [8] Vgl. auch P. R. Ryan, G. J. Kubas, D. C. Moody, P. J. Eller, *Struct. Bonding (Berlin)* 46 (1981) 47; C. Burschka, F. E. Baumann, W. A. Schenk, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 502 (1983) 191.
- [9] E. O. Fischer, H. Strametz, *Z. Naturforsch. B* 23 (1968) 278.
- [10] N. G. Connally, L. F. Dahl, *Chem. Commun.* 1970, 880; in [9] und [10] ist die Synthese von  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{NO}]^+\text{PF}_6^-$  beschrieben.
- [11] Nitrosyl- und Thionitrosyl-Salze reagieren in flüssigem  $\text{SO}_2$  auch bei tiefen Temperaturen z. B. mit den Hexacarbonylen  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) (R. Mews, unveröffentlicht) zu bisher nicht eindeutig charakterisierten Produkten.
- [12] E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner, H. O. Stahl, *Z. Naturforsch. B* 10 (1955) 598.
- [13] B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2247; T. J. Greenough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 3548.
- [14] J. L. Hubbard, D. L. Lichtenberger, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 1388.
- [15] M. Herberhold, P. D. Smith, H. G. Alt, *J. Organomet. Chem.* 191 (1980) 79.
- [16] Die Elementaranalysen der Verbindungen 2, 3, 5 und 7 stimmten gut mit den berechneten Werten überein. 2: altrosa Festkörper, schwerlöslich in  $\text{SO}_2$ , Zers.  $172^\circ\text{C}$ ; IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 3130 m, 2178/2165 vs, 2118 sh, 2080 m, 2020 m, 1429 s, 1420 s, 1388 vs, 1362 sh, 1338 sh, 1252/1250 w, 1118 s, 1019 w, 1010 w, 880 s, 700 vs, 604 sh, 570 sh, 545 vs, 528 vs, 453 w, 438 w, 390 vs, 366 w, 320 w  $\text{cm}^{-1}$ . 3: gelbgrüner Festkörper, Zers.  $137^\circ\text{C}$ ; IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 3128 s, 2198 vs, 2183 vs, 2140 sh, 2120 vw, 1982 vs, 1978 sh, 1963 sh, 1429 m, 1418 m, 1110 w, 884 m, 699 vs, 598 s, 568 s, 552 sh, 475 vw, 420 sh, 390 vs  $\text{cm}^{-1}$ . 5: hellroter Festkörper, schwerlöslich in  $\text{SO}_2$ , Zers.  $136^\circ\text{C}$ ; IR (Nujol-Verreibung): 2220 vs, 2200 w, 2178 sh, 2160 vs, 2068 m, 2038 sh, 1370 vs, 700 vs, 542 m, 522 m, 488 w, 392 vs, 318 vw  $\text{cm}^{-1}$ . 7: hellgrüner Festkörper, Zers.  $136^\circ\text{C}$ ; IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 2114 vs, 2075 vs, 1878 sh, 1838 vs, 1430 w, 1420 w, 1120 vw, 1022 vw, 869 m, 700 vs, 680 sh, 658 m, 628 s, 530 w, 395 vs  $\text{cm}^{-1}$ .
- [17] 8: hellbrauner Festkörper; IR (Nujol/Kel-F-Verreibung): 3120 w, 2108 vs, 2070 vs, 1430 w, 1284 vs, 865 w, 700 vs, 672 w, 588 w, 568 w, 555 sh, 390 vs  $\text{cm}^{-1}$ . Die Elementanalyse von 8 zeigt stets einen Formelanteil von C < 7; N und S sind immer im Verhältnis 1 : 1 enthalten. Bei langerem Verweilen in Lösung bei höherer Temperatur eliminiert 8 quantitativ CO unter Bildung eines in flüssigem  $\text{SO}_2$  unlöslichen Festkörpers.

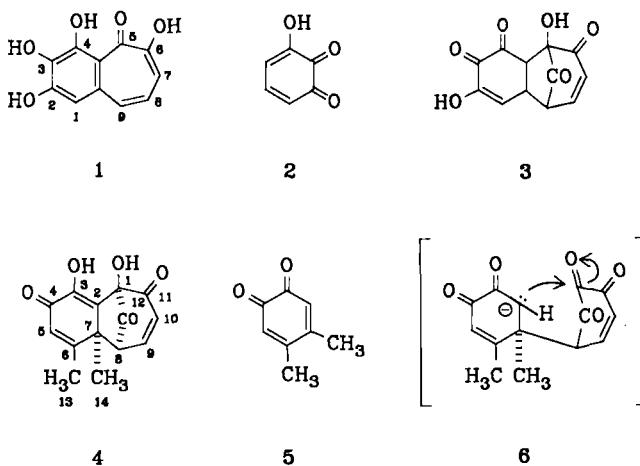
#### Zum Mechanismus der Purpurogallinbildung: Ein Addukt aus 3-Hydroxy-*o*-benzochinon und 4,5-Dimethyl-*o*-benzochinon

Von Walter Dürckheimer\* und Erich F. Paulus  
Professor Rolf Sammet zum 65. Geburtstag gewidmet

Purpurogallin 1, das glykosidisch gebunden in der Natur vorkommt, entsteht bei der Oxidation von Pyrogallol in

[\*] Dr. W. Dürckheimer, Dr. E. F. Paulus  
Hoechst Aktiengesellschaft, Pharma-Synthese  
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt am Main 80

Wasser. Die Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus haben weitgehend spekulativen Charakter. *Salfeld*<sup>[1]</sup> und *Horner* et al.<sup>[2]</sup> postulierten eine aus zwei Molekülen 3-Hydroxy-*o*-benzochinon **2** entstehende Zwischenstufe **3**, die bis jetzt nicht isoliert wurde. Ältere Untersuchungen<sup>[3]</sup> ergaben, daß Pyrogallol mit den verschiedensten Oxidationsmitteln in Wasser 3-Hydroxy-*o*-benzochinon **2** bildet, das *in situ* mit sich selbst oder mit einem *o*-Chinon, das mindestens eine unsubstituierte Doppelbindung enthält, rasch zu Dihydroxybenzotropolonen vom Purpurogallintyp weiterreagiert<sup>[2]</sup>.



Wir konnten nun das Addukt **4** aus **2** und 4,5-Dimethyl-*o*-benzochinon **5** synthetisieren. **4** weist eine weitgehende Struktur analogie zur postulierten Zwischenstufe **3** auf und stützt somit die früher entwickelten Vorstellungen zum Ablauf der Purpurogallinbildung<sup>[4]</sup>. Die Struktur von **4** wurde anhand der Spektren<sup>[5]</sup> und durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. 1). Die relativ kleine Standardabweichung der Bindungslängen und die Güte der Strukturbestimmung lassen den Schluß zu, daß die Bindung C07-C08 (1.568(2) Å) besonders labil ist und daß deren Öffnung zur Weiterreaktion führen könnte.

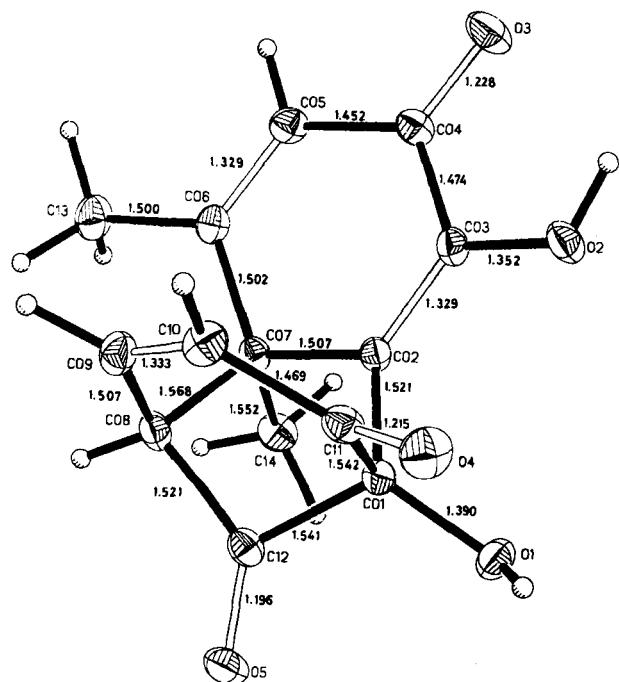


Abb. 1. Struktur des Moleküls 4 im Kristall mit thermischen Schwingungselipsoiden [6]. Bindungslängen in Å.

Wir nehmen an, daß die Bildung dieses ungewöhnlichen carbonylüberbrückten Siebenringssystems in mehreren Stufen abläuft. Zunächst wird Pyrogallol von 5 zum hochreaktiven 2 dehydriert, das eine vinyloge Carbonsäure ist. 5 und 2 haben in Wasser ähnliche Redoxpotentiale. Im nächsten Schritt lagert sich 2 als Anion im Sinne einer Michael-Addition an 5 zur Zwischenstufe 6 an, die durch nucleophilen Angriff des Carbanions auf die mittelständige Carbonylgruppe des 1,2,3-Tricarbonylsystems cyclisiert. Diese Carbonylgruppe hat durch die induktive Wirkung der nachbarständigen Carbonylgruppen den stärksten elektrophilen Charakter.

## *Arbeitsvorschrift*

**1,3-Dihydroxy-6,7-dimethyltricyclo[6.3.1.0<sup>2,7</sup>]dodeca-2,5,9-trien-4,11,12-trion 4:** 2.7 g (0.02 mol) **5** suspendiert man in 20 mL wasserfreiem Dioxan und tropft eine Lösung von 1.3 g (0.01 mol) Pyrogallol in 10 mL Dioxan langsam unter Umschütteln zu. **5** geht rasch in Lösung, und nach kurzem Stehen bei Raumtemperatur scheiden sich 2.4 g (92%) **4** in schwach gelben Kristallen aus. Man saugt ab und wäscht mit etwas Dioxan nach. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester erhält man 2.1 g (81%) **4** vom Zers.-P. 165°C. - **4** gibt mit Eisen(III)-chlorid eine starke Enolreaktion. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein farbloses Diacetat vom Zers.-P. 214–216°C.

Eingegangen am 16. November 1984,  
in veränderter Fassung am 15. Januar 1985 [Z 1075]

- [1] J. C. Salfeld, *Angew. Chem.* 69 (1957) 723.
  - [2] L. Horner, W. Dürckheimer, *Z. Naturforsch. B* 14 (1959) 743, 744.
  - [3] R. Willstätter, H. Heiss, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 433 (1923) 17; J. A. Barltrop, J. S. Nicholson, *J. Chem. Soc. (London)* 1948, 116; P. L. Pauson, *Chem. Rev.* 55 (1955) 9.
  - [4] L. Horner, W. Dürckheimer, *Z. Naturforsch. B* 14 (1959) 742; L. Horner, K. H. Weber, W. Dürckheimer, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2881; L. Horner, K. Dölling, E. Geyer, *Monatsh. Chem.* 98 (1967) 852 und frühere Mitteilungen.
  - [5] 4, IR (KBr):  $\nu = 1780$  (C=O), 1690 (C=O), 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=O); UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda = 215$  ( $\log \epsilon = 4.10$ ), 254 (3.89), 302 (3.28), 344 nm (3.15);  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{Me}_2\text{SO}$ ,  $\text{Me}_2\text{Si}$ ):  $\delta = 1.42$  (s, 3 H-14), 2.12 (d, 3 H-13), 3.7 (d, H-8), 6.08 (d, H-5), 6.22 (d, H-10), 6.62 (s, OH-1), 7.42, 7.45 (dd, H-9), 9.15 (OH-3).
  - [6] Programmsystem: G. M. Sheldrick: *SHELXTL, an Integrated System for Solving, Refining, and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*, Universität Göttingen 1983.  $a = 7.106(1)$ ,  $b = 11.082(1)$ ,  $c = 14.217(1)$  Å,  $\beta = 92.49(1)^\circ$ ;  $P_2/1/n$ ;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.417$  g/cm $^3$ ;  $\rho_{\text{gef.}} = 1.44$  g/cm $^3$ ; R3-Diffraktometer (Nicolet): 2*g*-Scan; Mo $K\alpha$ : 2724 [ $F > \sigma(F)$ ] von 3123 unabhängigen Reflexen ( $\theta_{\text{max}} = 28^\circ$ );  $R_1 = 0.046$ ;  $R_2 = 0.033$  [ $w = 1/\sigma^2(F)$ ]; Standardabweichung der CC-Bindungslängen: 0.002 Å. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51240, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## **Isolierung und Struktur eines stabilen Moleküls mit Silicium-Kohlenstoff-Doppelbindung\*\***

Von Nils Wiberg\*, Gerhard Wagner und Gerhard Müller\*

Das stabile Tetrahydrofuran(THF)-haltige Silaethen **1** entsteht in kristallisierbarer Form in THF<sup>[1a]</sup>. Auf gleicher Weise bildet sich stabiles THF-freies **2** in Diethylether (ca. 60% Ausbeute). Es lässt sich jedoch aus den Reaktionslösungen nicht kristallin isolieren<sup>[1b]</sup>. Seine Existenz folgt aus

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. G. Wagner  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

Dr. G. Müller  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[\*\*] Ungesättigte Siliciumverbindungen, 9. Mitteilung; Verbindungen des Siliciums, 60. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 8. bzw. 59. Mitteilung: [Ic].