Verbindung	$\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}]	$^1\text{H-NMR}$ [ppm]
$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{S}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	2077, 2039, 2018 ^a 2082, 2033 ^b	
$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$	2067, 2027, 2007 ^a 2071, 2019 ^b	7,28; 7,58
$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$	2045, 1980, 1962, 1930 ^a 2049, 1979, 1949 ^c	7,52

^a in KBr; ^b in CH_2Cl_2 ; ^c in CCl_4 .

Tab. 1. $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen und $^1\text{H-NMR}$ -Signale.
^a in KBr; ^b in CH_2Cl_2 ; ^c in CCl_4 .

Versuche

Verbindung (1): 1 g *Diphenyldisulfid* und 5 ml *Eisen-pentacarbonyl* werden in 150 ml Pentan abs. am Rückfluß erhitzt. Man bestrahlt dabei mit einer Hg-Hochdruck-Tauchlampe, wobei sich die Lösung schnell dunkel färbt. Nach ca. 30 Min. werden die ausgefallenen Kristalle abfiltriert (G4) und mehrfach aus Benzol/Pentan umkristallisiert. Dunkelolivgrüne Kristalle; oberhalb 130° Zers. unter Abspaltung von Diphenyldisulfid.

$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{S}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (990,6)

Ber. Fe 16,91 C 50,92 H 3,06,

Gef. Fe 16,8 C 50,9 H 3,1.

Mol.-Gew. gef. 925 (osmometrisch in CH_3Cl).

Verbindung (2): Darstellung wie Verbindung (1) jedoch mit *Diphenyldiselenid*. Rotbraune Kristalle. Zers. oberhalb 205° unter Abspaltung von Diphenyldiselenid. Löslich in Benzol, Aceton, kaum löslich in Pentan.

$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Se}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_3$ (1272,0)

Ber. Fe 13,16 C 39,66 H 2,38,

Gef. Fe 13,5 C 39,2 H 2,4.

Verbindung (3): 1,5 g *Tetraphenyldiphosphin* und 5 ml $\text{Fe}(\text{CO})_5$ werden in 150 ml Pentan gelöst und unter Bestrahlung mit einer Hg-Tauchlampe 1 Stde. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert (G4) und das Filtrat zur Trockne eingeengt. Man nimmt in 50 ml CH_3OH auf und filtriert ab (G3). Der Rückstand wird mehrfach mit CH_3OH gewaschen und am HV getrocknet. Orangerote Kristalle vom Zers.-P. 164° ; gutl. öslich in Aceton, kaum in CCl_4 , CH_3OH .

$[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ (706,1)

Ber. Fe 15,81 C 54,42 H 2,85,

Gef. Fe 15,4 C 54,7 H 2,8.

Mol.-Gew. gef. 665 (osmometrisch in CH_3Cl).

Vergleich von Massenspektrometrie und Photochemie. — Effekt von *p*-Phenyl-Substituenten in bicyclischen Cyclopropanen *

H. DÜRR und P. HEITKÄMPER

Institut für organische Chemie, Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Z. Naturforsch. **24 b**, 779—780 [1969]; eingegangen am 13. März 1969)

Unsere Untersuchungen der Photochemie tetrasubstituierter Bicyclo[3.1.0]hexenole (**1**)¹ und -hexenone (**2**)¹ erregten unser Interesse an der Korrelation von Photochemie und Massenspektrometrie von **1** und **2**². Ergebnisse dieser Untersuchungen² ließen zwei Fragen offen: ob auch *p*-phenyloge Substituenten einen Effekt auf die Fragmentierung von **1** und **2** im Massenspektrometer zeigen würden und welcher Art dieser Effekt wäre.

* 13. Mitteilung über Photochemie kleiner Ringe: 12. Mitt. s.: H. DÜRR, G. SCHEPPERS u. L. SCHRADER, Chem. Commun. **1967**, 257.

Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4)

In Tab. 1 sind die Teilmassenspektren der Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-ole-(4) (**1 a–d**) wiedergegeben. Die wichtigsten Fragmentierungen in **1 a–d** sind $M-18 = \text{H}_2\text{O}$, $M-28 = \text{CO}$ und $M-29 = \text{HCO}^\cdot$. Diese Fragmentierungen sind ähnlich wie beim unsubstituierten **1**, wobei die gleichen Fragmente gebildet werden gemäß folgendem Mechanismus:

Aus Tab. 1 ersieht man, daß in der Reihe **1 a–d**, die Eliminierung von H_2O zunehmend begünstigt ist, und daß die Eliminierung von CO und CHO zunehmend ungünstiger wird durch Reste steigender Elektronendonorfähigkeit. Die Brom-Verbindung **1 b** fällt allerdings aus dieser Reihe beträchtlich heraus. In **1 d** liegt der Basispeak bei $M-2$; d. h. die günstigste Spaltung stellt eine Dehydrierung dar. Es ist möglich, daß die Eliminierung von H_2 zum bicyclischen Keton **2 d** führt, das dann CO eliminiert, weil der Peak $M-(\text{CO})-2=456$ eine Intensität von 10% aufweist³.

¹ H. DÜRR u. P. HEITKÄMPER, Liebigs Ann. Chem. **716**, 212 [1968] und frühere Publikationen.

² W. BENZ u. H. DÜRR, Tetrahedron [London] **24**, 6503 [1968]; s. dort weitere Literatur über dieses Problem.

Verbin- dung ^b	<i>T</i> [°C] ^c	<i>M</i>	<i>M</i> -18	<i>M</i> -28	<i>M</i> -29	<i>M</i> -2
1 a	210	54	30	23	57	10
1 b	180	8	100	5	6	5
1 c	200	31	100	11	28	10
1 d	180	13	91	10	10	100

Tab. 1. Teilmassenspektren^a von **1 a–d**. ^a Die Massenspektren wurden mit einem Varian-MAT-CH 4- oder einem Ieolco-01 SG-Massenspektrometer bei 70 eV aufgenommen. ^b Intensitäten in % des Basispeaks = 100 Prozent. ^c Temperatur der Ionenquelle.

Der Einfluß der *p*-phenylogenen Substituenten auf die Massenspektren von **1 a–d** zeigt sich in entsprechender Weise in den Ergebnissen der Photolyse von **1 a–d**. Die Belichtung der Bicyclo[3.1.0]hexenole (**1 a–d**) ergibt als Hauptprodukte die entsprechend substituierten Tetraaryl-cyclopentene **4**³ (*R* = H)⁴. Photolyse und Massenspektren weisen einen ähnlichen gegenläufigen Substituenten-Effekt bei der H₂O- und der CO- bzw. HCO-Eliminierung auf, d. h. die Primärprozesse beider Anregungsmethoden führen zu analogen Spezies³.

Verbin- dung	Ionisa- tions- energie [eV]	<i>T</i> [°C]	<i>M</i>	<i>M</i> -18	<i>M</i> -29	Int. <i>M</i> -18 Int. <i>M</i> -29
1 b	14	250	100	63	61	1,03
	70	250	62	100	67	1,49
1 c	13	150	14	100	8	12,5
	70	150	17	100	16	6,25

Tab. 2. Vergleich der Massenspektren von **1 b** und **1 c** bei hoher und niedriger Ionisationsenergie.

Tab. 2 gibt ebenfalls den inversen Substituenten-effekt von *R* = Br (**1 b**) und *R* = OCH₃ (**1 c**) für den *M*-18- und den *M*-29-Peak wieder. Bei niedriger Ionisierungsenergie sind diese Effekte sogar noch ausgeprägter.

Bicyclo[3.1.0]hexenone (**2 a–d**)

Die Bicyclo[3.1.0]hexen-(2)-one (**2 a–d**) zeigen als wichtigstes Fragment *M*-28 = CO (s. Tab. 3). Dies steht in Übereinstimmung mit der Fragmentierung des

unsubstituierten **2** (*R* = H)², die durch folgenden Mechanismus wiedergegeben werden kann:

Eine thermische Umlagerung von **2 a–d** in die Phenole (**3**) im Massenspektrometer kann ausgeschlossen werden, einmal infolge der Spektren von **2 c** und **3 c** und zum anderen auf Grund von Deuterierungsexperimenten².

Von **2 a–d** ist eine eindeutige Intensitäts-Abnahme der CO-Eliminierung zu beobachten. Dies zeigt, daß das vinyloge Amid (**2 d**) und der vinyloge Ester (**2 c**) stabiler als die vinylogenen Acyl-halogenide **2 a** und **2 b** sind. Dies ist von Bedeutung: 1. Weil die Photolyse von **2 a–d** nur die Phenole **3 a–d** liefert und keine photochemische CO-Eliminierung bisher in solchen Systemen beobachtet wurde und 2. weil die Photolyse **2 a–d** praktisch keinen Substituenteneffekt aufweist.

Diese Ergebnisse ermöglichen folgende Schlußfolgerung: a) der π - π^* -Anregungszustand⁵ von **1 a–d** hat ein ähnliches Schicksal wie das Molekularion von **1 a–d**; b) der n - π^* -Anregungszustand⁵ von **2 a–d** verhält sich verschieden verglichen mit dem Zerfall des Molekularions von **2 a–d**.

Verbin- dung *	<i>T</i> ** [°C]	<i>M</i>	<i>M</i> -28	<i>M</i> -29	Int. <i>M</i> / Int. <i>M</i> -28
2 a	180	20	100	—	0,20
2 b	180	7	16	—	0,44
2 c	195	95	100	—	0,95
2 d	180	100	11	6	9,10
3 c	190	100	<1	—	—

Tab. 3. Teilmassenspektren von **2 a–d** und **3 c**. * Intensität in % des Basispeaks = 100 Prozent. ** Temperatur der Ionenquelle.

Herrn Dr. W. BENZ, Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, New Jersey, USA, sei für die Aufnahme der Massenspektren herzlich gedankt.

³ P. HEITKÄMPER, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1969.

⁴ H. DÜRR, Chem. Ber. **101**, 3047 [1968].

⁵ J. G. CALVERT u. J. N. PITTS, Photochemistry, John Wiley and Son Inc., New York 1966.

Strahlenchemie von Alkoholen VIII *

Die Acetaldehydbildung bei der γ -Radiolyse wäßriger, N₂O-gesättigter Lösungen von Äthylenglykol

F. SEIDLER und C. V. SONNTAG

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe
(Z. Naturforschg. **24 b**, 780–781 [1969]; eingegangen am 3. April 1969)

Bei der γ -Radiolyse verdünnter Lösungen von Äthylenglykol in Wasser ($5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) entsteht als ein

Hauptprodukt Acetaldehyd mit einem *G*-Wert ** von $1,3 \pm 0,1$.

Für die Entstehung des Acetaldehyds nehmen wir folgende Reaktionen an: In den verdünnten Lösungen wird die Strahlungsenergie fast ausschließlich vom Wasser absorbiert. Durch die Zersetzung des Wassers entstehen H- und OH-Radikale sowie solvatisierte Elektronen, die durch N₂O ($2,5 \cdot 10^{-2}$ Mol/l) nach Gl. (1)

* 7. Mitt.: C. V. SONNTAG, Int. radiat. Phys. Chem. **1**, 33 [1969].

** Der *G*-Wert ist definiert als die Zahl der gebildeten Moleküle pro 100 eV absorbierte Energie.