

Abb. 1. Struktur des Ketenylkomplexes (2) (Abstände in pm).

bzw. 130(4) pm in (2). Die Länge der komplexierten Doppelbindung in (2) stimmt gut mit der Länge der entsprechenden Bindung in Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)(diphenylketen)mangan (135 pm)^[8] überein.

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten sind unter Stickstoff in getrockneten (Na, P₄O₁₀) und N₂-gesättigten Lösungsmitteln durchzuführen. – In 20 ml Dichlormethan werden bei 25°C 1.12 g (2.0 mmol) (1) gelöst, wobei rasch ein Farbumschlag von gelb nach dunkelrot eintritt. Unter Rühren entfernt man im Hochvakuum das Solvens zusammen mit abgespaltenem Trimethylphosphan. Dieser Vorgang wird mehrmals wiederholt und der Rückstand schließlich 2mal mit 10 ml Ether und 10 ml Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum erhält man so (2) analysenrein als ziegelrote Kristalle; Ausbeute 0.80 g (83 %).

Eingegangen am 12. November 1976 [Z 602]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 60270-32-8 / (2): 61202-59-3 / ³¹P: 7723-14-0 / ¹³C: 14762-74-4.

- [1] F. R. Kreißl, A. Frank, U. Schubert, T. L. Lindner u. G. Huttner, *Angew. Chem.* 88, 649 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 632 (1976).
- [2] E. O. Fischer, T. L. Lindner u. F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 112, C27 (1976).
- [3] F. R. Kreißl, W. Uedelhoven u. K. Eberl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] Analoge Phenyl-, 4-Methoxyphenyl-, Mesityl- und Ferrocenyl-Ketene wurden ebenfalls dargestellt und charakterisiert [3].
- [5] Jeol C-60 HL.
- [6] Bruker HFX 90, bei 22.63 bzw. 36.43 MHz.
- [7] Syntex-P 2_i; monoklin, Raumgruppe P2₁/c; a=716.8, b=1879.2, c=1508.7 pm, β =115.5°; 977 unabhängige Beugungsdaten ($I \geq 3\sigma$). Lösung: Syntex-XTL, konventionell, R₁=0.06.
- [8] A. D. Redhouse u. W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 88, 652 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 615 (1976).

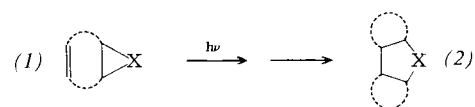
Zur Geometrieabhängigkeit der [2 π +2 σ]-Photocycloaddition^[**]

Von Horst Prinzbach, Gottfried Sedelmeier und Hans-Dieter Martin^[*]

Photochemische Cycloadditionen des Typs (1)→(2) ([2 π +2 σ]) sind mehr noch als die analogen [2 π +2 π]-Reaktionen von der relativen Anordnung der beteiligten Bindungsorbi-

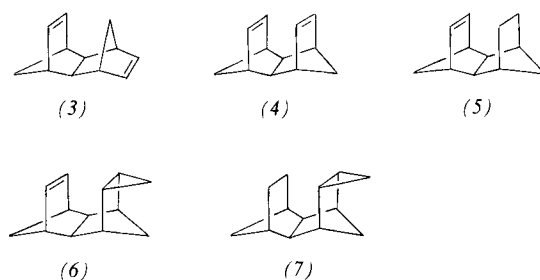
[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. G. Sedelmeier
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg
Prof. Dr. H.-D. Martin
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] 57. Mitteilung in der Reihe Photochemische Umwandlungen. – 56. Mitteilung: H. Prinzbach u. H. Sauter, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3049. Zugleich 21. Mitteilung in der Reihe Kleine Ringe. – 20. Mitteilung: H.-D. Martin, C. Heller u. R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.*, im Druck.



tale abhängig^[1]. Als experimentelles Kriterium für die Beurteilung dieser geometrischen Voraussetzungen bietet sich der PE-spektroskopisch bestimmbare β -Parameter an. Dabei wird angenommen, daß die in den „vertikalen“ Radikalkationen wirksame transannulare Überlappung für die Photoreaktivität der angeregten Zustände typisch sein kann. Unter diesen Gesichtspunkten sind wir der Korrelation zwischen β -Werten und Photochemie am Beispiel von Pentacyclo[6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tridec-4-en (6)^[2] sowie *endo*-Tetracyclo[5.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]dec-8-en (9)^[3] nachgegangen.

Aus den vertikalen Ionisationspotentialen von (3)–(7) (Tabelle 1) ergeben sich – unter den üblichen Annahmen – die in Abbildung 1 dargestellten Orbitalenergien ($\epsilon = -IP_{1,v}$). In der Referenzverbindung (5) verursacht die transannulare



Wechselwirkung (TAS = Transannularspannung) zwischen π - und C–H-Bindungen eine Erniedrigung von IP_{1,v} um 0.3 eV (vgl. IP_{2,v}=8.90 eV in (3)^[4]). Der β -Wert in (4) (–0.45 eV)^[4] ist kaum verschieden von dem des Norbornadiens (–0.4 eV)^[5] und wird bei Ersatz einer Doppelbindung durch einen Dreiring um einen ähnlich geringen Betrag kleiner ((6): β = –0.37 eV; vgl. *exo*-Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en: β = –0.3 eV)^[5]. Bei entsprechender Erniedrigung um ca. 0.1 eV gegenüber dem ohnehin geringeren Wert des zugehörigen Diens (8) (–0.2 eV)^[3] wird der β -Wert des Homodiens (9) (–0.1 eV) sehr klein.



Tabelle 1. Vertikale Ionisationspotentiale (IP_{1,v} [eV]) der Kohlenwasserstoffe (3)–(7) (Werte auf 0.05 eV gerundet).

	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
IP ₁	8.45	8.10	8.60	8.80	9.45
IP ₂	8.90	9.35	9.70	9.70	9.90
IP ₃				10.00	

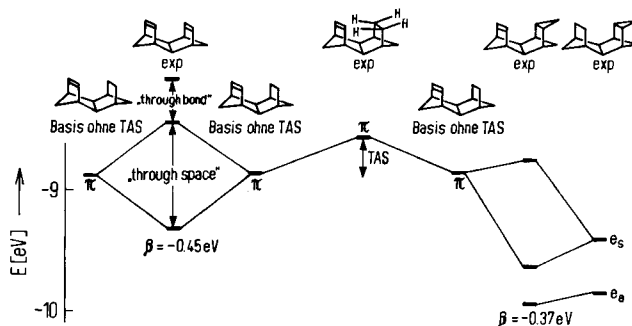
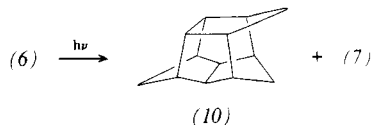
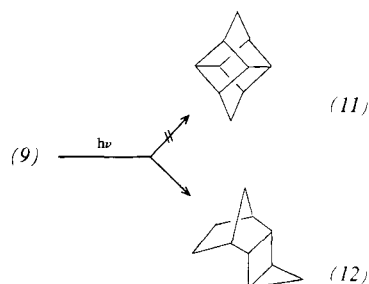


Abb. 1. Orbitalkorrelationsdiagramm für die Verbindungen (4)–(7).

Die direkte Belichtung einer ca. $3 \cdot 10^{-3}$ M CH_3CN -Lösung von (6) [$\epsilon_{212\text{nm}}=2950$; -35°C , 150W-Hg-Hochdruckbrenner, Quarzgefäß, 70 % Umsatz (96 h)] führt laut GC-Kontrolle zu einem Gemisch (ca. 65 %) von Hexacyclo-[5.5.1.0^{2,6}.0^{3,11}.0^{5,9}.0^{8,12}]tridecan (10) (farblose Kristalle, Fp=222 bis 223°C)^[6] und Hydrierungsprodukt (7) (Fp $\approx -20^\circ\text{C}$), welches chromatographisch (Al_2O_3 , 20 % AgNO_3) von restlichem (6) und polymerem Produkt befreit und durch GC (SE 30/10 %, 100°C) getrennt wird (27 bzw. 23 % isoliert, bezogen auf umgesetztes (6)).

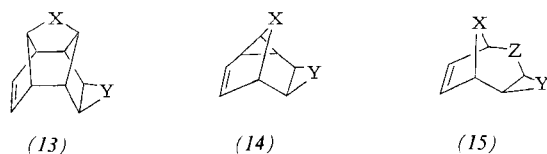


Die Umwandlung von (9) [$\epsilon_{220\text{nm}}=700$] ist unter gleichen Bedingungen vergleichbar langsam; DC- und GC-Analyse lassen neben polymerem Produkt kein (11)^[7], sondern nur die zunehmende Bildung des Dihydroproduktes (12) erkennen; letzteres wird nach vollständigem Verbrauch an (9) in ca. 55 % Ausbeute isoliert.



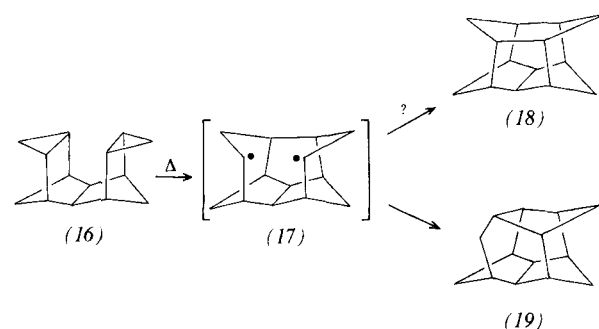
Der Photolyseverlauf bei (6) und (9) entspricht insofern den Erwartungen, als bei der notwendigerweise sehr kurzwelligen Anregung die $[2\pi+2\sigma]$ -Cycloaddition neben der Hydrierung als wesentliche Konkurrenzreaktion nur bei sehr günstigen Überlappungsverhältnissen, d.h. großem β -Parameter, zum Zuge kommt.

Detaillierteren Einblick erwarten wir von Homodienen des Typs (13)–(15) mit systematisch variierten Abständen und Winkelverhältnissen zwischen den π/σ -Bindungen.



X, Y, Z = $-(\text{CH}_2)_n-$, O, NR

In dem bei der Herstellung von (6) mitgebildeten (16)^[2] sind die sterischen Verhältnisse für die schon früher angestrebte $[2\sigma+2\sigma]$ -Cycloaddition^[8] zu (18) vorteilhaft. Bei der Gas-



phasenpyrolyse ist (16) bis ca. 500°C stabil, polymerisiert und verkohlt aber oberhalb 750°C in unübersichtlicher Weise. Zwischen 630 und 670°C hingegen entsteht mit einem geringen Anteil an Nebenprodukten [(18)?] in 60–70proz. Ausbeute ein zu (16) isomerer Kohlenwasserstoff. Nach Ausweis der spektroskopischen Daten handelt es sich dabei nicht um das hochsymmetrische Cycloaddukt (18), sondern um das – wahrscheinlich aus der Zwischenstufe (17) unter Wasserstoffwanderung hervorgehende – Hexacyclo-[6.5.1.0^{2,6}.0^{3,12}.0^{5,10}.0^{9,13}]tetradecan (19) (Fp=199 bis 200°C).

Eingegangen am 2. November 1976 [Z 604]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 15914-94-0 / (4): 1076-13-7 / (5): 1076-12-6 / (6): 61177-04-6 / (7): 61140-68-9 / (8): 15564-45-1 / (9): 30358-36-2 / (10): 24856-73-3 / (12): 53862-36-5 / (16): 61140-69-0 / (18): 61140-70-3 / (19): 61248-60-0.

- [1] H. Prinzbach u. D. Hunkler, Chem. Ber. 106, 1804 (1973); zit. Lit.
- [2] Hergestellt durch Cyclopropanierung von (4) [Diazomethan, CuBr, Ether; bei totalem Umsatz 56 % (6) (Fp $\approx 20^\circ\text{C}$) und 35 % (16) (Fp = 78°C); Trennung an Al_2O_3 /20 % AgNO_3 /n-Pentan]. Die Strukturen der neuen Verbindungen (6), (7), (16) und (19) sind durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten (IR, UV, MS, ^1H -, ^{13}C -NMR) abgesichert.
- [3] H.-D. Martin, S. Kagabu u. R. Schwesinger, Chem. Ber. 107, 3130 (1974).
- [4] H.-D. Martin u. R. Schwesinger, Chem. Ber. 107, 3143 (1974).
- [5] P. Bischof, E. Heilbronner, H. Prinzbach u. H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 54, 1072 (1971).
- [6] J. M. Brown, J. Chem. Soc. B 1969, 868.
- [7] E. T. McBee, W. L. Dilling u. H. P. Braendlin, J. Org. Chem. 27, 2704 (1962).
- [8] H. Prinzbach u. H.-D. Martin, Helv. Chim. Acta 51, 438 (1968); A. Bruggink u. H. Hogeveen, Tetrahedron Lett. 1972, 4961.

Cycloaddition von Phenylisocyanat an ein Diaziridinimin^[**]

Von Helmut Quast und Erwin Spiegel^[*]

Cycloadditionen an Heteroanaloge von Methylencyclopropanen gewinnen zunehmende präparative und mechanistische Bedeutung. Wir berichten hier über die $[3+2]$ -Cycloaddition von Phenylisocyanat an Triisopropyldiaziridinimin (1a)^[1].

Bereits bei tiefer Temperatur entsteht aus äquimolaren Mengen beider Komponenten in Ether mit 82 % Ausbeute ein 1:1-Addukt, dessen 1,2,4-Triazolidin-Struktur (2a) durch Spektren, Abbaureaktionen und unabhängige Synthese aus 1-Anilino-1,2,3-triisopropylguanidin mit Phosgen bewiesen wurde. Der hochsubstituierte Triazolidinring erwies sich als überraschend stabil. Nach drei Tagen in siedender konzentrierter Salzsäure war nur die Isopropylgruppe an N-1 abgespalten worden. Das mit 77 % Ausbeute isolierte Triazolinon (3) wurde auf unabhängigem Wege aus 1-Anilino-2,3-diisopropylguanidin und Phosgen erhalten. Erst durch längeres Erhitzen von (2a) mit KOH in Wasser/Methanol (1:1) im Bombenrohr auf 100°C tritt Ringöffnung und Hydrolyse zu Isopropylamin (84 % als Pikrat) und 2,4-Diisopropyl-1-phenylsemicarbazid (4) (Ausbeute 60 %) ein, das aus 1-Isopropyl-2-phenylhydrazin und Isopropylisocyanat leicht zugänglich ist.

Wie andere Guanidin-Derivate^[2] kann (2a) mit einem Isocyanat die Iminogruppe austauschen. Erwärmen von (2a)

[*] Prof. Dr. H. Quast, Dipl.-Chem. E. Spiegel
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Die Ergebnisse sind der geplanten Dissertation von E. Spiegel entnommen.