

Das Auftreten von zwei CN-Banden im IR-Spektrum (Nujol) bei 2121 und 2111 cm^{-1} spricht für einen oktaedrischen Komplex mit CN-Liganden in *cis*-Stellung. Aufgrund früherer Erfahrungen^[2, 3] war klar, daß der vierzählige Ligand nur dann nichtplanar am Metallzentrum eines oktaedrischen Komplexes koordiniert sein kann, wenn die Amidgruppen verzerrt sind. Eine Verschiebung der höchsten IR-Amidbande (1600 cm^{-1}) in **1** auf 1654 , 1648 , 1631 cm^{-1} in **2** belegt eindeutig eine beträchtliche Nichtplanarität der Amidgruppe. Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse^[6] sowie die Dunitz-Nichtplanaritätsparameter für Amide^[4, 7] sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

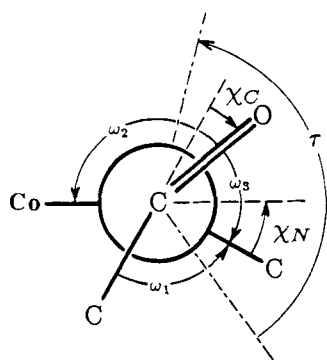
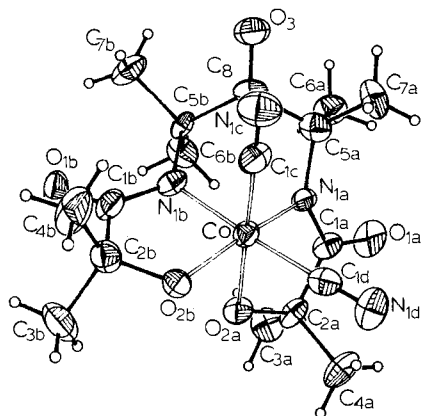


Abb. 2. Oben: Struktur von **2** im Kristall [6]. Unten: Nichtplanaritätsparameter für Amide nach Dunitz et al. [4]. Siehe auch [7].

Wie erwartet, sind die beiden Amidgruppen in **2** deutlich verzerrt, die N-Atome bleiben jedoch trigonal-planar umgeben ($\chi_{N1b} = -1^\circ$, $\chi_{N1a} = 1^\circ$). Die Verzerrung der Liganden rührt nur von der Verdrillung der C-N-Bindung her ($\tau_{N1b-C1b} = 15^\circ$, $\tau_{N1a-C1a} = 17^\circ$). Ebenso bleiben die Amid-C-Atome trigonal-planar umgeben ($\chi_{C1b} = \chi_{C1a} = 1^\circ$). Diese Ergebnisse legen nahe, daß $p \rightarrow d\pi$ -Bindungen zwischen den N-Atomen des Bisamido-Liganden und dem Co-Atom bestehen, die durch die starke π -Rückbindung der CN-Liganden noch begünstigt werden sollten.

Eingegangen am 9. Januar 1989 [Z 3114]

- [1] W. E. Stewart, T. H. Sidall, III, *Chem. Rev.* **70** (1970) 517.
- [2] T. J. Collins, R. J. Coots, T. T. Furutani, J. T. Keech, G. T. Peake, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5333, zit. Lit.
- [3] a) F. C. Anson, T. J. Collins, S. L. Gipson, J. T. Keech, T. E. Krafft, G. T. Peake, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6593; b) T. J. Collins, T. Lai, G. T. Peake, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1674.
- [4] a) J. D. Dunitz, F. K. Winkler, *J. Mol. Biol.* **59** (1971) 169; b) *Acta Crystallogr. Sect. B* **31** (1975) 251; c) A. Walsh, M. Leviy, S. Lifson, *J. Mol. Spectrosc.* **33** (1970) 84.

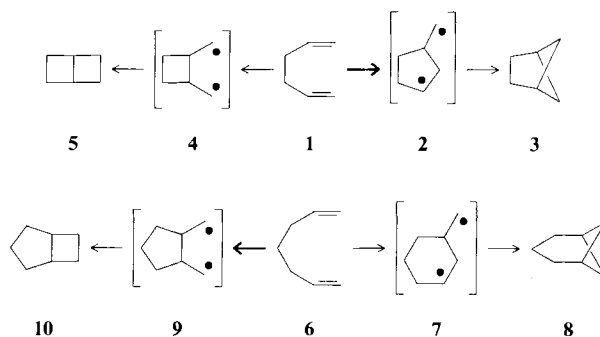
- [5] J. C. Brewer, T. J. Collins, M. R. Smith, B. D. Santarsiero, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 423.
- [6] Kristalldaten für $\text{NaK}_2 \cdot 2 \cdot \text{CH}_3\text{OH} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$: Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 9.869(1)$, $b = 17.323(2)$, $c = 16.083(3)\text{ \AA}$, $\beta = 94.85(1)^\circ$, $V = 2739.7(7)\text{ \AA}^3$, $Z = 4$; 1606 unabhängige Reflexe ($I \geq 3\sigma(I)$); Vierkreis-Diffraktometer, $\text{CuK}\alpha$, $3^\circ \leq 2\theta \leq 115^\circ$; Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrekturen sowie Korrekturen für den linearen Intensitätsabfall für 3766 unabhängige Reflexe; Korrektur der anomalen Dispersion für Co, K und Na; Lösung durch Direkte Methoden (SHELXTL); Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Nichtwasserstoffatome anisotrop, H isotrop); $R = 0.053$, $R_w = 0.058$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England), unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] Der Verdrillungswinkel τ und die Pyramidalisierungsterme χ_C und χ_N wurden wie folgt aus den primären Torsionswinkeln ω_1 , ω_2 und ω_3 erhalten: $\tau = (\omega_1 + \omega_2)/2$; $\chi_N = (\omega_2 - \omega_3 + \pi) \bmod 2\pi$; $\chi_C = (\omega_1 - \omega_3 + \pi) \bmod 2\pi$. Hier verwendeten wir den modifizierten Verdrillungswinkel: $\bar{\tau} = (\tau) \bmod \pi$ [3a]. $\bar{\tau}$ hat bei $\pm 90^\circ$ den größten Wert und kann als Winkel zwischen den idealisierten Positionen der p_z -Orbitale an C und N interpretiert werden. Die Pyramidalisierungsterme haben bei $\pm 60^\circ$ ihren größten Wert.

Regiochemie der intramolekularen [2 + 2]-Photocycloaddition von Cyclohexenon an Vinyl ether**

Von Evelyn Fischer und Rolf Gleiter*

Frau Professor Margot Becke-Goehring zum 75. Geburtstag gewidmet

Die „rule of five“ ist eine häufig angewendete empirische Regel zur Voraussage der Regiochemie von intramolekularen [2 + 2]-Photocycloadditionen offenkettiger, nicht konjugierter Diene^[1–3]. Sie besagt, daß dasjenige Regioisomer bevorzugt entsteht, bei dem als Zwischenprodukt ein Fünfring-Diradikal formuliert werden kann. Anhand der Cyclisierungen von 1,5-Hexadien **1** und 1,6-Heptadien **6** ist dies in Schema 1 gezeigt. Diese Regel gilt auch, wenn eine oder beide



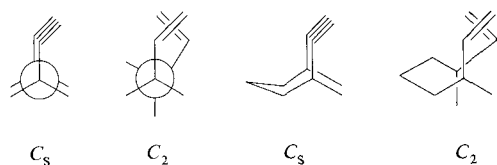
Schema 1.

Doppelbindungen in komplexere Systeme eingebaut werden^[4, 5]. Da die Stabilität der möglichen Zwischenprodukte die „rule of five“ nicht befriedigend erklärt, schlugen wir ein Zusammenwirken von elektronischen und sterischen Effekten im Übergangszustand vor^[6]. Bei **1** sollte durch den starken through-bond-Effekt der Ethanobrücke bei einem C_2 -

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. E. Fischer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270
D-6900 Heidelberg

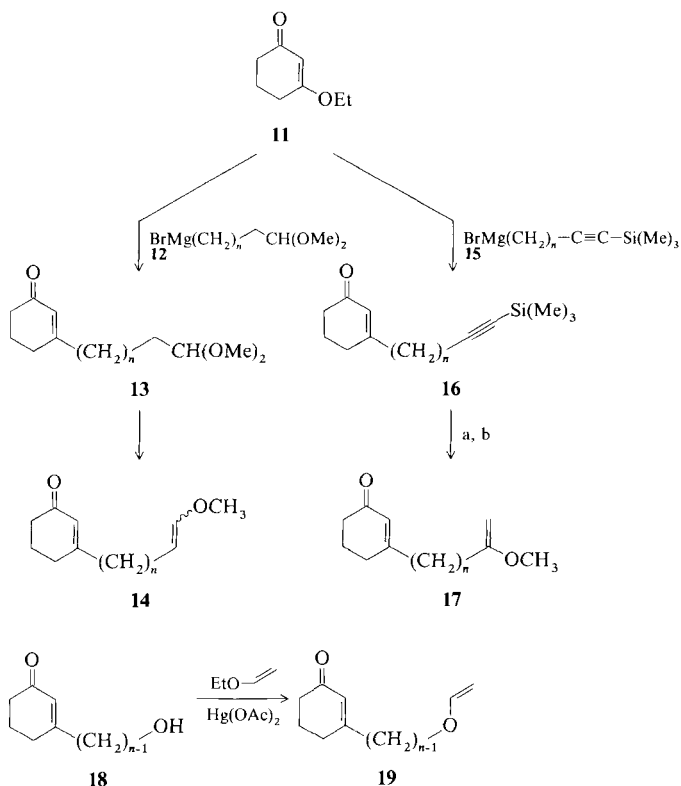
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft unterstützt. E. F. dankt dem Land Baden-Württemberg für ein Graduiertenstipendium.

oder C_5 -Übergangszustand die natürliche Reihenfolge der Grenzorbitale vertauscht sein^[6]; daher sollte sowohl für



Schema 2.

einen C_5 - als auch für einen C_2 -Übergangszustand die Aktivierungsenergie von elektronischen Faktoren abhängen. Die günstigeren sterischen Verhältnisse bei der C_2 -Konformation (Schema 2, links) sollten dann den Ausschlag für diesen Übergangszustand geben. Bei **6** und Dienen mit längeren Ketten erwarten wir die natürliche Sequenz der π -MOs (π_+ , π_- ; π^*_+ , π^*_-). Daraus resultiert im Gegensatz zur C_2 -Konformation kein elektronischer Beitrag zur Aktivierungsenergie für die C_5 -Konformation (Schema 2, rechts). Sterische Effekte sollten bei **6** und bei Dienen mit längeren Brücken geringer sein als bei **1**. Um den Einfluß von elektronischen Effekten auf die intramolekulare [2+2]-Photocycloaddition auszuloten, untersuchten wir die Verbindungen **14** ($n = 2 - 4$), **17** ($n = 2,3$) und **19** ($n = 2,4$) (Schema 3). Diese Verbindungen bestehen jeweils aus einem Cyclohexenonenteil, dessen Photochemie^[3b, 7] und Photophysik^[8] gut untersucht sind, und einem Vinyletherfragment, bei dem die Polarität der Doppelbindung durch die Alkoxygruppe gut steuerbar ist. Wir nehmen an, daß im angeregten Zustand zwischen dem Cyclohexenonenteil und dem elektronenreichen Vinyl-etherteil ein Exciplex entsteht.



Schema 3. a) KF; b) Hg(OAc)₂, MeOH, NaBH₄, NaOH. n siehe Text.

Die Synthese der Modellspezies **14**, **17** und **19** nach konventionellen Methoden ist in Schema 3 zusammengefaßt. Bei der Bestrahlung ihrer 10^{-3} M Lösungen in Cyclohexan

wurde ein 366 nm-Interferenzfilter verwendet. Die Produktzusammensetzungen^[9] erwiesen sich als unabhängig von der Anwesenheit eines Sensibilisators (Acetophenon, Benzophenon); sie sind zusammen mit den Quantenausbeuten in Tabelle 1 aufgeführt. Die ebenfalls dort angegebene jeweilige Lebensdauer des Triplettzustands τ_{RT} für **14** ($n = 2 - 4$) und **19** ($n = 4$) ergibt sich aus der Steigung der Stern-Volmer-Gerade ($k_{qT}\tau_{RT}$)^[10].

Tabelle 1. Verhältnis von Kopf-Kopf- (□) und Kopf-Schwanz-[2+2]-Cycloaddition (X), Quantenausbeute Φ , Lebensdauer des Triplettzustands τ_{RT} sowie Produkte der [2+2]-Photocycloadditionen von **14** ($n = 2 - 4$), **17** ($n = 2,3$) und **19** ($n = 2,4$).

| Edukt | Verhältnis □:X | Φ (τ_{RT} [ns]) | Photoprodukte (Ausbeute in % nach GC) |
|------------------------|-------------------|-------------------------------|--|
| 14 , $n = 2$ | 0:100 | 0.30 (0.24) | (38) (24) (23) |
| 14 , $n = 3$ | 100:0 | 0.46 (0.09) | (80) |
| 14 , $n = 4$ | 100:0 | 0.31 (1.1) | (93) |
| 17 , $n = 2$ | 100:0 | 0.13 | (75) |
| 17 , $n = 3$ | 100:0 | 0.71 | (36) (40) |
| 19 , $n = 2$ | 70:30 | 0.06 | (5) (6) (25) |
| 19 , $n = 4$ | 100:0 | 0.50 (1.8) | (81) (11) |

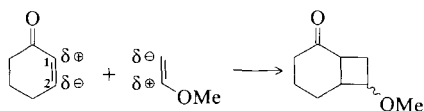
Bei der Diskussion der Ergebnisse in Tabelle 1 gehen wir von der in Schema 4 gezeigten Polarisierung des Triplett-Cyclohexenons und des Vinyletherteils aus^[11, 12]. Ein Vergleich der Daten in Tabelle 1 ergibt:

1) Verbindungen mit $n = 3$ liefern nur 1,2-überbrückte (Kopf-Kopf-)Addukte. Die Polarisierung der Enoletherdoppelbindung durch Methoxygruppen hat keinen Einfluß auf die Regioselektivität, wohl aber auf die Quantenausbeute. Verbindung **17**, $n = 3$, bei der die Polarisierung die Kopf-

Kopf-Cycloaddition begünstigt, hat eine höhere Quantenausbeute (0.71) als **14**, $n = 3$ (0.46).

2) Diene mit viergliedriger Kette zeigen die gleiche Regioselektivität wie Diene mit $n = 3$. Die Quantenausbeuten sind generell niedriger als für $n = 3$ und spiegeln auch hier die Polarisierung der Doppelbindungen wider [Φ (**14**, $n = 4$) < Φ (**19**, $n = 4$)].

3) Die Regioselektivität ist für $n = 2$ sehr stark von der Polarisierung der Enoetherdoppelbindung abhängig. Bei **14**, $n = 2$, begünstigt diese die Kopf-Schwanz-[2+2]-Cycloaddition, und es entstehen nur Tricyclo[5.2.1.0^{1,6}]decane. Allerdings ist die Quantenausbeute (0.30) niedriger als bei **14**, $n = 3$ (0.46), obwohl dort Kettenlänge und Enoether-Polarisierung entgegengesetzt wirken. Dreht man die Polarisierung um (**17**, $n = 2$, **19**, $n = 2$), dann geht die Quantenausbeute für die Kopf-Schwanz-[2+2]-Cycloaddition gegen Null.

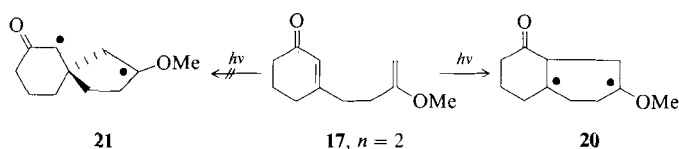


Schema 4.

Diese Ergebnisse bestätigen die Hypothese, daß in der through-bond-Wechselwirkung eine der Hauptursachen für die „rule of five“ zu suchen ist. Das Fehlen eines elektronischen Beitrags zur Aktivierungsenergie für den C_s -Übergangszustand bei Ketten mit $n = 3,4$ erklärt die Regioselektivität der Cycloaddition der entsprechenden Verbindungen^[6]; sämtliche Polarisierungseffekte der Substituenten werden überspielt. Bei Verbindungen mit $n = 2$, deren C_s - und C_2 -Übergangszustand eine elektronische Aktivierungsenergie erfahren^[6], ist dagegen die Polarisierung der Vinyl-etherdoppelbindung für die Regiochemie ausschlaggebend.

Die für $n = 2$ im Vergleich zu $n = 3,4$ erhöhte Aktivierungsenergie läßt sich auch aus den τ_{RT} -Werten ablesen: Während τ_{RT} für **19**, $n = 4$, und **14**, $n = 4,3$ mit abnehmender Kettenlänge kleiner wird, wie man dies für einen diffusionskontrollierten Prozeß erwartet, scheint bei **14**, $n = 2$, eine höhere Aktivierungsenergie den Vorteil der kurzen Kette zu überspielen und die Triplettlebensdauer zu verlängern.

Abweichungen von der „rule of five“ lassen sich zwanglos mit der Polarisierung der beiden Doppelbindungssysteme erklären; dagegen bleiben Fragen offen, wenn man nicht einen Exciplex annimmt^[13], sondern die Stabilität möglicher Diradikale heranzieht^[1-5, 14]. Die Stereochemie der Produkte läßt darauf schließen, daß solche Diradikale bevorzugt gebildet werden, bei denen sich eines der Radikalzentren an dem mit der Alkoxygruppe substituierten Kohlenstoffatom befindet. Eine Bevorzugung für C-1 oder C-2 [vgl. Schema 4] als zweites radikalisiertes Kohlenstoffatom scheint es nicht zu geben. Aufgrund dieser Überlegungen stellt sich dann z. B. die Frage, warum aus **17**, $n = 2$, ausschließlich das Folgeprodukt des Sechsringradikals **20** entsteht, obwohl doch das Fünfringdiradikal **21** stabiler sein sollte. Die Polarisierung begünstigt aber eindeutig **20** gegenüber **21**.



Eingegangen am 13. Februar 1989 [Z 3170]

- [1] R. Srinivasan, K. H. Carlough, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4932.
- [2] R. S. H. Liu, G. S. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4936.
- [3] a) W. L. Dilling, *Chem. Rev.* **66** (1966) 373; b) N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA 1978.
- [4] J. D. White, D. N. Gupta, *Tetrahedron* **25** (1969) 3331; F. T. Bond, H. C. Jones, L. Scerbo, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 4685; T. W. Gibson, W. F. Erman, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 1148; J. R. Scheffer, R. A. Wostradowski, *ibid.* **37** (1972) 4317.
- [5] a) S. Wolff, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1292; b) A. R. Matlin, C. F. George, S. Wolff, W. C. Agosta, *ibid.* **108** (1986) 3385; c) C. Schröder, S. Wolff, W. C. Agosta, *ibid.* **109** (1987) 5491; d) M. T. Crimmins, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1453, zit. Lit.
- [6] R. Gleiter, W. Sander, *Angew. Chem.* **97** (1985) 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 566.
- [7] D. O. Cowan, J. D. Drisko: *Elements of Organic Chemistry*, Plenum Press, New York 1976; W. Oppolzer, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 135; A. C. Weedon in W. M. Horspool (Hrsg.): *Synthetic Organic Photochemistry*, Plenum Press, New York 1984; P. A. Wender in J. D. Coyle (Hrsg.): *Photochemistry in Organic Synthesis*, The Royal Society of Chemistry, London 1986; siehe auch [5d].
- [8] G. Marsh, D. R. Kearns, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* **51** (1968) 1890; *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3129; R. Bonneau, *ibid.* **102** (1980) 3816.
- [9] Die Produkte wurden anhand der ¹H-NMR-Daten der Ketone identifiziert; zur Elementaranalyse wurden die Dinitrophenylhydrazone herangezogen.
- [10] Die Quench-Experimente wurden mit Piperin ausgeführt. Die Lebensdauer τ_{RT} errechnet sich aus der Diffusionskonstante in Cyclohexan [3b]: $k_{diff} = 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- [11] E. J. Corey, J. D. Bass, R. Le Mahieu, R. B. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5570; P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 41.
- [12] Die eingezeichnete Polarisierung spiegelt sich auch im HOMO des Enol-ethers und im LUMO des Cyclohexenons wider.
- [13] D. I. Schuster, G. E. Heibel, P. B. Brown, N. J. Turro, C. V. Kumar, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8261.
- [14] M. Ohsaku, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 1027.

Radikaltri- und -pentaanionen von Benzoldi- und -tri(glyoxylsäurethioestern)**

Von Andrzej Sawluk und Jürgen Voß*

Während Radikalmonoanionen von zahlreichen Verbindungen mit π -Elektronensystem seit Jahrzehnten bekannt sind^[1], wurden molekulare Radikale mit mehr als zwei negativen Ladungen erst in neuerer Zeit beschrieben: beispielsweise Radikaltrianionen von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Netz von konjugierten Doppelbindungen, höher geladene Kohlenwasserstoff-Ionen wie das Decacyclen-Hexaanion^[2] oder Oligoanionen der Tetramere und Pentamere vom Phenyl-Vinyl-Typ^[3], in denen die Coulomb-Abstoßung der Elektronen durch Delokalisierung vermindert werden kann^[4]. Eine Stabilisierung ist aber auch durch funktionelle Gruppen mit Atomen hoher Polarisierbarkeit wie Schwefel möglich.

In den Thion- und Dithioestern der Benzoldi- und -tri-glyoxylsäure **1–4**^[5–7] haben wir Verbindungen gefunden, die nur einen Benzolring enthalten, aber trotzdem sehr leicht mehrere Elektronen aufnehmen. Dies ergibt sich sowohl aus den elektroanalytischen Messungen als auch den ESR-Spektren^[5]. Im differentiellen Puls polarogramm des Tris(dithio-esters) **4**, gemessen in Dimethylformamid (DMF)^[10], sieht man fünf Maxima bei $E_{1/2} = -0.13, -0.35, -0.59, -1.31$ und -1.62 V (vgl. Abb. 1).

[*] Prof. Dr. J. Voß, Dr. A. Sawluk
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] ESR-Untersuchungen an Carbonsäureestern, 11. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A. S. dankt der Konrad-Adenauer-Stiftung für ein Promotionsstipendium. – 10. Mitteilung: R. Edler, J. Voß, *Chem. Ber.* **122** (1989) 187.