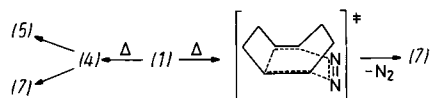


lichkeit von (5) mit geringen Verlusten verbunden. (5) wurde direkt im Photolysat mit Hexachlorcyclopentadien umgesetzt.

Die Thermolyse des Tricyclus (2) führt unter Bedingungen (A) ebenfalls zu (5) als einem Hauptprodukt. Unter Bedingungen B machen sich die Thermolabilität von (5) und die Isomerisierung zu (7) bemerkbar. Auch die Thermolyse von (5) selbst (Bedingungen B) ergibt überwiegend (7). Bemerkenswert ist die Thermolyse von (1). Die a priori zu erwartende erhebliche Bildung von (5) wird nicht beobachtet; Hauptprodukt ist das *cis,cis*-Dien (7). Dies weist darauf hin, daß die thermische Fragmentierung von (1) über das Diradikaloid



(4) zum *cis,trans*-Dien (5) – im Gegensatz zum photochemischen Zerfall – nur in untergeordnetem Maß stattfindet, und daß als dominierende Reaktion die konzertierte $[\sigma_s + \sigma_s + \sigma_s]$ -Fragmentierung zu (7) abläuft, in Einklang mit Experimenten^[5], die die Fähigkeit des Cyclobutanrings zur Partizipierung belegen. Auch die positive Aktivierungsentropie dieses Prozesses^[3] ist damit vereinbar^[6]. Die Vermutung, daß (1) an der Grenze vom konzertierten zum diradikalischen Zerfall einzuordnen ist^[5], wird somit bestätigt.

Arbeitsvorschrift

1.00 g (7.35 mmol) (1) wird in wasser- und olefinfreiem Pentan (40 ml) 6 h bei -10°C bestrahlt (150 W-Hg-Hochdruckbrenner, Duran). Der Umsatz an (1) beträgt 50 % (Abnahme der Extinktion des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 384 nm). Nach Zugabe von 500 mg (1.85 mmol) Hexachlorcyclopentadien entfernt man die flüchtigeren Bestandteile im Wasserstrahlvakuum und destilliert den Rückstand bei $135\text{--}145^\circ\text{C}/0.001$ Torr in einer Kugelrohr-Apparatur; Ausbeute an Addukt $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_6$ ^[4] 360 mg (52 %); $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 1.80\text{--}2.45$ (m, 8H, CH_2), $2.50\text{--}2.75$ (m, 1H, CH), $2.75\text{--}2.90$ (m, 1H, CH), 5.65 (m, 2H, olefinisch).

Eingegangen am 26. Juni 1978 [Z 40]

- [1] a) Siehe z. B. J. L. Coke, M. C. Mourning, J. Am. Chem. Soc. 90, 5561 (1968); b) siehe z. B. A. J. Bridges, G. H. Whitham, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 142; c) C. B. Reese, A. Shaw, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1975, 2422; d) M. Jones, P. Temple, E. J. Thomas, G. H. Whitham, ibid. 1 1974, 433; e) H.-D. Martin, E. Eisenmann, Tetrahedron Lett. 1975, 661; H.-D. Martin, M. Hekman, G. Rist, H. Sauter, D. Bellu, Angew. Chem. 89, 420 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 406 (1977).
[2] Siehe z. B. J. A. Deyrup, M. Betkouski, J. Org. Chem. 37, 3561 (1972).
[3] H. Tanida, S. Teratake, Y. Hata, M. Watanabe, Tetrahedron Lett. 1969, 5341; E. L. Allred, J. C. Hinshaw, ibid. 1972, 387.
[4] K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn, J. Schneider, Justus Liebig's Ann. Chem. 589, 122 (1954).
[5] J. A. Berson, S. S. Olin, E. W. Petrillo, P. Bickart, Tetrahedron 30, 1639 (1974).
[6] J. P. Synder, D. N. Harpp, J. Am. Chem. Soc. 98, 7821 (1976).

Regioselektive Hydrierung und Carbonylierung funktionalisierter Diene bei der Photoabspaltung aus ihren Tricarbonylisen-Komplexen^[**]

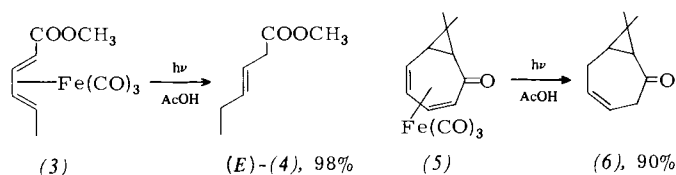
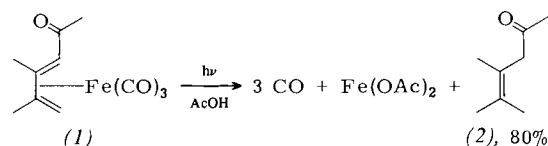
Von Michel Franck-Neumann, Daniel Martina und Francis Brion^[*]

Diene lassen sich aus ihren Tricarbonylisen-Komplexen oxidativ meist ohne Strukturänderung abspalten, doch müssen

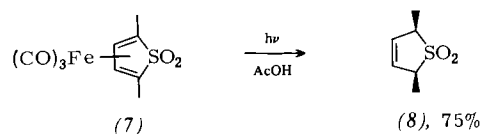
[*] Prof. Dr. M. Franck-Neumann, Dr. D. Martina, F. Brion
Equipe de Recherche Associé au CNRS n° 687
Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt (ATP n° 2238).

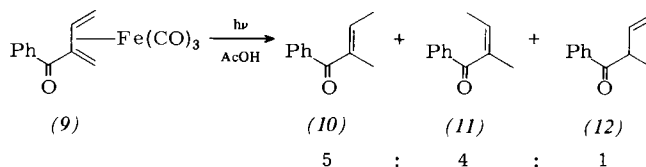
dabei gegebenenfalls unerwünschte Nebenprodukte in Kauf genommen werden^[1]. Eine Strukturänderung kann aber präparativ vorteilhaft sein, wenn sie eindeutig verläuft. Wir fanden jetzt, daß Tricarbonylisen-Komplexe von 1,3-Dienen, die in 1-Stellung durch elektronenanziehende Gruppen substituiert sind, bei der Photolyse in Essigsäure regiospezifisch in β,γ -ungesättigte Verbindungen übergehen. So lassen sich beispielsweise die Komplexe aliphatischer Dienone (1), Dienester (3) oder cyclischer Dienone (5) glatt in die β,γ -ungesättigten Carbonylverbindungen (2), (4) bzw. (6) umwandeln, die in guten Ausbeuten leicht isoliert werden können.



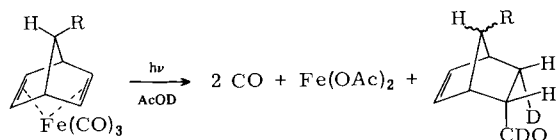
Auch das komplexierte Dien (7) mit einer Sulfonylgruppe wird spezifisch in ein Dihydrothiophen überführt. Dabei bildet sich hier allein das *cis*-Dimethylisomer (8)^[2]. Beide Wasserstoffatome werden folglich von der gleichen Seite addiert.



Weniger spezifisch reagieren Dienkomplexe, die in 2-Stellung substituiert sind oder die keine elektronenanziehenden Substituenten tragen^[3]. Zum Beispiel ergibt der Komplex (9) ein Gemisch der isomeren Enone (10), (11) und (12), wobei die 1,4-Wasserstoffaddition stark überwiegt.



Diese reduzierend verlaufenden Photoabspaltungen^[4] können bei Norbornadien-Komplexen von einer Carbonylierung begleitet werden. So gehen die Komplexe (13), die am ungesättigten System keine elektronenanziehenden Gruppen enthalten^[5], stereospezifisch in *endo*-Norbornencarbaldehyde (14) über^[6], was einer Hydroformylierung entspricht. Beide Additionsprozesse laufen also stereospezifisch auf der Metallseite ab.



(13a), R = H

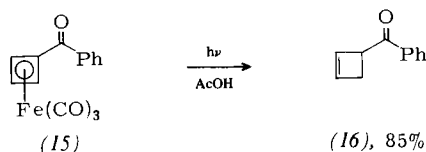
(13b), R = *tert*Bu

(14a), R = H, 80%

(14b), R = *tert*Bu, 80%
(2 Isomere)

Der präparative Nutzen dieser Photoabspaltungsmethode scheint uns hauptsächlich in der Synthese von β,γ -ungesättig-

ten Estern und Ketonen zu liegen, deren Herstellung auf anderem Weg schwierig ist. Als Beispiel sei der Cyclobutadien-Komplex (15) genannt, der sich bei der Photoabsplattung in Essigsäure wie ein 1-Benzoyl-1,3-dien-Komplex verhält und ausschließlich 2-Cyclobutenyl-phenyl-keton (16) ergibt.



Arbeitsvorschrift

Man löst 594 mg (2 mmol) (15)^[7] in 100 ml Essigsäure. Die mit Stickstoff durchspülte Lösung wird mit einem 125 W-Quecksilber-Hochdruckbrenner in einer wassergekühlten Pyrex-Tauchapparatur belichtet, bis alles CO abgespalten ist (ca. 440 ml in 30 min). Nach Zugabe von 150 ml Wasser wird viermal mit Pentan (insgesamt 200 ml) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Wasser, 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird über 10 g SiO₂ filtriert; man erhält 263 mg (85 %) analytisch reines (16), eine fast farblose Flüssigkeit; IR: $\nu(\text{C}=\text{O})$: 1685 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1580 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): 2.90 (2H, d, $J \approx 3.5$ Hz), 4.51 (1H, t, $J \approx 3.5$ Hz), 6.23 (2H, s), 7.40–8.05 (5H, m).

Eingegangen am 30. Juni 1978 [Z 41]

- [1] M. Franck-Neumann, D. Martina, Tetrahedron Lett. 1975, 1759; 1977, 2293.
- [2] W. L. Mock, J. Am. Chem. Soc. 88, 2857 (1966).
- [3] Tricarbonylisen-Komplexe mit 1,4-Diphenylbutadien oder Cyclooctatetraen ergeben zum Beispiel Olefingemische.
- [4] Monoen-Fe(CO)₄-Komplexe wie Acrylsäuremethylester-tetracarbonylisen werden zu gesättigten Verbindungen reduziert: E. A. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels, M. K. Das, O. Jaenicke, R. Knoesel, Manuskript Nr. 36, IV. IUPAC-Symposium on Photochemistry, Baden-Baden 1972. In diesem Zusammenhang untersuchten F. W. Grevels und W. Schlamann auch einfache Dienkomplexe (persönliche Mitteilung).
- [5] Eisenkomplexe von Norbornadiencarbonsäureestern werden nur in nicht konjugierte Norbornencarbonsäureester umgewandelt.
- [6] Die Diels-Alder-Addition von Acrolein an Cyclopentadien liefert ebenfalls den Aldehyd (14a), jedoch im Gemisch mit dem *exo*-Derivat; K. Seguchi, A. Sera, Y. Otsuky, K. Maruyama, Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 3641 (1975).
- [7] J. D. Fitzpatrick, L. Watts, G. F. Emerson, R. Pettit, J. Am. Chem. Soc. 87, 3254 (1965).

Hexakis(2,6-di-*tert*-butyl-4-biphenyl)ethan – das erste unverbrückte Hexaarylethan^[**]

Von Martin Stein, Werner Winter und Anton Rieker^[*]

Seit Gomberg vor 80 Jahren bei V. Meyer in Heidelberg seine Versuche zur Synthese von Hexaphenylethan (1a) begann, hat dieses Molekül Generationen von Chemikern^[1] fasziniert – und blieb doch unbekannt. Das Dimer des Triphenylmethyls (2a), jahrzehntelang als (1a) angesehen, erwies sich 1968 als Methylencyclohexadienderivat (3a) (Jacobson-Nauta-Struktur)^[2,3].

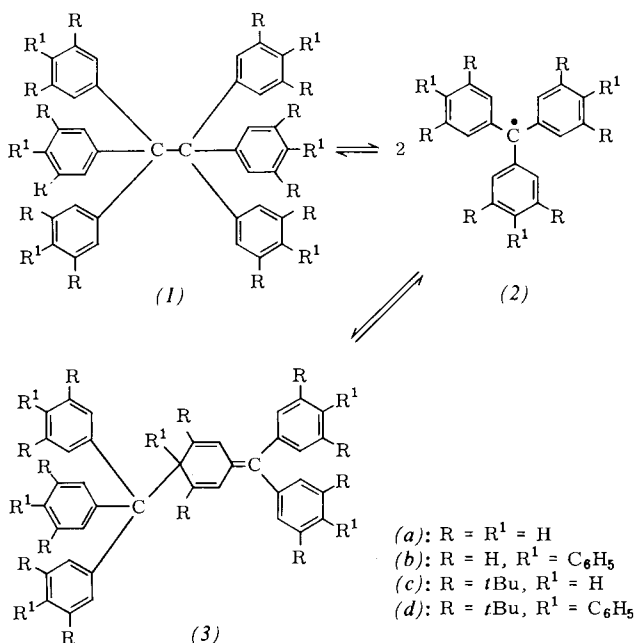
Die Ursache für die Dimerisierung von Triphenylmethyl zu (3a) dürfte in der sterischen Hinderung zwischen den

[*] Dr. M. Stein, Dr. W. Winter [⁺], Prof. Dr. A. Rieker [⁺⁺]
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

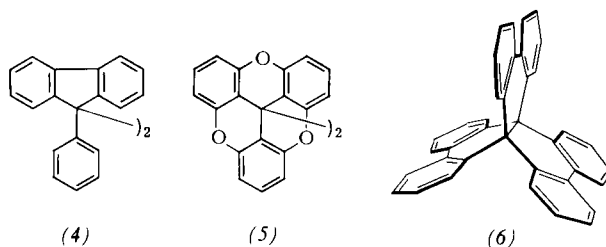
[⁺] Röntgen-Strukturanalyse.

[⁺⁺] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



zum Benzyl-C-Atom *ortho*-ständigen Wasserstoffatomen in der Struktur (1) liegen. Verbrückt man zwei, vier oder alle sechs *ortho*-Positionen in (2) direkt oder über Zwischenglieder, dann sind Hexaarylethane stabil, z. B. (4)^[3a], (5)^[4] oder (6)^[5] (weitere Beispiele vgl. [6]).



Nach Berechnungen von Mislow et al.^[6] sollte Hexaphenylethan (1a) bei einer zentralen CC-Bindungslänge von 164 pm und geeigneter Verzahnung der Phenylringe (Punktgruppe D₃) existenzfähig sein. Zur Synthese von (1a) oder eines Derivats erscheinen besonders zwei Wege aussichtsreich: 1. Aufbau eines oder mehrerer Phenylringe in einem Molekül, das die zentrale CC-Bindung bereits enthält. 2. Sterische Verhinderung der Ausbildung der Jacobson-Nauta-Struktur durch Einführung sperriger Gruppen R¹ und/oder R; dann muß (2) entweder monomer persistent sein – oder es dimerisiert (kinetisch kontrolliert) zu (1), das bei langsamer Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes isolierbar sein sollte.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zur Struktur verdrillter π -Elektronensysteme^[7a] und zur Ursache des monomeren Charakters des Schlenkschen Radikals (2b)^[7b] wählten wir den zweiten Weg.

Das zunächst synthetisierte Radikal (2c)^[7a,8] ist nach Berndt et al.^[8] im festen Zustand monomer. Konzentriert man eine Lösung von (2c) in Cyclohexan, so erhält man jedoch farblose Kristalle eines Dimers, das sich wieder mit gelber Farbe zu (2c) löst (ESR-Spektrum). Die durch Erwärmen des Dimers in Benzol hergestellte Lösung von (2c) zeigt im Verlauf von 6 d eine Abnahme der Radikalkonzentration bis zu einem konstanten Wert (Dissoziationsgrad ca. 55 % bei einer Ausgangskonzentration des Dimers von 8.13 · 10⁻³ mol/l). Engt man diese Lösung ein, so bilden sich rote Kristalle, die noch Benzol und (2c) enthalten.