

stellung der Molybdän-Verbindung (2) erhitzt man 2.64 g (10 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 3.02 g (10 mmol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PCl}_2\text{O}$ in 50 ml Benzol 4 Std. unter N_2 auf 80°C . Nach Abziehen des Lösungsmittels wird überschüssiges $\text{Mo}(\text{CO})_6$ durch Sublimation im Hochvakuum entfernt. Reinigung des Produktes wie bei (1) und (3).

Eingegangen am 19. März, ergänzt am 16. April 1973 [Z 847]

- [1] J. C. Kotz u. D. G. Pedrotty, *J. Organometal. Chem.* 22, 425 (1970); D. Cashman u. F. Lalor, *ibid.* 32, 351 (1971).
 [2] W. C. Kaska, D. K. Mitchell u. R. F. Reichelderfer, *J. Organometal. Chem.* 47, 391 (1973).
 [3] F. Heydenreich, A. Mollbach, G. Wilke, H. Dreeskamp, E. G. Hoffmann, G. Schroth, K. Seevogel u. W. Stempfle, *Isr. J. Chem.* 10, 293 (1972).
 [4] A. Greco, *J. Organometal. Chem.* 43, 351 (1972).
 [5] K. A. O. Starzewski, H. tom Dieck, K. D. Franz u. F. Hohman, *J. Organometal. Chem.* 42, C 35 (1972); H. Alper u. R. A. Partis, *ibid.* 44, 371 (1972); F. R. Kreißl, C. G. Kreiter u. E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 84, 679 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 643 (1972).
 [6] G. H. Birum u. C. N. Matthews, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3842 (1968).
 [7] W. Strohmeier u. K. Gerlach, *Z. Naturforsch.* 15b, 622 (1960); W. Strohmeier u. G. Schönauer, *Chem. Ber.* 94, 1346 (1961).
 [8] W. R. Moore u. H. R. Ward, *J. Org. Chem.* 21, 2073 (1960).
 [9] C. Willis u. K. D. Bayes, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3203 (1966).

CIDNP-Beweis für das unterschiedliche Verhalten von Singulett- und Triplett-Radikalpaaren bei der Photo-Claisen-Umlagerung

Von Waldemar Adam, Hanns Fischer, Hans-Jürgen Hansen, Heinz Heimgartner, Hans Schmid und Hans-Rudolf Waespe^[*]

Das Auftreten von *m*-Produkt^[1] neben den üblichen *o*- und *p*-Produkten^[2] bei der Photo-Claisen-Umlagerung bietet die einzigartige Gelegenheit, die Möglichkeit des unterschiedlichen Verhaltens von Triplett- und von Singulett-Radikalpaar-Kombinationen zu überprüfen. Ein solches Verhalten könnte auf den Phasen der Spindichte Verteilung^[3] der beteiligten Radikalpaare beruhen. Als Folge davon könnte zumindest im Prinzip die Notwendigkeit einer Entweichreaktion in der Radikalpaar-Theorie der chemisch induzierten dynamischen Kern-Polarisation (CIDNP)^[4] entfallen.

Wir zeigen hier, daß die Photo-Claisen-Umlagerung von *p*-Kresyl- β -methallyläther (1) wie die verwandte Photo-Fries-Umlagerung^[5] in der Tat über intermediäre Radikalpaare verläuft und machen deutlich, daß der Nachweis von Triplett-Stößen, die *m*-, und von Singulett-Stößen, die *o*- und *p*-Kopplungsprodukte ergeben, ein unterschiedliches Verhalten von Singulett- und von Triplett-Radikalpaaren widerspiegelt.

[*] Prof. Dr. W. Adam [**]
 Department of Chemistry, University of Puerto Rico,
 Rio Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

Prof. Dr. H. Fischer
 Physikalisch-chemisches Institut der Universität
 CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

Dr. H.-J. Hansen, Dr. H. Heimgartner, Prof. Dr. H. Schmid
 und Dipl.-Chem. H.-R. Waespe
 Institut für Organische Chemie der Universität
 CH-8001 Zürich, Rämistrasse 76 (Schweiz)

[**] Korrespondenzautor. – W. A. dankt der John Simon Guggenheim Memorial Foundation für ein Stipendium, das ihm ein Forschungsjahr an der Universität Zürich ermöglichte.

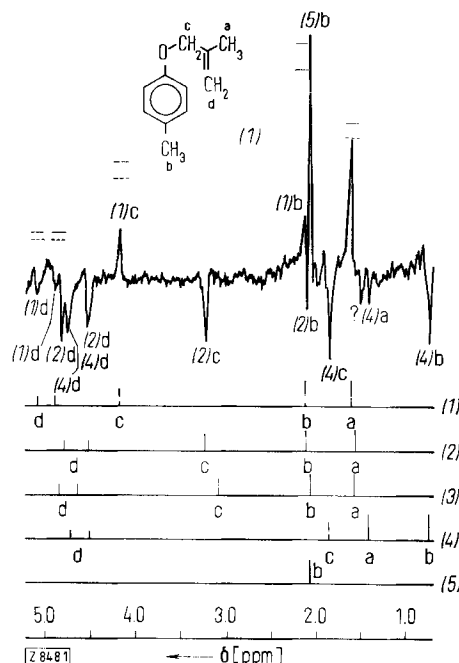
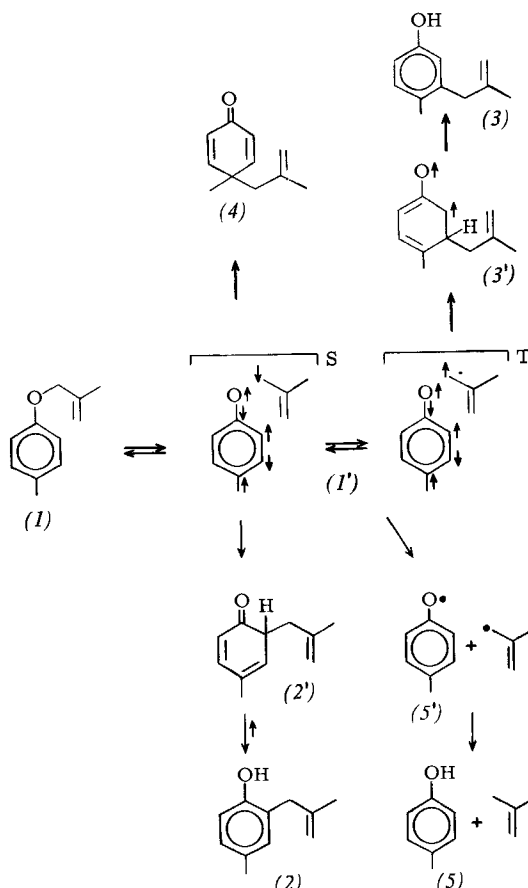


Abb. 1. CIDNP-Effekte bei der Photo-Claisen-Umlagerung von *p*-Kresyl- β -methallyläther (1) in Benzol. Die Querstriche über dem Polarisationspektrum von (1) kennzeichnen die Intensität der Signale vor (—) und nach (---) der Bestrahlung. Die Längsstriche im unteren Teil der Abbildung geben die Lage der Signale der authentischen Produkte (1)–(5) wieder (Standard TMS). (1)d, (2)d usw. bedeuten H^d von (1), H^d von (2) usw.

Beim Bestrahlen einer benzolischen Lösung von (1) in einem Quarzröhrchen, das sich direkt in einem Varian-HA-100D-NMR-Spektrometer befand, mit dem ungefilterten



Schema 1. Radikal-Käfig-Mechanismus der Photo-Claisen-Umlagerung von *p*-Kresyl- β -methallyläther (1).

Licht einer 1000-W-Quecksilber-Lampe beobachteten wir das in Abbildung 1 oben wiedergegebene Polarisationspektrum. Darunter sind die Spektren aller authentischen Photoprodukte als Strichdiagramme abgebildet: zurückgebildeter Äther (1), *o*-, *m*- und *p*-Produkt (2), (3) bzw. (4) und das Spaltungsprodukt *p*-Kresol (5). Kontrollversuche ergaben, daß die so registrierten CIDNP-Effekte (Abb. 1) bei Bestrahlung der einzelnen authentischen Photoprodukte (2)–(5) in Benzol nicht auftraten. Daraus geht hervor, daß die Photo-Claisen-Umlagerung wie die verwandte Photo-Fries-Umlagerung^[5] über einen Radikalpaar-Mechanismus verläuft (Schema 1).

Da die Signale des *m*-Produktes (3) und des Lösungsmittels Benzol überlappen, untersuchten wir die Photolyse von (1) in zahlreichen anderen polaren und unpolaren Solventien. Die CIDNP-Ergebnisse entsprachen denen in Benzol. Besonders aussagekräftig waren in Methanol sowie Methylformiat aufgenommene Spektren, da die Signale der *p*-Methyl-Protonen (H^b , s. Abb. 1) nunmehr soweit aufgelöst waren, daß die Polarisation bei allen Produkten beobachtet werden konnte. Abbildung 2 zeigt die CIDNP-Effekte in Methanol (Spektrum A) und in Methylformiat (Spektrum C). Darunter sind wieder die chemischen Verschiebungen der authentischen Photoprodukte abgebildet. Es überrascht, daß die Polarisation der *p*-Methyl-Protonen (H^b) im *m*-Produkt (3) derjenigen im *o*- und *p*-Produkt (2) bzw. (4) entgegengerichtet ist (Abb. 2, Spektren A und C).

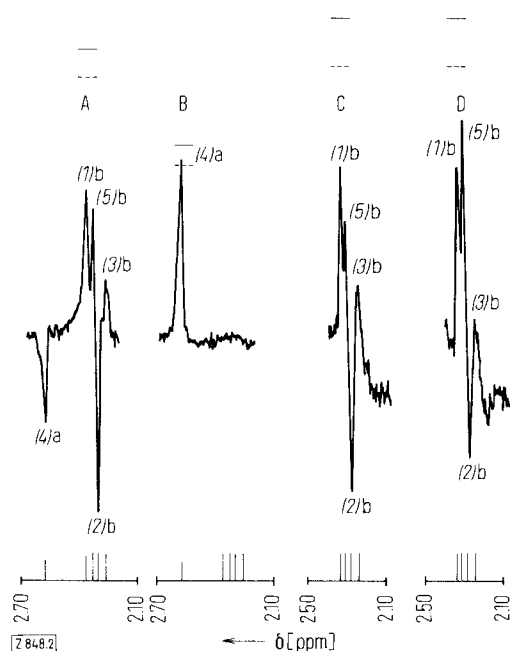


Abb. 2. CIDNP-Effekte bei der Photo-Claisen-Umlagerung von *p*-Kresyl- β -methallyläther (1) in Methanol (Spektrum A), von 4-(β -Methallyl)-4-methyl-2,5-cyclohexadienon (4) in Methanol (Spektrum B), von (1) in Methylformiat ohne (Spektrum C) und mit Tri-*n*-butylzinnhydrid (Spektrum D). Bedeutung der Längs- und Querstriche s. Legende zu Abb. 1.

Um die Möglichkeit auszuschließen, daß die Polarisation des *m*-Produktes (3) von Sekundärreaktionen des photo-labilen *p*-Produktes (4) herrührt, bestrahlten wir zur Kontrolle eine 0.10 M methanolische Lösung des authentischen Cyclohexadienons (4) unter den Bedingungen der Photolyse des Claisen-Äthers (1). Obwohl sich (4) dabei beträchtlich schneller als (1) verbrauchte, konnten unter vergleichbaren Bedingungen (ca. 10-proz. Umwandlung) bei der

Photolyse von (4) keine polarisierten Produkte (1)–(5) entdeckt werden. Dazu wurden die NMR-Signale der β -Methyl-Protonen (H^a) des *p*-Produktes (4) und der *p*-Methyl-Protonen (H^b) von (1) verfolgt (Abb. 2, Spektrum B). Um schließlich auch die Möglichkeit zu eliminieren, daß das *m*-Produkt (3) über freie Radikale entsteht, wurde eine 0.025 M Lösung von (1) in Methylformiat in Gegenwart von 0.05 mol/l Tri-*n*-butylzinnhydrid, das als Radikalfänger^[6] wirkt, unter den Bedingungen des ersten Experiments bestrahlt. Wie Spektrum D in Abbildung 2 zeigt, konnte die Polarisation der *p*-Methyl-Protonen (H^b) im *m*-Produkt (3) nicht unterbunden werden (selbst nicht bei Zusatz von 0.10 mol/l Tri-*n*-butylzinnhydrid), obwohl bei den *p*-Methyl-Protonen von (1) und (3) die gleiche Polarisation auftrat. Allylradikale können bekanntlich von Tri-*n*-butylzinnhydrid abgefangen werden^[7]. Die *p*-Methyl-Protonen (H^b) von *p*-Kresol (5) zeigten jedoch in Gegenwart des Radikalfängers eine beträchtlich stärkere Polarisation. Demnach beweist das Experiment mit Tri-*n*-butylzinnhydrid, daß das *m*-Produkt (3) im Prinzip aus dem primären Paar wie der Claisen-Äther (1) und die *o*- und *p*-Produkte (2) bzw. (4) entstehen muß; *p*-Kresol (5) hingegen muß sich vor allem durch Radikal-Einfang bilden.

Unter Anwendung von Kapteins Formel für die Nettopolarisation^[8] und der ESR-Parameter für das Phenoxy- und das Allyl-Radikal^[9] ergibt sich völlige Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie, wenn wir folgende Werte einsetzen: $\mu < 0$ (Singulett-Radikalpaar), $\epsilon > 0$ (Paarprodukte) für den Claisen-Äther (1) sowie für die *o*- und *p*-Produkte (2) bzw. (4), und $\epsilon < 0$ (Entweichprodukte) für *p*-Kresol (5) (wie bei der Photo-Fries-Umlagerung^[5]). Jedoch muß die Polarisation des *m*-Produktes (3), das nicht durch Sekundärreaktionen aus dem *p*-Produkt (4) entsteht und nicht von Tri-*n*-butylzinnhydrid abgefangen werden kann, ebenfalls auf einem primären Paarprozeß beruhen, obwohl ihre Polarisation (A) derjenigen der normalen Polarisation (E) der anderen Paarprodukte entgegengerichtet ist.

Um dieses neuartige Ergebnis zu deuten, kombinieren wir die Erklärung für das unterschiedliche Verhalten von Singulett- und Triplett-Zuständen β,γ -ungesättigter Ketone^[3] mit der gegenwärtigen CIDNP-Radikalpaar-Theorie^[4] und schlagen den in Schema 1 gezeigten Reaktionsmechanismus vor. Danach bilden sich Phenoxy-Allyl-Radikalpaare (1') aus dem angeregten Singulett-Zustand von (1). Kernspin-abhängige Wechselwirkungen und Unterschiede der *g*-Faktoren sind dafür verantwortlich, daß der Singulett- (1'S) und der Triplett-Charakter (1'T) der Paare kernspin- und zeitabhängig wird. Aus der Spinverteilung in den Phenoxy- und Allyl-Radikalen^[9] (Schema 1) geht klar hervor, daß Radikale, die sich im Augenblick der Rekombination gerade im Zustand (1'S) befinden, in die Paarprodukte (1), (4) und (2) übergehen, letzteres über sein Tautomeres (2') in einer derart kurzen Zeitspanne, daß die Kernpolarisation erhalten bleibt. Radikalpaare, die sich während der Rekombination jedoch im Zustand (1'T) befinden, können wegen der ungünstigen Spinpaarung nicht direkt die Produkte (1), (2) und (4) bilden, sind aber in der Lage, sich an der *m*-Position zum Triplett-Diradikal (3') zu vereinigen oder sich zu trennen und Entweichprodukte (5) zu bilden. Das Triplett-Diradikal (3') lagert sich unter Spinumkehr zum *m*-Produkt (3) um, und zwar so schnell, daß die Kernpolarisation wie im Fall (2') \rightarrow (2) erhalten bleibt.

Es sollte betont werden, daß unser Mechanismus (Schema 1), der vorgeschlagen wurde, um die entgegengesetzte Pola-

risation von (1), (2) und (4) einerseits und (3) und (5) andererseits durch divergente Singulett-Triplett-Radikalpaar-Kopplung zu erklären, die Beobachtung von CIDNP-Effekten in Systemen ohne Entweichreaktionen gestattet^[4]. Natürlich schließen unsere CIDNP-Befunde keine untergeordneten Nebenreaktionen aus, die zu unpolarisierten Produkten führen.

Eingegangen am 6. April, ergänzt am 14. Mai 1973 [Z 848]

[1] H.-J. Hansen, H.-R. Waespe u. H. Schmid, IV. IUPAC Symposium on Photochemistry, Baden-Baden, Juli 1972.

[2] F. A. Carroll u. G. S. Hammond, J. Amer. Chem. Soc. 94, 7151 (1972), und zit. Lit.

[3] D. I. Schuster, G. R. Underwood u. T. P. Knudsen, J. Amer. Chem. Soc. 93, 4304 (1971).

[4] R. Kaptein, J. Amer. Chem. Soc. 94, 6251, 6262 (1972), und zit. Lit.

[5] W. Adam, J. Arce de Sanabria u. H. Fischer, J. Org. Chem., im Druck.

[6] B. Blank, P. G. Mennitt u. H. Fischer, XXIII. IUPAC Congress, Boston (Mass.), Juli 1971.

[7] D. J. Carlsson u. K. U. Ingold, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7047 (1968).

[8] R. Kaptein, Chem. Commun. 1971, 732.

[9] K. Scheffler u. H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz. Springer, Berlin 1970: $g(\text{PhO}^\bullet) = 2.0047$, $a(p\text{-Me}) = +11.95 \text{ G}$; R. W. Fessenden u. R. H. Schuler, J. Chem. Phys. 39, 2147 (1963): $g(\text{Allyl}) = 2.00254$, $a(\text{CH}_2) = -14.8$ und -13.9 G .

¹³C-NMR-Spektrum von Keten^[**]

Von Joachim Firl und Wolfgang Runge^[*]

Anhand der ¹³C-NMR-Spektren lassen sich über chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplungskonstante Einsichten in die Bindungsverhältnisse sowie die Elektronenverteilung im Grundzustand organischer Moleküle gewinnen, wenn hinreichend ähnliche Moleküle verglichen werden^[1, 2].

Bei einer systematischen Untersuchung der Molekülstruktur von Allenen^[3] und Ketenen^[4] haben wir die ¹³C-Spektren einer Reihe von Keten-Derivaten^[4] aufgenommen. Keten selbst zeigt – nicht nur verglichen mit dem isokonjugierten Allen, sondern allgemein im Hinblick auf die chemischen Verschiebungen organischer Verbindungen – ungewöhnliche Resonanzlagen. Das ¹H-breitbandentkoppelte Spektrum wurde bei 22.63 MHz in CDCl₃, TMS als interner Standard, bei $-60 \pm 5^\circ \text{C}$ mit einem Bruker-HX-90-Spektrometer gemessen. Für die chemischen Verschiebungen δ_c und die ¹³C-H-Spin-Spin-Kopplungskonstante fanden wir die in Abbildung 1 angegebenen Werte.

Das wohl bemerkenswerteste Charakteristikum des Spektrums von Keten ist die extreme Hochfeld-Position der Resonanz des terminalen C-Atoms, weit außerhalb des Bereichs, der normalerweise für formal sp²-hybridisierte Kohlenstoffatome als typisch gilt: Man beobachtet das Resonanzsignal von C₁ in Keten um 120 ppm bei höherem Feld als das von Äthylen ($\delta_c = 122.8 \text{ ppm}$)^[2]. Selbst gegenüber dem Signal des entsprechenden C-Atoms in Allen ($\delta_c = 74 \text{ ppm}$)^[2], wo das terminale Atom an ein formal sp-hybridisiertes Kohlenstoffatom gebunden ist, wird eine Hochfeldverschiebung von 72 ppm beobachtet. Das Endkohlenstoffatom in Keten ist eines der am stärksten abgeschirmten Kohlenstoffatome, die in ¹³C-NMR-Spektren

organischer Verbindungen bisher überhaupt beobachtet wurden^[2]; seine chemische Verschiebung ist geringer als die von Äthan ($\delta_c = 5.9 \text{ ppm}$)^[2].

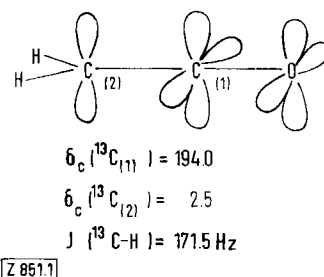
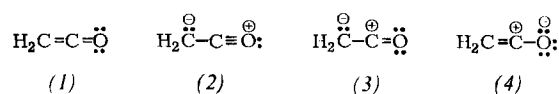


Abb. 1. ¹³C-NMR-Daten [ppm] von Keten. Chemische Verschiebungen bezogen auf TMS.

Die relativ stärkere Abschirmung des terminalen C-Atoms von Keten im Vergleich zu Allen ist nach Berechnungen der chemischen Verschiebung mit CNDO-Orbitalen^[4] sowohl auf einen größeren diamagnetischen als auch auf einen weniger negativen paramagnetischen Abschirmterm infolge höherer Elektronendichte am terminalen C-Atom zurückzuführen. Hingegen haben die ¹³C-H-Spin-Spin-Kopplungskonstanten in Keten (Abb. 1) und Allen ($J(^{13}\text{C}-\text{H}) = 168 \text{ Hz}$)^[2] sehr ähnliche Werte. Der Betrag der ¹³C-H-Kopplung wird im wesentlichen vom Fermi-Kontaktterm, in den die Größe der Valenz-s-Orbitale und damit die Hybridisierung eingeht, bestimmt. Der nahezu gleiche Wert von $J(^{13}\text{C}-\text{H})$ bei beiden Molekülen deutet somit darauf hin, daß die σ -Bindungsverhältnisse sehr ähnlich sind und daß die stärkere Abschirmung im Keten im wesentlichen auf höhere π -Elektronendichte zurückgeht.

Das mittlere C-Atom in Keten ist wie bei Allen ($\delta_c = 213 \text{ ppm}$)^[2] stark entschirmt. Gegenüber dem Resonanzsignal von Kohlenmonoxid: $\text{:}\ddot{\text{C}}\equiv\ddot{\text{O}}\text{:}$ ($\delta_c = 181.3 \text{ ppm}$)^[2] ist es etwas nach tieferem Feld verschoben und befindet sich im Bereich der Carbonyl-Metall-Komplexe,



z. B. Ni(CO)₄ ($\delta_c = 191.6 \text{ ppm}$)^[2]. Dieser Befund dokumentiert den beträchtlichen Dreifachbindungscharakter der C=O-Bindung in Keten, was mit einer MO-Beschreibung des Moleküls mit lokalisierten CNDO-Orbitalen in Einklang ist^[5]. Keten besitzt in diesem Bild zwei Sätze von π -Orbitalen, von denen eines über zwei Zentren delokalisiert ist, das andere über drei Zentren, von O bis C₍₂₎ (Abb. 1). Es ist daher mit dem π -System des Allyl-Anions isokonjugiert.

[1] J. Mason, J. Chem. Soc. A 1971, 1038.

[2] J. B. Stothers: Carbon-13 NMR Spectroscopy. Academic Press, New York 1972.

[3] G. Kresze, W. Runge u. E. Ruch, Liebigs Ann. Chem. 756, 112 (1972); E. Ruch, W. Runge u. G. Kresze, Angew. Chem. 85, 10 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 20 (1973).

[4] J. Firl u. W. Runge, Tetrahedron, im Druck.

[5] J. Del Bene, J. Chem. Phys. 51, 2290 (1969).

[6] M.-K. Lo, P. D. Foster u. W. H. Flygare, J. Chem. Phys. 48, 948 (1969).

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Firl und Dr. W. Runge

Organisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität München 2, Arcisstraße 21

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