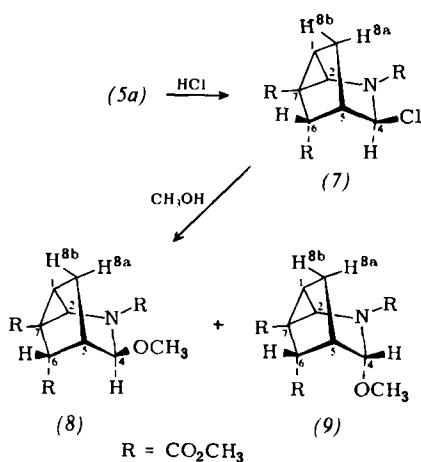


Bishomopyrrol-diester (5a) als farbloses Öl gewonnen, das aus Essigester/Petroläther kristallisiert (50–55%). Bei der indirekten Anregung in Aceton wird keine Umwandlung zu (5a) beobachtet.

Der Tetracyclus (5a) ist bis ca. 200°C stabil und geht auch in diesem Temperaturbereich mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester 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 $\approx 20:1$).

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)



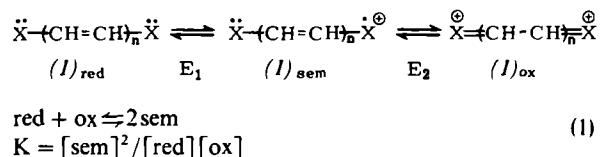
ergibt sich aus $J_{5,6}$ sowie aus der durch Doppelresonanz gesicherten W-Kopplung $J_{4,8b}$. Das Fehlen dieser W-Kopplung sowie die höhere Lage des Signals von H^{8a} gegenüber dem von H^{8b} bestätigen die *endo*-Stellung der Methoxy-Gruppe in (9). Für eine primäre Anregung des Maleinester-Chromophors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

Eingegangen am 3. Februar 1971 [Z 363]

Über die Gleichgewichtslage bei vinylogen zweistufigen Redoxsystemen

Von Siegfried Hünig, Friedrich Linhart und Dieter Scheutzow¹⁾

Redoxsysteme der allgemeinen Struktur (1) erlauben Einelektronenübertragungen in zwei diskreten Schritten^[1–3], wobei das Redoxgleichgewicht [Gl. (1)] stark auf der Seite des Radikalkations („Violens“^[4]) (1)_{sem} liegen kann (K bisher bis 10^{10}).



Unter Anknüpfung an frühere Abschätzungen^[5] haben P. Čársky 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 Solvationseffekte zu vernachlässigen sind. Diese Annahmen treffen für die bisher untersuchten Systeme (1) ($n=1$ bis 3) zu, in denen jedoch X Teil eines (aromatischen) Heteroringes ist^[6].

Um auch das Verhalten der π -Systeme zu untersuchen, die nicht direkt mit aromatischen Ringen verknüpft sind, synthetisierten wir nunmehr die vinylogen 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 $>C(CH_3)_2$ -Gruppe beteiligt sich erwartungsgemäß nicht an der Delokalisation des Einzelelektrons: Das ESR-

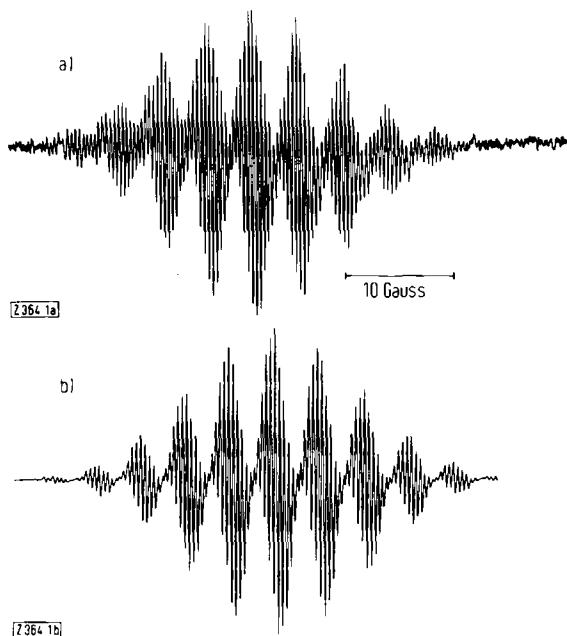


Abb. 1. a) ESR-Spektrum von (2)_{sem} ($m=1$) in Acetonitril; b) simuliertes Spektrum.

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

[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. Veh, Angew. Chem. 77, 454 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 436 (1965).

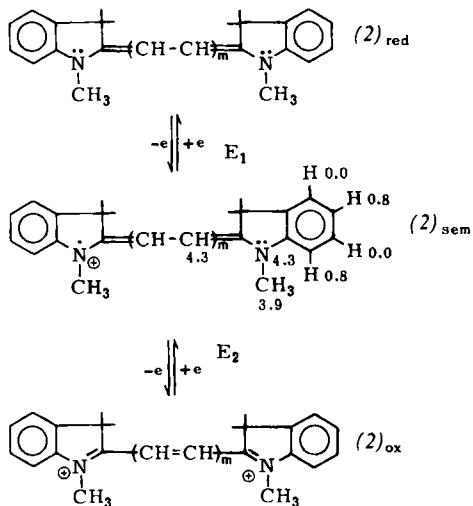
[3] H. Prinzbach u. M. Klaus, Angew. Chem. 81, 289 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 276 (1969).

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

[5] Intermolekulare 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).



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

Spektrum von $(2)_{sem}$ ($m=1$) 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 $(2)_{sem}$ mit wachsender Kettenlänge rapide ab, d. h. der Abstand zwischen E_1 und E_2 wird immer geringer.

	$(2), m=$				
	1	2	3	4	5
E_1 [a]	-60	-58	-	-	-
E_2 [a]	+280	+90	-	-	-
E_m [a,b]	+110	+16	-30	-50	-67
Anteil an $(2)_{sem}$ (%)	99.8	90	48	6	<1
$\log K$	5.9	2.5	0.5	-1.7	-3.5
J_{mm}^{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_{mm}^{sem} = Repulsionsintegral.

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

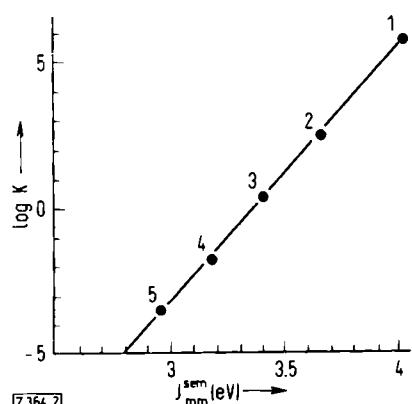


Abb. 2. Korrelation zwischen $\log K$ und J_{mm}^{sem} für (2) , $m=1$ bis 5.

Damit erhöht sich die Bedeutung dieser Berechnungen für Voraussagen über weitere Redoxsysteme vom Typ (2) . Insbesondere bestätigt sich, daß J_{mm}^{sem} größer als 4 eV sein soll, wenn die Isolierung von $(2)_{sem}$ in Substanz angestrebt wird (d. h. $\log K > 3$).^[6]

Ein 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. Scheutzow, 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 $\text{red}^{2\ominus} + \text{ox}^{2\oplus} \rightleftharpoons 2\text{sem}^0$.

[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. Čársky, S. Hünig, D. Scheutzow u. R. Zahradník, Tetrahedron 25, 4781 (1969).

[7] E_n : 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. Scheutzow, Universität Würzburg 1966. Simulierung mit dem Programm „Hyfralg“ von D. Scheutzow 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. Buse^[†]

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^[11] die Liganden gegenüber dem Actinoidatom eine negative Oxidationszahl^[12]. 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 $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}\cdot\text{CNC}_6\text{H}_{11}$ ^[11].

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 Tetrajodotetakis(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. Buse
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.