

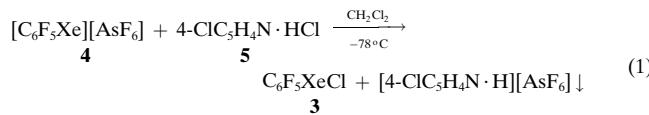
C₆F₅XeCl und [(C₆F₅Xe)₂Cl][AsF₆]: die ersten isolierten und zweifelsfrei charakterisierten Xenon(II)-Chlor-Verbindungen**

Hermann-Josef Frohn,* Thorsten Schroer und Gerald Henkel

Xe^{II}-F-Verbindungen wie XeF₂ und Salze mit den Kationen [XeF]⁺ und [Xe₂F₃]⁺ sind thermisch stabile Substanzen.^[1] Bei den Xe^{II}-Cl-Verbindungen XeCl₂ und XeClF handelt es sich nicht um in Substanz isolierte Verbindungen. Sie wurden unter speziellen Tieftemperaturbedingungen, z. B. in Matrix, gebildet. Die Matrixspezies XeCl₂ wurde durch IR-,^[2] Raman-,^[2b, 3] und Mößbauer-Spektrometrie^[4] und die Verbindung XeClF^[5] durch ihr IR- und Raman-Spektrum charakterisiert. 1966 erhielt Meinert^[6] bei der Hochfrequenzanregung (25 MHz, 150–350 mA, –80 °C) eines 1:1:1-Gemisches aus Xe, F₂ und SiCl₄ bzw. CCl₄ einen sublimierbaren Feststoff, der im Negativionen-Massenspektrum unter anderem ein [XeCl][–]-Fragment aufwies. Anhand dieser Information ordnete er dem bis 80 °C stabilen Produkt die Konstitution XeCl₂ zu.

Unsere Untersuchungsergebnisse an Verbindungen mit dem C₆F₅Xe-Fragment deuteten darauf hin, daß es eine realistische Chance gab, zu thermisch stabileren Xe^{II}-Cl-Verbindungen mit der Bindungstriade C-Xe-Cl zu gelangen, da das [C₆F₅Xe]⁺-Ion **1** eine geringere Elektrophilie und ein niedrigeres Oxidationspotential als z. B. [FXe]⁺ in XeClF aufweist. Weiterhin stützte sich unsere Arbeitshypothese auf die Beobachtung, daß FXeOAc und Xe(OAc)₂ (OAc = Acyloxy) thermisch weniger stabil sind als die entsprechenden Xe-C-Verbindungen wie C₆F₅XeO₂CC₆F₅ **2**.^[7]

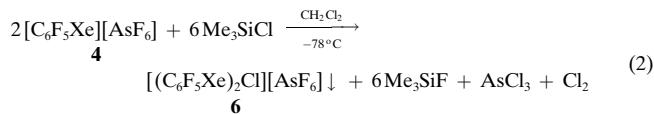
Von den untersuchten Synthesen für C-Xe-Cl-Verbindungen werden nur die beiden präparativ bedeutenden hier vorgestellt. Alle Synthesekonzepte gehen nicht von Xe-Cl-Substraten aus, sondern vom elektrophilen Kation **1**, das mit Cl[–]-Quellen verminderter Nucleophilie umgesetzt wird. C₆F₅XeCl **3** resultiert in guter Ausbeute von 85 % bei der Umsetzung von [C₆F₅Xe][AsF₆] **4** mit 4-ClC₅H₄N·HCl **5** in CH₂Cl₂ bei –78 °C [Gl. (1)].



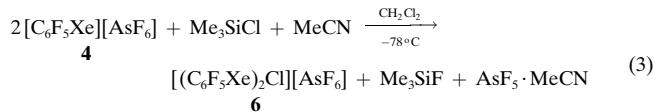
Der Vorteil dieser Methode beruht darauf, daß beide Substrate und das Coprodukt [4-ClC₅H₄N·H][AsF₆] in CH₂Cl₂ praktisch unlöslich sind, wohingegen das Zielprodukt **3** löslich ist und aus der Mutterlauge in reiner Form isoliert werden kann. **3** wird als farbloser Feststoff erhalten und zersetzt sich ohne zu schmelzen schlagartig bei 36 °C unter Bildung von C₆F₅Cl und Xe-Gas. Lösungen von **3** im polaren

aprotischen Solvens CD₂Cl₂ sind bei –40 °C stabil und zersetzen sich bei 0 °C langsam. Im sauren Lösemittel SO₂ setzt merkliche Zersetzung bei –20 °C ein und ist bei Raumtemperatur nach 2 h nahezu vollständig. Ähnlich ist die Stabilität von **3** im basischen Solvens MeCN, in dem nach 2.5 h bei 35 °C nur noch 18 Mol-% **3** unzersetzt in Lösung vorliegen.

Setzt man **4** mit der dreifachen stöchiometrischen Menge Me₃SiCl in CH₂Cl₂ bei –40 bis –30 °C um, so resultiert [(C₆F₅Xe)₂Cl][AsF₆] **6** in 91 % Ausbeute als unlösliches Produkt (Nebenprodukte: Me₃SiF, AsCl₃ und Cl₂) [Gl. (2)].

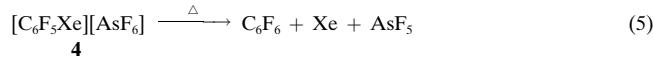
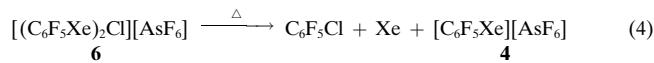


[AsF₆][–]-Salze mit weniger elektrophilem Kation wie Cs[AsF₆] in MeCN reagieren unter analogen Bedingungen nicht mit Me₃SiCl. Die Reaktivität von **4** gemäß Gleichung (2) wird durch die polarisierende Wirkung von **1** auf das [AsF₆][–]-Ion verursacht.^[8] In Gegenwart von Basen wie MeCN findet eine Reaktion mit anderer Stöchiometrie statt [Gl. (3)].



Überschüsse an Me₃SiCl bezogen auf die in Gleichung (2) und (3) angegebenen Stöchiometrien ermöglichen nicht die Überführung von **6** in **3**.

6 ist ein farbloser Feststoff, der sich bei 100 °C schlagartig zersetzt. Das Zersetzungsprodukt enthält 44 Mol-% C₆F₅Cl (Soll: 50 Mol-%), 32 Mol-% C₆F₆ und 24 Mol-% **4** [Gl. (4), (5)^[8]].



6 ist in CH₂Cl₂ unlöslich und in MeCN löslich. Die thermische Stabilität von **6** in MeCN ist höher als die von **3**. Nach 16 h bei 35 °C haben sich 95 Mol-% **6** unter Bildung von 24 Mol-% C₆F₅Cl und 71 Mol-% C₆F₅H zersetzt. Während der Zersetzung können für **6** und das MeCN-koordinierte Kation **1** keine individuellen ¹⁹F-NMR-Verschiebungswerte detektiert werden. Die Abnahme von **6** mit paralleler Zunahme an **1** geht einher mit einer Hochfrequenzverschiebung der Signale für die am Aren gebundenen F-Atome (siehe Tabelle 1).

Die Kristallstruktur von **6**·CH₂Cl₂^[9] wurde an farblosen Kristallen bestimmt, die durch Abkühlen einer –20 °C kalten MeCN/CH₂Cl₂-Lösung von **6** auf –40 °C erhalten worden waren. **6**·CH₂Cl₂ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe P2₁/c mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Dichlormethanmoleküle haben keine relevanten Kontakte zu **6**. Das [(C₆F₅Xe)₂Cl]⁺-Ion in **6**·CH₂Cl₂ zeigt – im Unterschied zum [C₆F₅Xe]⁺-Ion in **4**^[8] und **2**^[7] – keine starken Elektrophil-

[*] Prof. Dr. H.-J. Frohn, Dr. T. Schroer, Prof. Dr. G. Henkel
Fachgebiet Anorganische Chemie der Universität
D-47048 Duisburg
Fax: (+49) 203-379-3310
E-mail: frohn@uni-duisburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Nucleophil-Wechselwirkungen mit dem $[\text{AsF}_6]^-$ -Ion. Im Kation sind zwei $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Fragmente über ein Chloridion verbrückt. Die beiden linearen C-Xe-Cl -Triaden sind für sich gesehen asymmetrische hypervalente $3z\text{-}4e$ -Bindungssequenzen und unterscheiden sich in ihren Abständen nur geringfügig (Abbildung 1). Dabei korrespondiert einem kürzeren

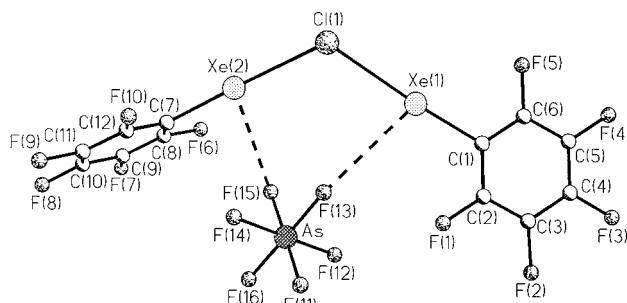


Abbildung 1. Struktur von **6**· CH_2Cl_2 im Kristall. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $\text{Xe}(1)\text{-Cl}(1)$ 2.847(2), $\text{Xe}(1)\text{-C}(1)$ 2.111(9), $\text{Xe}(2)\text{-Cl}(1)$ 2.784(2), $\text{Xe}(2)\text{-C}(7)$ 2.116(9); $\text{C}(1)\text{-Xe}(1)\text{-Cl}(1)$ 176.0(3), $\text{C}(7)\text{-Xe}(2)\text{-Cl}(1)$ 178.8(2), $\text{Xe}(1)\text{-Cl}(1)\text{-Xe}(2)$ 116.96(8); ausgewählte intermolekulare Abstände [\AA]: $\text{Xe}(1)\text{-F}(13)$ 3.372(7), $\text{Xe}(2)\text{-F}(15)$ 3.158(7).

C-Xe -Abstand ein längerer Xe-Cl -Abstand und umgekehrt. Die beiden Xe-Cl -Abstände betragen 2.847(2) bzw. 2.784(2) \AA . Verglichen mit den Abständen isoelektronischer Iod-Chlor-Bindungen sind sie signifikant kürzer als z.B. im 1:1-Donor-Acceptor-Komplex aus *p*- $\text{C}_6\text{F}_4\text{I}_2$ und $[\text{NMe}_4]\text{Cl}$ (3.153 bzw. 3.134 \AA)^[10] oder als die intermolekularen I-Cl -Abstände in $\alpha\text{-ICl}$ (3.00 \AA)^[11] und $\beta\text{-ICl}$ (2.939 \AA).^[12] Der Winkel Xe-Cl-Xe in **6**· CH_2Cl_2 ist mit 116.96(8) $^\circ$ größer als der entsprechende I-Cl-I -Winkel in obigem Komplex (77.2 $^\circ$).^[10] Schwache Xe-F -Kontakte treten zwischen dem $[\text{AsF}_6]^-$ -Ion und $\text{Xe}(1)$ und $\text{Xe}(2)$ in **6** auf. Der signifikanteste ist mit 3.158(7) \AA 9 % kürzer als die Summe der van-der-Waals-Radien (Xe-F) nach Bondi^[13] (3.47 \AA).

Die Heterokern-NMR-Daten von **3** und **6** sind in Tabelle 1 aufgeführt. Der ^{19}F -NMR-spektrometrische Vergleich der am Aren gebundenen F-Atome in **3**, **6** und **4** zeigt den Einfluß unterschiedlich starker Nucleophile (Cl^- , ClXeC_6F_5 und

MeCN) auf das $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}$ -Fragment. Je stärker das Nucleophil mit Xe^{II} wechselwirkt, um so schwächer ist die polarisierende Wirkung, die vom Xe -Zentrum auf den fluoraromatischen Teil ausgeübt wird. Parallel zur stärkeren Nucleophil-Elektrophil-Wechselwirkung steigt die $^3J_{\text{F},\text{Xe}}$ -Kopplungskonstante an. Der Lösungsmitteneinfluß sowohl auf die chemischen Verschiebungen als auch auf die $^3J_{\text{F},\text{Xe}}$ -Kopplungskonstante kann beim Übergang zu sauren Solventien aufgezeigt werden. Deutlich unterscheiden sich **3**, **6** und **4** auch im ^{13}C -NMR-Verschiebungswert von $\text{C}(1)$ sowie in der $^1J_{\text{C},\text{Xe}}$ - und in der $^2J_{\text{C}(1),\text{F}}$ -Kopplung. Die ^{129}Xe -Verschiebungswerte zeigen einen systematischen Gang in der Abschirmung von **4** über **6** hin zu **3** parallel zur stärker werdenden Wechselwirkung mit dem Nucleophil.

Experimentelles

Pentafluorphenylxonen(n)-chlorid **3**: **4** (223 mg, 0.46 mmol) wird bei -78°C in 1 mL CH_2Cl_2 suspendiert und unter kräftigem Rühren mit **5** (69 mg, 0.46 mmol) versetzt. Nach 3 h wird die Suspension bei -78°C zentrifugiert, die Mutterlauge abdekantiert und der farblose Rückstand mit 1 mL CH_2Cl_2 gewaschen. Beide CH_2Cl_2 -Phasen werden vereinigt, mit 3 mL CCl_3F versetzt und 12 h bei -78°C gelagert. Dabei fällt der geringe Anteil an ursprünglich gelöstem Coprodukt $[\text{AsF}_6]^-$ aus. Die Mutterlauge wird abdekantiert und bei -60 bis -50°C und 0.1 hPa bis zur Trockene eingeengt. Es werden 130 mg (0.39 mmol; 85 %) **3** isoliert. Schmp. 36 $^\circ\text{C}$ (Zersetzung). NMR: siehe Tabelle 1.

μ -Chlorobis[pentafluorphenylxonen(n)]-hexafluoroarsenat **6**: **4** (216 mg, 0.44 mmol) wird bei -40°C in 5 mL CH_2Cl_2 suspendiert und mit Me_3SiCl (144 mg, 1.33 mmol) versetzt. Die Suspension wird 4.5 h bei -40 bis -30°C gerührt. Dabei wird die Mutterlauge gelb und der ursprünglich leicht gelbe Feststoff farblos. Die Suspension wird bei -78°C zentrifugiert, die Mutterlauge abdekantiert und der farblose Feststoff nach dreimaligem Waschen mit je 2 mL -78°C kaltem CH_2Cl_2 bei -40°C und 0.1 hPa getrocknet. Ausbeute an **6**: 166 mg (0.20 mmol; 91 %). Schmp. 100 $^\circ\text{C}$ (Zersetzung). NMR: siehe Tabelle 1; Raman (Glaskapillare): $\nu = 1418$ (22.6), 1286 (11.1), 1085 (20.6), 784 (63.5), 490 (58.4), 278 (12.8), 197 (100) ($\nu_{\text{as}}(\text{Xe-C})$), 181 (82.4) ($\nu_{\text{s}}(\text{Xe-C})$), 128 cm^{-1} (13.5).

Eingegangen am 26. März 1999 [Z13217]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2554–2556

Stichwörter: Hypervalente Verbindungen · Xenon

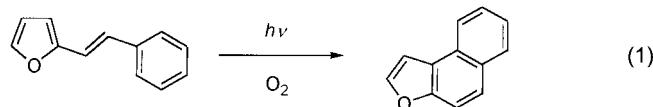
Tabelle 1. ^{129}Xe -, ^{19}F - und ^{13}C -NMR-Daten von **3**, **6** und **4**.^[a]

^{129}Xe	3	CD_2Cl_2 / -60°C	-4116.5 (t, $^3J_{\text{XeF}} = 95$, $\tau_{1/2} = 58$ Hz)
	6	CD_3CN / -40°C	-3937.6 (s, $\tau_{1/2} = 196$ Hz)
	4	CD_3CN / -40°C^*	-3807.8 (t, $^3J_{\text{XeF}} = 69$ Hz)
^{19}F	3	CD_2Cl_2 / -60°C	-130.84 (m, $^{[b]}3J_{\text{F},\text{Xe}} = 94.2$ Hz, <i>o</i> -F), -146.21 (tt, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 21.0$, $^4J_{\text{F},\text{F}} = 3.1$ Hz, <i>p</i> -F), -155.49 (m, <i>m</i> -F)
	3	$\text{EtCN}/\text{MeCN}(3/1)$ / -60°C^*	-131.03 (m, $^{[b]}3J_{\text{F},\text{Xe}} = 94.1$ Hz, <i>o</i> -F), -147.51 (tt, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 20.3$, $^4J_{\text{F},\text{F}} = 3.5$ Hz, <i>p</i> -F), -156.97 (m, <i>m</i> -F)
	3	SO_2 / -70°C^*	-129.84 (m, $^{[b]}3J_{\text{F},\text{Xe}} = 86.4$ Hz, <i>o</i> -F), -146.21 (t, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 18.5$, $^4J_{\text{F},\text{F}} = 3.1$ Hz, <i>p</i> -F), -155.70 (m, <i>m</i> -F)
	6	CD_3CN / -40°C	-128.57 (m, $^{[b]}3J_{\text{F},\text{Xe}} = 81.4$ Hz, <i>o</i> -F), -144.28 (tt, $^3J_{\text{F},\text{F}} = 20.2$, $^4J_{\text{F},\text{F}} = 3.8$ Hz, <i>p</i> -F), -155.50 (m, <i>m</i> -F), -64.27 (1:1:1:1-q, $^1J_{\text{F},\text{As}} = 927.0$ Hz, $[\text{AsF}_6]^-$)
	4	CD_3CN / -40°C^*	-125.45 (m, $^{[b]}3J_{\text{F},\text{Xe}} = 67.8$ Hz, <i>o</i> -F), -141.83 (tt, $^3J_{\text{F},\text{Xe}} = 20.2$, $^4J_{\text{F},\text{F}} = 5.4$ Hz, <i>p</i> -F), -154.69 (m, <i>m</i> -F), -64.29 (1:1:1:1-q, $^1J_{\text{F},\text{As}} = 929.7$ Hz, $[\text{AsF}_6]^-$)
^{13}C	3	CD_2Cl_2 / -60°C	101.57 (t, $^{[b]}1J_{\text{C},\text{Xe}} = 208.1$, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 29.1$ Hz, C(1)), 137.62 (dm, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 260.7$ Hz, C(3,5)), 142.62 (dm, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 250.3$ Hz, C(2,6)), 143.26 (dtt, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 259.6$, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 13.4$, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 4.6$ Hz, C(4))
	6	CD_3CN / -40°C	92.91 (t, $^{[b]}1J_{\text{C},\text{Xe}} = 194.6$, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 27.2$ Hz, C(1)), 138.49 (dm, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 256.4$ Hz, C(3,5)), 143.68 (dm, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 253.0$ Hz, C(2,6)), 144.84 (dtt, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 254.2$, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 13.5$, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 3.1$ Hz, C(4))
	4	CD_3CN / -40°C^*	82.16 (t, $^{[b]}1J_{\text{C},\text{Xe}} = 117.4$, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 25.6$ Hz, C(1)), 137.79 (dm, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 258.3$ Hz, C(3,5)), 143.37 (dm, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 257.2$ Hz, C(2,6)), 144.82 (dtt, $^1J_{\text{C},\text{F}} = 260.7$, $^2J_{\text{C},\text{F}} = 13.2$, $^3J_{\text{C},\text{F}} = 4.1$ Hz, C(4))

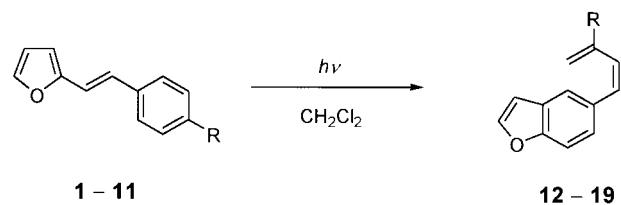
[a] Gemessen mit einem Bruker-AVANCE-DRX-500-Gerät, die mit einem Stern versehenen Messungen wurden mit einem Bruker-WP-80-SY-Gerät durchgeführt; $\delta(\text{Xe})$ relativ zu XeOF_4 , 24 $^\circ\text{C}$, $\delta(\text{F})$ relativ zu CCl_3F mit C_6F_6 als internem Standard und $\delta(\text{C})$ relativ zu TMS mit dem jeweiligen Lösungsmittel als internem Standard. In Klammern stehen nach den δ -Werten Angaben zur Signalmultiplizität, zum Betrag der Kopplungskonstante J [Hz] und die Signalzuordnung. [b] Mit ^{129}Xe -Satelliten.

- [1] B. Zemva in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: R. B. King), Wiley, New York, 1994, S. 2660.
- [2] a) L. Y. Nelson, G. C. Pimentel, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1758; b) I. R. Beattie, A. German, H. E. Blayden, S. B. Brumbach, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1659.
- [3] a) D. Boal, G. A. S. Ozin, *Spectrosc. Lett.* **1971**, *4*, 43; b) K. A. R. Mitchell, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1637.
- [4] G. J. Perlow, M. R. Perlow, *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 955.
- [5] W. F. Howard, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7864.
- [6] H. Meinert, *Z. Chem.* **1966**, *6*, 71.
- [7] H. J. Frohn, A. Klose, G. Henkel, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 114, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 99.
- [8] H. J. Frohn, A. Klose, T. Schroer, G. Henkel, V. Buß, D. Opitz, R. Vahrenhorst, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4884.
- [9] Kristallstrukturanalyse: Siemens-P4RA-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, Drehanodenregenerator, Szintillationszähler, 150 K, empirische Absorptionskorrekturen, SHELLX97-Programme, Direkte Methoden, Kleinste-Quadrat-Verfeinerung (F^2), ein Skalierungsfaktor, ein isotroper Extinktionsparameter, $C_{13}H_{2}F_{16}Cl_{3}AsXe_2$, Formelgewicht 906.02, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 8.391(2)$, $b = 20.588(5)$, $c = 13.541(3) \text{ \AA}$, $\beta = 96.55(2)^\circ$, $V = 2323.99 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.589 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_\text{K}\alpha) = 4.804 \text{ mm}^{-1}$, Transmissionsbereich 0.280–0.229, Kristalldimensionen ca. $0.52 \times 0.24 \times 0.19 \text{ mm}$, ω -Scan, $2\Theta_{\text{max}} = 52^\circ$ ($+h, +k, \pm l$), 4602 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_1 = 0.0513$ für 3536 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $wR2(F^2) = 0.1238$ (alle Daten), 318 Variable, alle Schweratome anisotrop, H-Atome auf idealisierten Positionen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-121788“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [10] J. Grebe, G. Geiseler, K. Harms, K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 77.
- [11] K. H. Boswijk, J. van der Heide, A. Vos, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1956**, *9*, 274.
- [12] G. B. Carpenter, S. M. Richards, *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 360.
- [13] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.

Mechanismus der oxidativen Cyclisierung beinhaltet einen photochemisch erlaubten konrotatorischen Sechs-Elektronen-Prozeß unter Bildung eines *trans*-Dihydrophenanthren-Zwischenprodukts,^[4b] dessen Oxidation liefert dann das Phenanthren. Von Styrylfuran ist ebenfalls bekannt, daß es photochemisch isomerisiert und in Gegenwart von Sauerstoff oder Iod cyclisiert [Gl. (1)].^[5]



Wir stellten die *para*-substituierten Styrylfurane **1–11** her und beschreiben hier eine neuartige Gerüstumlagerung von Styrylfuranen (Schema 1). Die Ausgangsverbindungen wurden aus 2-Furanaldehyd und dem jeweiligen Benzylchlorid



1–11

12–19

1, 12,	$R = \text{CH}_3$	7, 18,	$R = \text{F}$
2, 13,	$R = \text{CH}_2\text{CH}_3$	8, 19,	$R = \text{Cl}$
3, 14,	$R = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	9,	$R = \text{CN}$
4, 15,	$R = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	10,	$R = \text{NO}_2$
5, 16,	$R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$	11,	$R = \text{N}(\text{CH}_3)_2$
6, 17,	$R = \text{CH}_2\text{Ph}$		

Schema 1. Photochemische Umlagerung der Styrylderivate **1–11**.

durch Wittig-Reaktion hergestellt. Bei Bestrahlung von mit N_2 entgastem *p*-Methylstyrylfuran **1** ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$ in CH_2Cl_2) in einem Rayonet-Reaktor (4 h, 350 nm) wurde 5-(3-Methylbuta-1,3-dienyl)benzo[*b*]furan **12** als einziges Produkt erhalten (96 % Ausbeute).^[6] Die 3-substituierte 1,3-Butadienylgruppe von **12** konnte ¹H-NMR-spektroskopisch anhand der Signale bei $\delta = 6.53$ (d, $J = 12.2 \text{ Hz}$, $-\text{CH}=\text{}$), 6.17 (d, $J = 12.2 \text{ Hz}$, $=\text{CH}-$) und 5.00 (m, $=\text{CH}_2$) eindeutig identifiziert werden. Die Ausbeuten dieses neuen Typs photochemischer Umlagerungen einer Reihe von Styrylfuranen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.^[7] Die Ausbeuten an isolierten

Tabelle 1. Chemische Ausbeuten der photochemischen Reaktionen von **1–8** bei 350 nm in Dichlormethan.

Reaktant	t [h]	Produkt	Umsatz [%]	Ausb. [%]
1	4	12	84	96 ^[b]
2	3	13	81	81 ^[a]
3	4	14	94	85 ^[a]
4	3	15	90	82 ^[a]
5	4	16	89	88 ^[c]
6	3	17	81	95 ^[d]
7	4	18	63	67 ^[a]
8	64	19	62	52 ^[e]

[a] Ausschließlich *Z*-Isomer. [b] $Z:E = 89:11$. [c] $Z:E = 84:16$. [d] $Z:E = 95:5$. [e] $Z:E = 86:14$.

Eine neuartige photochemische Umlagerung von Styrylfuranen**

Tong-Ing Ho,* Jin-Yi Wu und Shun-Li Wang

Umlagerungen gehören zu den verbreitetsten Reaktionen und können sowohl ausgehend vom Grundzustand als auch von einem angeregten Zustand auftreten.^[1] Die photochemischen Eigenschaften von stilbenartigen Verbindungen sind gut dokumentiert,^[2–4] und zu deren wichtigsten Reaktionen zählen die *cis-trans*-Isomerisierung, Exciplexreaktionen, Additionen und die oxidative Cyclisierung zu Phenanthren. Der

[*] Prof. T.-I. Ho, J.-Y. Wu, S.-L. Wang
National Taiwan University
Taipei, Taiwan (R.O.C.)
Fax: (+886) 2-3636359
E-mail: hall@chem50.ch.ntu.edu.tw

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science Council der Republik China (Taiwan) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.