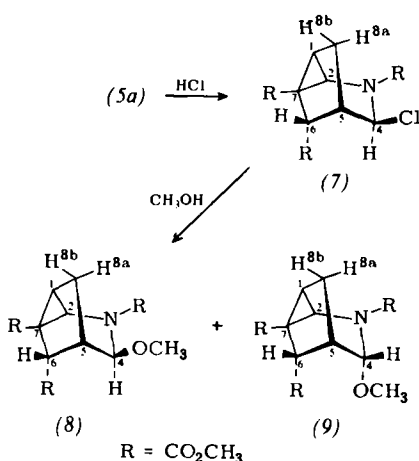


Bishomopyrrol-diester (5a) als farbloses Öl gewonnen, das aus Essigester/Petroläther kristallisiert (50–55%). Bei der indirekten Anregung in Aceton wird keine Umwandlung zu (5a) beobachtet.

Der Tetracyclus (5a) ist bis ca. 200°C stabil und geht auch in diesem Temperaturbereich mit Acetylendicarbonsäuredimethylester keine Additionen an das Bishomopyrrol-Gerüst ein. Hingegen setzt er sich mit HCl-Gas bei Zimmertemperatur praktisch momentan zu (7) um. Zugabe von Methanol ergibt ein Gemisch der isomeren Verbindungen (8) und (9) (Verhältnis ≈ 20:1).

Die Struktur des Photoproduktes (5a) ist neben den chemischen Abwandlungen zu (7), (8) und (9) vor allem durch die spektroskopischen Daten gesichert. Die Stereochemie der HCl- und Methanol-Addition in (7) und (8)



ergibt sich aus J_{5,6} sowie aus der durch Doppelresonanz gesicherten W-Kopplung J_{4,8b}. Das Fehlen dieser W-Kopplung sowie die höhere Lage des Signals von H^{8a} gegenüber dem von H^{8b} bestätigen die *endo*-Stellung der Methoxygruppe in (9). Für eine primäre Anregung des Maleinester-Chromophors bei der Isomerisierung (3a) → (5a) spricht der Befund, daß (3b) thermisch zwar ebenfalls (4b) liefert, jedoch weder bei der direkten noch bei der sensibilisierten Anregung eine [2π+2σ]-Cycloaddition zu (5b) eingeht.

Eingegangen am 3. Februar 1971 [Z 363]

[1] Photochemische Umwandlungen, 43. Mitteilung. – 42. Mitteilung: H. Prinzbach, W. Auge u. M. Basbudak, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.

[2] H. Prinzbach, W. Eberbach u. G. v. Vehl, *Angew. Chem.* 77, 454 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 436 (1965).

[3] H. Prinzbach u. M. Klaus, *Angew. Chem.* 81, 289 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 276 (1969).

[4] H. Prinzbach, M. Klaus u. W. Mayer, *Angew. Chem.* 81, 902 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 883 (1969); dort weitere Literaturangaben.

[5] Inter molekulare Aziridin-Olefin-Cycloadditionen siehe: R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 1753 (1967); H. Nozaki, S. Fujita u. R. Nozaki, *Tetrahedron* 24, 2193 (1968).

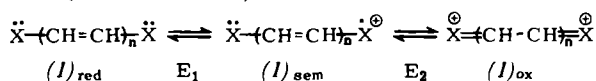
[6] Siehe z. B. R. Huisgen, L. Möbius, G. Müller, H. Stangl, G. Szeimies u. J. M. Vernon, *Chem. Ber.* 98, 3992 (1965); P. Scheiner, *J. Org. Chem.* 30, 7 (1965); H. Tanida, T. Tsuji u. T. Irie, *ibid.* 31, 3941 (1966).

[7] Vgl. A. G. Anastassiou, *J. Org. Chem.* 31, 1131 (1966).

Über die Gleichgewichtslage bei vinylogenen zweistufigen Redoxsystemen

Von Siegfried Hünig, Friedrich Linhart und Dieter Scheutzwow^[*]

Redoxsysteme der allgemeinen Struktur (1) erlauben Einelektronenübertragungen in zwei diskreten Schritten^[1–3], wobei das Redoxgleichgewicht [Gl. (1)] stark auf der Seite des Radikalkations („Violsens“^{[4])} (1)_{sem} liegen kann (K bisher bis 10¹⁰).



$$\text{red} + \text{ox} \rightleftharpoons 2\text{sem} \quad (1)$$

$$K = [\text{sem}]^2 / [\text{red}][\text{ox}]$$

Unter Anknüpfung an frühere Abschätzungen^[5] haben P. Čásky und R. Zahradník^[6] einen linearen Zusammenhang zwischen log K vinyloger Systeme (1) und der nach

$$E_{\pi}^{\text{ox}} + E_{\pi}^{\text{red}} - 2E_{\pi}^{\text{sem}} = J_{\text{mm}} \quad (7)$$

berechneten Änderung der π-Elektronenenergie nachweisen können unter der Voraussetzung, daß Solvatationseffekte zu vernachlässigen sind. Diese Annahmen treffen für die bisher untersuchten Systeme (1) (n = 1 bis 3) zu, in denen jedoch X Teil eines (aromatischen) Heterorings ist^[6].

Um auch das Verhalten der π-Systeme zu untersuchen, die nicht direkt mit aromatischen Ringen verknüpft sind, synthetisierten wir nunmehr die vinylogenen Verbindungen (2)_{red} und (2)_{ox} (n – 1 = m = 1 bis 5) und erzeugten (2)_{sem} (m = 1 bis 5) durch Komproportionierung von (2)_{red} und (2)_{ox} in Acetonitril (Schema 1)^[8,9]. (2)_{sem} (m = 1 bis 5) zeigen charakteristische Absorptions- sowie ESR-Spektren mit ausgeprägter Hyperfeinstruktur bei den niedrigen Gliedern^[8]. Die >C(CH₃)₂-Gruppe beteiligt sich erwartungsgemäß nicht an der Delokalisation des Einzelelektrons: Das ESR-

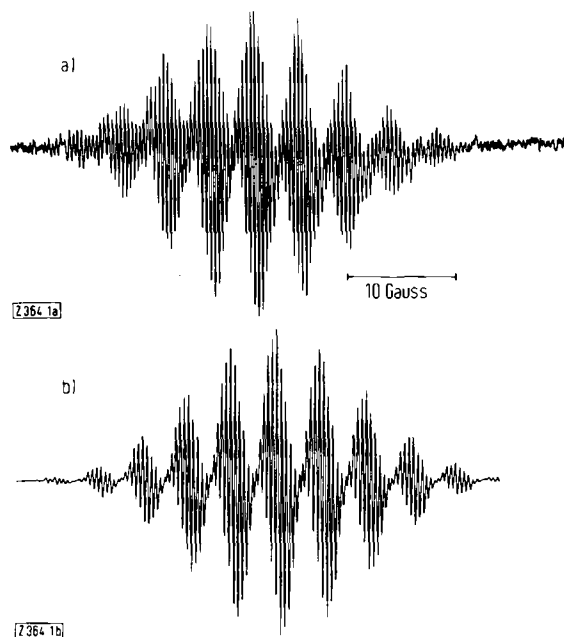
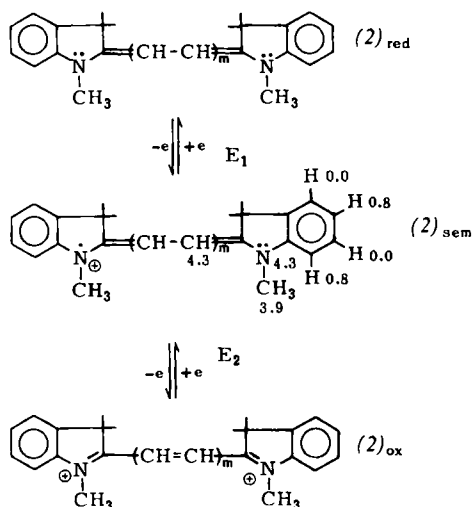


Abb. 1. a) ESR-Spektrum von (2)_{sem} (m = 1) in Acetonitril; b) simuliertes Spektrum.

[*] Prof. Dr. S. Hünig, Dr. F. Linhart und Dr. D. Scheutzwow
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr



Schema 1. $m = 1$ bis 5; eingezeichnete Kopplungskonstanten in $(2)_{\text{sem}}$ gelten für $m = 1$.

Spektrum von $(2)_{\text{sem}}$ ($m = 1$) läßt sich ohne Berücksichtigung dieser Gruppe mit den angegebenen Kopplungskonstanten gut simulieren (Abb. 1)^[9].

Damit verhält sich (2) als rein vinyloges System, das zudem als bisher längste Reihe vorliegt. K ist für $m = 1$ bis 3 aus dem Polarogramm zugänglich^[10], für $m = 3$ bis 5 aus den Extinktionen der Komproportionierungslösung^[11]. Wie die Tabelle zeigt, nimmt $\log K$ und damit die thermodynamische Stabilität von $(2)_{\text{sem}}$ mit wachsender Kettenlänge rapide ab, d. h. der Abstand zwischen E_1 und E_2 wird immer geringer.

	1	2	(2), $m =$ 3	4	5
E_1 [a]	-60	-58	—	—	—
E_2 [a]	+280	+90	—	—	—
E_m [a, b]	+110	+16	-30	-50	-67
Anteil an $(2)_{\text{sem}}$ (%)	99,8	90	48	6	<1
$\log K$	5,9	2,5	0,5	-1,7	-3,5
$J_{\text{mm}}^{\text{sem}}$ (eV) [c]	4,02	3,68	3,40	3,16	2,96

[a] E (mV) in CH_3CN gegen Ag/AgCl .

[b] $E_m = (E_1 - E_2)/2$.

[c] $J_{\text{mm}}^{\text{sem}}$ = Repulsionsintegral.

Wie bei den früher untersuchten Violenen^[6] wird K von substanzspezifischen Solvatationseffekten kaum beeinflusst. Dies zeigt die lineare Abhängigkeit zwischen $\log K$ von (2) und $J_{\text{mm}}^{\text{sem}}$ für $m = 1$ bis 5.

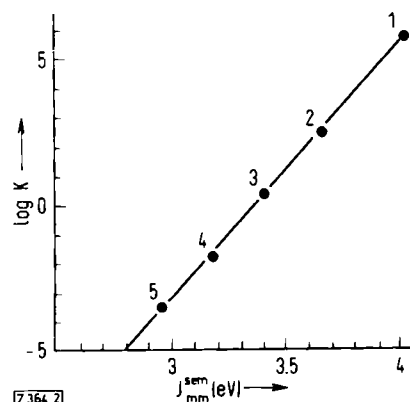


Abb. 2. Korrelation zwischen $\log K$ und $J_{\text{mm}}^{\text{sem}}$ für (2) , $m = 1$ bis 5.

Damit erhöht sich die Bedeutung dieser Berechnungen für Voraussagen über weitere Redoxsysteme vom Typ (1) . Insbesondere bestätigt sich, daß $J_{\text{mm}}^{\text{sem}}$ größer als 4 eV sein soll, wenn die Isolierung von $(1)_{\text{sem}}$ in Substanz angestrebt wird (d. h. $\log K > 3$).^[6]

Eingegangen am 10. Februar 1971 [Z 364]

[1] S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 676, 32 (1964).

[2] Vgl. den Überblick bei S. Hünig, H. Balli, H. Conrad, H. Friedrich, J. Groß, G. Kießlich, G. Ruider, G. Sauer u. D. Scheutzw, Pure Appl. Chem. 15, 109 (1967).

[3] S. Hünig und H. Quast in: Optische Anregung organischer Systeme. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 184. Die gleichen Überlegungen gelten für $\text{red}^{2+} + \text{ox} \rightleftharpoons 2 \text{sem}^{\ominus}$.

[4] Letzte Kurzmitteilung: S. Hünig u. J. Groß, Tetrahedron Lett. 1968, 2599; weitere Beispiele siehe [3].

[5] N. S. Hush u. J. Blackledge, J. Chem. Phys. 23, 514 (1955).

[6] P. Čárský, S. Hünig, D. Scheutzw u. R. Zahradnik, Tetrahedron 25, 4781 (1969).

[7] E_x : Gesamt- π -Elektronenenergie des betrachteten Systems; J_{mm} : Coulombrepulsionsintegral des einfach besetzten MO.

[8] $m = 1, 3-5$, Dissertation F. Linhart, Universität Würzburg 1970.

[9] $m = 2$, Dissertation D. Scheutzw, Universität Würzburg 1966. Simulierung mit dem Programm „Hyfrag“ von D. Scheutzw auf der Rechenanlage EL X8 im Rechenzentrum der Universität Würzburg.

[10] R. Brdička, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 47, 314 (1941); L. Michaelis, Chem. Rev. 16, 243 (1935); B. Elema, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 54, 78 (1935); vgl. auch [1, 2, 4].

[11] Dieses einfache Verfahren (vgl. [8]) liefert Mindestwerte für $\log K$, die in vergleichbaren Fällen bis $\pm 20\%$ von den polarographischen Werten abweichen.

Isocyanid-Komplexe von Thorium- und Uranhalogeniden^[*]

Von Franz Lux und U.-E. Buße^[*]

Interessant im Zusammenhang mit der Diskussion der Bindungsverhältnisse von Actinoiden ist der Existenzbereich entsprechender Organometallverbindungen. In den bisher beschriebenen derartigen Actinoiden-Verbindungen haben mit einer Ausnahme^[1] die Liganden gegenüber dem Actinoidatom eine negative Oxidationszahl^[2]. Wir haben die Komplexbildung mit Neutralliganden unter Bildung von Actinoid-Kohlenstoff-Bindungen untersucht und berichten über die ersten Isocyanid-Komplexe von Actinoiden ohne stabilisierende π -Liganden wie z. B. in $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U} \cdot \text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ^[1].

0,75 g (1 mmol) Urantetrajodid ergibt bei der Umsetzung mit 1,25 ml (10 mmol) Cyclohexylisocyanid in 10 ml wasserfreiem n-Hexan bei -5°C nach 80 Std. Reaktionsdauer, Abfiltrieren, Waschen mit 20 ml n-Hexan und Trocknen am Hochvakuum (10^{-5} Torr) – alle Operationen bei -5°C – in quantitativer Ausbeute gelbes Tetrajodotetrakis(cyclohexylisocyanid)uran(IV), $\text{UJ}_4(\text{CNC}_6\text{H}_{11})_4$.

Die Verbindung ist nicht merklich sauerstoff-, jedoch extrem feuchtigkeitsempfindlich. Sie kann bei 0°C einige Zeit aufbewahrt werden, verändert sich aber bei Raumtemperatur langsam unter Dunkelfärbung. Mit dieser Alterung vermindert sich ihre Löslichkeit erheblich. Der nicht gealterte Komplex löst sich kaum in n-Hexan, mäßig in Benzol, sehr gut in Chloroform, Aceton, Methanol etc. In den ursprünglich gelben Lösungen entsteht allmählich ein dunkelbrauner Niederschlag.

[*] Prof. Dr. F. Lux und Dipl.-Chem. U.-E. Buße
Institut für Radiochemie der Technischen Universität München
8046 Garching bei München

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