

Die Quaternierung der metallsubstituierten Arsane eröffnet einen präparativen Zugang zu Kationen mit speziellen Ligandensystemen und ist aufgrund des einheitlichen Reaktionsverlaufs dem üblichen Verfahren zur Darstellung dieser Spezies^[7] überlegen.

Tabelle 2. Quaternierungsreaktionen: Reaktanden und Produkte.

Komplex	Quaternierungsagens	Produkt	ν_{CO} [a] [cm ⁻¹]
(1)	CH ₃ J	[Cp(CO) ₃ CrAs(CH ₃) ₃]J	2037 1982 1957
(3)	C ₆ H ₅ C(O)CH ₂ Br	[Cp(CO) ₃ WAs(CH ₃) ₂ CH ₂ C(O)C ₆ H ₅]Br [b]	2047 1974 1945
(2)	(CH ₃) ₃ SiCH ₂ Cl	[Cp(CO) ₃ MoAs(CH ₃) ₂ CH ₂ Si(CH ₃) ₃]Cl	2055 1984 1955
(3)	(CH ₃) ₃ SiJ	[Cp(CO) ₃ WAs(CH ₃) ₂ Si(CH ₃) ₃]J	2044 1972 1944
(3)	HCl	[Cp(CO) ₃ WAs(CH ₃) ₂ H]Cl [c]	2043 1970 1939

[a] CsJ-Küvetten; CHCl₃-Lösung (Aceton für M = Cr).

[b] $\nu_{C(O)C_6H_5}$: 1660 cm⁻¹.

[c] ν_{AsH} : 2023 cm⁻¹.

Die schwachgelben, hochschmelzenden, in polaren Solventien gut löslichen Salze lassen sich zumeist auch ausgehend vom Silyl-Komplex in einer Eintopfreaktion (2) direkt erhalten.

Eingegangen am 3. September,
in veränderter Form am 24. September 1973 [Z 948]

[1] W. R. Cullen u. R. G. Hayter, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1030 (1964); M. Cooke, M. Green u. D. Kirkpatrick, J. Chem. Soc. A 1968, 1507.

[2] W. R. Cullen, D. J. Patmore u. J. R. Sams, Inorg. Chem. 12, 867 (1973).

[3] E. W. Abel u. G. V. Hutson, Inorg. Nucl. Chem. 30, 2339 (1968); Y. L. Baay u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 3, 159 (1967).

[4] R. G. Hayter, Inorg. Chem. 2, 1031 (1963); J. Amer. Chem. Soc. 85, 3120 (1963).

[5] W. Ehrl u. H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2550, 2556 (1973).

[6] W. Malisch, H. Schmidbauer u. M. Kühn, Angew. Chem. 84, 538 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 516 (1972); W. Malisch, ibid. 85, 228 (1973); 12, 235 (1973).

[7] R. J. Haines, R. S. Nyholm u. M. H. B. Stiddard, J. Chem. Soc. A 1967, 94; A. R. Manning, ibid. A 1967, 1084.

Photochromie 4-substituierter Benzofuroxane^[**]

Von Gion Calzaferri, Rolf Gleiter, Karl-Heinz Knauer, Hans-Dieter Martin und Erika Schmidt^[*]

Benzofuroxane sind sowohl unter präparativem als auch theoretischem Aspekt eine interessante Verbindungskategorie. Während Furoxane thermisch und photochemisch isomerisierbar sind (z. B. (1))^[1], ist die analoge Isomerisierung (2) bei Benzofuroxanen bisher nur als thermisch induzierter Prozeß nachgewiesen worden^[2].

[*] Dr. G. Calzaferri, Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. K.-H. Knauer und Dr. E. Schmidt

Physikalisch-chemisches Institut der Universität
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

Dr. H.-D. Martin

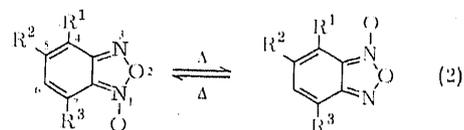
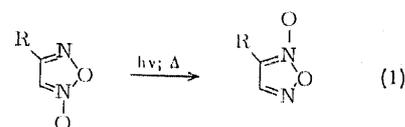
Institut für Organische Chemie der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.477.71 des Schweizerischen Nationalfonds. K.-H. K. dankt der Fa. Hoffmann La Roche, Basel, für ein Stipendium. Wir danken Fr. E. Rommel für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Spektren.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich (2) auch photochemisch induzieren läßt.

Hierzu untersuchten wir 4-substituierte Benzofuroxane, da bei diesen Derivaten das thermische Gleichgewicht (2) aus sterischen Gründen (R > H) weitgehend nach links verschoben

ist^[2] und sich die Elektronenspektren der Isomeren unterscheiden. Zum Nachweis einer Photoreaktion (2') benutzten wir die konventionelle Blitzlichtspektroskopie^[3], da für die thermi-



(1) (2) (3) (4) (5) (6)

R ¹	NO ₂	NO ₂	NO ₂	Br	Br	Cl
R ²	H	Cl	H	OCH ₃	H	H
R ³	Cl	H	H	H	Br	Cl

sche Rückreaktion (2') Halbwertszeiten $\tau_{1/2} \leq 10^{-1}$ s zu erwarten waren^[2,4].

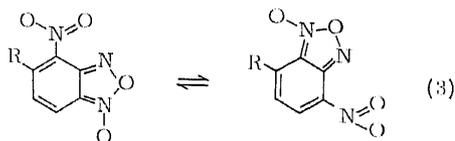
Beim Belichten äthanolischer Lösungen der Benzofuroxane (1) bis (4) in einer Blitzlichtapparatur wurde jeweils ein kurzlebiger Transient (Halbwertszeit (25 °C) 10^{-2} – $5 \cdot 10^{-4}$ s) beobachtet, der sich thermisch wieder in die Ausgangsverbindung umwandelte. Wir fanden eine von der Sauerstoffkonzentration der Lösung unabhängige Reaktion 1. Ordnung. Bei tiefer Temperatur (–150 °C) waren die photochemisch erzeugten Zwischenstufen genügend stabil, um ein Elektronenspektrum zu messen.

Bei –80 °C konnte auch das ¹H-NMR-Spektrum einer belichteten Lösung von (1) in (CD₃)₂CO aufgenommen werden. Es weist neben dem AB-Spektrum der Protonen H-5 und

H-6 ($\delta_A = 8.76$, $\delta_B = 7.81$ ppm; $J = 8$ Hz) der Ausgangsverbindung ein neues AB-Spektrum ($\delta_A = 8.38$, $\delta_B = 8.00$ ppm; $J = 8$ Hz) auf.

Die Elektronenspektren vor und nach dem Belichten sind bezüglich Lage und Intensität der Banden sehr ähnlich. Daraus sowie aus der hohen Reversibilität der thermischen Rückreaktion schließen wir, daß der Transient ein Isomer des Edukts ist und früher diskutierte^[2,4] Alternativen zur Furoxan-Struktur dafür nicht infrage kommen.

Für (1)–(3) lassen sich zwei Isomerisierungsreaktionen in Betracht ziehen: 1. eine Photoreaktion nach (2'), 2. eine Boulton-Katritzky-Umlagerung^[2] (3).



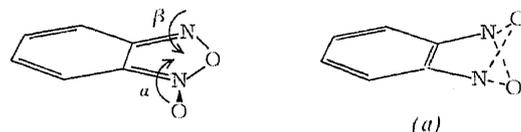
Der zweite Reaktionstyp ist jedoch als Photoisomerisierung aufgrund folgender Befunde auszuschließen: Nach Gl. (3) sollte aus (1)→(2) und aus (2)→(1) entstehen. Die Elektronenspektren der beiden Transienten (1a) bzw. (2a) sind aber von den Spektren sowohl von (1) als auch von (2) verschieden. Außerdem müßten diese Umlagerungen (1)→(2) und (2)→(1) beim Flash-Experiment irreversibel verlaufen, da die Lösungen von (1) und (2) unter den Versuchsbedingungen stabil sind. Eine irreversible Reaktion wird nicht beobachtet. (3) sollte nach Gl. (3) beim Belichten ein identisches Produkt ergeben, was nicht zutrifft.

Für eine Isomerisierung nach Gl. (2') als Photoreaktion sprechen folgende Tatsachen: Ein Vergleich zwischen den in Tabelle 1 aufgeführten Aktivierungsparametern für die thermische Rückreaktion der Transienten (1a)→(1), (2a)→(2), (3a)→(3), (4a)→(4) mit denen für die thermische Isomerisierung^[2,4] von (5) und (6) zeigt gute Übereinstimmung.

licht es, in 7-Stellung sterisch stark gehinderte Benzofuroxane darzustellen und deren Eigenschaften zu studieren.

Bei der Isomerisierung von Benzofuroxanen nach (2) wird das Auftreten von Dinitrosobenzol postuliert^[2,4], eindeutig nachgewiesen wurde es noch nie.

Kurzzeitiges Belichten von Benzofuroxanen bei -40°C bewirkt keine Änderung der optischen Dichte im Spektrum. Die Lebensdauer eines eventuell auftretenden Zwischenprodukts muß also bei dieser Temperatur $< 10^{-4}$ s sein.



Modellrechnungen zur Isomerisierung (2) nach der CNDO/2-Methode^[6] ergeben für den Weg geringster Energie eine disrotatorische, aber asynchrone Bewegung der beiden Sauerstoffatome^[7]. Übergangszustände findet man bei $\alpha = 90$, $\beta = 0$ und $\alpha = 180$, $\beta = 90$ ^[8]. Dazwischen tritt ein lokales Minimum (a) bei $\alpha = 135$ und $\beta = 22.5^\circ$ auf (0.5 eV stabiler als die Übergangszustände). Ob dieses Minimum nur auf die Rechenmethode zurückgeht, sollten weitere Untersuchungen klären.

Eingegangen am 10. September,
in veränderter Form am 27. September 1973 [Z 950]

- [1] A. R. Gagneux u. R. Meier, *Helv. Chim. Acta* 53, 1883 (1970); J. Ackrell u. A. J. Boulton, *J. C. S. Perkin I* 1973, 351.
[2] A. J. Boulton u. P. B. Gosh, *Advan. Heterocycl. Chem.* 10, 1 (1969); und zit. Lit.
[3] G. Porter, *Tech. Org. Chem.* 3, 1055 (1963).
[4] G. Englert, *Z. Elektrochem.* 65, 854 (1961); F. B. Mallory, S. L. Manatt u. C. S. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5433 (1965).

Tabelle 1. Kinetische Daten für die thermische Rückreaktion des Transienten nach Gl. (2').

Verbindung	Lösungsmittel	Temp. [°C]	k [s ⁻¹]	E _a [kcal/mol]	ΔG [‡] [kcal/mol]	ΔS [‡] [kcal/mol·°K]
(1)	Äthanol	25	64.3	16.7	15.0	3.7
(2)	Äthanol	25	66.1	17.1	15.0	5.2
(3)	Äthanol	25	1.43×10^3	13.4	13.2	-1.2
	Chloroform	25	6.76×10^2	15.6	13.6	4.8
(4)	Äthanol	25	4.68×10^2	14.8	13.8	1.3
	Chloroform	25	1.73×10^2	17.7	14.2	9.6
(5) [a]	Aceton	30	1.7×10^2	16.3	14.6	4
(6) [a]	Aceton	30	2.2×10^2	16.5	14.5	5

[a] Daten nach [4], NMR-spektroskopisch ermittelt.

Für eine Isomerisierung nach Gl. (3) wurde hingegen für (3) eine Aktivierungsenergie > 20 kcal/mol abgeschätzt^[5].

Beim Belichten von (1) verschiebt sich das Signal des Protons H-5 im NMR-Spektrum um 0.38 ppm nach höherem, das Signal des Protons H-6 um 0.19 ppm nach tieferem Feld. Verschiebungen in gleicher Richtung um ähnliche Beträge werden für Isomerisierungen nach (2) beschrieben^[4,5].

Aus unseren Ergebnissen geht hervor, daß Benzofuroxane beim Belichten nach (2') isomerisieren. Diese Reaktion ermög-

[5] R. K. Harris, A. R. Katritzky, S. Øksne, A. S. Bailey u. W. G. Paterson, *J. Chem. Soc.* 1963, 197.

[6] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, *J. Chem. Phys.* 43, 129 (1965); J. A. Pople u. D. L. Beveridge: *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, New York 1970.

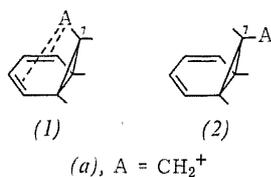
[7] Die Geometrie des Furoxan-Modells wurde so gewählt, daß bei Rotation von α und β um 180° ein identisches Molekül entsteht. Der ONO-Winkel wurde zu $146^\circ 52'$ angenommen, der N—O-Abstand zu 1.40 Å, der C—N-Abstand zu 1.30 Å und der C—C-Abstand zu 1.40 Å. Eine Variation der Winkel α und β sollte die Reaktionskoordinate in erster Näherung beschreiben.

[8] R. Hoffmann, R. Gleiter u. F. B. Mallory, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1460 (1970).

Stereochemiekontrolle durch sekundäre „through space“-Wechselwirkung: *exo/endo*-Stabilität 7-acceptorsubstituierter 2,4-Norcaradiene^[1]

Von Wolf-Dieter Stohrer und Jörg Daub^[*]

Ein Acceptor (A) an C-7 eines Norcaradiens kann in *exo*- oder *endo*-Orientierung vorliegen. Bei *endo*-Anordnung (1) sollte es möglich sein, daß zusätzlich zur direkten Wechselwirkung zwischen dem Walsh-Orbital und dem Acceptor-Orbital^[2] ein stabilisierender („through space“) Ladungsübergang direkt vom antisymmetrischen höchsten besetzten Orbital des Diens zum antisymmetrischen Acceptor-Orbital stattfindet. Solche sekundäre Wechselwirkung ist bei *exo*-Anordnung (2) ausgeschlossen und sollte deshalb die *endo*-Anordnung relativ zur *exo*-Anordnung begünstigen.



Das Experiment zeigt jedoch, daß bei 7-acceptorsubstituierten Norcaradienen die *exo*-Form die stabilere ist^[3,4].

EH-Berechnungen^[5] bestätigen diesen unerwarteten Stabilitätsunterschied: das *exo*-Kation (2a) ist in einer Modellrechnung um 0,53 eV stabiler als sein *endo*-Isomer (1a) (für den kationischen Substituenten wird dabei bisektische Anordnung

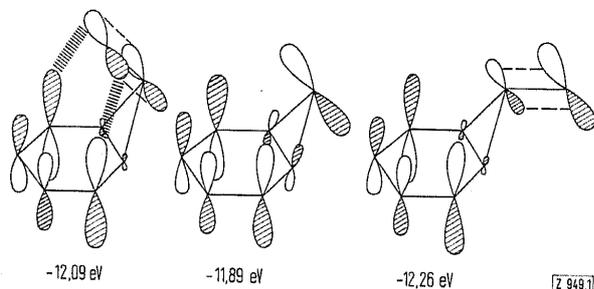


Abb. 1. Form und Energie des höchsten besetzten antisymmetrischen Orbitals in 2,4-Norcaradien (Mitte) sowie im CH₂⁺-substituierten Norcaradien in *endo*- (links) und in *exo*-Anordnung (rechts).

[*] Doz. Dr. W.-D. Stohrer
 Institut für Organische Chemie der Universität
 6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7
 Doz. Dr. J. Daub
 Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der
 Universität
 7 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 55

angenommen), während für die entsprechenden 7-Methyl-Derivate $\Delta E_{endo} - \Delta E_{exo}$ nur 0,31 eV beträgt. Damit können nicht nur sterische Effekte im *endo*-Kation (1a) für dessen geringere Stabilität verantwortlich gemacht werden. Die gleichen qualitativen EH-Ergebnisse wie für (1a) und (2a) werden auch für andere acceptorsubstituierte Norcaradiene erhalten^[6].

Nach Hoffmann^[2] beruht die stabilisierende Wirkung eines C(7)-Acceptors auf Norcaradiene auf der Wechselwirkung zwischen dem besetzten antisymmetrischen Walsh-Orbital des dreigliedrigen Rings und dem unbesetzten antisymmetrischen Acceptor-Orbital. Im Norcaradien liegt dieses Walsh-Orbital aber nicht lokalisiert vor, sondern es mischt – wie für den analogen Fall des Semibullvalens ausführlich diskutiert^[7] mit den antisymmetrischen Orbitalen des Diens. Nach üblichen Regeln spalten dabei das besetzte antisymmetrische Dien-Orbital und das besetzte Walsh-Orbital zu einer energetisch tiefliegenden bindenden und einer hochliegenden antibindenden Kombination auf.

Die letztgenannte Kombination ist – aufgrund des energetisch angehobenen Orbitals und der hohen Koeffizientendichte am C(7)-Atom (vgl. Abb. 1, Mitte)^[7] – ein noch stärkerer Donor als das Walsh-Orbital in einem isolierten Cyclopropan^[8] und ist in erster Linie für die stabilisierende Wechselwirkung mit dem Acceptor verantwortlich. Diese Wechselwirkung ist a priori (über den Koeffizienten an C-7) für die *endo*- und *exo*-Form gleich groß (Abb. 1, links bzw. rechts). Das Vorzeichen des Acceptor-Orbitals in der *endo*- und *exo*-Form ist dadurch festgelegt, daß die primäre Wechselwirkung mit dem Koeffizienten an C-7 bindend ist, d.h. die Koeffizienten an C-7 und am Acceptor haben notwendigerweise gleiches Vorzeichen. Somit ist aber in der *endo*-Anordnung die zusätzliche sekundäre „through space“-Wechselwirkung zwischen Dien und Acceptor nicht – wie zunächst erwartet – bindender, sondern *antibindender* Natur (Abb. 1, links) und dadurch destabilisierend. Diese Destabilisierung, die von den berechneten Orbitalenergien deutlich reflektiert wird, fehlt in der *exo*-Form (Abb. 1, rechts) und erklärt deren höhere Stabilität^[9].

Eingegangen am 10. September
 in veränderter Form am 26. September 1973 [Z 949.1]

[1] Ausschnittsweise vorgetragen auf der Chemiedozententagung Münster 27. März 1973, Abstr. S. 14.

[2] R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2907; H. Günther, *ibid.* 1970, 517.

[3] J. Daub u. W. Betz, *Tetrahedron Lett.* 1972, 3481.

[4] P. Warner u. Shih-Lai-Lu, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 5099 (1973).

[5] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, 1397 (1963); 40, 2745 (1964).

[6] W.-D. Stohrer u. J. Daub, unveröffentlicht.

[7] R. Hoffmann u. W.-D. Stohrer, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6941 (1971).

[8] Dies wird durch EH-Rechnung bestätigt; die Bildung des *exo*-Kations (2a) ist im Vergleich zur Bildung des „isolierten“ Cyclopropylmethyl-Kations um 0,31 eV begünstigt.

[9] Durch eine andersartige, aber äquivalente Betrachtungsweise sind Ives und Wilcox zum gleichen Ergebnis gekommen. L. M. Ives u. C. F. Wilcox, persönliche Mitteilung.