

Schema 1. Möglicher Reaktionspfad für die Bildung von 1 aus  $[W_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)\{\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2\}_2(\text{py})]$  und Ethen. R' = Si(tBu)Me<sub>2</sub>. a) C-C-Verknüpfung, b) β-H-Eliminierung, c) Insertion, d) α-H-Eliminierung.

Wir haben also zwei leicht verlaufende Reaktionen gefunden, die von Ethen zu alkylidinverbrückten Diwolframverbindungen mit Alkoxido- oder Siloxidoliganden führen. Diesen ersten Reaktionen zwischen Diwolframalkoxiden/siloxiden und Alkenen werden sicherlich noch weitere folgen.

#### Experimentelles

[ $W_2(\text{H}_2)(\text{C}_a\text{C}_b\text{H}_b = \text{C}_a\text{H}_c\text{C}_d\text{H}_{3d})\{\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2\}_2$ ] 1: Ein mit 330 mg (0.26 mmol) des schwarzen kristallinen Feststoffs  $[W_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)\{\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2\}_2(\text{py})]$  und einem Magnetrührer beschickter 50-mL-Kontes-Kolben wird in ein Kühlbad von  $-72^\circ\text{C}$  (festes  $\text{CO}_2$ /Ethanol) getaut. Dann werden 10 mL Toluol zugegeben. Die heterogene Mischung wird sofort auf  $-196^\circ\text{C}$  eingefroren, evakuiert, und über einen kalibrierten Vakuumrechen werden 1.31 mmol  $\text{C}_2\text{H}_4$  eingeschlossen. Der Kolben wird sofort über 30 min in ein Kühlbad von  $-72^\circ\text{C}$  getaut, wobei die Mischung homogen wird und die braune Lösung einen Blauton annimmt. Die Lösung wird für 12 h bei  $-20^\circ\text{C}$  belassen. Einengen auf die Hälfte des Lösungsmittels und Kristallisation bei  $-20^\circ\text{C}$  geben tief blau-schwarze Kristalle von 1 in 45% isolierter Ausbeute.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = \text{H}_a: 15.76$  (s,  $J_{\text{W},\text{H}} = 83$  Hz,  $I = 32\%$ ,  $\text{H}_a$ ), 8.22 (dq,  $\text{H}_b$ ), 5.64 (dq,  $\text{H}_c$ ), 1.88 (dd,  $\text{H}_d$ ), ( $\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2$ ): 1.35, 1.24, 1.14, 1.12, 1.06, 1.02 (s, relative Intensitäten 1:1:1:1:1), ( $\text{OSi}(t\text{Bu})\text{Me}_2$ ): 0.70, 0.66, 0.48, 0.47, 0.32, 0.30, 0.29, 0.26, 0.21, 0.17; 0.16 (s, relative Intensitäten 1:1:1:1:1:2:1:1; die Signalintensität 2 beruht wahrscheinlich auf zufälligen Zusammentreffen zweier Resonanzen).

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): Werte nur vom Liganden  $^{13}\text{C}_a^{13}\text{C}_b\text{H}_b = ^{13}\text{C}_a\text{H}_c^{13}\text{C}_d\text{H}_{3d}$ ,  $\delta = 313.8$  (d,  $^1J_{\text{C}_a,\text{C}_b} = 45$  Hz,  $^1J_{\text{C}_b,\text{W}} = 142$  Hz,  $I = 22\%$ ,  $\text{C}_a$ ), 152.0 (dd,  $^1J_{\text{C}_b,\text{C}_c} = 70$  Hz,  $^1J_{\text{C}_b,\text{C}_d} = 45$  Hz,  $\text{C}_b$ ); 127.1 (dd,  $^1J_{\text{C}_c,\text{C}_b} = 70$  Hz,  $^1J_{\text{C}_c,\text{C}_d} = 43$  Hz,  $\text{C}_c$ ), 16.7 (d,  $^1J_{\text{C}_d,\text{C}_c} = 43$  Hz,  $\text{C}_d$ ). Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten sind bei tiefer Temperatur ( $-70^\circ\text{C}$ ) unverändert.

<sup>13</sup>C-NMR (gated decoupled) (75 MHz,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 313.8$  (dd,  $^1J_{\text{C}_a,\text{C}_b} = 45$  Hz,  $^2J_{\text{C}_a,\text{C}_b} = 10$  Hz,  $\text{C}_a$ ), 152.0 (dd,  $^1J_{\text{C}_b,\text{C}_c} = 154$  Hz,  $^1J_{\text{C}_b,\text{C}_d} = 70$  Hz,  $^1J_{\text{C}_c,\text{C}_a} = 45$  Hz,  $^2J_{\text{C}_c,\text{C}_a} = 4$  Hz,  $\text{C}_c$ ), 127.1 (dd,  $^1J_{\text{C}_c,\text{C}_b} = 157$  Hz,  $^1J_{\text{C}_c,\text{C}_d} = 70$  Hz,  $^1J_{\text{C}_c,\text{C}_a} = 43$  Hz,  $^2J_{\text{C}_c,\text{C}_a} = 7$  Hz,  $\text{C}_c$ ), 16.7 (dq von virtuellen Triplets,  $^1J_{\text{C}_d,\text{H}_1} = 126$  Hz,  $^1J_{\text{C}_d,\text{C}_c} = 43$  Hz,  $^2J_{\text{C}_d,\text{H}_1} \approx 4J_{\text{C}_d,\text{H}_1(\text{trans})} \approx 11$  Hz, wodurch Feinkopplungen 2. Ordnung auftreten, die virtuelle Triplets verursachen).

[ $W_2(\mu\text{-CMe})(\text{OCH}_2\text{tBu})_4(\text{OrBu})$ ] 2: Ein 30-mL-Schlenkrohr wird mit 389 mg (0.411 mmol) [ $W_2(\text{OCH}_2\text{tBu})_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ] [6] und einem Magnetrührer beschickt und bei  $0^\circ\text{C}$  10 mL Hexan zugegeben. Danach werden 100  $\mu\text{L}$  einer 4.4 M Lösung von  $t\text{BuOH}$  in Toluol zugespritzt. Man lässt die Lösung 4 d lang röhren und kühlt dann auf  $-20^\circ\text{C}$ . Es wurden nacheinander 30, 48 und 148 mg Kristalle isoliert, Gesamtausbeute 226 mg (0.228 mmol, 55%).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $-40^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.54$  (s, 3 H,  $\text{CCH}_3$ ),  $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ : 4.67 (s, 4 H), 3.60 (d, 4 H,  $^2J_{\text{H},\text{H}} = 10$  Hz), 3.34 (d, 4 H,  $^2J_{\text{H},\text{H}} = 10$  Hz), 1.97 (s, 9 H,  $\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ),  $\text{OCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ : 1.35 (s, 18 H), 0.86 (s, 36 H). [ $W_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_2)(\text{OCH}_2\text{tBu})_4(\text{OrBu})$ ]: <sup>1</sup>H-NMR (360 MHz,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.47$  (dd, 3 H,  $^1J_{\text{H},\text{C}} = 130$  Hz,  $^2J_{\text{H},\text{C}} = 7$  Hz,  $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}_3$ ). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (75 MHz,  $22^\circ\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.4$  (d, 4 H,  $^1J_{\text{C},\text{C}} = 30$  Hz,  $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}_3$ ), 297.3 (d,  $^1J_{\text{C},\text{C}} = 30$  Hz,  $^1J_{\text{C},\text{W}} = 160$  Hz,  $I = 26\%$ ,  $^{13}\text{C}^{13}\text{CH}_3$ ).

Eingegangen am 28. Oktober 1991 [Z 4993]

[1] E. O. Fischer, G. Kreißl, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 1973, 85, 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 564.

[2] J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987, S. 137–146, zit. Lit.

[3] M. H. Chisholm, C. M. Cook, J. C. Huffman, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 929.

[4] Kristalle von 1 bei  $-172^\circ\text{C}$ :  $a = 14.037(2)$ ,  $b = 18.453(2)$ ,  $c = 11.681(2)$  Å;  $\alpha = 91.20(1)$ ,  $\beta = 106.63(1)$ ,  $\gamma = 100.35(1)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.41 \text{ g cm}^{-3}$ ; Raumgruppe  $\overline{P}1$ . Von den 8821 gemessenen Reflexen ( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $6^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ) waren 7482 Einheitsreflexe, 6625 mit  $F_0 > 3\sigma(F)$  wurden zur Verfeinerung (kleinste Fehlerquadrate) verwendet. Bei den letzten Verfeinerungscyclen wurden für die Nichtwasserstoffatome unterschiedliche, anisotrope Parameter angesetzt. Endwerte:  $R(F) = 0.0535$ ,  $R_w(F) = 0.0527$ . Kristalle für 2 bei  $-147^\circ\text{C}$ :  $a = 12.619(4)$ ,  $b = 18.459(5)$ ,  $c = 10.316(2)$  Å;  $\alpha = 91.42(1)$ ,  $\beta = 102.35(1)$ ,  $\gamma = 70.74(1)^\circ$ ;  $Z = 2$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.49 \text{ g cm}^{-3}$ ; Raumgruppe  $\overline{P}1$ . Von den 7489 gemessenen Reflexen ( $\text{MoK}_\alpha$ ,  $6^\circ < 2\theta < 45^\circ$ ) waren 5810 Einheitsreflexe, 4999 mit  $F > 3\sigma(F)$  wurden zur Verfeinerung (kleinste Fehlerquadrate) verwendet. Endwerte:  $R(F) = 0.0473$ ,  $R_w(F) = 0.0466$ . Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56004, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[5] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, M. J. Hampden-Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 5284.

[6] R. H. Cayton, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1056; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1026.

[7] Die Kopplung zweier Alkinliganden unter Bildung eines  $[W_2(\mu\text{-C}_4\text{R}_4)]$ -Zentrums ist in der Chemie von Verbindungen  $[\text{W}_2(\text{OR})_6]$  gut dokumentiert, siehe M. H. Chisholm, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6806.

[8] L. L. Kesmodel, L. H. Dubois, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 1979, 70, 2180.

#### Carosche Säure: Molekülstruktur und Assoziation im Festkörper bei $-130^\circ\text{C}$

Von Walter Frank\* und Birgit Bertsch-Frank\*

Die Carosche Säure  $\text{H}_3\text{SO}_5$  (Trioxoperoxoschwefelsäure)<sup>[1]</sup>, eine der bekanntesten Namensverbindungen der Anorganischen Chemie, ist beispielhaft für die Klasse der anorganischen Peroxosäuren. Ihr hohes Oxidationspotential und ihre Instabilität – die sich auch im spontanen explosiven Zerfall äußern kann<sup>[2]</sup> – erschweren Herstellung und Untersuchung der reinen Säure. Da auch die Kristallisation der extrem hygrokopischen und niedrig schmelzenden Verbindung ( $\text{Fp} = 47^\circ\text{C}$ ) schwer zu steuern ist, wurde die Möglichkeit, eine Ein-

[\*] Prof. Dr. W. Frank  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, W-6750 Kaiserslautern  
Dr. B. Bertsch-Frank  
Degussa AG, Forschung Anorganische Chemie  
Rodenhäuser Chaussee 4, W-6450 Hanau 1

kristallstrukturanalyse durchführen zu können, angezweifelt<sup>[3]</sup>.

Reines H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> **1** wurde erstmals von D'Ans und Friedrich<sup>[4]</sup> über die nicht ungefährliche Reaktion von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit HSO<sub>3</sub>Cl hergestellt. Setzt man SO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> um, die formal direkt die gewünschte Verbindung bilden, treten beträchtliche Mengen an Neben- und Zersetzungspunkten auf<sup>[5]</sup>. Wesentlich einfacher ist die Herstellung definierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>-Gemische, die bei Kühlung und Feuchtigkeitsauschluß unbegrenzt haltbar sind, und aus denen wir die Peroxosäure **1** bei tiefen Temperaturen gefahrlos kristallisieren konnten. Die weitere Behandlung des Kristallmaterials erfolgte nach Methoden, die sich bei der Untersuchung thermolabiler Kristalle bewährt haben<sup>[6]</sup>.

Aus den Schwingungsspektren<sup>[7, 8]</sup> wurde für kristallines **1** eine Molekülstruktur mit intramolekularer O-H···O-Wasserstoffbrückenbindung postuliert, in der das Wasserstoffatom an der Peroxogruppe einem der Oxosauerstoffatome angenähert ist. Die tatsächliche Molekülstruktur im Festkörper bei  $-130 \pm 3^\circ\text{C}$  zeigt jedoch, daß eine echte Peroxosäure ohne intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung vorliegt (Abb. 1)<sup>[9]</sup>. Die O-O-Bindungslänge unterscheidet

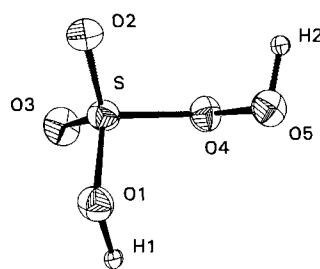


Abb. 1. Die Molekülstruktur der Caroschen Säure im Kristall bei  $-130^\circ\text{C}$ . Die Ellipsoide der thermischen Bewegung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%; der Radius der Wasserstoffatome wurde willkürlich gewählt. Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ]: O4-O5 146.4(3) (in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 145.8(4) [10]), S-O1 152.4(2), S-O2 141.8(2), S-O3 143.2(2) (in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> S-OH 153(2), S-O 142(2) [11]), S-O4 160.2 (im S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>-Anion 164.4(5) [12]), O1-H1 94(4), O5-H2 95(4); O1-S-O2 106.8(1), O1-S-O3 112.9(1), O1-S-O4 104.0(1), O2-S-O3 121.4(2), O2-S-O4 109.3(1), O3-S-O4 101.0(1), S-O4 108.7(2), H1-O1-S 112(2), H2-O5-O4 98(3).

sich nicht nennenswert von der im festen Wasserstoffperoxid<sup>[10]</sup>, und auch die S-O-Abstände liegen im erwarteten Bereich<sup>[13]</sup>. Anhand einfacher empirischer Beziehungen<sup>[14]</sup> läßt sich aus ihnen eine Bindungsordnung von ca. 1 für die Bindung (von S) zur Peroxogruppe, von ca. 4/3 für die Bindung zur OH-Gruppe und jeweils ca. 5/3 für die Bindungen zu den Oxosauerstoffatomen abschätzen, d.h. im Gegensatz zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ( $2 \times 7/4$  und  $2 \times 5/4$ )<sup>[11]</sup> sind in H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub> nur drei der S-O-Bindungen in einen Ausgleich bezüglich Doppel- und Einfachbindungscharakter einbezogen.

Die Gestalt des Moleküls (Punktsymmetrie 1) wird durch die Konformation der H1-O1-S-O4-O5-H2-Kette mit den Torsionswinkeln H1-O1-S-O4 ( $-68^\circ$ ), O1-S-O4-O5 ( $-59.4^\circ$ ) und S-O4-O5-H2 bestimmt. Letzterer liegt mit  $-104^\circ$  zwischen dem Wert, der in gasförmigem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> das Potentialminimum der Rotation kennzeichnet ( $120^\circ$ )<sup>[15]</sup>, und jenem Wert, der in festem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durch die Molekülassociazion erzwungen wird ( $90.2^\circ$ ). Er vermittelt auch einen Eindruck von der strukturmodifizierenden Wirkung der Festkörperassoziation bei **1**.

Durch ein System von unsymmetrischen, fast linearen O-H···O-Wasserstoffbrückenbindungen sind die Moleküle im Kristall von **1** zu Schichten parallel zur *a,b*-Ebene verknüpft. Gemessen am O···O-Abstand (265.6 und 272.1 pm) sind die

Brücken als stark zu bezeichnen<sup>[16]</sup>. Im Vergleich zu den Abständen der Brückensauerstoffatome in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (263(2) bzw. 276.1(5) pm) werden nur geringe Unterschiede beobachtet, wodurch die Verwandtschaft der beiden Molekühlhälfte von **1** mit der jeweiligen Stammverbindung, die unterschiedliche Acidität von OH- und OOH-Funktion und indirekt auch der einbasige Charakter der Säure verdeutlicht werden. Weitere Einzelheiten zur Verknüpfung der assoziierten Moleküle und zum Schichtenaufbau sind Abbildung 2 zu entnehmen. In abstrahierender Betrachtungs-

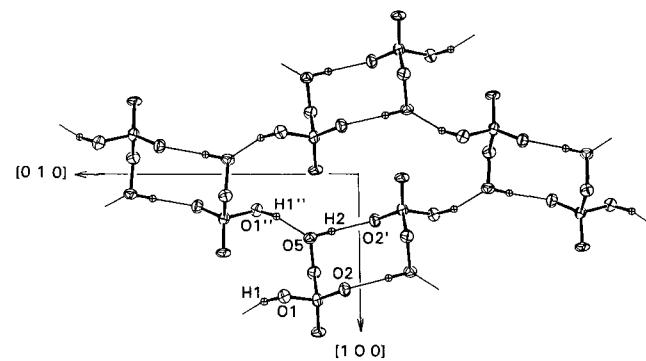


Abb. 2. Durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>-Moleküle und Schichtaufbau; Ausschnitt aus einer Schicht O-H-O-verknüpfter H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>-Moleküle (Abstände [pm]: O1''···O5 265.6(4), H1''···O5 173(5), O5···O2' 272.1(4), H2···O2' 178(5); Winkel [ $^\circ$ ]: O5···H1''-O1'' 173(10), O2'···H2-O5 172(10); Symmetriecodierung: '': 1 - x, - y, 1 - z, "": -0.5 + x, 0.5 - y, 1 - z).

weise<sup>[17]</sup> kann eine Schicht als (8.4<sup>2</sup>)-Netz mit den Atomen S und O5 als Knotenpunkten oder als (4.4)-Netz von (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>)<sub>2</sub>-Enantiomerenpaaren angesehen werden. Zwischen den Schichten sind lediglich van-der-Waals-Kräfte wirksam.

#### Experimentelles

Zu 14.3 mL 87.3 proz. Wasserstoffperoxidlösung (17.2 g (0.505 mol) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) wurden über einen Zeitraum von 1 h bei  $0\text{--}10^\circ\text{C}$  33.1 mL 65proz. Oleum (42.9 g (0.535 mol) SO<sub>3</sub>) gegeben. Nach einer weiteren halben Stunde ergab die iodometrische und cerimetrische Analyse der viskosen Flüssigkeit einen Gehalt von 62.9% H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, bzw. 0.5% unumgesetztem H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden nach vielen Versuchen durch langsame Abkühlen auf  $\sim 20^\circ\text{C}$  über 24 h erhalten, unter fortwährender Kühlung isoliert, in Glaskapillaren überführt und mit einem Argonstrom von anhaftender Mutterlauge befreit. Alle bei Herstellung und Kristallpräparation verwendeten Geräte waren aus Glas und wurden vor der Benutzung mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, mit destilliertem Wasser gespült und staubfrei getrocknet.

Eingegangen am 25. September 1991 [Z. 4931]

CAS-Registry-Nummern:  
H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, 7722-86-3; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 7722-84-1; Oleum, 8014-95-7.

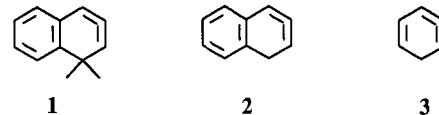
- [1] H. Caro, *Z. Angew. Chem.* **1898**, 845.
- [2] J. O. Edwards, *Chem. Eng. News* **1955**, 33, 3336.
- [3] J. Flanagan, W. P. Griffith, A. C. Skapski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1574.
- [4] J. D'Ans, W. Friedrich, *Z. Anorg. Chem.* **1912**, 73, 325.
- [5] H. Ahrle, *J. Prakt. Chem.* **1909**, 79, 129.
- [6] M. Veith, W. Frank, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 81.
- [7] A. Simon, *Z. Anorg. Chem.* **1939**, 242, 369.
- [8] J. L. Arnau, P. A. Giguère, *Can. J. Chem.* **1970**, 98, 3903.
- [9] Kristallstrukturanalyse von **1**: H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>,  $M_r = 114.08$ ,  $a = 628.5(3)$ ,  $b = 1420.0(4)$ ,  $c = 773.4(3)$  pm,  $Z = 8$ ,  $V_c = 0.6902 \text{ nm}^3$ , Raumgruppe *Pbc**a*, Kristallgröße  $0.69 \times 0.66 \times 0.21 \text{ mm}^3$ , Vierkreisdiffraktometer, MoK<sub>α</sub>-Strahlung, 912 gemessene Reflexe, 713 unabhängige Reflexe mit  $I > 0$ , numerische Absorptionskorrektur, 64 verfeinerte Parameter,  $R = 0.047$ ,  $R_s = 0.041$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung kön-

- nen beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55888, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] J. Savariault, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1298.
  - [11] C. Pascard-Billy, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 827.
  - [12] B. K. Sivertsen, H. Sorum, *Z. Kristallogr. Mineral.* **1969**, *130*, 449.
  - [13] Vergleiche Abstände in der Legende zu Abbildung 1. Bei näherer Betrachtung fällt auf, daß die Bindung S-O<sub>2</sub> kürzer ist als S-O<sub>3</sub>, obwohl erstere an einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist. Einen Hinweis, daß die Atomparameter trotzdem richtig sind, gibt z.B. die Varianz der Abstände zwischen Schwefelatomen und terminalen Sauerstoffatomen in trimarem Schwefeltrioxid.
  - [14] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244.
  - [15] R. C. Redington, N. B. Olsen, P. C. Cross, *J. Chem. Phys.* **1962**, *36*, 1311.
  - [16] J. Emsley, D. J. Jones, J. Lucas, *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, *3*, 105.
  - [17] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, S. 81.

## 1,2,4-Cyclohexatrien, ein Isobenzol, und Bicyclo[4.4.0]deca-1,3,5,7,8-pentaen, ein Isonaphthalin: Erzeugung und Abspangreaktionen\*\*

Von Manfred Christl\*, Martin Braun und Germar Müller

Nachdem Miller und Shi<sup>[1]</sup> das Isomer **1** eines Dimethylnaphthalins durch  $\beta$ -Eliminierung von Bromwasserstoff generiert und mit Kalium-*tert*-butoxid sowie Diphenylisobenzofuran abgefangen hatten, stellten wir uns die Frage, ob sich auch das Isonaphthalin **2** und das Isobenzol **3** herstellen und durch Abspangreaktion nachweisen lassen. Zwei weitere Isobenzole, 1,2,3-Cyclohexatrien und Cyclohex-1-en-3-in, wurden kürzlich erzeugt und abgefangen<sup>[2]</sup>.



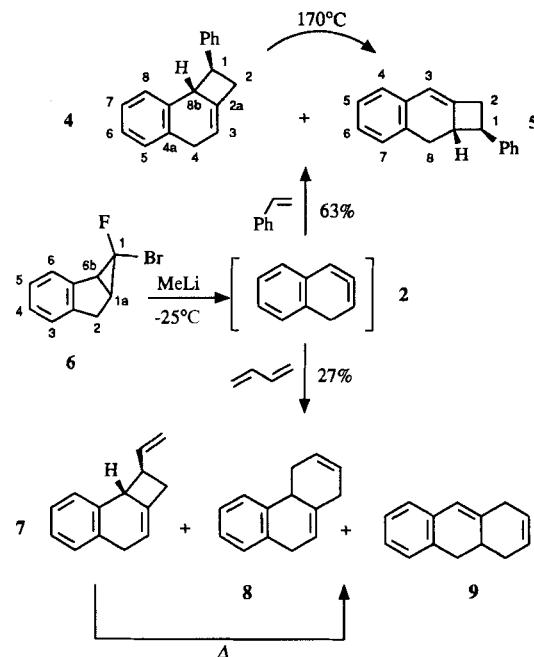
Im Anschluß an unsere Arbeiten<sup>[3]</sup> über 1,2-Cyclohexadien und seine Derivate<sup>[4]</sup> wollten wir **2** und **3** nach der Doering-Moore-Skattebøl-Methode freisetzen. Als Ausgangsverbindungen kamen die Dibromcyclopropane **13** und **14** zunächst nicht in Betracht, da bei der Anlagerung von aus Bromoform und einer Base generiertem Dibromcarben an Inden und Cyclopentadien wegen der raschen Gerüstumlagerung von **13** und **14** nur 2-Bromnaphthalin<sup>[5]</sup> bzw. Brombenzol entstehen.

Wie schon bei einer Vorstufe für 1-Oxacyclohexa-2,3-dien<sup>[6]</sup> nutzten wir daher die hohe C-F-Bindungsenergie und addierten Bromfluorcarben ( $\text{CHBr}_2\text{F}$ , 50proz. NaOH,  $\text{PhCH}_2\text{NEt}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Eisbad) an Inden und Cyclopentadien. Wir erhielten **6**<sup>[7, 8]</sup> bzw. **10**<sup>[7]</sup> in 16 bzw. 20% Ausbeute. Erst beim Erhitzen zerfallen **6** ( $130^\circ\text{C}$ , 3.5 h) und **10** ( $70^\circ\text{C}$ , 2 h) in 2-Bromnaphthalin bzw. Brombenzol.

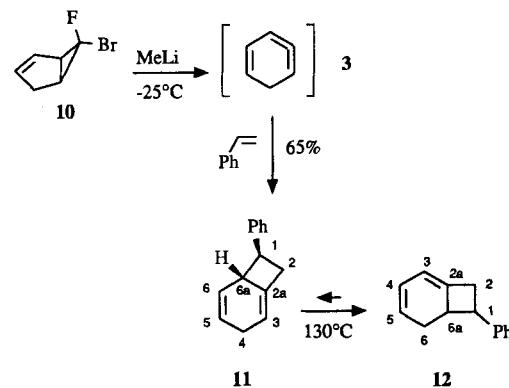
Wie erhofft, bewirkt Methylolithium bei **6** und **10** den Br-Li-Austausch, an den sich die Abspaltung von LiF unter

Ringerweiterung zu den Cycloallenen **2** bzw. **3** anschließt, wie die Produkte von Abspangreaktionen nahelegen.

So ergab die Umsetzung von **6** in Styrol mit MeLi in Ether bei  $-25^\circ\text{C}$  in 63% Ausbeute ein 14:1-Gemisch der [2+2]-Cycloaddukte **4**<sup>[7]</sup> und **5**<sup>[7]</sup> des Isonaphthalins **2**. Mit  $\alpha$ -Methylstyrol wurden analoge Produkte erhalten. Butadien als Abspangreagens lieferte in 27% Ausbeute das [2+2]-Cycloaddukt **7**<sup>[7]</sup> und die [4+2]-Cycloaddukte **8**<sup>[7]</sup> und **9**<sup>[7]</sup> als 4:2:1-Gemisch. Im Falle von 2,3-Dimethylbutadien war der Anteil des [2+2]-Cycloaddukts wesentlich größer.



Wird **10** mit MeLi in Gegenwart von Styrol umgesetzt, so entsteht das [2+2]-Cycloaddukt **11**<sup>[7]</sup> von **3** und wahrscheinlich sein Diastereomer als 19:1-Gemisch in 65% Ausbeute. Analog verlief die Abspangreaktion von **3** mit  $\alpha$ -Methylstyrol.



Wir prüften dann, ob auch die Dibromcarben-Addukte **13** und **14** von Inden bzw. Cyclopentadien für präparative Zwecke genügend stabil sein könnten. Tatsächlich sind sie, aus Inden bzw. Cyclopentadien und Tetrabrommethan in Ether bei  $-60^\circ\text{C}$  mit MeLi<sup>[9]</sup> erzeugt, in Lösung bis  $0^\circ\text{C}$  stabil, wie die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren belegen. Dies haben wir genutzt, um Cycloaddukte von **2** und **3** im Eintopfverfahren zu synthetisieren.

Wird bei  $-60^\circ\text{C}$  erzeugtes **13** mit MeLi in Gegenwart von Styrol bei  $-30^\circ\text{C}$  umgesetzt, so entsteht das gleiche Ge-

[\*] Prof. Dr. M. Christl, Dr. M. Braun, Dipl.-Chem. G. Müller  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[\*\*] Cycloallene, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.  
Herrn Prof. Dr. L. Skattebøl, Oslo, danken wir für wertvolle Anregungen und Herrn Prof. Dr. R. Janoschek, Graz, für die theoretische Studie zum Isobenzol **3** (siehe nachfolgende Zuschrift [11]). – 7. Mitteilung: H. Jelinek-Fink, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2569–2575.