

ten Kristalle durch Kristallisation aus einer MgCl_2 -gesättigten Lösung von **6** erhalten werden. Im Kristallgitter liegt **6** in getrennten Ionen vor, wobei Raumgruppenbedingt eine zweizählige Symmetrieachse durch eine über drei Chloratome verbrückte $\text{Mg}_2(\text{thf})_6$ -Einheit verläuft^[9], während das Anthracenrüst durch ein Inversionszentrum charakterisiert ist (Abb. 2).

Sowohl Bindungslängen als auch Elektronen-Deformationsdichte (EDD) (Abb. 3) des Gerüsts des Radikalanions von Anthracen, das hier erstmals im Gitter isoliert vorliegt, zeigen eindeutig, daß in **6** das LUMO von Anthracen durch ein Elektron besetzt wird. So werden die Bindungen C2–C3 (C6–C7) um 0.02 Å verkürzt, wobei sich die EDD in diesem Bereich erhöht, während die Bindungen C1–C2 und C3–C4 um 0.02 Å unter Verringerung der EDD verlängert werden. An der zentralen Bindung C4A–C9A sind keine Veränderungen zu beobachten.

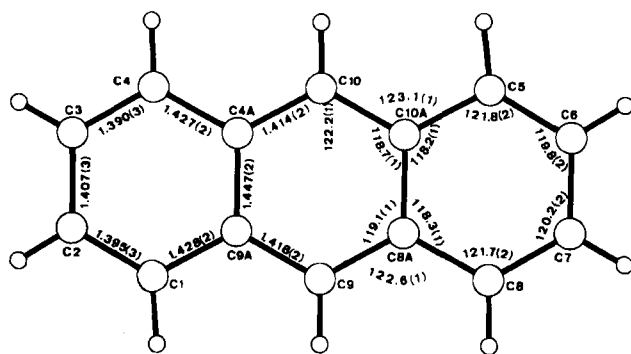
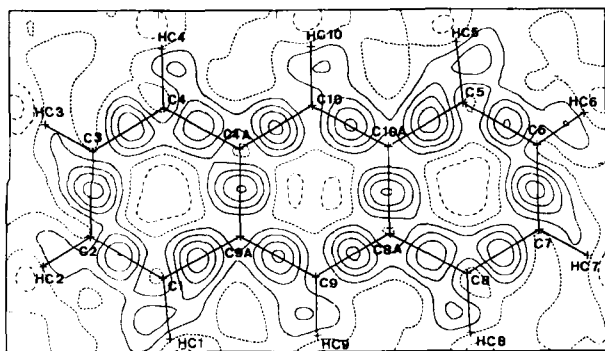
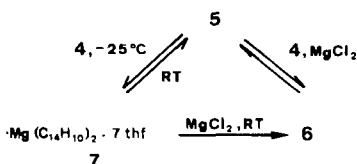


Abb. 3. EDD im Gerüst des Radikalanions von **6** sowie zugehörige Bindungslängen.

5 kann in THF bei -30°C auch in Abwesenheit von MgCl_2 ein Elektron auf **4** übertragen. Es bildet sich unlösliches Magnesium-bis-anthracenid-7thf **7**, das nach Zugabe von MgCl_2 bei Raumtemperatur (RT) **6** liefert.



Die Verbindungen **5**, **6** und **7** lassen sich also ineinander überführen^[5a].

Eingegangen am 18. Juni,
August 1985 [Z 1354/1355]

- [1] a) B. Bogdanović, S. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Splithoff, *Angew. Chem.* 92 (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 818; b) H. Bönemann, B. Bogdanović, R. Brinkmann, D.-W. He, B. Splithoff, *ibid.* 95 (1983) 749 bzw. 22 (1983) 728; c) B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1378; d) Übersicht: B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 97 (1985) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 262.
- [2] Herstellung (Luft- und Wasserausschluß): 3.0 g (123.4 mmol) Mg-Späne und 3.0 g (15.5 mmol) **1** werden 3 d bei Raumtemperatur in THF gerührt. Zur Aktivierung von Mg werden 0.01 mL EtBr zugesetzt. Man trennt den orangefarbenen Feststoff vom überschüssigen Mg ab, wäscht mit THF und trocknet im Vakuum. Ausbeute: 5.03 g (75.1%). Korrekte Elementaranalysen. Für die Kristallisation wird eine gesättigte Lösung von **2** in THF in 2 d von 35 auf 0°C abgekühlt. Man erhält orangefarbene, nadelförmige Kristalle. ¹³C-NMR (250 MHz, [D₆]THF, 40°C): δ(±1 rel. TMS, ¹J(CH) in Hz±1 Hz)=118.0 (C1/C4), 114.7 (C5/C8; ¹J(CH)=149.8), 119.5 (C2/C3; ¹J(CH)=150.9), 118.2 (C6/C7; ¹J(CH)=153.1), 54.1 (C9/C10; ¹J(CH)=137.3), 142.6 (C11/C12), 145.9 (C13/C14), 20.3 (C15/C16; ¹J(CH)=123.4).
- [3] Von **5** konnten keine für eine Röntgen-Strukturuntersuchung geeigneten Kristalle erhalten werden.
- [4] H. Lehmkuhl, A. Shakoor, K. Mehler, C. Krüger, K. Angermund, Y.-H. Tsay, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4239.
- [5] a) U. Westeppe, *Dissertation*, Universität Bochum 1985; über die experimentellen Details wird später berichtet; b) B. Bogdanović, DE P-3410640.5 (1984).
- [6] Durch Zusatz von katalytischen Mengen MgCl₂ zur Katalysatorlösung lassen sich die Reaktionszeiten für eine vollständige Hydrierung von Mg im Vergleich zu den angegebenen Zeiten in [1a] um den Faktor 10–50 verkürzen.
- [7] Arbeitsvorschrift für **6** (Arbeiten unter Luft- und Wasserausschluß): 6.12 g (14.6 mmol) **5** werden mit 2.61 g (14.6 mmol) **4** 24 h in 150 mL einer 0.45 M MgCl₂-Lösung in THF gerührt, der blaue Niederschlag wird abfiltriert, mit THF und Pentan gewaschen und getrocknet (Ausbeute: 85%). Korrekte Elementaranalysen.
- [8] K. Angermund, K. H. Claus, R. Goddard, C. Krüger, *Angew. Chem.* 97 (1985) 241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 237, zit. Lit.
- [9] Das μ-Trichloro-dimagnesium-6-thf-Kation wurde kürzlich im Komplex [Mg₂Cl₃·6thf][TiCl₃thf] röntgenographisch identifiziert: P. Sobota, J. Utiko, T. Lis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1984, 2077.
- [10] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-51453 (2) und CSD-51454 (6), der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.

Erweiterungen des Tricyclooctanon-Konzepts – einheitliches Prinzip zur Synthese von linear und angular anellierten Triquinanen

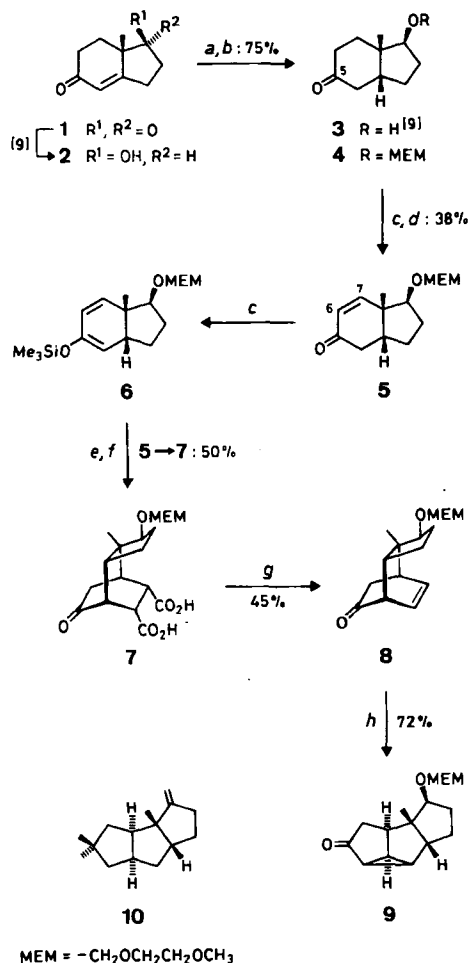
Von *Martin Demuth** und *Werner Hinsken*

Als Erweiterung unseres Tricyclooctanon-Konzepts^[1] zur Synthese enantiomerenreiner cyclopentanoider Naturstoffe stellen wir eine Variante^[2] vor. Sie führt zu Zielstrukturen, die nach dem ursprünglichen Konzept nur schwer erreichbar wären. Mit der neuen Strategie sind das linear *anti*-anellierte Triquinangerüst **9**^[3] und sein Isomer **15** mit angulärer Ringverknüpfung in wenigen Schritten zugänglich^[4]. Die beiden Strukturen sind geeignete Vorläufer für Hirsuten **10** bzw. 5-Oxosilphiperfol-6-en **16**^[5].

Wiederum dient als Schlüsselschritt die lichtinduzierte Oxadi- π -methan-Umlagerung verbrückter β,γ -ungesättigter Ketone. Anstelle des Aufbaus dieses Chromophortyps über die Diels-Alder-Addition von 1,3-Dienen mit Ketenäquivalenten^[1] wird nun von der Anlagerung eines Acetylenäquivalents (z. B. Maleinsäureanhydrid) an Siloxy-substituierte Diene (6 bzw. 12) Gebrauch gemacht^[6]. Aus den Addukten (7 bzw. 13) werden die photoreaktiven Einheiten (8 bzw. 14) gewonnen und tripletsensibilisiert zu 9 bzw. 15 umgelagert. Vorteilhafterweise können auf dem

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Demuth, W. Hinsken
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

neuen Weg optisch aktive Diene eingesetzt werden. Sowohl **6** als auch **12** leiten sich von einer Verbindung ab (**1** in Schema 1), deren beide Enantiomere in sehr guten Ausbeuten und optischen Reinheiten zugänglich sind^[7]. Vor- erst wurde racemisches **1** eingesetzt.

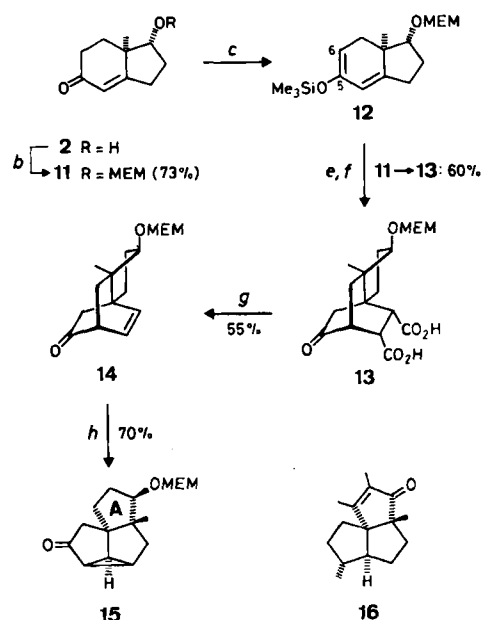


Schema 1. Synthese von **9**. Die Sequenz wurde vorerst mit racemischem Material durchgeführt [4]. a) Li/NH_3 , -78°C [9]. b) Methoxyethoxymethylchlorid, Ethyldiisopropylamin, CH_2Cl_2 , Raumtemperatur. c) Lithiumdiisopropylamid, Trimethylsilylchlorid, -78°C , analog [10]. d) 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon, Benzol, Raumtemperatur, 24 h. e) Maleinsäureanhydrid, ohne Lösungsmittel, Raumtemperatur, 4 h. f) H_2O . g) 90proz. wäßriges Pyridin, Triethylamin, 4-*tert*-Butylbrenzcatechin, Elektrolyse, analog [12]. h) Aceton (1proz. Lösung), Belichtung bei $\lambda = 300\text{ nm}$ (Rayonet-Apparatur mit RPR-3000-Lampen), Raumtemperatur, 3–4 h.

Das *cis*-Hydrindenon **5**^[8] (Schema 1, Hirsuten-Projekt) konnte in guter Ausbeute über vier Stufen, ausgehend von der bekannten Verbindung **2** (**1**→**2**)^[9], erreicht werden. Die *cis*-Konfiguration wird im ersten Schritt, einer hochselektiven Birch-Reduktion (**2**→**3**)^[9], festgelegt. Die Einführung der 6,7-Doppelbindung (→**5**) gelang, nach Schützen des Alkohols **3** (→Methoxyethoxymethylether **4**^[8]), durch oxidative Umsetzung des bei -78°C in 2 min überwiegend gebildeten Trimethylsilylenolethers mit Me_3SiO -Gruppe an C-5 und Doppelbindung zwischen C-5 und C-6. Die Methode der kinetischen Enoetherbildung^[10] bewährte sich in diesem wie auch im folgenden Schritt. So ließ sich das Siloxydien **6**^[8] bei -78°C in 5 min annähernd quantitativ aus **5** darstellen und ohne Reinigung mit Maleinsäureanhydrid bei Raumtemperatur umsetzen. Diese Anlage- rung verlief nach dem für Diels-Alder-Additionen üblichen *endo*-Modus und – die gewünschte *anti*-Ringverknüpfung des Endproduktes **9** vorbestimmend – aus-

schließlich auf der α -Seite von **6**. Nach Hydrolyse des resultierenden Anhydridaddukts konnte die Disäure **7**^[8] kristallin isoliert und vorteilhafterweise (im Vergleich z. B. zur Bleitetraacetat-Methode) elektrolytisch zu **8** (Tabelle 1) decarboxyliert werden (Kohlelektroden, 200 V Spannung). In Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen an einfacheren Substraten ließ sich das β,γ -ungesättigte Keton **8** mit 300 nm-Licht ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten^[11] zu **9** (Tabelle 1) umlagern (Reaktionszeit 3 h, 72% Ausbeute nach Reinigung an Kieselgel).

Die Reaktionsfolge zur Synthese des angular verknüpften isomeren Triquinans **15** (Schema 2, Oxosilphiperfolen-Projekt) wurde mit der problemlosen Darstellung des Diens **12**^[8] eingeleitet. **12** konnte nach kinetischer Deprotonierung von **11**^[8], die erwartungsgemäß^[13] ausschließlich das 5,6-Enolat ergab, wiederum nach Corey mit Trimethylsilylchlorid abgefangen^[10] und direkt weiterverwendet werden. Die Einführung der Ethenobrücke (**12**→**13** (ausschließlich *endo*-Addukt)→**14** (Tabelle 1))^[8] gelang bei vergleichbaren Ausbeuten analog zur Synthese von **8** (aus **6**). Die Photoumlagerung **14**→**15** (Tabelle 1) (4 h Belichtungszeit, 70% Ausbeute nach Reinigung an Kieselgel)^[11] bestätigte zusätzlich zu den spektroskopischen Befunden die Struktur der Enongruppe von **14**. Eine abweichende Anordnung, d. h. Etheno- gegen Oxoethanobrücke in **14** vertauscht, würde zu einem Stereoisomer von **15** mit unrealistisch gespannter Ring-A-*trans*-Verknüpfung führen. Die erfolgreiche Oxadi- π -methan-Umlagerung von **14** in **15** war nicht voraussehbar. So wurden vereinzelte brückenkopfsubstituierte β,γ -Enone gefunden, die gegen Lichteinwirkung resistent sind^[11,14].



Schema 2. Synthese von **15**. Die Sequenz wurde vorerst mit racemischem Material durchgeführt [4]. b, c und e–h haben die gleiche Bedeutung wie in Schema 1.

Die Effizienz und Problemlosigkeit der hier vorgestellten Photoumlagerungen belegen erneut die präparativ interessante Anwendungsbreite gezielter lichtinduzierter Prozesse. Die noch ausstehenden Funktionalisierungen von **9** und **15** zu **10** bzw. **16** müßten mit relativ einfachen Mitteln realisierbar sein^[15].

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Verbindungen 8, 9, 14 und 15. IR in CHCl_3 ; UV in Ethanol; $^1\text{H-NMR}$: 270 MHz, in CDCl_3 ; $^{13}\text{C-NMR}$: in CDCl_3 . Alle Verbindungen ergeben korrekte Elementaranalysen.

<p>8: IR: $\nu = 1718, 1610, 1120, 1000 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z 280 (M^+), 250, 146, 133, 89 (100%). UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 295 \text{ nm}$ (140). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.58$ (ddd, $J = 8, 6.5$ und 1.2 Hz, 1 H), 6.13 (dddd, $J = 8, 6.3, 1.6$ und 1 Hz, 1 H), 4.73 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1 H), 4.68 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1 H), 4.0 (dd, $J = 10$ und 5.8 Hz, 1 H), 3.60–3.74 (m, 2 H), 3.5–3.56 (m, 2 H), 3.37 (s, 3 H), 2.94 (ddd, $J = 6.3, 3.4$ und 1.2 Hz, 1 H), 2.71 (ddd, $J = 6.5, 4, 2.6$ und 1 Hz, 1 H), 2.46 (dd, $J = 19.1$ und 2.6 Hz, 1 H), 1.94–2.07 (m, 1 H), 2.0 (dd, $J = 19.1$ und 4 Hz, 1 H), 1.85–1.94 (m, 1 H), 1.61–1.83 (m, 2 H), 1.03 (s, 3 H), 0.92–1.08 (m, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz): $\delta = 212.9 \text{ s}, 139.2 \text{ d}, 127.3 \text{ d}, 78.6 \text{ t}, 79.5 \text{ t}, 71.7 \text{ t}, 66.8 \text{ t}, 59.0 \text{ q}, 54.9 \text{ d}, 49.9 \text{ d}, 47.3 \text{ s}, 40.7 \text{ d}, 36.9 \text{ t}, 32.2 \text{ t}, 25.3 \text{ t}, 24.4 \text{ q}$</p> <p>9: IR: $\nu = 1712, 1100, 1000 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z 280 (M^+), 204, 176, 148, 133, 89, 59 (100%). UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 280 \text{ nm}$ (65). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.67$ (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1 H), 4.58 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1 H), 3.80 (dd, $J = 6$ und 6 Hz, 1 H), 3.61–3.65 (m, 2 H), 3.49–3.53 (m, 2 H), 3.36 (s, 3 H), 2.97 (dd, $J = 5$ und 10.8 Hz, 1 H), 2.56 (ddd, $J = 6.3, 9.1$ und 9.1 Hz, 1 H), 2.36–2.45 (m, 2 H), 2.20–2.30 (m, 1 H), 1.97–2.06 (m, 2 H), 1.66–1.86 (m, 3 H), 1.17 (s, 3 H), 1.09–1.22 (m, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz): $\delta = 216.1 \text{ s}, 94.4 \text{ t}, 78.9 \text{ d}, 71.8 \text{ t}, 66.9 \text{ t}, 63.3 \text{ s}, 58.9 \text{ q}, 55.1 \text{ d}, 47.8 \text{ d}, 44.9 \text{ t}, 41.3 \text{ d}, 36.7 \text{ d}, 36.0 \text{ d}, 34.3 \text{ d}, 27.3 \text{ t}, 24.4 \text{ q}$</p> <p>14: IR: $\nu = 1715, 1610, 1100, 1050, 1005 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z 280 (M^+), 204, 175, 162, 147, 144, 130, 118, 105, 89 (100%). UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 297 \text{ nm}$ (118). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.24$ (d, $J = 8 \text{ Hz}$, 1 H), 6.21 (dd, $J = 5.2$ und 8 Hz, 1 H), 4.66 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1 H), 4.62 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1 H), 3.76 (dd, $J = 7.6$ und 9.5 Hz, 1 H), 3.59–3.65 (m, 2 H), 3.47–3.51 (m, 2 H), 3.34 (s, 3 H), 2.98 (dddd, $J = 2.6, 2.6, 3.3$ und 5.2 Hz, 1 H), 2.23 (d, $J = 18 \text{ Hz}$, 1 H), 2.13–2.28 (m, 1 H), 1.94 (d, $J = 18 \text{ Hz}$, 1 H), 1.78 (dd, $J = 2.6$ und 13 Hz, 1 H), 1.68–1.81 (m, 3 H), 1.62 (dd, $J = 3.3$ und 13 Hz, 1 H), 0.97 (s, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz): $\delta = 213.9 \text{ s}, 143.5 \text{ d}, 129.5 \text{ d}, 94.9 \text{ t}, 85.4 \text{ d}, 71.7 \text{ t}, 66.8 \text{ t}, 58.9 \text{ q}, 50.5 \text{ d}, 49.6 \text{ s}, 46.9 \text{ s}, 42.6 \text{ t}, 39.2 \text{ t}, 29.1 \text{ t}, 28.4 \text{ t}, 17.4 \text{ q}$</p> <p>15: IR: $\nu = 1715, 1113, 1050, 1030 \text{ cm}^{-1}$. MS: m/z 280 (M^+), 224, 204, 190, 174, 149, 146, 105, 89 (100%). UV: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 284 \text{ nm}$ (166). $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.75$ (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1 H), 4.7 (d, $J = 7 \text{ Hz}$, 1 H), 4.2 (dd, $J = 8.7$ und 8.7 Hz, 1 H), 3.6–3.73 (m, 2 H), 3.5–3.57 (m, 2 H), 3.38 (s, 3 H), 2.41 (dd, $J = 5.5$ und 5.5 Hz, 1 H), 2.1–2.33 (m, 4 H), 1.52–1.98 (m, 5 H), 1.39 (dd, $J = 2.2$ und 14 Hz, 1 H), 0.81 (s, 3 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz): $\delta = 213.7 \text{ s}, 95.4 \text{ t}, 83.6 \text{ d}, 71.8 \text{ t}, 66.9 \text{ t}, 60.3 \text{ s}, 58.9 \text{ q}, 56.1 \text{ s}, 48.3 \text{ t}, 43.6 \text{ d}, 38.3 \text{ d}, 36.5 \text{ t}, 28.4 \text{ t}, 28.3 \text{ t}, 28.2 \text{ d}, 13.7 \text{ q}$</p>	
---	--

Eingegangen am 25. Juni,
veränderte Fassung am 23. August 1985 [Z 1364/1365]

- [1] M. Demuth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 820; M. Demuth, *Chimia* 38 (1984) 257.
- [2] W. Hinsken, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr und Universität Bochum; M. Demuth, B. Wietfeld, W. Hinsken, K. Schaffner, *Proc. Xth IUPAC Symp. Photochem.*, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne 1984, S. 81.
- [3] Der Aufbau des gleichen carbacyclischen Gerüsts nach dem ursprünglichen Konzept ist wesentlich aufwendiger: M. Demuth, A. Cánovas, E. Weigt, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 95 (1983) 747; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 721; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1053.
- [4] Die gezeigten absoluten Konfigurationen dienen zur Erläuterung des Konzepts und sind auf die Zielstrukturen ausgerichtet. Konfigurationszuordnung von 10 bzw. 16: D. H. Hua, G. Sinai-Zingde, S. Venkataraman, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 4088 bzw. L. A. Paquette, R. A. Roberts, D. J. Drtina, *ibid.* 106 (1984) 6690.
- [5] Übersicht über neuere Synthesen von Polyquinanverbindungen: L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 119 (1984) 1.
- [6] In den Dienen 6 und 12 können die Reste Trimethylsilyl und MEM durch Acetyl bzw. *tert*-Butyl ersetzt werden. Die hier verwendete Kombination hat sich im vorliegenden Fall jedoch besonders bewährt.
- [7] Z. G. Hajos, D. R. Parrish, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1612, 1615; U. Eder, G. Sauer, R. Wiechert, *Angew. Chem.* 83 (1971) 492; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 496.
- [8] Die analytischen Daten für alle neuen Produkte sind mit den zugeordneten Strukturen in Einklang.
- [9] C. B. C. Boyce, J. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.* 1960, 4547.
- [10] E. J. Corey, A. W. Gross, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 494.
- [11] Die GC-Analyse der Rohmischung zeigt nach Belichtung 88–90% Oxadi- π -methan-Produkt 9 bzw. 15 sowie 5% Produkt, das durch 1,3-Acyloverschiebung (Norrish-Typ I) aus 8 bzw. 14 entsteht.
- [12] C. B. Warren, J. J. Bloomfield, J. S. Chickos, R. A. Rouse, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 4011.
- [13] W. Weber, D. Spitzner, W. Kraus, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 1212.
- [14] B. Wietfeld, *Dissertation*, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Mülheim a. d. Ruhr und Universität Bochum 1984.
- [15] Nach Vorversuchen kann der kritische Schritt, die laterale Cyclopropanöffnung an 9 und 15, unter Birch-artigen Bedingungen selektiv bewerkstelligt werden; außerdem läßt sich 15 in α -Stellung zur Ketogruppe regioselektiv methylieren.

Reaktivität von Bis(η^6 -benzol)chrom(0) gegenüber Schwefeldioxid:

Bildung und Struktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cr}]_2\text{S}_4\text{O}_{10}$, eines Salzes mit dem Anion $[\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{SO}_2]^{2-}$

Von Christoph Elschenbroich*, Rolf Gondrum und Werner Massa

Professor Max Schmidt zum 60. Geburtstag gewidmet

Eine Untersuchung der Reaktion von Bis(η^6 -benzol)chrom 1 mit SO_2 war von Interesse, da die Paare $1/\text{I}^{\oplus}$ und $2\text{SO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E_{1/2} = -0.81$ bzw. -0.79 V , DMF, gegen SCE^[2]) nahezu identische Redoxpotentiale aufweisen und 1 mit flüssigem SO_2 unter weitgehender Oxidation zu 1^{\oplus} reagiert^[3]. Unser Augenmerk galt vor allem der Frage, ob bei dosiertem Zusatz von SO_2 zu 1 Charge-Transfer-Komplexe $1(\text{SO}_2)_n$ oder, wie bei Acceptor-positiveren Redoxpotentials^[4], Radikal-Salze $1^{\oplus} \text{SO}_2^{\ominus}(\text{SO}_2)_{n-1}$ gebildet werden, wobei im zweiten Fall die weiteren Reaktionen des Radikalanions SO_2^{\ominus} studiert werden sollten.

Leitet man in eine Lösung von 1 in Toluol wasser- und sauerstofffreies SO_2 -Gas, so fällt ein zunächst roter, sich im weiteren Verlauf schwarz färbender Niederschlag der Zusammensetzung $1(\text{SO}_2)_2$ aus, in welchem laut ESR-Spektrum das Zentralmetall als Cr^{I} vorliegt. Diese Substanz gibt bei Raumtemperatur im Hochvakuum unter Farbaufhellung ein Äquivalent SO_2 ab. Oberhalb 80°C sublimiert 1. Umkristallisation des Produktes aus Acetonitril oder direkte Umsetzung von 1 mit SO_2 in Acetonitril liefert unter intermediärer Grünfärbung der Lösung nur unter SO_2 unzersetzt haltbare, braune Kristalle, die ebenfalls Cr und S im Verhältnis 1 : 2 enthalten (Ausbeute etwa 60% bezogen auf 1). Auch diese Substanz verliert im Hochvakuum SO_2 ; der Rückstand hat die Zusammensetzung $1(\text{SO}_3)$.

Da die IR-Spektren keine eindeutige Identifizierung ermöglichten, wurde die Struktur des aus Acetonitril gewonnenen Produktes röntgenographisch bestimmt^[5]. Hierbei ergab sich überraschenderweise, daß als Gegenion zu zwei 1^{\oplus} -Ionen eine Spezies $\text{S}_4\text{O}_{10}^{2-}$ vorliegt (Abb. 1). Aufgrund des Abstandes S2–O11 (243 pm), der zwischen der Summe der van-der-Waals-Radien (330 pm) und dem Betrag einer S–O-Einfachbindung (176 pm) liegt, kann die Einheit $\text{S}_4\text{O}_{10}^{2-}$ entweder als Lewis-Addukt mit zwei extrem langen S–O-Bindungen oder als Charge-Transfer-Komplex $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ eines Dithionat-Ions mit zwei Molekülen SO_2 aufgefaßt werden. Die Wechselwirkung zwischen SO_2 und $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ ist grundverschieden von der Reaktion zwischen SO_2 und SO_3^{2-} , in der das unsymmetrische Disulfat-Ion $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ gebildet wird, welches sowohl in Lösung^[6] als auch im Kristall^[7] über eine kovalente S–S-Bindung fixiertes SO_2 aufweist. Die Formulierung $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ reihet diese Einheit in die Klasse der „Solvate“ ein, die für SO_2 häufig beobachtet^[8], aber nur selten röntgenographisch charakterisiert worden sind^[9]. Im Bereich der SO_2 -Koordination zeigt die Einheit $\text{S}_2\text{O}_6^{2-} \cdot 2\text{SO}_2$ strukturelle Ähnlichkeit mit der Spezies $1,4\text{-(Me}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ ^[9], dem Ion ISO_2^{\ominus} ^[9a] und ligandgebundenem SO_2 in $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-SO}_2 \cdot \text{SO}_2)]$ ^[9d]. Die Längen der Donor-Acceptor-Bindungen liegen jeweils zwischen denen von van-der-Waals-Kontakt und kovalenter Einfachbindung, die pyramidalen Geome-

[*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, R. Gondrum, Priv.-Doz. Dr. W. Massa
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1

[**] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 25. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 24. Mitteilung: [1].