

- [30] R. E. Derry, T. Chivers u. W. Kitching, J. Amer. Chem. Soc. 88, 467 (1966).
- [31] H. Fritzsche, U. Hasseroth u. F. Korte, Angew. Chem. 75, 1205 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 64 (1964).
- [32] S. Nakayama, M. Yoshifumi, R. Okazaki u. N. Inamoto, Chem. Commun. 1971, 1186; J. C. S. Perkin I 1973, 2065, 2069.
- [33] A. Ecker, I. Boie u. U. Schmidt, Angew. Chem. 83, 178 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 191 (1971); Monatsh. Chem. 104, 503 (1973).
- [34] H. Tomioka, Y. Hirano u. Y. Izawa, Tetrahedron Lett. 1974, 1865.
- [35] J. K. Stille, J. L. Eichelberger, J. Higgins u. M. E. Freeburger, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4761 (1972).
- [36] H. A. Staab in W. Foerst: Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie, Bd. V. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 81.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

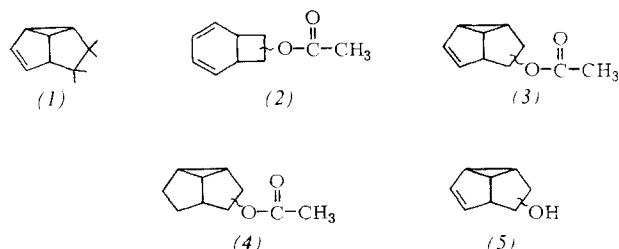
Photoaddition von Vinylacetat an Benzol

Von Andrew Gilbert und Mohd. Wahid bin Samsudin^[*]

Die 1,3-Photoaddition ($\lambda = 254$ nm) von nichtkonjugierten Olefinen an Benzol^[1] – im Prinzip ein einfacher Zugang zu Dihydrosemibullvalenen (1) – blieb bisher auf Kohlenwasserstoffe und Vinyläther als Olefin-Komponente beschränkt^[2]. Als zusätzliches Handikap ihrer Nutzbarkeit als erweiterungsfähiges Syntheseverfahren erwies sich hierbei, daß das Reaktionsprodukt gewöhnlich neben (1) auch erhebliche Anteile anderer 1:1-Addukte enthält^[2a, 3, 4]. Wir haben nun gefunden, daß sich die entsprechende Umsetzung von Vinylacetat mit Benzol vorzüglich zur Synthese tricyclischer Verbindungen des Typs (1) mit funktionellen Gruppen in 6- oder 7-Stellung eignet.

Bestrahlung ($\lambda = 254$ nm; 20 °C; unter Luft oder N_2) einer Mischung aus gleichen Volumina Benzol und Vinylacetat führte zu vier Produkten, deren Verhältnis sich in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer von anfänglich 1.0:1.4:25.4:3.4 (Reihenfolge der Elution bei Gas-Flüssig-Chromatographie an Carbowax 20 M) bis zum Endwert 1.0:1.4:87.0:1.0 änderte. Die beiden Nebenprodukte mit kürzerer Retentionszeit haben die relative Molekulmasse 134^[5], die übrigen zwei Bestandteile

des Produktgemisches sind 1:1-Addukte (Massenspektrum: $M^+ = 164$) der Reaktanden. Dem in geringem Anteil gebildeten 1:1-Addukt ($\Phi = 0.027$) kommt aufgrund seiner Thermo- und Photolabilität, dem massenspektrometrischen Fragmentierungsverhalten^[4] sowie seiner Reaktion mit Dienophilen die Struktur des 1,2-Cycloaddukts (2) zu.



Das Hauptprodukt ($\Phi = 0.2$) erhielten wir bei präparativen Versuchen (65 ml Ausgangslösung, 18 h Belichtung) mit ca. 1 g Ausbeute in mehr als 95proz. Reinheit. Durch periodisches Entfernen des sich während der Umsetzung auf der Gefäßwand (Quarz) abscheidenden Polymerfilms lässt sich diese Ausbeute steigern. Weitergehende Reinigung wird durch Einwirkung von Maleinsäureanhydrid auf das Rohprodukt und anschließende Destillation erreicht. Anhand spektroskopischer Daten und ihrem Vergleich mit denen von Addukten bekannter Struktur^[2a] charakterisierten wir die Substanz als 1,3-Cycloaddukt (3)^[6]. Eine Trennung der vier möglichen Isomeren von (3) gelang nicht – auch nicht unter den bei der Trennung der vier 1,3-Cycloaddukte aus Benzol und 4-Penten-2-ol (und der vier entsprechenden Ketone) erfolgreichen Bedingungen^[7]. Der durch kontrollierte Pyrolyse solcher 1,3-Addukte zu Bicyclo[3.3.0]octa-2,7-dienen erhältlichen Information über ihre Stereochemie^[8] ist zu entnehmen, daß (3) zu ca. 20 % aus dem 7-*endo*-Isomer besteht.

Das Isomerengemisch (3) läßt sich katalytisch (10 % Pd/C) im ersten Schritt zu (4) und im zweiten zu Bicyclo[3.2.1]octylacetaten hydrieren. Sowohl (3) als auch seine Reduktionsprodukte sind unter Belichtung bei 254 nm ((3) auch bei 206 nm) stabil – insbesondere wurde keine Bildung von Semibullvalen aus (3) beobachtet. Alle diese Acetate verlieren jedoch im Massenspektrometer leicht 60 Masseneinheiten, wahrscheinlich unter McLafferty-Umlagerung^[9].

In Gegenwart von Basen werden die 1,3-Addukte (3) zu den Alkoholen (5) hydrolysiert, deren Strukturen nach Isomerentrennung (GLC, Carbowax 20 M) anhand der spektroskopischen Daten (IR, UV, NMR, MS) zugeordnet werden konnten. Versuche zur Dehydratisierung von (5) ergaben Produktgemische, in denen ein Kohlenwasserstoff der relativen Molekulmasse 104 nur in kleinem Anteil vorhanden ist.

Durch die hier beschriebene 1,3-Photoaddition von Vinylacetat an Benzol werden auf einfache Weise funktionell substituierte Dihydrosemibullvalene erhalten. Eine weitere Derivati-

[*] Dr. A. Gilbert und M. Wahid bin Samsudin
Department of Chemistry, University of Reading
Whiteknights, Reading RG6 2AD (England)

sierung ist durch Verwendung von Anisol, Toluol, Xylolen sowie Fluorbenzolen als Aren-Komponente möglich.

Eingegangen am 13. Januar,
ergänzt am 12. März 1975 [Z 214]

CAS-Registry-Nummern:

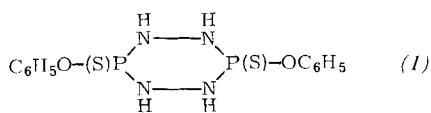
Vinylacetat: 108-05-4 / Benzol: 71-43-2 / (2): 23373-82-2 /
exo-(3) (6-Isomer): 55759-44-9 / *endo*-(3) (6-Isomer): 55821-05-1 /
exo-(3) (7-Isomer): 55759-45-0 / *endo*-(3) (7-Isomer): 55821-06-2 /
exo-(4) (6-Isomer): 55759-46-1 / *endo*-(4) (6-Isomer): 55821-07-3 /
exo-(4) (7-Isomer): 55821-08-4 / *endo*-(4) (7-Isomer): 24221-98-5 /
exo-(5) (6-Isomer): 55759-47-2 / *endo*-(5) (6-Isomer): 55821-09-5 /
exo-(5) (7-Isomer): 55759-48-3 / *endo*-(5) (7-Isomer): 55821-10-8.

- [1] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 88, 2066 (1966); D. Bryce-Smith, A. Gilbert u. B. H. Orger, Chem. Commun. 1966, 512.
- [2] a) D. Bryce-Smith, A. Gilbert, B. H. Orger u. H. M. Tyrrell, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 334; b) z. B.: R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 94, 8117 (1972); J. Phys. Chem. 76, 15 (1972); V. Y. Merritt, J. Cornelisse u. R. Srinivasan, J. Am. Chem. Soc. 95, 8250 (1973); D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. 34, 193 (1973); zit. Lit.; c) zur 1,3-Photoaddition von 3,4-Dichlorcyclobuten an Benzol vgl. E. L. Allred u. B. R. Beck, J. Am. Chem. Soc. 95, 2393 (1973).
- [3] R. Srinivasan, IBM J. Res. Dev. 15, 34 (1971); D. Bryce-Smith, B. E. Foulger, A. Gilbert u. P. J. Twitchett, Chem. Commun. 1971, 794; D. Bryce-Smith, A. Gilbert u. B. E. Foulger, ibid. 1972, 664, 769.
- [4] K. E. Wilzbach u. L. Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 93, 2073 (1971).
- [5] Die Untersuchung der Natur und Entstehungsweise dieser Produkte ist noch nicht abgeschlossen; ihre Massenspektren zeigen ein signifikant verschiedenes Fragmentierungsmuster.
- [6] Das Verhältnis von 1,2- zu 1,3-Addition an Benzol entspricht mit 0.135 ungefähr dem Wert, den man für ein Olefin wie Vinylacetat (Ionisationspotential 9.19 eV) erwartet [2a].
- [7] A. Gilbert, noch unveröffentlicht.
- [8] R. Srinivasan, Tetrahedron Lett. 1971, 4551.
- [9] F. W. McLafferty, Anal. Chem. 28, 306 (1956); 31, 82 (1959).

Twist- und Sesselkonformation von *cis*- bzw. *trans*-3,6-Diphenoxo-3,6-dithioxocyclodi(phosphadiazan) (Di-thio-dihydrazido-dimetaphosphorsäurediphenylester) [**]

Von Udo Engelhardt und Hans Hartl^[*]

Gesättigte sechsgliedrige Carbo- und Heterocyclen bevorzugen im allgemeinen die Sesselkonformation^[1], in der sterisch anspruchsvolle Substituenten vorzugsweise die äquatoriale Position einnehmen^[2]. Stabile Twist- oder Wannenformen werden in der Regel nur dann beobachtet, wenn exocyclische Doppelbindungen, ankondensierte Ringe, Wasserstoffbrücken oder direkte Brücken vorliegen^[3]. Erwartungen, daß auch in einfachen, gesättigten, cyclohexan-analogen Ringsystemen die Twistkonformation stabilisiert werden kann, wenn – z. B. durch 1,4-*cis*-Substitution – einer der sterisch anspruchsvollen Substituenten in der Sesselkonformation die ungünstige axiale Position einnehmen müßte, konnten nur in wenigen Ausnahmefällen bestätigt werden^[3a, 4].



Wir fanden mit Röntgen-Beugungsmethoden an Einkristallen, daß *cis*-3,6-Diphenoxo-3,6-dithioxocyclodi(phosphadiazan) *cis*-(1)^[5] in der Twist- (Abb. 1a) und das *trans*-Isomere *trans*-(1)^[5] in der Sesselkonformation vorliegt (Abb. 1b).

Beide Verbindungen kristallisieren monoklin. *cis*-(1): Raumgruppe C2/c; $a = 18.559 \pm 0.007$, $b = 7.334 \pm 0.002$,

[*] Prof. Dr. U. Engelhardt [+] und Prof. Dr. H. Hartl
Institut für Anorganische Chemie FB-21, WE-1 der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34-36

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

$c = 13.073 \pm 0.005$ Å, $\beta = 113.24 \pm 0.03^\circ$; $Z = 4$; 1345 beobachtete Reflexe; $R = 3.7\%$. Die Moleküle besitzen eine zweizählige Symmetriechse und sind chiral. Die Elementarzelle enthält je zwei der Enantiomeren. *trans*-(1): Raumgruppe P2₁/c; $a = 7.605 \pm 0.002$, $b = 5.773 \pm 0.002$, $c = 18.538 \pm 0.007$ Å, $\beta = 104.68 \pm 0.03^\circ$; $Z = 2$; 1358 beobachtete Reflexe; $R = 4.2\%$. Die Moleküle besitzen ein Symmetriezentrum. Die Schwefelatome nehmen die äquatorialen, die Phenoxy-Gruppen die axialen Positionen ein.

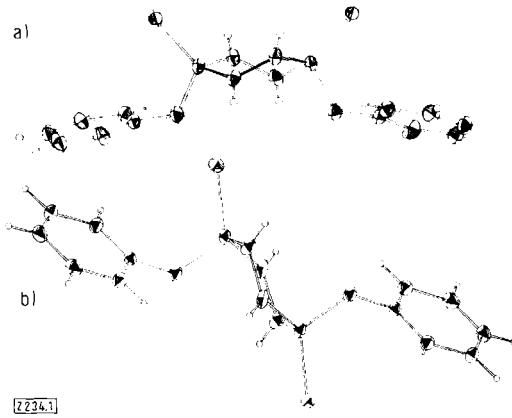


Abb. 1. a) Molekülstruktur von *cis*-3,6-Diphenoxo-3,6-dithioxocyclodi(phosphadiazan) *cis*-(1); b) Molekülstruktur des isomeren *trans*-(1).

Bindungsabstände und Bindungswinkel sind erwartungsgemäß in beiden Isomeren sehr ähnlich. Die Abstände sind mit Ausnahme der für Einfachbindungen verhältnismäßig kurzen NN-Abstände [*cis*-(1): 1.400 ± 0.003 Å; *trans*-(1): 1.422 ± 0.004 Å] innerhalb der Standardabweichungen gleich. Sie entsprechen mit r_{PN} zwischen 1.645 und 1.662 Å und mittleren Abständen $r_{PS} = 1.910$, $r_{PO} = 1.600$ und $r_{CO} = 1.413$ Å den Erwartungen. In beiden Isomeren haben je zwei gegenüberstehende symmetriäquivalente Stickstoffatome Bindungswinkel von ca. 120° [*cis*-(1): $120.3 \pm 0.3^\circ$, *trans*-(1): $120.9 \pm 0.2^\circ$], während die Winkel an den beiden anderen Stickstoffatomen nur 116.5 ± 0.3 bzw. $115.6 \pm 0.2^\circ$ betragen. Die Phosphoratome besitzen in beiden Verbindungen leicht verzerrt-tetraedrische Umgebung.

Die Torsionswinkel zeigen, daß die Sesselkonformation von *trans*-(1) abgeflacht ist ($\tau_{PN} = \pm 41.9$ und $\mp 44.5^\circ$, $\tau_{NN} = \pm 47.9^\circ$; Cyclohexan: $\pm 54.5^\circ$). Die Torsionswinkel von *cis*-(1) entsprechen dagegen nahezu denen einer hypothetischen Twistkonformation des Cyclohexans ($\tau_{PN} = +33.0$ und $+27.1^\circ$, $\tau_{NN} = -63.0^\circ$; Cyclohexan: $+31$, $+31$ bzw. -65°). Der maximale Torsionswinkel ϕ_{\max} beträgt 62° , der Pseudorotationsparameter $\Delta = -56.8^{[6]}$.

Eingegangen am 16. April 1975 [Z 234]

CAS-Registry-Nummern:
cis-(1): 28831-66-5 / *trans*-(1): 28941-59-5.

- [1] F. R. Jensen u. C. H. Bushweller, Advan. Alicyclic Chem. 3, 139 (1971); F. G. Ridell, Quart. Rev. Chem. Soc. 21, 364 (1967); P. L. Durette u. D. Horton, Advan. Carbohyd. Chem. Biochem. 26, 49 (1971); C. Romers, C. Altona, H. R. Buys u. E. Hovinga, Top. Stereochem. 4, 39 (1969).
- [2] A. Hirsch, Top. Stereochem. 1, 199 (1967); E. L. Eliel, Angew. Chem. 77, 784 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 761 (1965); H. Feltkamp u. N. C. Franklin, Angew. Chem. 77, 798 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 774 (1965); E. L. Eliel, Angew. Chem. 84, 779 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 739 (1972).
- [3] a) G. M. Kellie u. F. G. Ridell, Top. Stereochem. 8, 225 (1974); b) U. Müller, Z. Anorg. Allg. Chem. 382, 110 (1971); c) B. Hesper, H. J. Geise u. C. Romers, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 871 (1969); d) J. A. Heitmann, G. F. Richards u. L. R. Schroeder, Acta Crystallogr. B 30, 2322 (1974).