

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] $\Phi_{(1\rightarrow3)} + \Phi_{(3\rightarrow1)}$ (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).

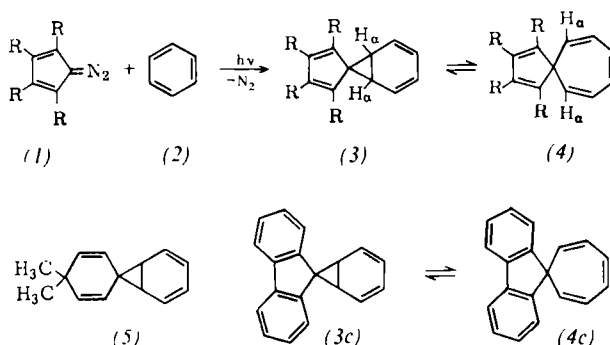
[18] H. Prinzbach u. P. Würsch, unveröffentlicht.

[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).

stabile Spiro-norcaradiene [(3a) und (5)] synthetisiert worden^[3,4]. In dieser Arbeit wird die Synthese des stabilen Spiro-norcaradiens (3c) beschrieben, das im Gleichgewicht mit dem valenzisomeren Spiro-cycloheptatrien (4c) vorliegt. Das weniger stabile (3b) \rightleftharpoons (4b) konnte ebenfalls hergestellt werden.

(3) \rightleftharpoons (4)	Ausb. (%)	$\Delta H_{(3)}^0 - \Delta H_{(4)}^0$ (kcal/mol)	$\Delta S_{(3)}^0 - \Delta S_{(4)}^0$ (cal grad ⁻¹ mol ⁻¹)
(a), R = H	30–40 [4]	–	–
(b), R = Cl	30	+ 0.994	+ 4
(c), Benzo-annellend	8–10	+ 0.450	+ 2

Die Valenztautomeren (3) \rightleftharpoons (4) lassen sich leicht durch Photolyse der Diazo-cyclopentadiene (1) in Benzol (2) mit einer Hg-Hochdrucklampe bei 17–20°C darstellen.

(3c) \rightleftharpoons (4c) ist so stabil, daß es bei Raumtemperatur durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid gereinigt werden kann (vgl. ^[1,2]). Reines (3c) \rightleftharpoons (4c) kann – weitgehend ohne Zersetzung – in C₆D₆ 10 Std. auf 100°C erhitzt werden. (3a) \rightleftharpoons (4a) geht bei Raumtemperatur in 24 Std. in Isomere über^[1,2]. Die vollständige Umwandlung von (3b) \rightleftharpoons (4b) in Isomere dauert bei 37°C ca. 15 Std.

Der Strukturbeweis gründet sich neben der Elementaranalyse^[1,2] vor allem auf spektroskopische Daten. Eindeutig bewiesen wird das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen den Valenzisomeren (3) und (4) durch die temperaturabhängigen NMR-Spektren. Das Spektrum von (3c) \rightleftharpoons (4c) in CS₂ weist bei 40°C folgende Signale auf: τ = 5.26 (2 H/d), J = 9.2 Hz; 3.84 (4 H/m); 2.68 ppm (8 H/m). Bei –60°C verbreitert sich das Dublett allmählich und geht bei –80°C in ein sehr breites Signal über. Bei –90°C treten neue Signale bei τ = 4.8 und 3.0 ppm auf, die sich bei –100°C in ein breites Singulett bei τ = 6.98 bzw. ein Dublett bei 4.77 ppm (J = 9.5 Hz) umwandeln. Diese Signale sind den H_a-Protonen^[5] von (3c) bzw. (4c) zuzuordnen. Beim Erwärmen beobachtet man wieder das ursprüngliche Spektrum. Analog verhält sich (3b) \rightleftharpoons (4b). Bei den bekannten Norcaradienen (3a) und (5) darf man aufgrund der chemischen Verschiebungen der H_a-Protonen auf ein im Sinn der NMR-Skala schnell sich einstellendes Gleichgewicht schließen^[3–5]. Somit ist eindeutig nachgewiesen^[5], daß die Spiro-Verbindungen (3) \rightleftharpoons (4) einer schnellen reversiblen Valenzisomerisierung unterliegen. Die Auswertung der temperaturabhängigen NMR-Spektren^[5] erlaubt die Berechnung der Enthalpie- und Entropie-Differenz der Valenztautomeren (3) \rightleftharpoons (4) (siehe Tabelle).

Spiro[fluoren-9,7'-norcaradien] \rightleftharpoons Spiro[2,4,6-cycloheptatrien-1,9'-fluoren] (3c) \rightleftharpoons (4c)

10.0 g Diazofluoren (1c) wurden in 350 ml destilliertem Benzol bei Raumtemperatur 4 Std. (80% Umsatz gemessen an der N₂-Entwicklung) bei 17–20°C mit einer Philips-HPK-125-W-Lampe (Pyrex-Filter) belichtet. Dann wurde das Benzol im Vakuum abgezogen und der Rückstand dreimal mit Petroläther (Kp = 40–80°C) extrahiert. Nach Abziehen des Petroläthers wurde an 250 g basischem Al₂O₃ chromatographiert. Mit Petroläther (Kp = 40–80°C) wurde als erstes Produkt 800 mg (8%) [bezogen auf umgesetztes (1c)] an (3c) \rightleftharpoons (4c) eluiert, farblose Kristalle vom Fp = 98–99°C (aus Äther/Petroläther; DC-rein); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1476 (sch), 1454 (s), 1092 (m), 1042 (sch),

1038 (sch), 804 (s), 791 (s), 743 (s), 728 (s) cm⁻¹; UV (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon)$ = 302 (4230), 287 (6870), 262 (11990); Raman-Spektrum (fest): 1554 cm⁻¹ (Norcaradien-Bande).

Eingegangen am 10. März 1971 [Z 380]

[1] H. Dürr u. G. Scheppers, Angew. Chem. 80, 359 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 371 (1968).

[2] H. Dürr u. G. Scheppers, Tetrahedron Lett. 1968, 6059.

[3] M. Jones jr., A. M. Harrison u. K. R. Rettig, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7462 (1969).

[4] D. Schönleber, Chem. Ber. 102, 1789 (1969).

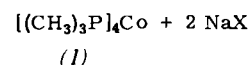
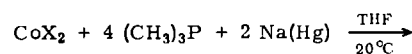
[5] H. Günther u. H. Görlitz, Tetrahedron 25, 4467 (1969); s. dort weitere Details.

Tetrakis(trimethylphosphan)kobalt(0) – Darstellung und Reaktionen

Von Hans-Friedrich Klein^[*]

Komplexe des nullwertigen Kobalts mit Phosphanliganden sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden^[1,2]. Häufig bildeten sich an ihrer Stelle phosphansubstituierte Kobalt-hydride des Typs (R₃P)₄CoH^[3]. Da bei diesen Verbindungen die CoH-Valenzschwingung je nach Art des Phosphanliganden stärker oder schwächer absorbiert und in manchen Fällen gar nicht beobachtet wird, ist in jüngster Zeit die Existenz von phosphansubstituierten Kobalt(0)-Komplexen überhaupt angezweifelt worden^[3].

Durch Reduktion von wasserfreien Kobalt(II)-halogeniden mit Natriumamalgam in Tetrahydrofuran und in Gegenwart von Trimethylphosphan konnte jetzt erstmals paramagnetisches Tetrakis(trimethylphosphan)kobalt(0) (1) erhalten werden.



Die Verbindung (1) wird nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile mit Hexan extrahiert und bei –50°C kristallisiert oder bei 80°C/1 Torr sublimiert. Die schwarzbraunen Nadeln zersetzen sich in Stickstoffatmosphäre erst bei 180 bis 185°C und sind in Kohlenwasserstoffen, Äthern und anderen unpolaren Lösungsmitteln sehr gut löslich. Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol ergeben einfaches Formelgewicht. Demnach zeigt (1) in Lösung keine Tendenz zur Dimerisierung, wie sie etwa beim Co(CO)₄^[4] oder beim Co(PF₃)₄^[5] beobachtet wird. In Übereinstimmung damit ergibt die NMR-spektroskopische Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität^[6] (5% Cyclohexan in Benzol bei 30°C) das magnetische Moment μ = 1.70 B.M., wie es für d⁹-Konfiguration bei tetraedrischem Ligandenfeld erwartet wird.

Das intensive EPR-Signal^[7] (bei 77°K, 1-proz. in Toluolmatrix) zeigt eine komplexe Hyperfeinstruktur, hervorgerufen durch die Kobaltkerne mit I = 7/2. Die insgesamt 16 Linien entsprechen den unter diesen Bedingungen erwarteten zwei g-Faktoren und implizieren eine Jahn-Teller-

[*] Dr. H. F. Klein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Röntgenring 11