

det, falls die 4p-Orbitale des Ga^{III}-Ions den Hauptanteil des Superaustauschs vermitteln. Aus der Perspektive einer Konfigurationswechselwirkung beinhaltet dieser Superaustausch einen virtuellen angeregten Zustand, in dem das überbrückende Gallium-Ion vom Semichinon-Anion-Liganden reduziert wird. Dies zeigt, daß diamagnetische, oktaedrisch von *ortho*-Semichinon-Anion-Liganden umgebene Metall-Ionen ein geeignetes Mittel sind, paramagnetische Baueinheiten so anzuordnen, daß Spinausrichtungen, die zu ferromagnetischen Wechselwirkungen führen, aufrechterhalten werden können.

Eingegangen am 23. September 1992 [Z 5593]

- [1] *Magnetic Molecular Materials* (Hrsg.: D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio), Kluwer, Dordrecht, 1991.
- [2] *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems* (Hrsg.: R. D. Willett, D. Gatteschi, O. Kahn), Reidel, Dordrecht, 1985.
- [3] O. Kahn, J. Galy, Y. Journaux, J. Jaud, I. Morgenstern-Badarau, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2165.
- [4] a) A. Sugawara, S. Bandow, K. Kimura, H. Iwamura, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 368; b) K. Teki, T. Takui, K. Itoh, H. Iwamura, K. Kobayashi, *ibid.* **1986**, 104, 2147; c) I. Fujita, Y. Teki, T. Takui, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Sawaki, H. Iwamura, A. Izuoka, T. Sugawara, *ibid.* **1990**, 112, 4074.
- [5] A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 630.
- [6] Kristalldaten für **1**: C₄₂H₆₀GaO₆, M_r = 730.6, rhomboedrisch, R3, a = 16.419(2), c = 13.899(3) Å, V = 3244(9) Å³, Z = 3, ρ_{ver.} = 1.122 g cm⁻³, μ(MoKα) = 6.71 cm⁻¹, T = 298 K. Von 1070 unabhängigen Reflexen (2θ_{max} = 45°, Siemens P4-Diffraktometer, MoKα) waren 886 beobachtet (4σF_o). Die systematischen Auslöschungen der Reflexe sprachen für alle rhomboedrischen Raumgruppen außer R3c und R3c. Die E-Statistiken (|E² - 1| = 0.727) deuteten auf eine der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppen R3, R3m oder R32. Da wir von einer dreizähligen Drehachse als einzigem Symmetrieelement des Moleküls ausgingen, wählten wir zu Beginn die erste der drei Alternativen, was später durch die Verfeinerung bestätigt wurde. Strukturlösung nach der Patterson-Methode. Alle Nichtwasserstoffatome wurden mit anisotropen thermischen Parametern verfeinert, die Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen in die Verfeinerung miteinbezogen. R(F) = 0.049 (0.0631 für alle Daten), R(wF) = 0.0543 für 148 verfeinerte Parameter. Die maximale/minimale Restelektronendichte betrug weniger als ±0.3 Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] a) C. G. Pierpont, S. K. Larsen, S. R. Boone, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1331; b) C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 38, 45; c) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 76, 187.
- [8] S. R. Sofen, D. C. Ware, S. R. Cooper, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 234.

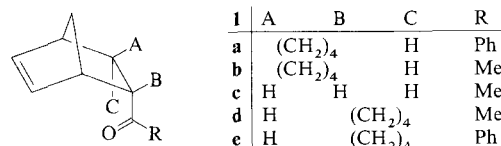
Eine neue Photoreaktion von γ,δ-ungesättigten Ketonen: die Oxadi-π-ethan(ODPE)-Umlagerung

Von Johannes Leitich und Kurt Schaffner*

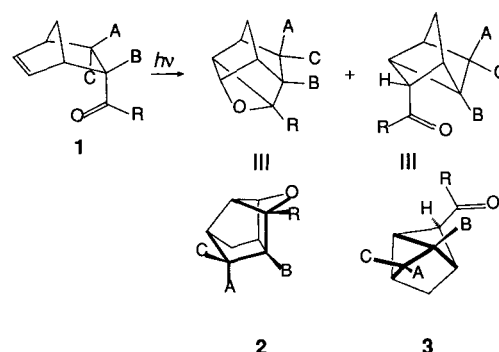
Die leicht zugänglichen *endo*-Diels-Alder-Addukte **1** aus 1,3-Cyclopentadien und *cis*- oder *trans*-1-Cyclohexenyl(methyl)- oder -(phenyl)keton oder Methyl(vinyl)keton waren von uns im Zusammenhang mit einer Untersuchung der Photochemie der genannten Ketone hergestellt worden^[1]. Unerwarteterweise stießen wir dabei auf eine neuartige Photoisomerisierung von **1**, die zum gespannten Tricyclo[3.2.0.0^{3,6}]heptan-Gerüst führt, und die in einigen Fällen mit hohen chemischen Ausbeuten verläuft.

[*] Prof. Dr. K. Schaffner, Dr. J. Leitich
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, W-4330 Mülheim an der Ruhr

Die bisher bekannten intramolekularen Photoreaktionen von γ,δ-ungesättigten Ketonen umfassen, je nach Strukturtyp, Oxetanbildung^[4, 5], Oxa-En-Addition^[4], Cyclopentanringschluß^[4], β-Spaltung unter Bildung von Allyl- und Oxaallylradikalen^[6] und Z/E-Isomerisierung der C=C-Bindung^[7]. Sauters et al. beobachteten die glatte und einheitliche Bildung der Oxetane **2** bei Belichten zahlreicher *endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5-ylketone vom Typ **1** (z.B. von **1c**^[8]) und untersuchten diese Reaktion eingehend^[5]. Entspre-



chend fanden auch wir, daß sich **2a** und **2b**^[9] aus **1a** bzw. **1b** bei direkter Belichtung (Bedingungen siehe Tabelle 1) einheitlich bilden; im Falle von **1a** auch bei Tripletsensibilisierung (Schema 1).



Schema 1.

Bei der Tripletsensibilisierung von **1b** hingegen entstand überraschenderweise zu ca. 60% das isomere Keton **3b** und nur zu ca. 20% das erwartete **2b**. Der E_T-Wert (Triplettenergie in kcal mol⁻¹) des Sensibilisators Benzonnitril (76.5^[10]) deutet auf eine Anregung der C=C- (Norbornen: 72.3 ≤ E_T ≤ 76^[11]), nicht der C=O-Bindung (E_T-Wert für Aceton: 79–82)^[12]. Im Gegensatz zu **1b** ergab **1c** unter den gleichen Sensibilisierungsbedingungen nur langsam das Oxetan **2c** als weit überwiegendes Produkt neben einem Gemisch undefinierter Nebenprodukte. Im Falle von **1d** und **1e** ge-

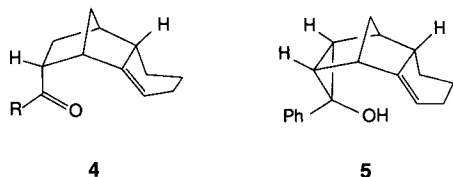
Tabelle 1. Produkte (Anteile durch ¹H-NMR bestimmt; 1.0 = 100% des umgesetzten Edukts) nach direkter Belichtung und nach Tripletsensibilisierung von Verbindungen des Typs **1**.

Edukt 1	direkt belichtet [a]		tripletsensibilisiert		Bed.
	2	3	2	3	
a	1.0	0.0	1.0	0.0	[b]
b	1.0	0.0	0.2 [c]	0.6	[d]
c	1.0	0.0	0.8 [c]	0.0	[d]
d	0.5	0.5	0.0	1.0	[d, e, f]
e	0.0	1.0	0.0	1.0	[b, f]

[a] λ > 300 nm, Hg-Hochdrucklampe, Hexan oder Acetonitril. [b] Acetophenon als Lösungsmittel, λ > 300 nm. [c] Es ist nicht auszuschließen, daß die Bildung von **2** in diesen Fällen auf Singlettsensibilisierung durch Benzonnitril und/oder auf die zu < 1% erfolgende direkte Lichtabsorption zurückzuführen ist. [d] Benzonnitril in *tert*-Butylalkohol, λ = 254 nm. [e] Aceton als Lösungsmittel oder Acetophenon in Benzol, λ > 300 nm. [f] Benzophenon in Benzol, λ > 300 nm.

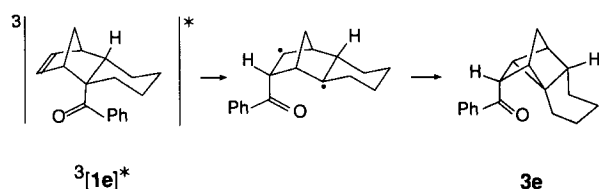
winnt die Bildung von Produkten des Typs **3** die Oberhand: **1d** ergibt triplettensensibilisiert ausschließlich **3d** und bei direkter Belichtung **2d** und **3d** in etwa gleichen Anteilen. **1e** schließlich, in scharfem Kontrast zu **1a**, bildet unter beiden Bedingungen ausschließlich **3e**. Tabelle 1 faßt die Befunde zusammen.

3e geht bei direkter Belichtung eine effiziente Sekundärphotoreaktion zu **4** ($R = Ph$) und **5** ein; diese Produkte werden im Verhältnis 1:1.2 gebildet. **3d** wird entsprechend in **4** ($R = Me$) umgewandelt^[13]. Diese Sekundärphotoreaktionen werden durch Zusatz des Triplettlöschers 1,3-Pentadien (1 M) vollständig unterbunden, die Bildung von **3** (wie auch von **2**) wird dadurch nicht beeinträchtigt.



Die Entscheidung, ob **1** zu **2** oder zu **3** reagiert, wird durch mindestens drei Faktoren beeinflusst: Einmal durch die Art der elektronischen Anregung, wie die Beispiele **1b**, **d** zeigen. Des weiteren durch den Alkylierungsgrad jenes C-Atoms, von dem aus die Acylgruppe unter letztendlicher Bildung von **3** wandert, wie der Vergleich **1b/1c** ergibt. Schließlich begünstigt die räumliche Nähe von Carbonyl-C-Atom und C-C-Doppelbindung, wie sie besonders in **1d**, **e** erzwungen ist, die Bildung von **3**. Diese besondere räumliche Nähe in **1d**, **e** macht sich als bathochrome Verschiebung der längstwelligsten ($n\pi^*$) UV-Absorptionen gegenüber denen der jeweiligen hydrierten Ketone um $450\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ bemerkbar (bei **1a**, **b** und **1c** ist nur eine sehr viel kleinere Verschiebung zu beobachten) und führt offenbar zu einer starken Absenkung der Energie des niedrigsten Triplettzustandes, wie die effiziente Sensibilisierbarkeit der Bildung von **3d**, **e** durch Benzophenon ($E_T = 68.6$) zeigt; zur Bildung von **3b** wird dagegen Benzonitril ($E_T = 76.5$) benötigt.

Die Bezeichnung „Oxadi- π -ethan“-Umlagerung im Titel für die Bildung von **3** ergibt sich in Analogie zur „Di- π -ethan“-^[14] und zur „Oxadi- π -methan“(ODPM)-Umlagerung. Von letzterer, die seit langem bekannt ist^[15], unterscheidet sich die hier beschriebene Umlagerung formal nur durch das Vorhandensein eines zweiten gesättigten C-Atoms zwischen C=C- und C=O-Einheit, wodurch statt einer 1,2-eine 1,3-Wanderung des Acylrestes und statt eines Cyclopropanringschlusses ein Cyclobutanringschluß stattfindet. Eine nichtallylische 1,3-Wanderung eines Acylrestes ist unseres Wissens bisher noch nicht beobachtet worden. Über die genannte Ähnlichkeit hinaus besteht eine deutliche Analogie zur ODPM-Umlagerung hinsichtlich der Abhängigkeit der Reaktivität vom elektronischen Anregungszustand^[15], die nahelegt, daß die beiden Umlagerungen auch in ihrem Mechanismus ähnlich sind. Demnach wäre der in Schema 2 am



Schema 2.

Beispiel **1e** formulierte zweistufige Mechanismus anzunehmen.

Eingegangen am 15. Oktober 1992 [Z 5628]

- [1] **1c** siehe Lit. [8] **1e** siehe Lit. [2]. **1d** siehe Lit. [3].
- [2] J. Leitch, I. Heise, S. Werner, C. Krüger, K. Schaffner, *J. Photochem. Photobiol. A* **1991**, *57*, 127–151.
- [3] P. E. Eaton, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 50–57.
- [4] A. Pascual, N. Bischofberger, B. Frei, O. Jeger, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 374–388, zit. Lit.; J. Berger, M. Yoshioka, M. P. Zink, H. R. Wolf, O. Jeger, *ibid.* **1980**, *63*, 154–190, zit. Lit.
- [5] R. R. Sauters, A. A. Hagedorn, S. D. van Arnum, R. P. Gomez, R. V. Moquin, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5501–5505, zit. Lit.; R. R. Sauters, A. D. Rousseau, B. Byrne, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4947–4953, zit. Lit.
- [6] K. J. Crandall, J. P. Arrington, R. J. Watkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1967**, 1052.
- [7] H. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 932.
- [8] R. R. Sauters, W. Schinski, M. M. Mason, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 79–82.
- [9] Die Molekülstrukturen sowie die Stereochemie aller Verbindungen folgen aus deren 400 MHz- 1H - sowie 100 MHz- ^{13}C -NMR-Spektren (Breitbandentkopplung, DEPT-Sequenz) einschließlich $^{13}C/^1H$ -COSY, $^1H/^1H$ -Spin-Spin-Entkopplungen und -NOE-Spektren, mit denen sich alle Resonanzsignale (außer den schlecht aufgelösten der Mittelstücke der Tetramethylenbrücken) eindeutig zuordnen ließen. Die Molekülstruktur von **3e** ist zusätzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gesichert (I. Ortmann, C. Krüger, unveröffentlicht).
- [10] Soweit nicht anders vermerkt sind alle E_T -Werte aus: S. L. Murov, *Handbook of Photochemistry*, Dekker, New York, **1973**.
- [11] T. Ni, R. A. Caldwell, L. A. Melton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 457–464; R. A. Caldwell, University of Texas at Dallas, persönliche Mitteilung.
- [12] Acetophenon ($E_T = 73.7$) war als Sensibilisator unwirksam; Aceton (als Lösungsmittel, $E_T = 79\text{--}82$) führte zu einem komplexen Gemisch, welches kein **2b**, wenig **3b**, und stattdessen hauptsächlich Produkte enthielt, die aus einem H-Transfer von Aceton an die angeregte C=C-Bindung hervorgegangen zu sein scheinen.
- [13] Diese Reaktionen werden offenbar über eine δ -H-Abstraktion durch das Sauerstoffatom der angeregten Carbonylgruppe eingeleitet. Das so gebildete 1,5-Diradikal stabilisiert sich durch Fragmentierung einer gespannten C-C-Bindung zu einem 1,3-Diradikal, welches zu **4** und **5** reagiert.
- [14] W. C. Schumann, D. B. Vashi, J. A. Ross, R. W. Binkley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 21–24.
- [15] Übersichtsartikel: D. I. Schuster in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Vol. 3 (Hrsg.: P. DeMayo), Academic Press, New York, **1980**, S. 232–279; K. Schaffner, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 641–653; K. N. Houk, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 1–74; ergänzend: M. J. C. M. Koppes, H. Cerfontain, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1988**, *107*, 549–562; T. J. Eckersley, N. A. J. Rogers, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3759–3768, zit. Lit.; D. E. Sadler, J. Wendler, G. Olbrich, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2064–2071; Übersichtsartikel über synthetische Anwendungen: M. Demuth, *Org. Photochem.* **1991**, *11*, 37–109.

Stabile, von Tetraethinylethen abgeleitete [12]- und [18]Annulene**

Von John Anthony, Carolyn B. Knobler und François Diederich*

In memoriam Franz Sondheimer

Wir beschrieben kürzlich die Synthese von Tetraethinylethen **1a**^[1] sowie der endständig geminal doppelt ungeschützten (**1b**, **c**)^[1], einfach ungeschützten (**1d**)^[2] und *trans*

[*] Prof. F. Diederich, J. Anthony
Laboratorium für Organische Chemie
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich
Dr. C. B. Knobler
Department of Chemistry and Biochemistry
University of California
Los Angeles, CA 90024–1569 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation, der American Chemical Society (ACS graduate student fellowship für J. A.) und der ETH (Einrichtungskredit) gefördert. Nach den IUPAC-Regeln wäre Tetraethinylethen als 3,4-Diethinyl-3-hexen-1,5-din zu bezeichnen. Der Trivialname Tetraethinylethen ist aber einprägsamer und gleichfalls eindeutig.