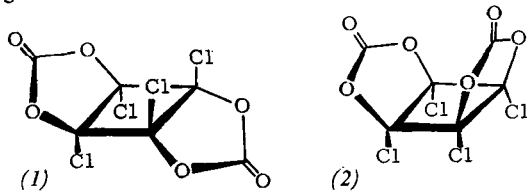


Derivate des tetrameren Kohlenmonoxids^[**]

Von Hans-Dieter Scharf und Helmut Seidler^[*]

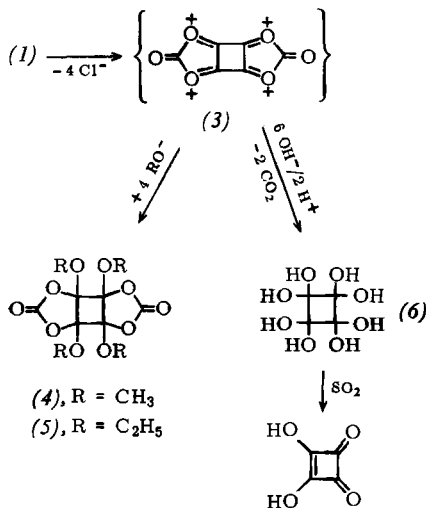
Dichlorvinylencarbonat^[1] dimerisiert bei der Bestrahlung konzentrierter Lösungen in Aceton mit Licht der Wellenlänge $\lambda \geq 290 \text{ nm}$ ^[2] zu den stereoisomeren 2+2-Cycloaddukten (1) und (2). Beide Produkte haben die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{O}_6\text{Cl}_4$ ^[3] und werden im Verhältnis 3:1 gebildet.



In Cyclohexan als Lösungsmittel findet man das gleiche Verhältnis, die Quantenausbeute ist jedoch in Aceton um den Faktor 5 größer, so daß eine Triplet-Sensibilisierung wahrscheinlich ist. Die Bevorzugung des „anti“-Isomeren im Reaktionsprodukt ist damit in Einklang^[4].

(1) kristallisiert aus den Bestrahlungsansätzen direkt aus, (2) muß aus den angereicherten Fraktionen durch fraktionierende Kristallisation isoliert werden.

Verbindung (1) ist thermisch überraschend stabil. Längeres Erhitzen der Schmelze unter Rückfluß ($K_p = 200^\circ\text{C}$) ergibt keine merkliche Veränderung. Die Hydrolyse mit Aceton/Wasser führt quantitativ zum Octahydroxycyclobutan (6)^[5], das mit dem Produkt aus der Oxidation der Quadratsäure mit Salpetersäure^[6] identisch ist^[7].



Die Verbindung (6) läßt sich durch Reduktion mit SO_2 nach^[6] wieder in Quadratsäure überführen.

Die Alkoholyse von (1) mit Methanol oder Äthanol, ebenfalls unter $\text{S}_{\text{N}}1$ -Bedingungen, führt sehr schnell unter Austausch aller vier Cl-Atome gegen OR-Gruppen zu den Verbindungen (4) und (5), ohne daß partielle Substitutionsprodukte nachgewiesen werden können.

(4): $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_{10}$ ^[3], $F_p = 200^\circ\text{C}$ (Aceton), IR-CO-Frequenz: 1830 cm^{-1} , NMR [8] ($[\text{D}_6]$ -Aceton): Singulett bei $\tau = 6.28$.

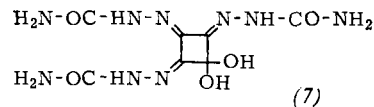
(5): $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ ^[3], $F_p = 128^\circ\text{C}$ (Äthanol), IR-CO-Frequenz: $1810, 1855$ (Schulter) cm^{-1} , NMR [8] ($[\text{D}_6]$ -Aceton): Quartett bei $\tau = 6.0$ (2 H), Triplet bei $\tau = 8.65$ (3 H), $J = 6 \text{ Hz}$.

Überraschenderweise werden unter diesen Bedingungen die Carbonatreste nicht angegriffen, obwohl die alkoholischen Lösungen stark sauer reagieren^[9]. Zur Erklärung dieses Sachverhaltes ist die Existenz eines Kations (3) als Zwischenstufe anzunehmen, das durch die nucleophilen OR-Gruppen abgefangen wird.

Bei der Verwendung eines Methanol/Äthanol-Gemisches (1:1) bilden sich neben (4) zwei gemischte Substitutionsprodukte. Die Verbindung (5) ist in dem Produktgemisch nicht enthalten.

Kochen von (4) oder (5) mit verdünnter Salzsäure führt ebenfalls zu Octahydroxycyclobutan (6).

Die Verbindungen (1), (2), (4), (5) und (6) ergeben mit Semicarbazid-hydrochlorid ein orangefarbenes Semicarbazon, dem wir aufgrund der Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_9$ (MW = 301.23) und IR-spektroskopischer Daten (OH- und NH-Valenzschwingungen bei 3000 bis 3500 cm^{-1} , $\nu_{\text{CO}} = 1680 \text{ cm}^{-1}$) die Struktur eines Cyclobutantetron-trisemicarbazon-monohydrates (7) zuschreiben.



Die Substanz läßt sich aus Eisessig umkristallisieren und erweist sich dünnschichtchromatographisch^[10] als einheitlich. Vor Erreichen des Schmelzpunktes verpufft sie.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von (1) und (2):

70 g Dichlorvinylencarbonat in 50 ml wasserfreiem Aceton werden bei Raumtemperatur 7 Tage bestrahlt^[2]. In dieser Zeit lassen sich insgesamt 8.6 g (1) abfiltrieren. Die Mutterlauge wird ohne Erhitzen eingeeengt, wobei weiteres (1) ausfällt, dessen Menge durch Ausfrieren noch vermehrt werden kann. Die Mutterlauge wird im Hochvakuum destilliert, wobei etwa 50 g unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden ($K_p = 20$ bis $30^\circ\text{C}/3.5 \text{ Torr}$). Schließlich gehen 6 g eines Öls über ($K_p = 110^\circ\text{C}/3.5 \text{ Torr}$), das in der Vorlage erstarrt und zu etwa 80% aus (2) besteht. Durch fraktionierende Kristallisation aus Petroläther (80 bis 100°C), in dem (1) schwerer löslich ist als (2), läßt sich (2) in kristalliner Form gewinnen. (1): $F_p = 157^\circ\text{C}$, (2): $F_p = 97^\circ\text{C}$; IR-Absorption: $\nu_{\text{CO}}: 1840$ und 1870 cm^{-1} .

Eingegangen am 7. September 1970 [Z 280]

[*] Prof. Dr. H.-D. Scharf, Dipl.-Chem. Helmut Seidler
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[**] Die Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen gefördert.

[1] H.-D. Scharf, W. Droste u. R. Liebig, *Angew. Chem.* 80, 194 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 215 (1968); H.-D. Scharf, M. Feilen u. W. Pinske, *Chem. Ber.*, im Druck.

[2] Tauchapparat aus Pyrexglas. Lichtquelle: HPK 125 W (Philips).

[3] Für die angegebenen Summenformeln existieren entsprechende Elementaranalysen.

[4] H.-D. Scharf, *Fortschr. chem. Forschung* 11, 216 (1969).

[5] Hydrolyse bei 80°C , $F_p = 146^\circ\text{C}$ (Zers.) (Aceton/Wasser), [6]: $F_p = 140^\circ\text{C}$.

[6] R. West, H. Y. Niu u. M. Ito, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2584 (1963).

[7] OH-Protonensignal im NMR-Spektrum ($[\text{D}_5]$ -Pyridin): $\tau = 4.02$. Die OH-Protonen des all-cis-Tetrahydroxycyclobutans [W. Hartmann u. R. Steinmetz, *Chem. Ber.* 100, 217 (1967)] liegen im gleichen Lösungsmittel bei $\tau = 4.15$.

[8] Varian-T-60 NMR-Spektrometer, TMS als Standard.

[9] Erfahrungsgemäß solvolysieren Monocarbonate dieses Typs unter diesen Bedingungen leicht. Siehe [1].

[10] Al_2O_3 -G/Eisessig.

Das Biradikal von Schlenk. — Ein Molekül mit Triplet-Grundzustand

Von Gerd Kothe, Karl-Heinz Denkel und Wolfgang Sümmerrmann^[*]

Moleküle, die in MO-Näherung im energetisch tiefsten Zustand zwei entartete, einfach besetzte, oberste Einelektronenorbitale besitzen, haben im allgemeinen einen Triplet-Grundzustand, der um die Fermi-Korrelationsenergie