

1,4-Dien,  $F_p = 199-200^\circ C$ ,

$\lambda_{max} 317 m\mu$ ; ca. 17 %

$R_2 =$  Biphenylen (Fluorene) Reihe)

1,3-Dien,  $F_p = 179-180^\circ C$ ,

$\lambda_{max} 350 m\mu$ ; ca. 83 %

Als Aktivierungsenergie ergab sich 15 kcal/Mol.

In den genannten Lösungsmitteln spalten 2,4-Dihalogenpentadiene mit Alkali-hydroxyden schon bei Raumtemperatur in wenigen Minuten 2 Mol Halogenwasserstoff ab, wobei echte monomolekulare Pentatetraene entstehen [4], während man in Methanol oder Äthanol  $1/2$  h kochen muß und nur die dimeren Produkte erhält, z. B.:



$\downarrow$  KOH in ROH

$[(R)_2C_5(R)_2]_2$  [5]

$R =$  Phenyl: Zers.-P. =  $120-130^\circ C$

$R =$  Anisyl: Zers.-P. = ca.  $125^\circ C$

Tetraanisyl- und Tetraphenyl-pentatetraen, die in Nadeln kristallisieren, zeigen keine nicht-aromatischen Vinyl-protonen im NMR-Spektrum und nehmen 4.0 Mol  $H_2$  bei der Hydrierung mit Raney-Nickel auf. Ihre Farbe ist übereinstimmend mit der quantentheoretischen Voraussage von Herbert Fischer [6], heller als die der entspr. Triene (vgl. Abb. 1).

Das Tetraanisyl-pentatetraen wird, im Gegensatz zum entspr. Butatrien und Hexapentaen, schon beim Lösen in Eisessig protoniert (violett Kation), und es liefert mit Jod ein schwarzviolett kristallisiertes Perjodid  $C_{33}H_{28}JO_4 \cdot J_3$ , dessen IR-Spektrum eine auffallend starke Bande bei  $4,85 \mu$  zeigt (W. Otting).

## 2. Quantentheoretische Berechnungen (vorgetragen von H. Fischer):

Berechnet man die Anregungsenergien für die Tetraphenyl-kumulene nach der Hückelschen Theorie und vergleicht sie mit den gemessenen langwelligen Hauptbanden (Abb. 1), so erhält man die aus dem Korrelationsdiagramm (Abb. 2) hervorgehende gute Übereinstimmung zwischen Theorie und

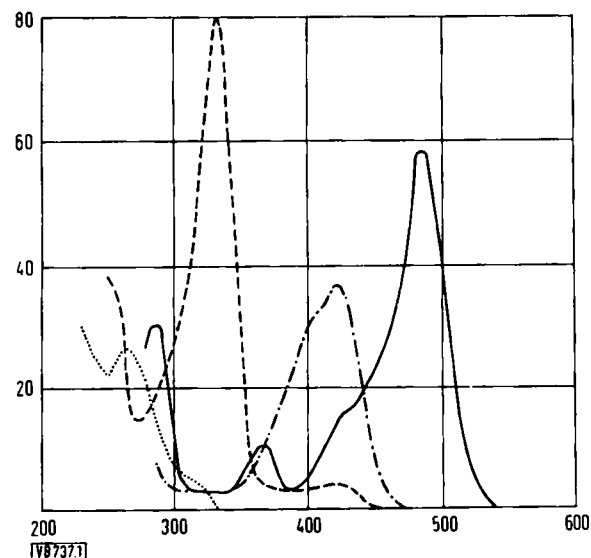


Abb. 1. Absorptionsspektren einiger Kumulene

- ..... Tetraphenyl-allen (farblos)
- Tetraphenyl-butatrien (chromgelb)
- Tetraphenyl-pentatetraen (hellgelb)
- Tetraphenyl-hexapentaen (tiefrot)

Ordinate: Extinktionskoeffizient  $\cdot 10^{-3}$ . Abszisse: Wellenlänge  $[m\mu]$

[4] Versuche von Herbert Fischer u. Hans Fischer.

[5] Konstitution noch unbekannt; vgl. R. Kuhn, H. Fischer, F. A. Neubauer u. H. Fischer, Liebigs Ann. Chem. 654, 64 (1962).

[6] In S. Patai: The Chemistry of the Alkenes. Im Druck; Manuskript eingereicht am 1. März 1963.

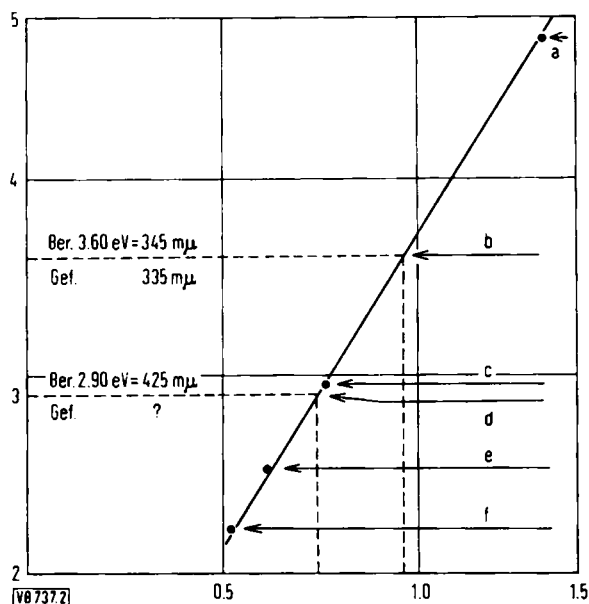


Abb. 2. Korrelationsdiagramm für Tetraphenyl-kumulene

a = Allen, b = Pentatetraen, c = Butatrien, d = Heptahexaen, e = Hexapentaen, f = Oktaheptaen.

Ordinate: Energie der gemessenen Absorptionsbande [eV]

Abszisse: Berechnete Anregungsenergie  $[\beta]$

Experiment. Die schwache Vorbande des Tetraphenylpentatetraens bei  $420 m\mu$  (Abb. 1; beim Tetraanisylpentatetraen liegt sie bei  $434 m\mu$ ) läßt sich durch eine kleine Wechselwirkung zwischen den beiden normalerweise unabhängigen  $\pi$ -Systemen erklären, deren Knotenflächen im Tetraphenylpentatetraen aufeinander senkrecht stehen (zwei 1,1-Diphenyl-butadien- $\pi$ -Systeme). Durch eine solche Wechselwirkung wird die vorhandene Entartung in den Energieniveaus beseitigt, und man erhält neben der nach der elementaren Hückel-Theorie berechneten Absorptionsbande noch je eine langwellige und eine kurzwellige Bande. Beide sollten jedoch weit geringere Intensität aufweisen als die Hauptbande. Die Energieniveaus der Butatriene und Hexapentaene sind nicht entartet. Eine kleine Wechselwirkung zwischen den beiden unabhängigen  $\pi$ -Systemen wird bei ihnen daher kaum eine Wirkung haben.

Die Beobachtung, daß Tetraaryl-allene und Tetraaryl-pentatetraene sehr viel leichter protonierbar sind als die entspr. Butatriene und Hexapentaene (Bildung tieffarbiger Kationen, z. B. beim Versetzen der Lösungen in Aceton mit etwas 70-proz. Perchlorsäure), erklärt sich aus der Tatsache, daß bei letzteren die Differenz der  $\pi$ -Elektronenenergie zwischen Kumulen und protoniertem Kumulen erheblich größer ist als bei den zuerst genannten Kumulenen. [VB 737]

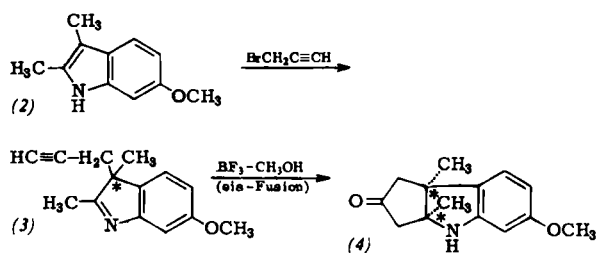
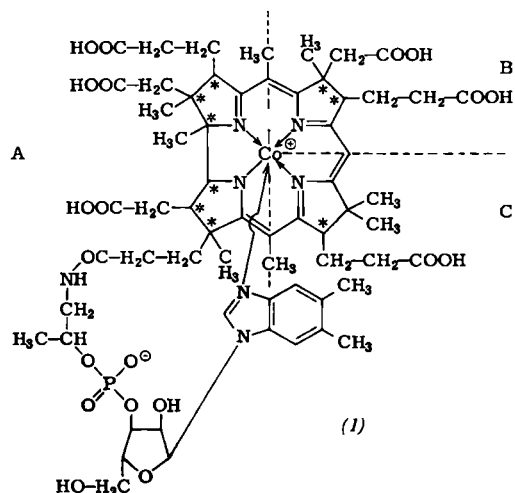
## Versuche zur Synthese des Vitamins $B_{12}$

R. B. Woodward, Cambridge, USA

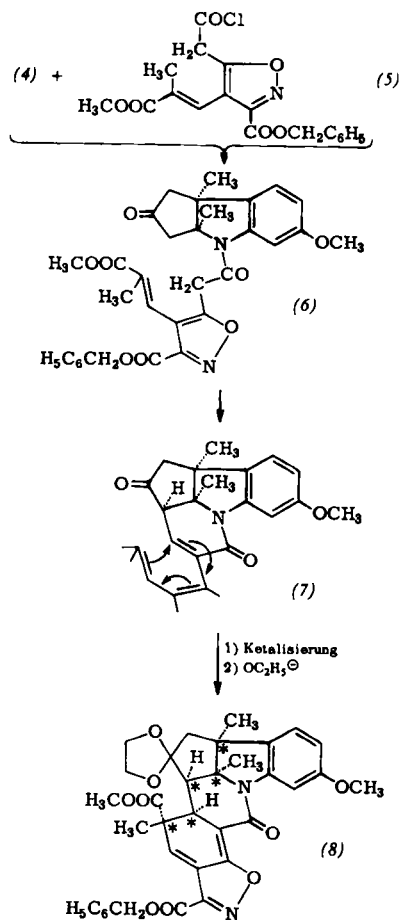
Basler chemische Gesellschaft, am 6. Juni 1963

Woodward zerlegt das Problem der Synthese des porphinoide Kobaltkomplexes (1) in drei Teilaufgaben: das stereochemische Problem (das Gesamtmolekül enthält neun Asymmetrie-Zentren, davon sechs im Teil A); den makrocyclischen Ring-schluß; den Einbau von Metall und P-haltiger Seitenkette. Die bisherigen Ergebnisse betreffen die möglichst stereoselektive Synthese des Teilkerns A.

Aus m-Anisol wird über das bekannte Indol (2) ein erstes Asymmetrie-Zentrum (3) geschaffen; eine Isomerentrennung ist erforderlich. Ab hier verlaufen die Reaktionen (s. Formelschema) ganz oder nahezu stereoselektiv. (4) enthält den Pyrrolin-Kern  $A_1$  von (1) in der richtigen Konfiguration.



(4) wird N-acyliert mit (5), welches aus Oxalessigester in relativ wenigen, einfachen Stufen erhalten werden kann. Die exocyclische Doppelbindung von (5) ist trans-substituiert. Der sterisch begünstigte Ringschluß zu (6) gelingt überraschenderweise schon beim Erwärmen mit Dimethylformamid-diäthylacetal. Der neue Ring liegt selektiv trans zum Dimethylindolin-System. (7) ist für eine intramolekulare Michael-Addition prädestiniert; sie läuft stereoselektiv ab.



Es liegt nun ein – vom Ketalring abgesehen – hexacyclisches Produkt (8) vor, in welchem eine Kette von 5 der 6 Asymmetriezentren in A in der richtigen Konfiguration vorgeformt ist. Das sechste Zentrum folgt aus der Birch-Reduktion des Anisolkerns, die bisher nur an (4) als Modell erprobt wurde. Es steht zwar fest, daß dieser Schritt nur ein Reduktionsprodukt liefert; seine Konfiguration läßt sich aber nur vermuten. Ebenfalls an (N-acyliertem) (4) erprobt wurde die Öffnung des Pentanonrings durch Beckmann-Umlagerung am Oximtosylat und anschließende Amidverseifung, wodurch man gleichzeitig die Carboxymethylgruppe von A<sub>1</sub> und die Aminogruppe von A<sub>2</sub> in (1) sterisch richtig erhält.

[VB 729]

## Das komplexchemische Verhalten von Salzen der Knallsäure

W. Beck, München

GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 20. Juni 1963 in Erlangen

Alle bekannten Fulminato-Komplexe der Übergangsmetalle [1] sind wie die homologen Cyano-Verbindungen gebaut. Als neue Vertreter konnten  $[\text{Co}(\text{CNO})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Ru}(\text{CNO})_6]^{4-}$  und  $[\text{Hg}(\text{CNO})_4]^{2-}$  nachgewiesen werden. Ein gemischter Cyano-fulminato-Komplex,  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CNO}]$ , wird aus Penta-cyanoammin- oder -aquoferat(II) und Alkalifulminat erhalten.

Nach dem Absorptionsspektrum von  $[\text{Fe}(\text{CNO})_6]^{4-}$  im sichtbaren Bereich kommt dem Fulminat-Ion – übereinstimmend mit magnetischen Untersuchungen – ein starkes Ligandenfeld zu; es ist nur wenig geringer als das des Cyanid-Ions. Die IR-Spektren einfacher und komplexer Metallfulminate zeigen von 2200–2000  $\text{cm}^{-1}$  die C–N-Valenzschwingung und von 1200–1050  $\text{cm}^{-1}$  die N–O-Valenzschwingung der CNO-Liganden. Die C–N–O-Deformationsschwingungen treten bei 500–450  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die C–N-Schwingung erscheint in den Fulminato-Komplexen bei höheren Wellenzahlen als bei den ionogenen Alkalifulminaten. Dies läßt darauf schließen, daß in den komplexen Fulminaten die Struktur  $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$  ( $\text{M}$  = Metall-Ion) bevorzugt ist. Die IR-Spektren sprechen für eine lineare Metall-C–N–O-Anordnung.

Aryl- und Alkyl-Metallfulminate wie  $\text{RHgCNO}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{TiCNO}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCNO}$  wurden dargestellt [2]. Phenylquecksilberfulminat wird aus Diphenylquecksilber und Knallquecksilber erhalten. Arylquecksilberfulminate können auch durch Umsetzung von Quecksilberfulminat mit Arylmagnesiumbromid dargestellt werden. Triphenylsilylfulminat, das aus Triphenylchlorosilan und Silberfulminat zugänglich ist, hat eine niedrigere C–N-Valenzfrequenz als Triphenylacetonitriloxyl. Diese Frequenzerniedrigung kann durch Wechselwirkung der  $\pi$ -Elektronen der CN-Bindung mit den freien d-Orbitalen des Siliciumatoms erklärt werden.

[VB 733]

## Primäre Elementarprozesse an angeregten organischen Molekülen

H. Schüler, Göttingen

Chemische Gesellschaft München, am 25. Juni 1963

Mit Hilfe einer speziellen Glimmentladungsröhre wurden angeregte organische Moleküle unter folgenden Bedingungen untersucht [3]:

Die Moleküle strömen. Ihr Aufenthalt im Reaktionsraum, einem Teil der positiven Säule, dauert etwa  $1/60$  sec. Bei der

[1] Vgl. W. Beck u. E. Schuierer, Chem. Ber. 95, 3048 (1962).

[2] Nach Untersuchungen mit E. Schuierer.

[3] Vgl. H. Schüler u. G. Arnold: Z. Naturforsch. 17a, 670 (1962); 18a, 15, 604 (1963).