

Von den vielen auf diese Weise zugänglichen Gemischthalogenkomenplexen sind die neuen fluorhaltigen Verbindungen besonders interessant. Für eine Auswahl sind die Reaktionsbedingungen in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Halogenometall(IV)-Komplexe von Ir, Pt und Re reagieren in ähnlicher Weise. Das Verfahren ist nicht auf den wechselseitigen Austausch von F, Cl, Br und I beschränkt, sondern es können auch NO_2^- , CN^- , SCN^- und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ schrittweise in die Hexahalogenkomenplexe eingeführt werden.

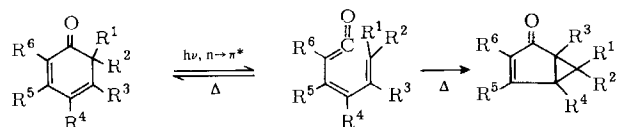
Eingegangen am 20. November 1978 [Z 144b]

- [1] W. P. Weber, G. W. Gokel: Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis. Springer-Verlag, Berlin 1977; E. V. Dehmlow, Angew. Chem. 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 493 (1977); G. W. Gokel, W. P. Weber, J. Chem. Educ. 55, 350, 430 (1978).
- [2] A. Jończyk, M. Ludwikow, M. Makosza, Angew. Chem. 90, 58 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 62 (1978).
- [3] W. Preetz, A. K. Shukla, Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 140 (1977).
- [4] W. Preetz, H. J. Walter, Z. Anorg. Allg. Chem. 402, 169 (1973); W. Preetz, H. Homborg, ibid. 407, 1 (1974).
- [5] K. R. Dixon, D. W. A. Sharpe, G. A. Sharpe, Inorg. Synth. 12, 232 (1970); W. Preetz, H. Kühl, Z. Anorg. Allg. Chem. 425, 97 (1976).
- [6] G. Burka, W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 147 (1977); L. Rudzik, W. Preetz, ibid. 443, 118 (1978).

Blitzthermolyse von doppelt ungesättigten Säurehalogeniden zu Phenolen^[**]

Von Eckehard V. Dehmlow und Marion Slopianka^[*]

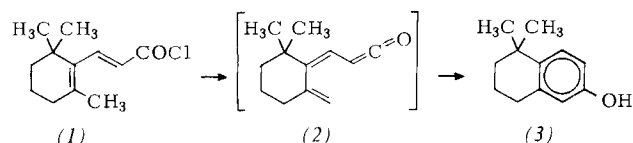
Dienylketene wurden bisher nur als Folgeprodukte der $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung ortho-blockierter Cyclohexadienone bei tiefer Temperatur beobachtet und abgefangen^[1]. In Abwesenheit von starken Nucleophilen tritt beim Erwärmen auf Raumtemperatur Recyclisierung zum Cyclohexadienon und in einigen Fällen auch zum Bicyclo[3.1.0]hexenon ein^[2].



Es interessierte, ob Dienylketene mit $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$ auch aus $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Säurechloriden zugänglich sind und ob deren Umlagerungen in Phenole schneller als eine etwaige Polymerisation verläuft.

Behandlung doppelt ungesättigter Säurechloride in wasserfreiem Ether mit Triethylamin führte stets zur Verharzung. Schiess et al. zeigten jedoch, daß ungesättigte Ketene mit einer konjugierten und einer nichtkonjugierten Doppelbindung pyrolytisch u. a. aus Acylhalogeniden entstehen^[3].

Zur Gewinnung kurzlebiger Dienylketene haben wir nun Blitzthermolysen in der Apparatur nach Seybold^[4, 5] durchgeführt. *trans*-3-(2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexenyl)propensäurechlorid (1) (ca. 5 mmol) wurde bei $6 \cdot 10^{-5}$ Torr/660°C pyrolysiert. Das Pyrolysat wurde bei -196°C kondensiert und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das vermutete intermediäre

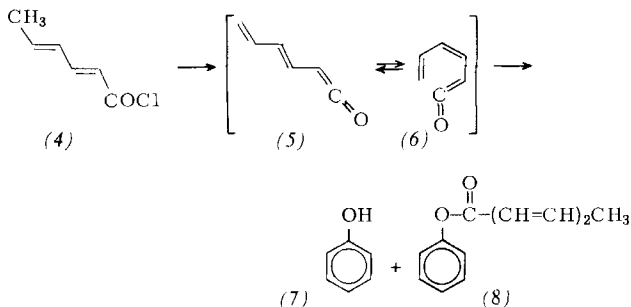


[*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow, M. Slopianka
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

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

re Dienylketene (2) enthält zwei Doppelbindungen in der für den Ringschluß zu (3) geeigneten Anordnung. In der Tat ist (3)^[6] [neben Spuren von Kohlenwasserstoffen und von unzersetztem (1)] das Hauptprodukt (Ausbeute 53 %). Thermolyse von (1) bei Normaldruck ergab hauptsächlich Polymer, daneben ca. 10 % (3).

Bei der Pyrolyse von Sorbinsäurechlorid (4) erwartet man als Primärprodukt das *trans*-Dienylketene (5). Nur das Isomer (6) ist jedoch zum Ringschluß befähigt. Unter den oben angegebenen Bedingungen entstehen aus (4) Phenol (7) und Phenylsorbat (8) (Ausbeute 42 bzw. 25 %). Damit ist die einfachste Dienylketene-Phenol-Umlagerung verwirklicht.



Bicyclo[3.1.0]hexenone wurden bei der Blitzthermolyse von (1) und (4) nicht beobachtet, obwohl der möglicherweise aus (1) entstehende Bicyclus nicht leicht in (3) übergehen sollte.

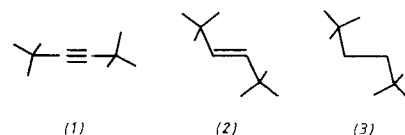
Eingegangen am 8. November 1978 [Z 145]

- [1] Übersichten: G. Quinkert, Angew. Chem. 77, 229 (1965); 84, 1157 (1972); 87, 851 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 211 (1965); 11, 1072 (1972); 14, 790 (1975).
- [2] J. Griffiths, H. Hart, J. Am. Chem. Soc. 90, 3297 (1968).
- [3] P. Schiess, P. Fünfschilling, Helv. Chim. Acta 59, 1745, 1756 (1976); P. Schiess, P. Radimerski, ibid. 57, 2583 (1974); Angew. Chem. 84, 345 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 288 (1972).
- [4] G. Seybold, U. Jersak, Chem. Ber. 110, 1239 (1977); G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 365 (1977).
- [5] Hersteller: Otto Fritz GmbH (Normag), D-6238 Hofheim.
- [6] $\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$ (aus Petrolether), MS: $M^+ = 176$; IR: OH-Bande.

Gehinderte Rotation an der Dreifachbindung

Von Philippe Koo Tze Mew und Fritz Vögtle^[*]

Während die Rotation um die C—C-Einfachbindung in Ethanen schon durch kleine Substituenten gehindert wird^[1a, b], ist vorauszusehen, daß dafür beim gestreckten Dreifachbindungssystem (1)^[1c] räumlich ausladende Substituenten erforderlich sind. Wir fanden, daß geeignet substituierte Triptycylgruppen eine Rotationsbehinderung außer in Butinen (1) auch in Butenen (2) und Butanen (3) bewirken.



Die DNMR-Spektroskopie am unsubstituierten Ditriptycyl-ethin (4a), -ethen (5a)^[2] und -ethan (6a) (siehe Tabelle 1) ergab nur für das Ethansystem bei tieferer Temperatur nachweisbare sterische Wechselwirkungen.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. P. Koo Tze Mew
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn