

sung von 6.4 mmol $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$ (THF) werden 0.84 g (5.4 mmol) 2-Octinsäuremethylester (5b) gegeben. Nach 12 h Rühren bei Raumtemperatur und Abziehen des Lösungsmittels unter Wasserstrahlvakuum werden unverbrauchtes $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$ (0.30 g) sowie (5b) (0.15 g) bei 50°C /10⁻² Torr abdestilliert. Der Rückstand wird durch 10 g Silicagel filtriert. Mit Petrolether/Ether (6:1) eluiert man die orangefarbene Zone von (6b): Ausbeute 1.07 g (70%) [¹H-NMR (C_6D_6): $\delta = 2.79$ (t, $J = 7$ Hz, CH_2 C≡C)].

Synthese von (7b): Zur unter Schutzgas gerührten Lösung von 1.0 g (2.9 mmol) (6b) in 100 ml Diethylether werden 50 g

Tabelle 1. Acetylenmangankomplexe (6), Allenmangankomplexe (7) und Allene (8).

	R	R'	E	(6) Ausb. [%] [5]	(8) Ausb. [%]	(7), ¹ H-NMR δ , J [b]
<i>a</i>	H	H	CO_2Et	70	81	2.66, t, 3 Hz
<i>b</i> [a]	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	CO_2Me	75	95	2.67, d, 3 Hz
<i>c</i> [a]	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁	H	CHO	75	[2]	2.86, br. s
<i>d</i>	—(CH ₂) ₅ —		COCH ₃	70	72	2.71, br. s
<i>e</i>	—(CH ₂) ₅ —		CHO	65	71	2.37, br. s

[a] (7b) und (7c) treten als chromatographisch leicht trennbare Isomere auf.

[b] 90 MHz. C_6D_6 , TMS; δ -Werte für zur Gruppe E α -ständiges H-Atom.

basisches Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I, Merck) gegeben. Nach ca. 6 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Aluminiumoxid abfiltriert und mehrmals mit Chloroform extrahiert. Nach Abziehen der Lösungsmittel erhält man quantitativ als gelbes Öl das Isomerengemisch (7b), das durch Chromatographie an Silicagel getrennt werden kann, was für die nächste Stufe aber nicht erforderlich ist [¹H-NMR (C_6D_6): $d = 6.09$ für das eine Isomer und 6.83 für das andere (t, $J = 7$ Hz; d, $J = 3$ Hz; 4-H)].

Synthese von (8b): In die Lösung von 1.0 g (7b) in 50 ml Aceton wird bei 0°C eine Lösung von 9.0 g Cer(IV)-ammoniumnitrat in 120 ml Aceton getropft (ca. 1 h). Nach 0.5 h Rühren wird mit 200 g Eis versetzt und zweimal mit Ether extrahiert. Die Extrakte werden eingeengt, wieder in Ether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Hexan gelöst und durch wenig Florisil filtriert: Ausbeute 0.42 g (95%) reines (8b).

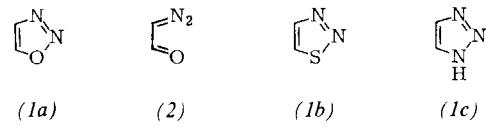
Eingegangen am 5. Juni 1979 [Z 281]

- [1] M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, *Angew. Chem.* 90, 736 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 690 (1978).
- [2] Ester werden fast quantitativ mit Eisen(III)-chlorid abgespalten, während bei Ketonen Cer(IV)-ammoniumnitrat, das schonender wirkt, erforderlich ist. Allenaldehyde können nur dann isoliert werden, wenn sie hoch substituiert sind: M. Bertrand, G. Gil, J. Viala, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1595; J. C. Clinet, G. Linstrumelle, *Nouv. J. Chim.* 1, 373 (1977), zit. Lit.
- [3] Die direkte Acetylen-Allen-Isomerisierung durch Basen ist meistens nur bei elektrophilen, homokonjugierten Derivaten von präparativer Bedeutung, die sich dabei in konjugierte Allencarbonylverbindungen umwandeln. Oft sind aber auch in diesem Fall wegen der Instabilität der Allene die Ausbeuten schlecht; siehe R. J. Bushby, *Q. Rev. Chem. Soc.* 24, 585 (1970).
- [4] Die Isomerisierungsgeschwindigkeit hängt stark vom Substituenten E ab: So ist die Isomerisierung bei einem Gewichtsverhältnis von 1:50 (Komplex (6): Al_2O_3) in 15 min (E = CHO), 45 min (E = COCH₃) und 5–6 h (E = CO₂R) beendet.
- [5] Bei Acetylenestern oder -ketonen ist ein 20proz. Überschuß an $\text{MeC}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$ (THF) günstig, bei Acetylenaldehyden ist dagegen ein Unterschuß an diesem Reagens erforderlich.
- [6] P. D. Landor, S. R. Landor, S. Mukasa, *Chem. Commun.* 1971, 1638.
- [7] Diese Verbindung wurde durch direkte Umsetzung des Liganden mit $\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_2$ (THF) erhalten: F. Edelmann, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* 128, 131 (1977).
- [8] Pyrexglas-Apparatur; 15°C ; Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125; unter Argon; ca. 2 h.

Existenz von 1,2,3-Benzoxadiazol in der Gasphase^[**]

Von Reinhard Schulz und Armin Schweig^[*]

1,2,3-Oxadiazole (1a) sind – im Gegensatz zu ihren Thia- und Aza-Analoga (1b) bzw. (1c) – noch unbekannt; bisher wurde nur die valenzisomere Diazocarbonylform (2) vorgefunden^[1].



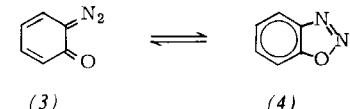
(1a)

(2)

(1b)

(1c)

Im festen Zustand sowie in Lösung gaben UV- und IR-Untersuchungen keinen Hinweis auf die Existenz des 1,2,3-Benzoxadiazols (4)^[2]. Durch UV-Photoelektronenspektroskopie konnten wir jetzt zeigen, daß das 6-Diazo-2,4-cyclohexadienon (3)^[3] in der Gasphase ein Gleichgewicht mit dem Benzoxadiazol (4) bildet.



(3)

(4)

Bei $40 \pm 10^\circ\text{C}$ erscheint im PE-Spektrum von (3) (Abb. 1) eine intensitätsschwache Bande bei 8.20 eV, die mit Sicherheit dem $^2\text{A}''(\pi)$ -Ionenzustand der Diazocarbonylform zuzuordnen ist. Dies ergibt sich aus dem Vergleich: mit der Bandenlage für die entsprechende Ionisierung beim isostrukturellen und isoelektronischen Ketoketen (5) (8.43 eV)^[4]; mit früheren massenspektroskopischen Messungen (8.26 eV)^[5]; mit Resultaten von CNDO/S^[6] sowie MNDO^[7]-PERTCI^[8]-Rechnungen (Abb. 2).

Bei 9.45 eV beginnt im Spektrum eine Reihe sehr viel intensiverer Banden (9.45, 9.95, 11.10, 12.37 eV), die wir anhand von PERTCI-Rechnungen mit MNDO-optimierten

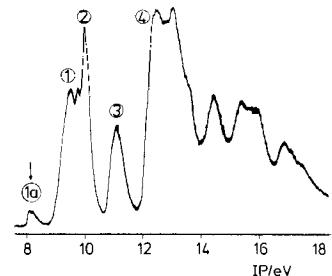


Abb. 1. He-I-Photoelektronenspektrum eines Gemisches aus 1,2,3-Benzoxadiazol (4) und 6-Diazo-2,4-cyclohexadienon (3) (80–90 bzw. 10–20%) bei $40 \pm 10^\circ\text{C}$. (4) entsteht überwiegend, wenn kristallines (3) in Gasphase übergeführt wird.

[*] Prof. Dr. A. Schweig, Dipl.-Chem. R. Schulz
Fachbereich Physikalische Chemie der Universität
Auf den Lahnbergen, D-3550 Marburg 1

[**] 83. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 82. Mitteilung: A. Schweig, N. Thon, noch unveröffentlicht.

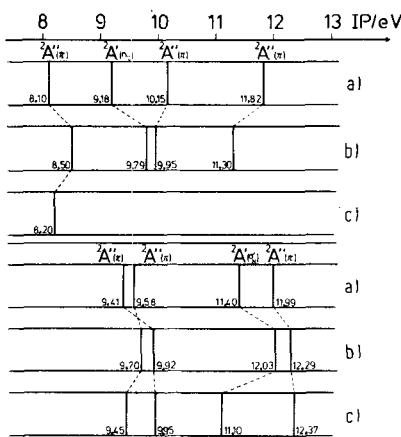
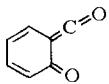
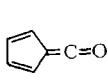


Abb. 2. Berechnete CNDO/S- (a) und MNDO-PERTCI- (b) und gemessene (c) vertikale Ionisierungspotentiale der Valenzisomere (3) (oben) und (4) (unten).

Molekülgeometrien (Abb. 2) dem Benzoxadiazol (4) zuordnen. Die Rechnungen reproduzieren das gemessene Spektrum gut (Ausnahme: MNDO- $^2\text{A}'(\sigma_N)$ -Ionenzustand bei 11.10 eV, der um 0.9 eV zu energiereich erhalten wird). Die gemessene erste Ionisierungsenergie (9.45 eV) stimmt außerdem hervorragend mit einem Schätzwert (9.50 eV) anderer Autoren überein^[5].



(5)



(6)

Beim Erhitzen des Probegases auf 320 °C entsteht unter N₂-Abspaltung ausschließlich 6-Fulvenon (6), dessen PE-Spektrum zwischen 10 und 12 eV keine Banden enthält^[4]. Dies beweist, daß die intensiven Banden ab 9.45 eV im Spektrum der Abbildung 1 nicht durch ein Zersetzungsprodukt von (3) verursacht werden.

Aus den relativen Bandenintensitäten der Ionisierung des Diazocyclohexadienons (Bande 1a bei 8.20 eV) und des Benzoxadiazols (Bande 1 und nachfolgende Banden) geht bei ähnlichen Ionisierungsquerschnitten hervor, daß in der Gasphase bei 40 ± 10 °C neben 80–90% (4) nur 10–20% (3) vorliegen. Dies entspricht einer größeren Stabilität der benzoischen gegenüber der chinoiden Struktur um etwa 1 kcal/mol.

Eingegangen am 19. April 1979 [Z 285]

- [1] M. Regitz: *Diazoalkane*. Thieme, Stuttgart 1977.
- [2] L. A. Kazitsyna, B. S. Kikot, A. V. Upadysheva, *Russ. Chem. Rev.* 35, 388 (1966).
- [3] B. S. Kikot, *J. Gen. Chem. USSR* 33, 221 (1963).
- [4] R. Schulz, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.* 1979, 59.
- [5] O. Thorstad, K. Undheim, *Chem. Ser.* 6, 222 (1974).
- [6] K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* 33, 19 (1974).
- [7] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899 (1977); M. J. S. Dewar, M. L. McKee, H. S. Rzepa, *ibid.* 100, 3607 (1978).
- [8] H. L. Hase, G. Lauer, K.-W. Schulte, A. Schweig, *Theor. Chim. Acta* 48, 47 (1978).

Thermische „walk“-Umlagerung im Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-System^[**]

Von Frank-Gerrit Klärner und Friedhelm Adamsky^[*]

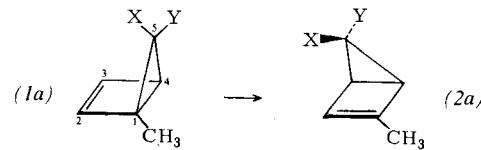
Bei einer Vielzahl fünfgliedriger Heterocyclen, z. B. Derivaten des Furans, Pyrrols und Thiophens, beobachtet man

[*] Doz. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. F. Adamsky
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

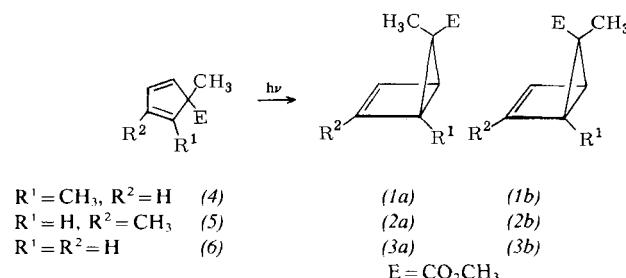
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

eine photochemische Isomerisierung, die eine Umverteilung der Ringatome bewirkt. Zur Erklärung dieser ungewöhnlichen Reaktion hat man häufig „walk“-Umlagerungen in den intermedial gebildeten, valenztautomeren Hetero-bicyclo[2.1.0]pent-2-enen postuliert^[1a]. Nach Lemal et al.^[1b] findet in Perfluortetramethyl-5-thia-bicyclopenten und seinem *exo*-Oxid auch bei thermischer Anregung eine rasche „walk“-Umlagerung statt.

Im carbocyclischen Bicyclopenten-System interessierte bisher hauptsächlich die elektrocyclische Ringöffnung zu chemisch aktivierten 1,3-Cyclopentadienen^[2c–e]. Eine „walk“-Umlagerung wurde nur bei photochemischer Anregung beobachtet^[2d]. Wir berichten über die thermische „walk“-Umlagerung (1a) → (2a), die der konkurrierenden Bicyclopenten-Cyclopentadien-Isomerisierung vorgelagert ist und bereits bei 0 °C mit hoher Stereoselektivität verläuft.



Für den experimentellen Nachweis dieser Umlagerung wurden die Bicyclopentenderivate (1a), (1b), (2a), (2b) und (3a), (3b) durch Photolyse der Cyclopentadiene (4), (5) bzw. (6) (–50 °C, Hg-Niederdruckbrenner NK 25/7 Fa. Hanau, Dimethylether) synthetisiert^[3]. Die Zuordnung der bei –10 °C säulenchromatographisch getrennten Diastereomere (1a), (1b), (2a), (2b) sowie (3a), (3b) beruht im wesentlichen auf dem ¹H-NMR-spektroskopischen Vergleich mit *exo*- und *endo*-5-Methylbicyclo[2.1.0]pent-2-en^[2c–4].



Das 1,5-Dimethylderivat (1a) lagert sich bereits bei 0 °C vollständig in zwei Produkte um (GC: 93:7)^[5]. Das Hauptprodukt ist identisch mit dem unabhängig synthetisierten 2,5-Dimethylderivat (2a), das Nebenprodukt mit dem Ausgangsstoff (4). Aus der ¹H-NMR-spektroskopischen Verfolgung der Isomerisierung (1a) → (2a) bei 0 °C ließ sich die Geschwindigkeitskonstante $k_{(1a), (2a)}$ zu $2.4 \times 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$ und damit die Gibbs-Aktivierungsenergie zu $\Delta G^* = 21.7 \text{ kcal/mol}$ ermitteln.

Ein ähnliches thermisches Verhalten zeigt auch das diastereomere 1,5-Dimethylderivat (1b). Allerdings beobachtet man in diesem Fall 97% elektrocyclische Ringöffnung (1b) → (4) und nur 3% „walk“-Umlagerung (1b) → (2b).

Die 2,5-Dimethylderivate (2a) und (2b) sind thermisch stabiler als (1a) und (1b), vergleichbar mit (3a) und (3b) sowie mit dem Stammsystem. Oberhalb Raumtemperatur lagern sich (2a), (2b) und (3a), (3b) zu den Cyclopentadienderivaten (5) bzw. (6) um. In Tabelle 1 sind ihre kinetischen Parameter denen des Stammsystems gegenübergestellt. Bei der Thermo-lyse von (2a) entsteht außer (5) (95%) auch das 1,5-Dimethylcyclopentadien (4) (5%), dessen Bildung auf eine – wenn auch nur in geringem Maße – wechselseitige „walk“-Umlagerung (2a) ⇌ (1a) hindeutet. Eine *exo*-*endo*-Isomerisierung