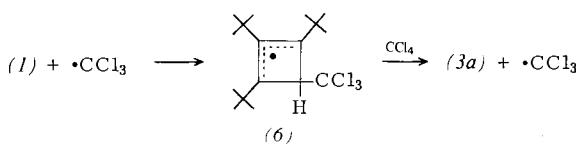


$\tau = 6.09$ (1 H), 8.60 (18 H), 8.83 (9 H); ^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 156.9$ ppm (C1 oder C2), 149.5 (C1 oder C2), 101.7 (C5), 82.2 (C3), 68.0 (C4, off resonance: d), 41.7, 34.5, 33.8, 31.4, 30.4, 28.4 (*tert*-Butyl-Gruppen).

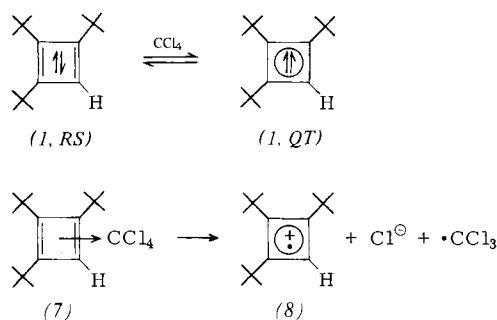
Die Regiospezifität der Addition ist aus der Struktur der Folgeprodukte (4a) und (5a) abzulesen. Der Alkohol (4a) entsteht aus (3a) bereits beim Stehen an der Luft. Erwärmen oder Chromatographie von (3a) oder (4a) führen zum stabilen Endprodukt (5a) [$\text{Fp} = 96^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\tau = 3.68$ (1 H), 8.69 (18 H), 8.84 (9 H); ^{13}C -NMR: $\delta = 213.5$ ppm, 149.8, 136.2, 133.2 (off resonance: d), 125.5, 44.5, 37.7, 34.4, 32.9, 32.3, 29.5; IR (CCl_4): 1680 cm^{-1} ; korrekte Elementaranalyse].

Noch empfindlicher als (3a)^[7] sind die bei der Einwirkung von Bromtrichlormethan und Tetrabrommethan^[8] entstehenden Addukte (3b) und (3c). Aus (3b) bilden sich durch Hydrolyse und anschließende Ringöffnung (4a) und (5a). Besonders leicht wandelt sich das CBr_4 -Addukt (3c) über den Alkohol (4c) in das offenkettige Keton (5c) um [$\text{Fp} = 103^\circ\text{C}$; ^1H -NMR: $\tau = 3.19$ (1 H), 8.70 (9 H), 8.73 (9 H), 8.86 (9 H); ^{13}C -NMR: $\delta = 213.3$ ppm, 149.3, 141.6 (off resonance: d), 138.5, 96.9, 44.7, 37.4, 34.4, 32.8, 32.5, 29.7; IR: 1680 cm^{-1} ; korrekte Elementaranalyse].

Tri-*tert*-butylcyclobutadien (1) geht also Reaktionen ein, die man von einem Diradikal erwartet. Als Mechanismus – formuliert für die Reaktion mit CCl_4 – bietet sich eine über das Zwischenprodukt (6) verlaufende Radikalkette an.



Da der rechteckige Singulett- und der quadratische Triplett-Zustand von (1) energetisch wahrscheinlich nahe beisammen liegen und CCl_4 durch einen Schweratomeffekt die Umwandlung dieser Spezies ineinander beschleunigen kann^[9], ist es möglich, daß die gefundenen Reaktionen von dem im Gleichgewicht mit dem rechteckigen Singulett-Cyclobutadien (1, RS) vorliegenden Triplett-Molekül (1, QT) ausgehen. Die Erklärung kann aber auch in den extrem guten Donoreigenschaften



ten^[5] von (1) liegen. Dann ist in Analogie zu ähnlichen Reaktionen von Aminen^[10] und elektronenreichen Olefinen^[11] ein Elektronenübergang im Komplex (7) unter Bildung des Radikalkations (8) und des Trichlormethyl-Radikals als Startreaktion anzusehen. Auch wenn diese Deutung gilt, nimmt das Cyclobutadien (1) eine Ausnahmestellung ein, denn der Elektronenübergang bedarf – anders als bei Amin/ CCl_4 -Komplexen^[10] – keiner zusätzlichen Anregung^[12] durch Licht oder Metallionen.

Eingegangen am 26. Oktober 1976 [Z 592]

- [1] Kleine Ringe, 20. Mitteilung. – 19. Mitteilung: [2].
- [2] G. Maier u. H. P. Reisenauer, Tetrahedron Lett. 1976, 3591.
- [3] G. Maier u. A. Alzérreca, Angew. Chem. 85, 1056 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 1015 (1973).
- [4] G. Lauer, C. Müller, K.-W. Schulte, A. Schweig, G. Maier u. A. Alzérreca, Angew. Chem. 87, 194 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 172 (1975).
- [5] G. Maier u. W. Sauer, Angew. Chem. 87, 675 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 648 (1975). – Nachzutragen bleibt das ^{13}C -NMR-Spektrum von (1): Es zeigt für die olefinischen C-Atome in 2,2-Dimethylbutan/n-Pentan/2-Methylbutan/n-Butyltris(trideuteriomethyl)silan drei Signale bei $\delta = 151.4$ ppm (C1 + C3), 144.7 (C2) und 126.2 (C4). Weder das ^{13}C -Signal für die Positionen C1 und C3, noch das ^1H -Signal für die daran sitzenden *tert*-Butyl-Gruppen zeigt bei Temperatur-Erniedrigung bis -140°C eine Verbreiterung. Die ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante haben wir zu 176.8 Hz ermittelt.
- [6] G. Maier, Angew. Chem. 86, 491 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 425 (1974).
- [7] Die Identität der nicht analysenrein isolierbaren Verbindungen vom Typ (3) und (4) ist durch die spektralen Daten (^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR, MS) gesichert.
- [8] Vorläufige Versuche deuten darauf hin, daß bei der Umsetzung von (1) mit Bromoform eine analoge Radikaladdition der Bruchstücke Br- und $\cdot\text{CHBr}_2$ erfolgt. Chloroform reagiert dagegen nicht; bei dessen Zugabe findet man das Dimer von (1).
- [9] P. G. Gassman u. R. L. Cyberg, J. Am. Chem. Soc. 91, 5176 (1969), haben einen solchen Effekt bei der Spinumkehr von Singulett- zu Triplett-Nitrenen diskutiert. – Professor R. Keesee, Bern, danken wir für diesen Hinweis.
- [10] K. G. Hancock u. D. A. Dickinson, J. Org. Chem. 39, 331 (1974); J. R. L. Smith u. Z. A. Malik, J. Chem. Soc. (B) 1970, 920. – Dr. J. W. Scheeren, Nijmegen, danken wir für den Hinweis auf diese Arbeiten.
- [11] Besonders ausgeprägt bei Tetraaminoethylenen: N. Wiberg, Angew. Chem. 80, 809 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 766 (1968); R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 754 (1968).
- [12] Lediglich Phosphane addieren CCl_4 auch in Abwesenheit von Radikalbildnern: R. Rabinowitz u. R. Marcus, J. Am. Chem. Soc. 84, 1312 (1962).

CO-Eliminierung aus cyclischen Carbonylverbindungen durch Kurzzeitpyrolyse^[1]

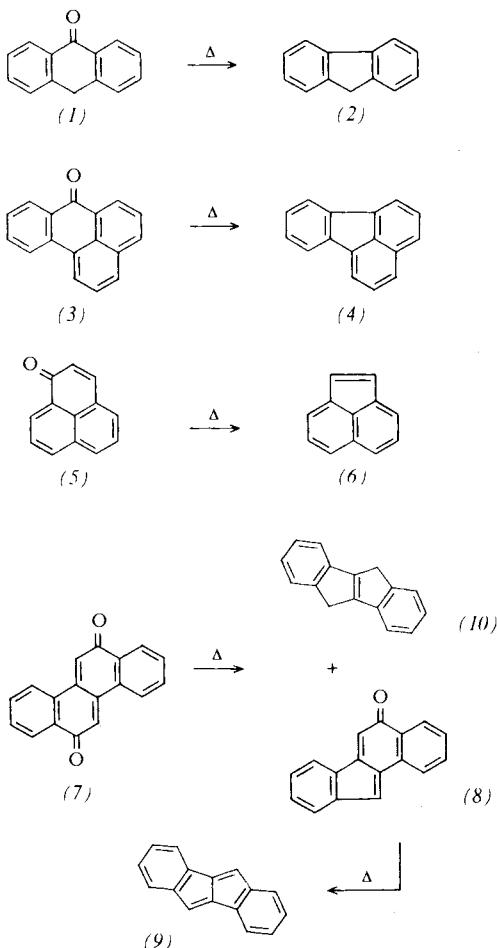
Von Gerhard Schaden^[*]

Einige Carbonylverbindungen spalten beim Erhitzen, unter Elektronenstoß, oder in der Glimmentladung CO ab. Auf Grund der leichten massenspektrometrischen CO-Eliminierung aus Anthron (1), 7H-Benz[de]anthracen-7-on (3), 1H-Phenalen-1-on (5) und Chryslen-6,12-dion (7) schien auch bei diesen Verbindungen eine thermische CO-Eliminierung unter Bildung von Fluoren (2), Fluoranthen (4), Acenaphthylen (6) und Indeno[2,1-a]inden (Dibenzopentalen) (9) aussichtsreich zu sein.

Curiepunktspyrolyse bei 900°C und anschließende Gaschromatographie-Massenspektrometrie^[2] zeigte die Bildung der erwarteten Produkte an. Zur Gewinnung größerer Substanzmengen wurden (1), (3), (5) und (7) in einer Hochvakuum-Strömungsapparatur^[3] pyrolysiert. Die Verbindungen (1),

[*] Dr. G. Schaden
Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

(3) und (5) ergaben (2), (4) und (6) mit Ausbeuten von 29%, 42% bzw. 41%. Das Hauptprodukt der Pyrolyse von (7) erwies sich durch Vergleich von UV-, IR- und Massenspektrum sowie des Gaschromatogramms mit den Daten der authentischen Substanz^[4] als Indeno[2,1-a]inden (9). Daneben konnte 5,10-Dihydro-indeno[2,1-a]inden (10) in geringen Mengen nachgewiesen werden. Außerdem wurde ein kleiner Anteil des primären Pyrolyseproduktes 5H-Benzo[a]fluoren-5-on (8) isoliert. Die Verbindung gab bei der Curiepunktspyrolyse ebenfalls (9).



Für das bisher nur schwierig zu erhaltende Indeno[2,1-a]inden (Dibenzopentalen) (9) ist damit ein einfacher Syntheseweg gefunden worden, der auch einen neuen Weg zu anderen vom Pentalen abgeleiteten Molekülen oder zum Grundkörper^[5] weist.

Arbeitsvorschrift

100 mg Chrysene-6,12-dion (7)^[6] wurden bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr durch ein auf 960°C erhitztes, mit Quarzwolle gefülltes Quarzrohr (Durchmesser 12 mm, Länge 70 mm) destilliert. Das Produkt wurde in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert^[3]. Aus dem Pyrolysat (33 mg) erhielt man durch Chromatographie an Al_2O_3 (Aktivitätsstufe 3, basisch) mit Petrolether/Benzol 12 mg (15 %) reines (9).

Eingegangen am 27. Oktober 1976 [Z 593]

[1] Kurzeipyrolyse und Spektroskopie instabiler Verbindungen, 4. Mitteilung. Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie in Willingen, 23. April 1976, auf der 7th International Mass Spectrometry Conference in Florenz, 31. August 1976, und auf dem 3rd International Symposium on Analytical Pyrolysis in Amster-

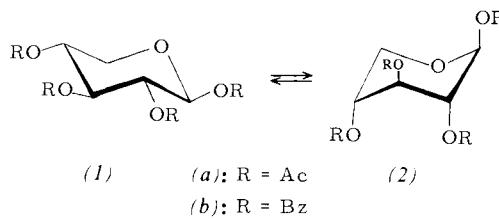
dam, 9. September 1976. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 3. Mitteilung: [2a].

- [2] a) G. Schaden, Chem. Ber. 106, 2084 (1973); b) W. Simon u. H. Giacobbo, Chem.-Ing.-Tech. 37, 709 (1965); c) G. Schaden, Adv. Mass Spectrom. 6, 93 (1974).
- [3] J. F. King, P. deMayo, C. L. McIntosh, K. Piers u. D. J. H. Smith, Can. J. Chem. 48, 3704 (1970).
- [4] C. C. Chuen u. S. W. Fenton, J. Org. Chem. 23, 1538 (1958).
- [5] K. Hafner, R. Dönges, E. Goedecke u. R. Kaiser, Angew. Chem. 85, 362 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 337 (1973).
- [6] M. Zander u. W. H. Franke, Chem. Ber. 101, 2404 (1968), und dort zitierte Literatur.

Tetra-axiale Konformation der 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose^[**]

Von Peter Luger, Gabriele Kothe und Hans Paulsen^[*]

Bei unseren Untersuchungen^[1] über die Konformation von β -D-Xylopyranosyl-halogeniden in Lösung und im Kristall hatten wir beobachtet, daß eine 1,3-diaxiale Anordnung zweier O-Benzoylgruppen energetisch günstig ist. Die 1,3-diaxiale Wechselwirkung zweier O-Acetylgruppen dürfte geringer sein^[2] als bisher angenommen^[3]. Nach Abschätzungen^[4] an Modellspezies der 1,5-Anhydropentit-Reihe sollte die Wechselwirkung zweier O-Benzoylgruppen noch um 0.2 bis 0.6 kcal/mol kleiner als die zweier O-Acetylgruppen sein, wobei die Ursache für diesen Unterschied ungeklärt ist.



Wir haben jetzt die Kristallstruktur der 1,2,3,4-Tetra-O-benzoyl- β -D-xylopyranose untersucht, in der sich die $^4\text{C}_1$ -Form (1b) mit vier äquatorialen und die $^1\text{C}_4$ -Form (2b) mit vier axialen O-Benzoylgruppen gegenüberstehen. In Aceton liegen im Konformationsgleichgewicht beim Tetraacetat 28 % $^1\text{C}_4$ -Form (2a), beim Tetrabenoat dagegen 50 % $^1\text{C}_4$ -Form (2b) vor^[5].

Das Tetrabenoat (1b) \rightleftharpoons (2b) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Es werden zwei unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit gefunden, so daß 84 Schweratomlagen zu bestimmen sind. Die Lösung des Phasenproblems gelingt mit dem Programm MULTAN. Eine Verfeinerung ist bis zum R-Wert von 0.044 möglich. Es ergibt sich, daß beide unabhängige Moleküle in der ungewöhnlichen tetra-axialen Konformation (2b) vorliegen. Abbildung 1 zeigt die Struktur eines der beiden Moleküle.

Die Bindungslängen und -winkel am Pyranosering sind in beiden Molekülen sehr ähnlich. Unterschiede treten in der Stellung der Benzoylgruppen zum Ring auf. So sind die Benzoylgruppen an C2, C3 und C4 im einen Molekül zu positiven,

[*] Priv.-Doz. Dr. P. Luger, Dipl.-Chem. G. Kothe
Institut für Kristallographie, Fachbereich 21 (Chemie) der Freien Universität
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

Prof. Dr. H. Paulsen

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Konformationsanalyse, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: P. Luger u.
H. Paulsen, Carbohydr. Res., im Druck.