

ven JT-Komponenten der ersten Bande (ca. 0.4 eV; die dritte Komponente läßt sich im gespreizten Spektrum bei ca. 11.7 eV erkennen) ist kleiner als die in der ersten Bande des Methans gefundene (ca. 0.7 eV^[5]); dies dürfte auf die im Neopentan verringerte Repulsion zwischen benachbarten CC-EOs zurückzuführen sein.

Das erste vertikale Ionisationspotential des Neopentans ist höher als das des n-Pentans; Verzweigung erniedrigt also nicht notwendigerweise das Ionisationspotential^[8]. Dies ist in Einklang mit der vorliegenden EO-Studie (und ebenso unseren ab-initio-Ergebnissen), widerspricht aber gängigen Konzepten der Organischen Chemie.

Das EO-Verfahren erklärt zwanglos auch das Zustandekommen der feinstrukturierten Bande, die bei 17.56 eV beginnt: Ihre geringe Intensität, die außerordentliche Schärfe der Schwingungsteilbanden sowie die Dominanz des 0-0-Übergangs lassen keinen Zweifel, daß sie mit dem totalsymmetrischen Partner des CC-MOs t_2 zu korrelieren ist, das aus Gründen der Orthogonalität weitgehend am 2s-AO des zentralen C-Atoms lokalisiert sein muß und nur schwach bindend ist. Daß bei der Ionisation vorwiegend die CH_3 -Deformationsschwingung (Frequenz im Ion ca. 1310 cm^{-1} , im Neutalmolekül^[9] 1368 cm^{-1}) angeregt wird, während die ebenfalls totalsymmetrische CC-Streckschwingung (Ion ca. 650 cm^{-1} , Molekül^[9] 734 cm^{-1}) nur schwach in Erscheinung tritt, ist vermutlich auf die starke innere Spannung des Moleküls zurückzuführen, die sich auch in dem unerwartet hohen Wert des Parameters $\eta = -0.7$ eV manifestiert. Mit dieser Deutung stimmt überein, daß im Tetramethylsilan, wo diese sterischen Probleme weitgehend gelöst sind, bei Ionisation aus dem MO a_1 nur die SiC-Streckschwingung angeregt wird. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß sich das CC-MO a_1 stark mit dem CH-MO gleicher Symmetrie mischt (die ab-initio-Rechnung stützt diese Ansicht; vgl. auch Abb. 1). Eine weitere Möglichkeit wäre, daß beide Progressionen der CC-Streckschwingungsfrequenz angehören und daß die Alternanz der Intensitäten durch eine zufällige Gleichheit der Gleichgewichtsgeometrien des Ions und des Neutalmoleküls bedingt ist. Wir hoffen, diese Frage durch kombinierte Anwendung der HeI- und HeII-Spektroskopie an der perdeuterierten Verbindung lösen zu können.

Eingegangen am 11. Oktober 1971 [Z 554]

[1] Diese Arbeit wurde vom Science Research Council (B. T. W.) und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (W. S.) unterstützt. Herrn Prof. J. N. Murrell danken wir für Diskussionen über die EO-Methode und Herrn Prof. M. F. Lappert für die Erlaubnis zur Benützung des PE-Spektrometers.

[2] S. D. Worley, Chem. Rev. 1971, 295.

[3] J. E. Lennard-Jones u. G. G. Hall, Trans. Faraday Soc. 48, 581 (1952).

[4] W. Schmidt, Tetrahedron, im Druck.

[5] A. D. Baker, C. Baker, C. R. Brundle u. D. W. Turner, Int. J. Mass Spectr. Ion Phys. 1, 285 (1968); W. C. Price in: Molecular Spectroscopy. The Institute of Petroleum, London 1968.

[6] Infolge der geringeren räumlichen Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen des Tetramethylsilans überlappen sich die Banden, die der Ionisation aus den drei CH-MOs t_1 , e und t_2 entsprechen: M. C. Green, M. F. Lappert, J. B. Pedley, W. Schmidt u. B. T. Wilkins, J. Organometal. Chem. 31, C 55 (1971).

[7] Adiabatisches Ionisationspotential 10.35 eV: K. Watanabe, J. Chem. Phys. 26, 542 (1959).

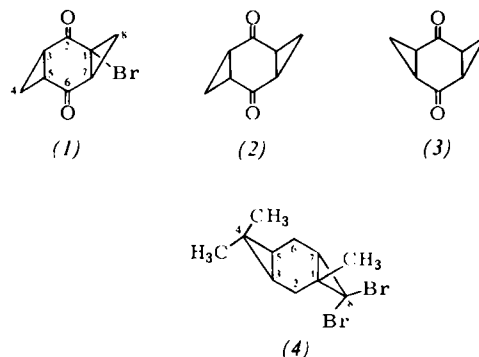
[8] Siehe auch: H. Bock u. W. Ensslin, Angew. Chem. 83, 435 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 404 (1971).

[9] R. G. Snyder u. J. H. Schachtschneider, Spectrochim. Acta 21, 169 (1965).

Synthese und Röntgen-Strukturanalyse von *anti*-1-Brom-tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan-2,6-dion (*anti*-1-Brom-bishomochinon)

Von Jürg Heller, André S. Dreiding, Rita Grieb und Alfred Niggli^[*]

In einer vorläufigen Mitteilung^[1] wurde die Synthese von *anti*- und *syn*-Bishomochinon (2) bzw. (3) beschrieben. Im Zusammenhang mit dem Studium der spektroskopischen Eigenschaften (NMR, IR, UV) dieser Verbindungen sowie von *anti*-1-Brom-bishomochinon (1) und gewissen Berechnungen^[2] war es von Interesse, die zugeordneten Konfigurationen zu bestätigen und zu erfahren, welche Konformationen bevorzugt werden.



Die Konformation des zentralen Ringes ist für die Reihe der Bishomochinone von besonderer Bedeutung, da die Möglichkeit einer mehrfachen konjugativen Wechselwirkung zwischen den Cyclopropaneinheiten und den Carbonylgruppen besteht^[3,4]. Aus theoretischen Überlegungen^[4,5] und experimentellen Beobachtungen^[6] geht hervor, daß der Torsionswinkel um die Einfachbindung zwischen einer Carbonyl- und einer Cyclopropangruppe die Größe der konjugativen Effekte zwischen diesen Gruppierungen beeinflusst. In den Bishomochinonen werden vier solche Torsionswinkel durch die Konformation des zentralen Ringes bestimmt.

Wenn in einem sechsgliedrigen Ring zwei sich gegenüberliegende C-Atompaare doppelt gebunden oder je Teil eines Dreirings sind, so liegt dieser Ring als Wanne, und zwar in stark verflachter Form, vor^[7]. Eine Röntgen-Strukturanalyse ergab mit Vorbehalt (Instabilität der Kristalle im Röntgen-Strahl), daß *anti*-8,8-Dibrom-1,4,4-trimethyl-tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan (4) im Kristall nebeneinander in drei verschiedenen Konformationen vorkommt, wobei die beiden mittleren Ebenen, welche zum einen durch C1, C2, C6, C7 und zum anderen durch C2, C3, C5, C6 bestimmt werden, je nach Konformation einen „Knickungswinkel“ von 180.5, 186.1 oder 177.7° ($\pm 4.6^\circ$) einschließen, also um höchstens 6.1° ($\pm 4.6^\circ$) von der Koplanarität abweichen^[8].

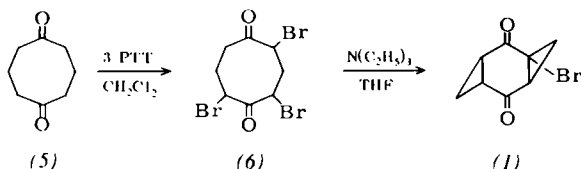
Weil der C—C—C-Bindungswinkel an Carbonylgruppen bei gleichen Spannungsverhältnissen größer ist als an Methylengruppen, ist bei den Bishomochinonen eine stärkere Ausflachung des sechsgliedrigen Ringes zu erwarten als bei

[*] Prof. Dr. A. S. Dreiding und Dipl.-Chem. J. Heller
Organisch-chemisches Institut der Universität
CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

Prof. Dr. A. Niggli und Dr. R. Grieb
Institut für Kristallographie und Petrographie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8006 Zürich, Sonneggstrasse 5 (Schweiz)

gesättigten Tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octanen wie z. B. (4). Eine planare Konformation des zentralen Ringes wird jedoch im Falle des *anti*-Bishomochinons (2) durch das Dipolmoment von 1.4 D ausgeschlossen^[9]. Wir haben deshalb (1) durch Röntgen-Strukturanalyse untersucht, welche zeigt, daß die Abweichung von der Planarität des Sechsrings zwar klein, aber doch signifikant ist (Abb. 2). Die Atomlagen von (1) wurden bezüglich einer „mittleren Ringebene“ betrachtet und mit den auf gleiche Weise dargestellten Resultaten von Reck^[8] für (4) verglichen (siehe Tabelle 1). Ein „Knickungswinkel“ zwischen den analog zu^[8] definierten mittleren Teilebenen in (1) würde etwa 5.8° betragen (mittlerer Fehler nicht bestimmt).

Synthese von *anti*-1-Brom-bishomochinon (1)



δ(Hz). Das 100-MHz-NMR-Spektrum in CDCl₃-Lösung besteht aus vier Signalgruppen (Integralverhältnis 1:3:2:1) und wird wie folgt interpretiert: 2.50/D × D (10.6, 6.4) (H-C7), 2.40–2.05/M (H-C3, H-C5), 2.00/D × D (10.6, –6.8) (*exo*-H-C8), 1.76/T × D (9.4, –5.6) (*exo*-H-C4), 1.72/D × D (6.4, –6.8) (*endo*-H-C8), 1.44/T × D (5.5, –5.6) (*endo*-H-C4); δ(Hz). Das Massenspektrum zeigt neben dem Molekül-Ion mit m/e = 214 (4%) folgende wichtige Fragmente: 146 (3.5) M⁺ – C₄H₄O, 135 (24) M⁺ – Br, 68 (21) M⁺ – C₄H₃OBr, 67 (14) 146 – Br, 27 (100); m/e (%).

Das auf diese Weise hergestellte (1) ist identisch mit dem in einer anderen Reaktion erhaltenen Nebenprodukt, für das chemisch die *anti*-Konfiguration abgeleitet wurde^[12].

Röntgen-Strukturanalyse von (1)^[13]

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen, nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe Pca2₁ mit a = 11.16, b = 8.69, c = 8.02, Å; d_{ber.} = 1.834 g/cm³; Z = 4.

Mit dem 4-Kreis-Röntgen-Einkristall-Diffraktometer der Fa. Picker & Co. wurden 642 Reflexe gemessen, wobei 248

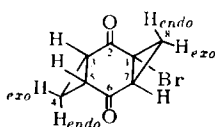
Tabelle. Abweichungen der Atomlagen des zentralen Ringes bezüglich einer „mittleren Ringebene“.

	Δ in Å in bezug auf die „mittlere Ringebene“			
	(1)	(4) Mol. I [8]	(4) Mol. II [8]	(4) Mol. III [8]
C 1	–.014	+ .001	+ .030	–.035
C 2	+ .039	+ .003	–.046	+ .049
C 3	–.020	–.003	+ .012	–.041
C 5	–.029	–.001	+ .038	+ .019
C 6	+ .047	+ .005	–.052	–.004
C 7	–.023	–.006	+ .018	+ .012
χ ²	27.69	0.04	4.41	3.28
ω (%) [a]	<0.05	>99.5	20–25	30–40

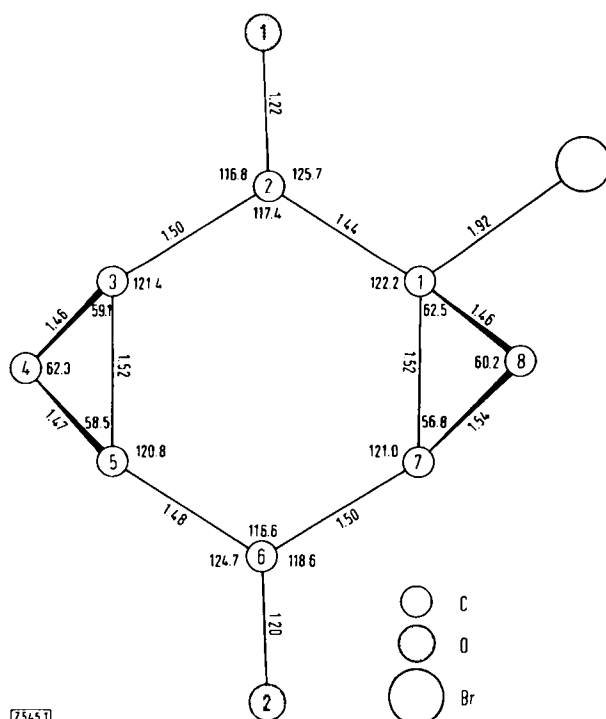
[a] ω gibt die prozentuale Wahrscheinlichkeit an, daß eine planare Anordnung der sechs Atome ein ebenso großes χ² ergeben würde wie das berechnete (drei Freiheitsgrade).

Bei der Bromierung von Cyclooctan-1,5-dion (5)^[10] mit drei Äquivalenten Phenyltrimethylammonium-tribromid (PTT)^[11] in Methylenchlorid (25°C, 1 Std.) bildete sich ein nicht kristallisierbares Produktgemisch, welches vermutlich aus stereoisomeren Tribromiden (6), verunreinigt durch Dibromide und Tetrabromide von (5), bestand. Die Reaktion des Gemisches mit 10 Moläquivalenten Triäthylamin in Tetrahydrofuran (THF) (25°C, 1 Std.) führte unter doppelter 1,3-Dehydrobromierung in 30% Ausbeute (bezogen auf (5)) zu *anti*-1-Brom-tricyclo[5.1.0.0^{3,5}]octan-2,6-dion (1), Fp = 166–167°C.

Das IR-Spektrum (CHCl₃) zeigt neben einer schwachen Absorption der Cyclopropangruppierungen bei 3020 cm^{–1} eine starke Carbonylbande bei 1707 cm^{–1}. Das 100-MHz-NMR-Spektrum in C₆D₆-Lösung besteht aus drei Signalgruppen (Integralverhältnis 1:3:3) und wird wie folgt inter-



pretiert: 1.94/D × D (10.6, 6.4) (H-C7), 1.45–1.05/M (H-C3, H-C5), 1.09/D × D (10.6, –6.8) (*exo*-H-C8), 0.73–0.40/M (*exo*-H-C4, *endo*-H-C4), 0.65/D × D (6.4, –6.8) (*endo*-H-C8);



[2545]

Abb. 1. Bindungslängen und -winkel (mittlerer Fehler 0.02 Å bzw. 1.0–1.6°).

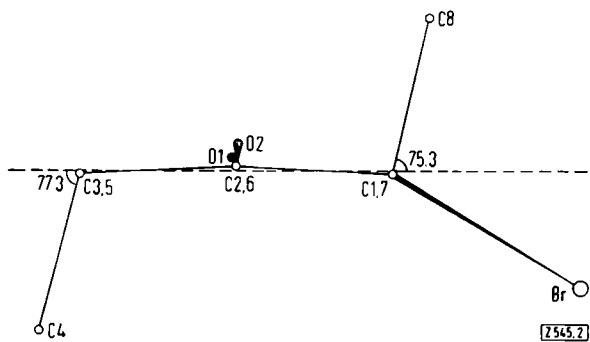


Abb. 2. Abweichung von der Planarität des zentralen sechsgliedrigen Ringes (maßstabgetreu).

eine Intensität kleiner als den dreifachen mittleren Fehler hatten^[14].

Das in spezieller Lage in der Zelle befindliche Brom – eindeutig aus der Patterson-Synthese bestimmt – ergab nach der Schweratom-Methode in einer dreidimensionalen Fourier-Synthese eine – durch vorgetäuschte Symmetrie bedingte – Vervielfachung der C- und O-Lagen, die aber aufgrund der vermuteten Gestalt der Moleküle eindeutig zugeordnet werden konnten.

Abb. 2 zeigt, daß der sechsgliedrige Ring fast planar ist. C2 und C6 ragen etwas aus der mittleren Ebene durch die sechs C-Atome heraus. Diese Abweichung von der Planarität liegt außerhalb der Fehlergrenze.

Die Winkel zwischen der „mittleren Ebene“ des Sechsrings und den Dreiringen C1-C7-C8 und C3-C4-C5 betragen 75.28 bzw. 77.25°; der Unterschied liegt im Fehlerbereich.

Die Winkel C2-C1-Br, C7-C1-Br und C8-C1-Br betragen 113.1, 117.5 bzw. 117.3° (± 1.1°).

Die kleinen, aber signifikanten Unterschiede der Winkel der Sauerstoffatome O1 und O2 gegenüber ihren im Sechsring liegenden C-Atomen könnten durch intra- bzw. intermolekulare sterische Effekte der großen Bromatome erklärt werden (Abb. 1).

Eingegangen am 13. August 1971 [Z 545]

- [1] A. Yogeve, J. Heller u. A. S. Dreiding, *Chimia* 23, 411 (1969).
- [2] Die Untersuchung der UV-Spektren und die Berechnungen werden im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel durchgeführt.
- [3] J.-P. Pete, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 357.
- [4] W. A. Bernett, *J. Chem. Educ.* 44, 17 (1967).
- [5] A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* 45, 179 (1949); R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3819.
- [6] E. M. Kosower u. M. Ito, *Proc. Chem. Soc. (London)* 1962, 25; W. G. Dauben u. G. H. Berezin, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3449 (1967); M. J. Jorgenson u. T. Leung, *ibid.* 90, 3769 (1968).
- [7] H. Gerding u. F. A. Haak, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 68, 293 (1949); E. W. Garbisch jr. u. M. G. Griffith, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3590 (1968); R. J. Jandacek u. S. H. Simonsen, *ibid.* 91, 6663 (1969); W. D. Kumler, R. Boikess, P. Bruck u. S. Winstein, *ibid.* 86, 3126 (1964); M. Mühlstädt, H. van Phiet, J. Graefe u. H. Frischleder, *Tetrahedron* 24, 6075 (1968); H. Frischleder, J. Graefe, H. van Phiet u. M. Mühlstädt, *ibid.* 25, 2081 (1969).
- [8] G. Reck, *Tetrahedron* 26, 599 (1970).
- [9] Wir danken P. Bircher u. T. Winkler für die Messung des Dipolmomentes von (2).
- [10] G. I. Glover, R. B. Smith u. H. Rapoport, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2003 (1965).
- [11] A. Marquet, M. Dvolaitzky, H. B. Kagan, L. Mamlok, C. Ouannes u. J. Jacques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1961, 1822.
- [12] J. Heller, A. Yogeve u. A. S. Dreiding, noch unveröffentlicht.
- [13] Vollständige Publikation: R. Grieb u. A. Niggli, in Vorbereitung.
- [14] Nach anisotroper Verfeinerung $R = 0.072$.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Neues zur Hydroformylierungsreaktion

Von Jürgen Falbe^[*]

Die katalytische Umsetzung von Olefinen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff zu Aldehyden wurde schon 1938 von O. Roelen (Ruhrchemie) entdeckt. Sie ist unter der Bezeichnung Hydroformylierung, Oxo-Synthese oder Roelen-Reaktion bekannt geworden. Die Entwicklung der Petrochemie, durch die niedere Olefine in ausreichenden Mengen kostengünstig verfügbar wurden, brachte die Basis für die weltweite Anwendung der Oxo-Synthese in großen Produktionsanlagen. Die Weltjahreskapazität für Oxo-Produkte betrug 1970 ca. $2.7 \cdot 10^6$ t.

Die primär erhaltenen Aldehyde werden durch Hydrierung in Alkohole überführt, die überwiegend als Lösungsmittel und als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Weichmachern und Waschmitteln eingesetzt werden. Ca. 80% der Kapazitäten werden zur Umsetzung von Propylen zu Butyraldehyden eingesetzt.

Allerdings werden nur ca. zwei Drittel des Propylens in den erwünschten n-Butyraldehyd umgewandelt, den Rest bilden iso-Butyraldehyd sowie andere Neben- und Folgeprodukte. Die Ursachen der Nebenproduktbildung wurden untersucht und mechanistisch gedeutet. Um die Selektivität der Umsetzung zu verbessern, wurde das als Katalysator wirksame Tetracarbonylhydridokobalt durch Ersatz komplexgebundenen Kohlenmonoxids durch Verbindungen des dreiwertigen Phosphors modifiziert. Bei Einsatz von Phosphanen^[1] wurde die Bildung des iso-Butyraldehyds und einiger höhersiedender Verbindungen zwar zurückgedrängt, dafür jedoch die Hydrierung des Olefins zum Paraffin gefördert. Von Ruhrchemie untersuchte Diphosphacyclopentenone^[2] vermindern die Bildung von höhersiedenden Verbindungen, Estern und Alkoholen und steigern die Ausbeute an n-Butyraldehyd, setzen jedoch den Anteil des iso-Butyraldehyds nicht herab. Beide modifizierten Katalysatorsysteme erfordern höhere Katalysatorkosten als das herkömmliche Verfahren, was die bessere Selektivität wirtschaftlich wieder aufhebt.

Es wurden deshalb Versuche durchgeführt, iso-Butyraldehyd in Produkte zu spalten, die in der Oxo-Synthese wieder verwendet werden können. Durch partielle Oxyda-

[*] Dr. J. Falbe
Ruhrchemie AG
42 Oberhausen-Holten, Postfach 35