

4%), 296 ($M^+ - 2\text{CO}$, 3.4%), 268 ($M^+ - 3\text{CO}$, 25.3%), 240 ($M^+ - 4\text{CO}$, 81.7%). IR ($\nu(\text{CO})$, Pentan): 2026.0, 1960.0, 1936.5, 1907.5 cm^{-1} . **7b**: ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 37.2$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 0.98$ (s, 6 H, B-CH₃), 1.08 (t, 6 H, $^3\text{J}(\text{HH}) = 7.7$ Hz), 1.65 (s, 6 H), 2.13 (m, 2 H), 2.22 (m, 2 H); ^{13}C -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.35$ (br., B-CH₃), 16.1 (CH₃CH₂), 22.6 (CH₂CH₃), 28.3 (CCH₃), 138.5 (br. C4,5), 150.3 (C6), 211.1 (CO), 211.4 (2 CO), 217.3 (CO); MS-EI: m/z 396 (M^+ , 34.1%), 368 ($M^+ - \text{CO}$, 54.1%), 340 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100%), 312 ($M^+ - 3\text{CO}$, 56.5%), 284 ($M^+ - 4\text{CO}$, 11.8%). IR ($\nu(\text{CO})$, Pentan): 2029.0, 1964.0, 1920.5, 1909.5 cm^{-1} .

Eingegangen am 26. August 1987 [Z 2418]

CAS-Registry-Nummern:

5 ($\text{R}^1 = \text{Cl}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$): 112375-16-3 / **6a**: 112375-17-4 / **6b**: 112375-18-5 / **7a**: 112375-19-6 / **7b**: 112375-20-9 / $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$: 103670-41-3 / $\text{Cr}(\text{CO})_6$: 13007-92-6 / $\text{Mo}(\text{CO})_6$: 13939-06-5.

- [1] G. E. Herberich in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, F. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 1. Pergamon Press, Oxford 1982, S. 399 ff.
- [2] a) G. E. Herberich, H. Ohst, H. Mayer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 975; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 969; b) G. E. Herberich, B. Heßner, M. Hostalek, *ibid.* 98 (1986) 637 bzw. 25 (1986) 637.
- [3] T. N. Mitchell, W. Reimann, *Organometallics* 5 (1986) 1991.
- [4] ^{11}B -NMR (C_6D_6): $\delta = 16.6$, -45.4 (Verhältnis 1:1). Dies weist auf ein *nido*-Carbaboran-Derivat **2** hin; vgl. H. O. Berger, H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2884.
- [5] V. Schäfer, W. Siebert, unveröffentlicht.
- [6] **7b**: Raumgruppe $P2_12_12_1$, $a = 10.911(1)$, $b = 11.299(1)$, $c = 15.383(1)$ Å, $V = 1896.5$ Å³, $Z = 4$. $R = 0.027$ für 3039 beobachtete Reflexe (Zweikreis-diffraktometer, MoK_α -Strahlung, ω -Scan; Mo, O, B, C anisotrop, H isotrop, CH₃ als starre Gruppen). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52712, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) B. Lubke, F. Edelmann, U. Behrens, *Chem. Ber.* 116 (1983) 11, zit. Lit.; b) M. L. H. Green, A. Izquierdo, J. J. Martin-Polo, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 538.

Bildung von Cycloheptatrien/Norcaradien-Systemen bei der Zersetzung von Diaryldiazomethanen in Benzol**

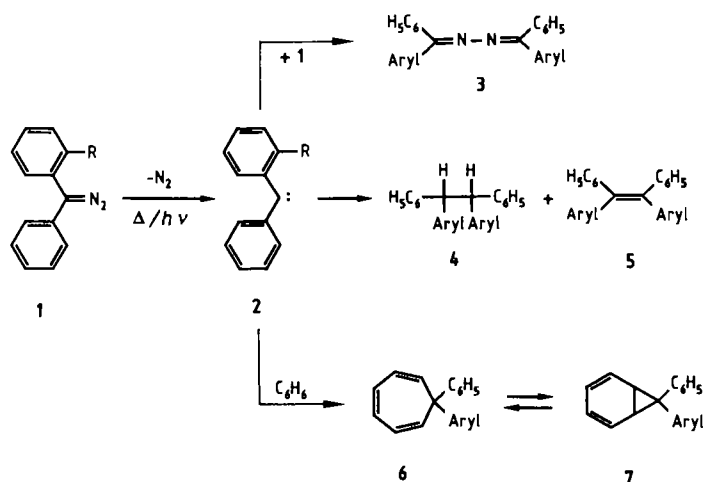
Von Klaus Hannemann*

Während zahlreiche Carbene mit Benzol Cycloheptatrien/Norcaradien-Systeme bilden^[1], wurde diese Reaktion unseres Wissens bisher nicht mit Diphenylcarben beobachtet. Als Produkte der thermischen und photochemischen Zersetzung von Diphenyldiazomethan **1a** wurden hauptsächlich Benzophenonazin **3a** sowie kleinere Anteile an Tetraphenylethan **4a** und Tetraphenylethen **5a** erhalten (Schema 1)^[2]. Wir konnten nun bei der thermischen Zersetzung von Diphenyldiazomethan **1a** und dessen *ortho*-Methylderivat **1b** die Addition der entsprechenden Carbene **2** an Benzol beobachten und die bisher unbekannten Cycloheptatrien/Norcaradien-Systeme **6/7** in beträchtlicher Ausbeute isolieren^[3,4].

Zersetzt man die Diazomethane **1** in siedendem Benzol, so hängt die Produktzusammensetzung stark von der Konzentration des Ausgangsmaterials ab. Bei hohen Konzentrationen von **1** dominiert die Reaktion des Carbens **2** mit seiner Vorstufe **1**^[2]. Bei größerer Verdünnung rücken die Reaktionen von **2** mit dem Lösungsmittel sowie mit Spuren von Verunreinigungen wie Wasser und Sauerstoff in den Vordergrund.

[*] Dr. K. Hannemann
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4046 Basel (Schweiz)

[**] Der Autor dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium, Herrn Prof. J. Witz für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Prof. H. Fritz (Ciba-Geigy) für das 400MHz-NMR-Spektrum. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.034-086) und der CIBA-Stiftung gefördert.



Schema 1. Aryl = C₆H₄R; a, R = H; b, R = CH₃.

Bei der Thermolyse von **1b** in siedendem Benzol (in präparativem Maßstab, hohe Verdünnung, weitgehender Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff) konnte in 32% Ausbeute ein Additionsprodukt aus **2b** und Benzol isoliert werden^[5]. Diphenylcarben **2a** ist weniger reaktiv: Unter gleichen Bedingungen wurden nur 8% der Additionsprodukte **6a/7a** erhalten. Die gleichen Verbindungen entstehen auch bei der Photolyse, jedoch sind die Ausbeuten dabei geringer^[6].

Die NMR-Spektren der Verbindungen lassen auf ein Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewicht schließen^[7]. Die chemischen Verschiebungen der 1,6-H- und -C-Atome reiner Cycloheptatriene liegen bei $\delta = 5.2$ –5.3 bzw. 120–130, während typische Norcaradiene bei $\delta = 2.8$ –3.5 bzw. 35–45 absorbieren (Tabelle 1). Die Resonanzen von Gleichgewichtssystemen liegen zwischen diesen Werten und aus ihrer Lage kann die Lage des Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewichts abgeschätzt werden^[8]. Die Additionsverbindung aus **2a** und Benzol zeigt eine Verschiebung von $\delta = 4.54$ und 96.20 für die 1,6-H- bzw. -C-Atome, was auf einen Anteil der Norcaradienform **7a** im Gleichgewicht von ca. 35% bei Raumtemperatur schließen läßt. Dagegen zeigen die Resonanzen bei $\delta = 2.87$ und 42.27 für die 1,6-H- bzw. -C-Atome des Additionsprodukts aus **2b** und Benzol, daß dieses fast vollständig als Norcaradien **7b** vorliegt. Die *ortho*-Methylgruppe beeinflusst demnach die Lage des Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewichts deutlich.

Arbeiten über Substituenteneinflüsse auf das Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewicht zeigten, daß sich die Norcaradienform durch π -Acceptoren in 7-Position^[9],

Tabelle 1. NMR-Daten ausgewählter Cycloheptatriene (CHT) und Norcaradiene (NCD).

Substitutionsmuster	Isomer	^1H -NMR [a]			^{13}C -NMR [a]	
		1,6-H	2,5-H	3,4-H	1,6-C	7-C
7- <i>tert</i> -Butyl [b] [8b]	CHT	5.21	6.09	6.57	126.0	50.6
7-Phenyl [b]	CHT	5.31	6.14	6.63		
7-Spirofluorenylidene [c]	CHT/NCD	4.74		6.16		
7,7-Diphenyl (6a) [d]	CHT/NCD	4.54	6.36	6.02	96.20	43.76
7-Phenyl-7- <i>o</i> -tolyl (7b) [d]	NCD	2.87	6.25	5.71	42.27	26.06
7,7-Dicyan [e]	NCD	3.47		6.2	6.8	
1,6-(1,3-Propandiyli) [8b]	NCD				38.6	20.2

[a] Chemische Verschiebung δ relativ zu TMS. [b] H. Günther, M. Görlitz, H.-H. Hinrichs, *Tetrahedron* 24 (1968) 5665. [c] H. Dürr, H. Kober, *Angew. Chem.* 83 (1971) 362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 342. [d] ^1H -NMR in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, ^{13}C -NMR in CDCl_3 . [e] C. Ganter, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 741.

durch Einbau des Norcaradiens in Ringsysteme^[8b, 10] und durch sterische Effekte^[11] stabilisieren läßt. Für die Verschiebung des Gleichgewichts $6 \rightleftharpoons 7$ beim Übergang von **6a/7a** zu **6b/7b** sind elektronische Gründe unwahrscheinlich, da eine *para*-Methylgruppe in ähnlichen Systemen keine vergleichbare Wirkung zeigt^[9] und die Methylgruppe einen +I-Effekt (negative Hammett-Konstante) statt eines das Norcaradiensystem stabilisierenden –I-Effekts aufweist. Der starke Einfluß der *ortho*-Methylgruppe hat daher wahrscheinlich sterische Gründe und ist somit ein Beispiel für einen beachtlichen „ortho“-Effekt.

Die Addition von Diarylcarbenen an Benzol eröffnet die Möglichkeit für systematische Studien der Einflüsse von Arylsubstituenten auf das Cycloheptatrien/Norcaradien-Gleichgewicht.

Arbeitsvorschrift

Zu 250 mL siedendem, wasserfreiem Benzol unter N₂ wurde in 24 h eine Lösung von **1** in Benzol getropft; die Mischung wurde weitere 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen von Benzol wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Gradientenelution mit Hexan, das 0,5–3% Essigester enthielt) getrennt.

a) Produkte der Reaktion mit 1,40 g (7,21 mmol) **1a** in 150 mL Benzol: 4 mg (0,7%) Biphenyl, 140 mg (8%) **6a/7a**, 102 mg einer Mischung aus **4a**, **5a** und zwei weiteren nicht identifizierten Verbindungen, 78 mg (6%) Benzophenon, 770 mg (59%) **3a**.

b) Produkte der Reaktion mit 500 mg (2,40 mmol) **1b** in 50 mL Benzol: Spuren von Biphenyl, 55 mg (13%) Phenylcyclobutabenzol, 210 mg (34%) **7b**, 20 mg (4%) **4b**, 27 mg (6%) 2-Methylbenzophenon, 95 mg (20%) **3b**.

Eingegangen am 4. September 1987 [Z 2421]

CAS-Registry-Nummern:

1a: 883-40-9 / **1b**: 52506-26-0 / **3a**: 983-79-9 / **3b**: 71104-26-2 / **4a**: 632-50-8 / **4b**: 37834-54-1 / **5a**: 632-51-9 / **6a**: 112423-70-8 / **7a**: 112423-71-9 / **7b**: 112423-72-0 / 2-Methylbenzophenon: 131-58-8 / Phenylcyclobutabenzol: 55190-64-2.

- [1] a) W. Kirmse: *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York 1971; b) M. Jones, Jr., R. A. Moss (Hrsg.): *Carbenes*, Wiley, New York 1973.
- [2] a) H. Staudinger, E. Anthes, F. Pfenninger, *Chem. Ber.* 49 (1916) 1928; b) W. E. Parham, W. R. Hasek, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 935; c) W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 614 (1958) 19; d) D. R. Dalton, S. A. Liebman, *Tetrahedron* 25 (1969) 3321; e) L. Benati, P. C. Montevicchi, P. Pagmolo, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 1437.
- [3] Ein Tricarbonylchromkomplex von **6a** wurde bereits beschrieben: G. Simonneaux, G. Jaouen, R. Dabard, *Tetrahedron* 36 (1980) 893. **6a** und andere substituierte Cycloheptatriene sind auch über die Addition von Diazomethanen an Benzvalen nach Denitrogenierung des Addukts und anschließender katalysierter Umlagerung zugänglich. Ich danke Prof. M. Christl, Würzburg, für die Mitteilung dieser unveröffentlichten Ergebnisse.
- [4] Übersichten: a) G. Maier, *Angew. Chem.* 79 (1967) 446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 402; b) D. Wendisch in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Band IV/3*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1972, S. 509; c) H. Kessler, *ibid.*, Band V/1d, S. 301.
- [5] Neben anderen Produkten konnten 12% Phenylcyclobutabenzol isoliert werden, das durch intramolekulare H-Abstraktion und anschließenden Ringschluß entsteht. Das Cyclobutabenzol entsteht bei Raumtemperatur nur in Spuren, bei der Pyrolyse (325°C) jedoch in über 50% Ausbeute. Dies ist in Einklang mit Befunden an vergleichbaren Systemen: H. E. Zimmerman, D. H. Paskovich, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 2149.
- [6] Die Effizienz der photochemischen Carbenaddition an Benzol ist temperaturabhängig: Die Photolyse von **1b** bei 50°C ergab 13% **6b/7b**, die bei Raumtemperatur 10%.
- [7] 7-(2-Methylphenyl)-7-phenylbicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien **7b**: farblose Nadeln, Fp = 70–71°C (MeOH), Kp = 100–110°C/0,05 Torr (Kugelrohr), ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 2,22 (s, 3 H; Me), 2,87 (m, J_{1,2} = 5,7, J_{1,6} = 8 Hz, 2 H; 1,6-H), 5,71 (m, J_{2,3} = 9,6, J_{2,4} = 0,7, J_{3,4} = 6,2 Hz, 2 H; 3,4-H), 6,25 (m, J_{2,5} = 0,8 Hz, 2 H; 2,5-H), 6,86 (m, 2 H; Aryl-H), 7,00–7,22 (m, 7 H; Aryl-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19,95 (q), 26,06 (s), 42,27 (d), 123,71 (d), 124,49 (d), 124,75 (d), 125,21 (d), 126,31 (d), 126,77 (d), 128,07 (d), 130,70 (d), 134,21 (d), 135,67 (s), 139,02 (s), 146,03 (s). – MS (70 eV): m/z 258 (79%, M⁺), 243 (70%), 181 (33%), 179 (30%), 178 (22%), 167 (35%), 166 (43%), 165 (100%), 152 (16%). – 7,7-Diphenylcycloheptatrien **6a**: farblose Nadeln, Fp = 104–105°C (MeOH), ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 90 MHz): δ = 4,54 (m, 2 H; 1,6-H), 6,02 (m, 2 H; 3,4-H), 6,36 (m, 2 H; 2,5-H), 7,05–7,24 (m, 10 H; Aryl-H). ¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 43,76 (s), 96,20 (d), 125,44 (d), 125,92 (d), 127,58 (2d), 128,94 (d), 145,71 (s). MS (70 eV): m/z 244 (30%, M⁺), 243 (12%), 167 (44%), 166 (36%), 165 (100%), 152 (12%), 115 (12%), 51 (10%).

- [8] Für Beispiele siehe a) M. Görlitz, H. Günther, *Tetrahedron* 25 (1969) 4467; b) H. Günther, T. Keller, *Chem. Ber.* 103 (1970) 3231; c) G. E. Hall, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2203; d) K. Takeuchi, H. Fujimoto, K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4981.
- [9] H. Günther, *Tetrahedron Lett.* 1970, 5173; b) R. Hoffmann, *ibid.* 1970, 2907; c) H. Günther, W. Peters, R. Wehner, *Chem. Ber.* 106 (1973) 3683; d) W. Betz, J. Daub, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2095; e) G. Maas, M. Regitz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2039; f) K. Takeuchi, H. Fujimoto, T. Kitagawa, H. Fujii, K. Okamoto, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 461.
- [10] H. Günther, H.-H. Hinrichs, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 706 (1967) 1.
- [11] a) H. Tsuruta, S. Mori, T. Mukai, *Chem. Lett.* 1974, 1127; b) K. Takahashi, K. Takase, H. Toda, *ibid.* 1981, 979; c) K. Takeuchi, T. Kitagawa, A. Ueda, Y. Senzaki, K. Okamoto, *Tetrahedron* 41 (1985) 5455, zit. Lit.

Synthesen und optische Eigenschaften endständig substituierter konjugierter Polyene**

Von Franz Effenberger*, Hubert Schlosser, Peter Bäuerle, Stefan Maier, Helmut Port und Hans Christoph Wolf*
Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Studien über Mechanismen des Energietransports in molekularen Systemen haben in den letzten Jahren große Bedeutung erlangt^[1]. Neben Untersuchungen zur Aufklärung der Vorgänge in biologischen Systemen, z. B. im Photosynthese-Apparat^[2], werden zunehmend Anstrengungen unternommen, Verbindungen zu synthetisieren, die für die Übertragung und Speicherung von Informationen auf molekularer Basis geeignet sind^[3]. Wir berichten hier über die Synthese konjugierter Polyene unterschiedlicher Länge, die endständig Substituenten tragen, deren spektroskopische Eigenschaften sich von denen der Polyenkette unterscheiden. Anhand von Absorptions-, Emissions- und Anregungsspektren werden die gezielte optische Anregung dieser Modellverbindungen und die Möglichkeiten eines intramolekularen Energietransports diskutiert.

Ausgehend von den Polycendialdehyden **1** und **7** haben wir über Wittig-Reaktionen eine Vielzahl konjugierter Polyene mit folgenden Endgruppen synthetisiert: 9-Anthryl (A), 1-Naphthyl (N) und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-2-yl (TPP) sowie *p*-Nitrophenyl, *p*-Dimethylaminophenyl, Ferrocenyl, Alkoxy-carbonyl, Carboxy und Methyl. Hier sollen jedoch nur die in den Schemata 1 und 2 aufgeführten Verbindungen sowie das als Vergleichssubstanz verwendete 4,8,13,17-Tetramethyl-2,4,6,8,10,12,14,16,18-eicosanonaen (TMEN) diskutiert werden^[4]. Die in der all-*E*-Konfiguration vorliegenden Dialdehyde **1** und **7** ergeben bei der Wittig-Reaktion nach säulenchromatographischer Reinigung zunächst *E/Z*-Isomerenmischungen, in denen die all-*E*-Isomere dominieren. Durch Umkristallisation lassen sich die all-*E*-Isomere anreichern: So liegen z. B. die Verbindungen 2-A und 3-A,N zu 100%, 3-A,A und 3-N,N zu 99%, 3-A,TPP zu 95% und **6** zu 70% in der all-*E*-Form vor. Die Isomerenverhältnisse wurden durch HPLC bestimmt und die Isomere ¹H-NMR- und UV/VIS-spektroskopisch zugeordnet.

In Abbildung 1a sind die Absorptionsspektren von Anthracen, 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin sowie von

* Prof. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. H. Schlosser, Dr. P. Bäuerle Institut für Organische Chemie der Universität Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. H. C. Wolf, Dipl.-Phys. S. Maier, Dr. H. Port 3. Physikalisches Institut der Universität Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart 80

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG (Überlassung von Polycendialdehyden) gefördert. Wir danken cand. chem. H. Strobel für engagierte Mitarbeit.