

Halogenbrücke^[7] unter Bildung des intermediären Komplexes mit angelagertem Olefin, ohne daß CO abgespalten wird. Bei $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}_2^-$ wird primär das Halogenid-Ion durch das Olefin ersetzt, was zum gleichen intermediären Komplex führt^[8].

Organozinn-Verbindungen mit substituierten Allyl-Liganden fallen als Mischung zweier Isomeren an. Für ihre Verwendung bei den Allylierungsreaktionen ist dies aber belanglos: Bei der abschließenden Eliminierung des Organozinnhalogenids ergeben beide das gleiche Produkt. Die Isomeren wurden deshalb als Mischung verwendet.

Die Allylorganozinn-Verbindungen sind unbegrenzt lagerfähig; demnach sind sie als leicht zugängliche Quellen für π -Allylgruppen ausgezeichnet geeignet. Die Tabelle zeigt Beispiele für π -Allylcarbonylmetall-Verbindungen – auch mit substituierten Allylgruppen – die nach dieser Methode erhalten wurden. Zusätzlich haben wir gefunden, daß Cyclopentadienyl-, Indenyl- und Fluorenyl-organozinn-Verbindungen sich sehr gut zur Synthese von Carbonylmetall-Verbindungen mit den genannten Gruppen als π -Liganden eignen.

Eingegangen am 4. März 1971 [Z 378]

- [1] E. W. Abel, S. A. Keppie, M. F. Lappert u. S. Moorhouse, J. Organometal. Chem. 22, C31 (1970).
 [2] S. A. Keppie u. M. F. Lappert, J. Organometal. Chem. 19, P5 (1969).
 [3] P. Woodward, L. F. Dahl, E. W. Abel u. B. C. Crosse, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5251 (1965).
 [4] E. W. Abel, B. C. Crosse u. D. B. Brady, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4397 (1965).
 [5] H. D. Kaesz, R. B. King u. F. G. A. Stone, Z. Naturforsch. 15b, 682 (1960).
 [6] R. B. King u. M. Ishaq, Inorg. Chim. Acta 4, 258 (1970).
 [7] E. W. Abel u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 1501.
 [8] F. E. Smith u. I. S. Butler, Can. J. Chem. 47, 1311 (1969).

Ein kinetisches Verfahren zum Nachweis kurzlebiger Photozwischenprodukte^(*)

Von Gerd Kaupp^(*)

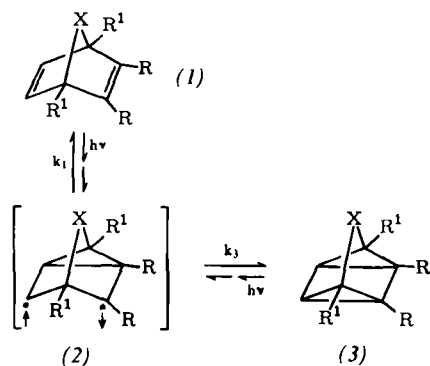
Vor kurzem wurde ein kinetisches Modell entwickelt^[1,2], welches in geeigneten Fällen schon ohne Kenntnis energetischer Daten^[3] eine Unterscheidung konzertierter oder zweistufiger Singulett-Photoreaktionen gestattet. Wir berichten jetzt über die Anwendung des Modells auf die Synthese von Verbindungen mit dem Quadricyclan-Gerüst (3).

Quantenausbeuten, qualitative Fluoreszenzversuche, Lösungsmittel- und Substituenten-Effekte bei der umkehrbaren^[5] Quadricyclan-Synthese geben keinen Hinweis auf einen konzertierten Ablauf, wie er auf der Grundlage quantenmechanischer Näherungsrechnungen für $\pi_2 + \pi_2$ -Singulett-Photoadditionen postuliert wird^[6]. Wir fanden jetzt, daß die Reaktion in zwei Schritten verläuft.

Für das angegebene Schema mit einem (thermisch nicht erreichbaren^{[2b,5])} Zwischenprodukt beträgt die Summe der Quantenausbeuten von Hin- und Rückreaktion höchstens 1. Im Gegensatz dazu kann diese Summe bei konzertiertem Ablauf (ohne gemeinsames Zwischenprodukt) maximal den Wert 2 erreichen^[7].

[*] Dr. G. Kaupp
 Chemisches Laboratorium der Universität
 78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



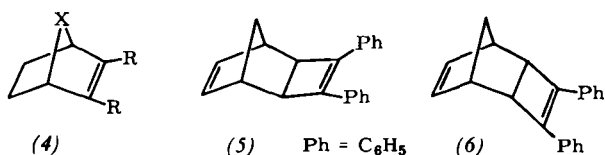
- (a), X = CH₂; R = C₆H₅; R¹ = H
 (b), X = O; R-R = o,o'-C₆H₄SO₂C₆H₄; R¹ = H
 (c), X = O; R-R = o,o'-C₆H₄OC₆H₄; R¹ = CH₃

Für die Fälle, bei denen $\Phi_{\text{hin}} + \Phi_{\text{rück}} \leq 1$ ist der Schluß auf ein gemeinsames Zwischenprodukt nur dann sicher, wenn andere quantenverbrauchende Prozesse berücksichtigt oder ausgeschlossen werden können. Hierzu sind Fluoreszenzmessungen und das Studium möglicher Nebenreaktionen geeignet.

(1a) und (1b) gehen bei der selektiven Belichtung mit Quantenausbeuten von 0.55 in (3a) bzw. (3b) über, ohne daß Fluoreszenz oder Phenanthren-Bildung nachweisbar konkurrieren^[2b,2c,8] [siehe (4a) → (4d) und (7) → (8); auch (1a) könnte eine Phenanthren-Derivat bilden]. Da die Summe $\Phi_{(1) \rightarrow (3)} + \Phi_{(3) \rightarrow (1)}$ in beiden Fällen etwa 1 beträgt, läßt sich hieraus schließen, daß innerhalb der Meßgenauigkeit alle von (1) [bzw. (3)] absorbierten Quanten zur Bildung des Zwischenprodukts (2) führen, welches im Verhältnis k_3/k_1 zu (3) und (1) deaktiviert.

Wird die Bildung des Zwischenprodukts durch Absättigung der unsubstituierten Doppelbindung in (1) verhindert, so beobachtet man erwartungsgemäß sowohl intensive Fluoreszenz als auch im Falle von (4a) sehr rasche Bildung des Phenanthren-Derivates (4d) (s. Tabelle).

Die Fluoreszenz und (Dihydro-)Phenanthren-Bildung von cis-fixierten Stilbenen sind wohl dokumentierte Prozesse^[2c,16], welche auch durch die intensive Fluoreszenz der Polycyclen (5) und (6) (s. Tabelle) sowie die photochemische Bildung von (8) aus (7) belegt werden^[9] (in Benzol/O₂, 5 · 10⁻⁴ mol J₂/l).



- (a), X = CH₂; R = C₆H₅
 (b), X = O; R-R = o,o'-C₆H₄SO₂C₆H₄
 (d), X = CH₂; R-R = o,o'-C₆H₄C₆H₄

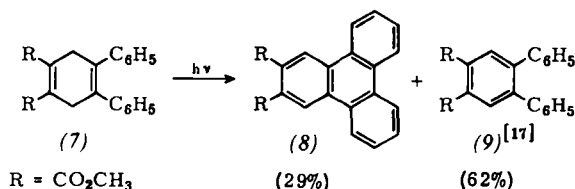


Tabelle. Kinetische und spektroskopische Daten[9].

| Verb. | $\lambda_{\max}(\text{nm})[\text{a}]$ | Fluoreszenz- | | $\Phi_{\text{photochem.}}[\text{d}]$ | $\Sigma\Phi_{\text{photochem.}}[\text{e}]$ |
|----------|---------------------------------------|--------------------------------|-------------|--------------------------------------|--|
| | | maximum(nm)[b] | ausbeute[c] | | |
| (1a)[2c] | 304 | — | — | 0.55 | 0.9–1.0 |
| (1b)[10] | 325sh, 336, 347sh | — | — | 0.55 | 1.0 |
| (1c)[10] | 311sh, 326sh, 343 | 545, ca. 590sh | 0.018 | 0.02 | 0.06–0.08 |
| (4a) | 291 | 418 | 0.005 | 0.43 | |
| (4b)[10] | 297sh, 310, 325sh | 355sh, 368, 385sh | 0.22 | | |
| (4d) | 329, 345, 362[f] | 366, 385, 405, 427sh, 455sh[f] | 0.41[f] | | |
| (5)[11] | 309, 335sh | 386 | 0.62 | | |
| (6)[12] | 305, 311sh, 330sh | 385 | 0.52 | | |

[a] Längstwellige Bande, Cyclohexan (sh = Schulter).

[b] Korrigierte Spektren (dQ/dv): Eichwerte aus [13].

[c] Planimetrisch ermittelte Relativwerte bezogen auf die neu normierten[14] Daten von *Berlman*[15] (9,10-Diphenylanthracen: $\Phi_{\text{F}}=0.83$); 20 °C, entgastes Cyclohexan.[d] CH_3CN , 20 °C, Bandpass 4.8 nm; (1)→(3) bei 334 bzw. 330 nm; (4a)→(4d) bei 297 nm (isosbestische Punkte: 227, 234.5, 277, 296, 298.5, 304.5, 314, 339 nm).[e] $\Phi_{(1) \rightarrow (3)} + \Phi_{(3) \rightarrow (1)}$ (253.7 nm, CH_3CN , 20 °C).[f] 25 °C, entgastes CH_3CN .

Eine weitere Stütze für den nicht konzertierten Mechanismus der Quadricyclan-Bildung ist das Verhalten von (1c)^[10]. Dieses Norbornadien-Derivat photolysiert einheitlich zu (3c)^[2b, 18], jedoch ist die Bildung des Zwischenprodukts (2c) nicht quantitativ (Tabelle). Dementsprechend wird keine vollständige intramolekulare Fluoreszenzlöschung erwartet, und tatsächlich erhält man ein intensives Emissionsspektrum von (1c) (s. Tabelle).

Über die Konsequenzen des zweistufigen Singulettprozesses für die präparative Photochemie [vgl. z. B. die Photochemie nicht überbrückter 1,4-Cyclohexadiene^[19] wie (7)] soll später berichtet werden.

Eingegangen am 17. Februar 1971 [Z. 379]

[1] Teilweise auf dem IUPAC-Symposium Cycloadditionen (7. bis 10. Sept. 1970) in München vorgetragen.

[2] a) G. Kaupp u. H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* 52, 956 (1969); b) G. Kaupp, J. Perreten, R. Leute u. H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 103, 2288 (1970); c) G. Kaupp u. H. Prinzbach, *ibid.* 104, 182 (1971).[3] Beispielsweise läßt sich aus den Bildungsenergien des Grundsystems (1)/(3) ($\text{X}=\text{CH}_2$, $\text{R}=\text{R}^1=\text{H}$) [4] und den Unterschieden in den UV-Spektren von (1) und (3) [2] abschätzen, daß elektronisch angeregtes (3) energiereicher sein sollte als angeregtes (1), obwohl mangels Fluoreszenz in den meisten bisherigen Fällen keine Emissionsübergänge zugeordnet werden können.[4] R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mullon, W. von E. Doering, J. F. Coburn u. M. Pomerantz, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 4315 (1968).[5] G. Kaupp u. H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* 725, 52 (1969).[6] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969), dort insbesondere S. 805 und 806, sowie Hinweise auf weitere Übersichtsartikel: *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).

[7] Bisher wurden offenbar keine reversiblen Photoisomerisierungen bekannt, bei denen der Grenzwert 1 signifikant überschritten wird, obwohl dies auch dann eintreten kann, wenn Hin- und Rückreaktion nach verschiedenen Mechanismen verlaufen.

[8] Auch bei der 253.7nm-Belichtung von (1a) und (1b) sowie (3a) und (3b) tritt zunächst keine Fluoreszenz auf, jedoch bilden sich bei fortschreitender Belichtung uneinheitlich fluoreszierende Nebenprodukte.

[9] Alle neuen Verbindungen sind analytisch und spektroskopisch charakterisiert.

[10] W. Tochtermann, K. Oppenländer u. M. Nguyen-Duong Hoang, *Liebigs Ann. Chem.* 701, 117 (1967); H. Prinzbach, P. Würsch, P. Vogel, W. Tochtermann u. C. Franke, *Helv. Chim. Acta* 51, 911 (1968); vgl. Fußnote 10 in [2b]; Herrn Dr. W. Tochtermann bin ich für die Überlassung von (1b) und (1c) zu Dank verpflichtet.

[11] H. Prinzbach u. D. Hunkler, unveröffentlicht.

[12] G. N. Schrauzer u. P. Glockner, *Chem. Ber.* 97, 2451 (1964).[13] E. Lippert, W. Nägele, I. Seibold-Blankenstein, U. Staiger u. W. Voss, *Z. Anal. Chem.* 170, 1 (1959).[14] J. B. Birks: *Photophysics of Aromatic Molecules*. Interscience, New York 1970, S. 122.[15] I. B. Berlman: *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*. Academic Press, New York 1965.[16] A. A. Lamola, G. S. Hammond u. F. B. Mallory, *Photochem. Photobiol.* 4, 259 (1965); E. H. White u. J. P. Anhalt, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3937; K. A. Muszkat u. E. Fischer, *J. Chem. Soc. B* 1967, 662; C. D. DeBoer u. R. H. Schlessinger, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 803 (1968); E. V. Blackburn u. C. J. Timmons, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 23, 482 (1969).[17] K. Alder u. J. Haydn, *Liebigs Ann. Chem.* 570, 201 (1950).

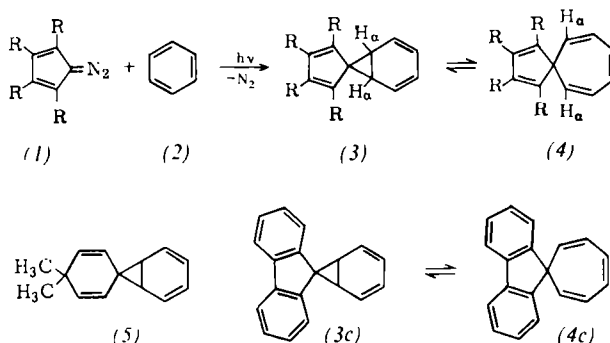
[18] H. Prinzbach u. P. Würsch, unveröffentlicht.

[19] E. Druckrey, M. Arguëlles u. H. Prinzbach, *Chimia* 1966, 432; H. Prinzbach, E. Druckrey, G. Philippossian u. G. Kaupp, noch unveröffentlicht; C. Ahlgren, Stockholm, persönliche Mitteilung (8. Sept. 1970).

Neue Spiro-norcaradiene. – Nachweis einer reversiblen Norcaradien-Cycloheptatrien-Valenzisomerisierung^[**]

Von Heinz Dürr und Helge Kober^[*]

Vor einiger Zeit^[1, 2] hatten wir bei der Photolyse von unsubstituiertem und substituiertem Diazo-cyclopentadien in Benzol Spiro-norcaradiene oder -cycloheptatriene als Zwischenstufen postuliert. Inzwischen sind zwei relativ in-



[*] Doz. Dr. H. Dürr und Dipl.-Chem. H. Kober
Institut für organische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 11

[**] Photochemie kleiner Ringe, 24. Mitteilung. – 23. Mitteilung: H. Dürr, L. Schrader u. H. Seidl, *Chem. Ber.* 104, 391 (1971).