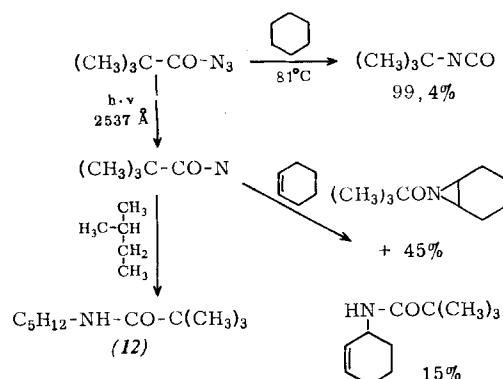


Bei der Photolyse des Pivaloylazids bildet sich Pivaloylnitren in mindestens 47 % Ausbeute. Das Nitren lagert sich an die Doppelbindung des Cyclohexens an und schiebt sich in C–H-Bindungen ein^[59,60]. Aus 2-Methylbutan erhält man vier Isomere von (12) in 25 % Gesamtausbeute.



Durch Photolyse von Pivaloylazid in Cyclohexan bildet sich *N*-Cyclohexylpivalamid in 20 % Ausbeute neben 0,5 % Pivalamid. Stets entwickelte sich etwas mehr Gas, als der theoretischen Stickstoffausbeute entspricht. Eine Analyse ergab, daß sich auch Isobutylen bildet. (Das Isobutylen wurde als Quecksilbernitratkomplex^[61] bestimmt.) Beispielsweise lieferte die Photolyse in Neopentan 13 % Ausbeute an Isobutylen. Wenn das Pivaloylnitren nicht anderweitig abgefangen wird, scheint es also in Isobutylen und Isocyaninsäure zu zerfallen. Die Isocyaninsäure bildet zusammen mit einem Teil des Isobutylens ein polymeres Öl, dessen IR-Spektrum sowohl C–H-Absorption (bei 2994 cm⁻¹) als auch O–H- oder N–H- (breit, um 3290 cm⁻¹) und Carbonylabsorption (breit, um 1686 cm⁻¹) zeigt. Einschließlich Öl und tert.-Butylisocyanat betragen die Gesamtausbeuten stets über 90 %, bezogen auf eingesetztes Pivaloylazid^[59].

Die Selektivität der C–H-Einschiebung des Pivaloylnitrens ist größer als die des Äthoxycarbonylnitrens und beträgt 160:9:1 für tertiäre, sekundäre und primäre C–H-Bindungen im 2-Methylbutan^[60].

[61] G. Denigés, C. r. hebdo. Séances Acad. Sci. 126, 1043 (1898); C. D. Hurd u. A. R. Goldsby, J. Amer. chem. Soc. 56, 1815 (1934); C. E. Starr u. T. Lane, Analytic. Chem. 21, 572 (1949).

Die Ausbeute an tert.-Butylisocyanat beträgt (bei der Photolyse mit Licht der Wellenlänge 2537 Å bei –10 °C) stets 39–42 %. Das gibt Aufschluß über den Mechanismus der Umlagerung.

Wäre das Pivaloylnitren die Vorstufe des Isocyanats, dann sollte man um so weniger Isocyanat erhalten, je bessere Nitrenfänger man als Lösungsmittel verwendet. In Neopentan (das nur die wenig reaktionsfreudigen primären C–H-Bindungen anbietet) bekommt man nur eine Ausbeute von 0,2 % *N*-Neopentylpivalamid neben 0,7 % Pivalamid, 40 % tert.-Butylisocyanat, 13,5 % Isobutylen und polymerem Öl. In Cyclopentan mit den wesentlich reaktionsfähigeren sekundären C–H-Bindungen erhält man 13 % Einschiebungsprodukt, 41 % Isocyanat, 0,5 % Pivalamid neben Isobutylen und Polymerem. In Cyclohexen, in dem sich Anlagerungs- und Einschiebungsprodukte in zusammen 47 % Ausbeute bilden, entsteht das Isocyanat in 41 % Ausbeute. Das Isocyanat kann also nicht aus dem Nitren entstanden sein, sondern muß sich aus angeregtem Pivaloylazid direkt bilden. Auch die photolytische Curtius-Umlagerung ist also eine Synchronreaktion.

Es ist auffallend, daß sich das Pivaloylnitren nicht zum Isocyanat umlagert. Auf dem Papier scheint einer solchen Umlagerung nichts im Wege zu stehen, und man möchte meinen, daß ein so reaktionsfähiges Teilchen viel lieber intramolekular als intermolekular reagiert. Trotzdem muß die Lebensdauer des Pivaloylnitrens erheblich sein (über viele Kollisionen hinaus), denn sonst ließe sich seine große Selektivität bei gleichzeitig verhältnismäßig guten Ausbeuten (z.B. bei der C–H-Einschiebung) nicht erklären.

Unser Verständnis der feineren Einzelheiten des chemischen Verhaltens der Nitrene – und der elektronenarmen Zwischenstufen im allgemeinen – ist noch unvollkommen. Es wird weiterer theoretischer und experimenteller Anstrengungen bedürfen, bevor wir zuverlässige Voraussagen über das Verhalten solcher Teilchen machen können.

Meinen Mitarbeitern bin ich für ihre unermüdliche Arbeit und ihre vielen Beiträge zur Planung neuer Experimente sehr dankbar. Ohne die großzügige finanzielle Unterstützung durch die National Institutes of Health und die National Science Foundation (USA) wäre unsere Arbeit nicht möglich gewesen.

Eingegangen am 9. März 1967 [A 602]

ZUSCHRIFTEN

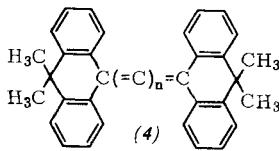
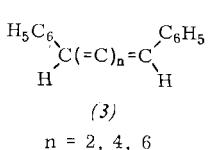
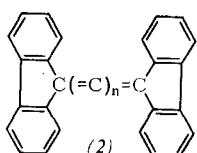
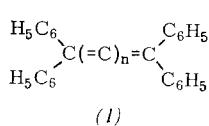
UV-Absorption von $\alpha,\alpha,\omega,\omega$ -Tetraphenylkumulenen mit coplanaren Phenylringen^[1]

Von H. Fischer und W. D. Hell^[*]

Bei Kumulenen mit ungerader Zahl kumulierter Doppelbindungen ist die langwelligste Bande im UV-Spektrum meist sehr intensiv. Diese Kumulene eignen sich daher zur Untersuchung des Einflusses von Substituenten auf das Spektrum. Berechnet man die Lage der jeweils längstwelligen Bande der Tetraphenylkumulene (1) und der Bis-biphenylylen-kumulene (2) nach der HMO-Theorie (alle $\alpha_i = 0$, alle β_{ik} für gebundene Zentren = 0), so findet man, daß sich einander entspre-

chende Verbindungen aus beiden Reihen nur wenig unterscheiden sollten. In Wirklichkeit absorbieren aber die Kumulene (2) um ca. 60 nm (2000 bis 3000 cm⁻¹) langwelliger als die entsprechenden Kumulene (1)^[2]. Diese Diskrepanz kann nur in einer nichtplanaren Anordnung der geminalen Phenylringe in (1) ihre Ursache haben. Interessant wären daher Kumulene mit genau bekannter Lage der Phenylgruppen.

Aus der Reihe der α,ω -Diphenylkumulene (3) ist das Spektrum des 1,6-Diphenylhexapentaens bekannt^[3]. Wir haben ausgehend vom 9,9-Dimethyl-10-anthron^[4] das Butatrien, Hexapentaen und Octaheptaen der Reihe (4) nach Standardmethoden^[2] hergestellt. Bei diesen Kumulenen dürften die geminalen „Phenyl“-Ringe weitgehend coplanar sein.



n in (4)	Fp (°C)	Farbe der Lösung in Chloroform	λ_{\max} (mμ) [log ε] in Chloroform
2	260	orangegelb	481 [4,68], 295 [4,46] 284 [4,49]
4	>360 (Zers.)	rotviolett	555 [5,04], 520 [4,68], 437 [3,78], 382 [3,96], 311 [4,43], 293 [4,45],
6 [a]		blau	610 [5,2], 560 [4,7], 472 [4,6]

[a] Bis jetzt nicht in kristallisiertem Zustand isoliert; Extinktionen geschätzt.

Erwartungsgemäß absorbieren die Kumulene (4) wesentlich langwelliger als die entsprechenden Kumulene (1). Man kann die Nichtplanarität der Phenylringe in (1) dadurch berücksichtigen, daß man in der HMO-Rechnung die Resonanzintegrale für die Bindungen von den Phenylringen zur Kumulenkette reduziert. Die besten Resultate erhält man, wenn man die Resonanzintegrale gleich $0,85\beta$ setzt. In Tabelle 1 wird die nach der HMO-Theorie berechnete (Ausgleichsrechnung) Lage der langwelligsten UV-Banden für die Kumulene (1) bis (4) mit den experimentell gemessenen Werten verglichen. Die Abweichungen halten sich in vernünftigen Grenzen.

Tabelle 1. Vergleich der berechneten und gemessenen Werte (in eV) für die Lage der längstwelligen UV-Banden der Kumulene (1) bis (4).

n	(1)		(2)		(3)		(4)	
	HMO	exp.	HMO	exp.	HMO	exp.	HMO	exp.
2	2,95	2,95	2,52	2,58	3,28		2,64	2,58
4	2,53	2,55	2,24	2,27	2,76	2,75	2,31	2,23
6	2,24	2,22	2,03	2,09	2,41		2,07	2,04

Setzt man allgemein das Resonanzintegral proportional dem Cosinus des Winkels, den die beiden benachbarten π -Orbitale miteinander bilden, dann ergibt sich ein Verdrillungswinkel von ca. 30° für die Phenylringe in den Kumulenen (1). Coates und Sutton^[5] hatten auf Grund von Dipolmomentmessungen am 1,1-Diphenyläthylen ebenfalls auf einen Verdrillungswinkel von 30° geschlossen. Ein ähnliches Resultat ergaben MO-Berechnungen von Simonetta und Carrà^[6] für 1,1-Diaryläthylene.

Auffällig ist, daß die Einführung einer Konjugation zwischen den Phenylringen [Übergang von den Kumulenen (4) zu (2)] sogar zu einer leichten hypsochromen Verschiebung der längstwelligen Bande führt (vgl. Tabelle 1). Dies ist ein im Rahmen der HMO-Theorie nicht zu verstehender Effekt.

Eingegangen am 4. August 1967 [Z 607]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Fischer und cand. chem. W. D. Hell
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie
69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] II. Mitteilung über die Wechselwirkung orthogonaler π -Elektronensysteme bei Kumulenen. — I. Mitteilung: H. Fischer u. H. Fischer, Chem. Ber. 100, 755 (1967).

[2] H. Fischer in S. Patai: The Chemistry of the Alkenes. Wiley, London 1964.

[3] R. Kuhn u. H. Krauch, Chem. Ber. 88, 309 (1955); vgl. auch F. Bohlmann u. K. Kieslich, ibid. 88, 1211 (1955).

[4] D. Y. Curtin, R. C. Tuites u. D. H. Dybvig, J. org. Chemistry 25, 155 (1960).

[5] G. E. Coates u. L. E. Sutton, J. chem. Soc. (London) 1942, 567.

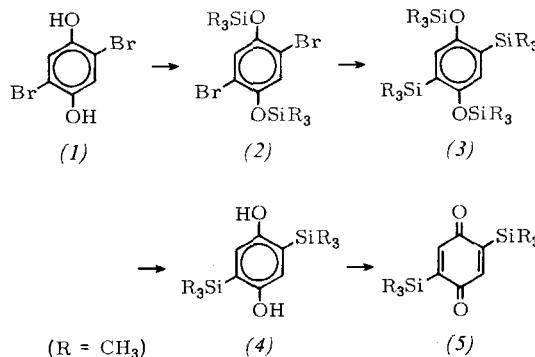
[6] M. Simonetta u. S. Carrà, Tetrahedron 19, S 2, 467 (1962).

Halbstufen-Reduktionspotentiale von 2,5-Bis(trimethylsilyl)- und 2,5-Di(tert.-butyl)-*p*-benzochinon [**]

Von H. Bock und H. Alt [**]

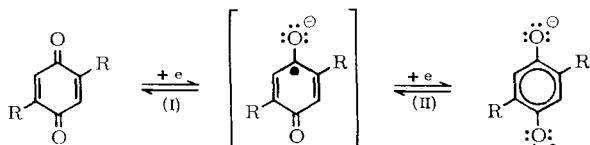
Die Deutung von d-Orbital-Effekten^[1] wird bei Phosphor-Stickstoff-Verbindungen je nach Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Phosphors durch freie Elektronenpaare, positive Ladungen oder partielle Doppelbindungen erschwert. Dagegen lassen sich bei Vergleichen zwischen silicium-substituierten π -Elektronensystemen und den entsprechenden Alkyl-Derivaten die d/ π - und d/ π^* -Wechselwirkungen sowie ihre Differenzen mit geeigneten Meßmethoden erfassen^[2]. So lassen sich die Halbstufen-Reduktionspotentiale $E_{1/2}^{(I)}$ mit den Eigenwerten der niedrigsten unbesetzten Zustände von π -Elektronensystemen, in die das Elektron bei der Reduktion eingelagert wird, korrelieren^[3]. Die Voraussetzung eines reversiblen Redox-Gleichgewichtes ist für alkylierte *p*-Benzochinone erfüllt^[4].

Das zum Vergleich mit dem 2,5-Di(tert.-butyl)-Derivat benötigte 2,5-Bis(trimethylsilyl)-*p*-benzochinon (5) gewannen wir auf folgendem Wege:



(1) wird mit Trimethylchlorsilan/Pyridin in siedendem Toluol in den Bis(trimethylsilyl)äther (2) ($F_p = 58-59^\circ\text{C}$) übergeführt, der mit Natrium/Trimethylchlorsilan in siedendem Toluol zu (3) ($F_p = 121^\circ\text{C}$) reagiert. Spaltung der O-SiR₃-Bindungen mit 4 M Natriummethylat/Methanol bei 20°C liefert nach Neutralisation mit verdünnter Essigsäure (4) ($F_p = 183-186^\circ\text{C}$), das mit Silber(I)-oxid in Benzol bei 20°C zu (5) oxidiert werden kann.

Die im Gegensatz zum gelben 2,5-Di(tert.-butyl)-*p*-benzochinon ($n \rightarrow \pi^*$: $\nu_m = 21900\text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_m = 36\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) orangefarbene 2,5-Bis(trimethylsilyl)-Verbindung ($n \rightarrow \pi^*$: $\nu_m = 19900\text{ cm}^{-1}$; $\epsilon_m = 25\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) schmilzt bei 188°C und weist zwei NMR-Singulette bei $\tau = 3,24$ und $9,77$



R	$E_{1/2}^{(I)}(\text{V})$	$E_{1/2}^{(II)}(\text{V})$
H	+0,04	-0,47
C(CH ₃) ₃	-0,15	-0,71
Si(CH ₃) ₃	+0,04	-0,51