

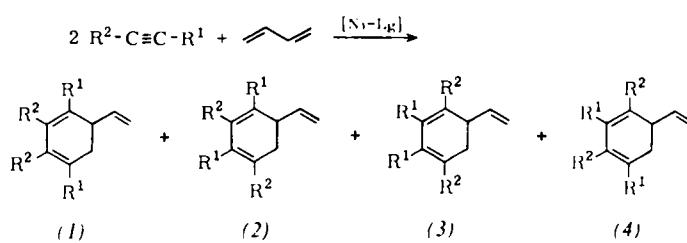
- [44] G. Piai u. R. Palumbo, *Gazz. Chim. Ital.* 97, 265 (1967).
 [45] C. Pedone u. A. Sirigu, *Inorg. Chem.* 7, 2614 (1968).
 [46] A. C. Cope, W. R. Moore, R. D. Bach u. H. J. S. Winkler, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1242 (1970).
 [47] F. de Candia, G. Maglio, A. Musco u. G. Piai, *Inorg. Chim. Acta* 2, 233 (1968).
 [48] J. W. Faller u. M. E. Thomsen, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 6871 (1969).
 [49] R. S. Cahn, C. Ingold u. V. Prelog, *Angew. Chem.* 78, 413 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 385 (1966).
 [50] E. O. Fischer, O. Beckert, W. Hafner u. H. O. Stahl, *Z. Naturforsch.* 10b, 598 (1955).
 [51] H. Brunner, *J. Organometal. Chem.* 16, 119 (1969).
 [52] H. Behrens u. H. Schindler, *Z. Naturforsch.* 23b, 1110 (1968).
 [53] H. P. Fritz, H. J. Keller u. K. E. Schwarzhans, *J. Organometal. Chem.* 13, 505 (1968).
 [54] T. S. Piper, F. A. Cotton u. G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1, 165 (1955).
 [55] R. B. King u. M. B. Bisnette, *Inorg. Chem.* 3, 791 (1964).
 [56] H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 368, 120 (1969).
 [57] H. Brunner u. H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.* 19, 135 (1969).
 [58] R. B. King u. A. Efraty, *Inorg. Chem.* 8, 2374 (1969).
 [59] T. A. James u. J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. A* 1970, 850.
 [60] J. P. Bibler u. A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* 5, 889 (1966).
 [61] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett u. D. Reichard, *Inorg. Chem.* 5, 1177 (1966).
 [62] L. Malatesta u. A. Araneo, *J. Chem. Soc.* 1957, 3803.
 [63] W. Hieber u. J. Ellermann, *Chem. Ber.* 96, 1643 (1963).
 [64] H. Brunner, *Z. Naturforsch.* 24b, 275 (1969).
 [65] R. B. King, M. B. Bisnette u. A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.* 4, 256 (1965).
 [66] E. P. Ross u. G. R. Dobson, *Inorg. Chem.* 6, 1256 (1967).
 [67] F. Basolo, persönliche Mitteilung.
 [68] H. Brunner, *Angew. Chem.* 81, 395 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 382 (1969).
 [69] Th. Kruck u. M. Noack, *Chem. Ber.* 97, 1693 (1964).
 [70] R. B. King, M. Bisnette u. A. Fronzaglia, *J. Organometal. Chem.* 5, 341 (1966).
 [71] H. Brunner u. H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.* 24, C7 (1970).
 [72] H. Brunner u. H.-D. Schindler, unveröffentlicht.
 [73] H. Brunner u. H.-D. Schindler, *Chem. Ber.*, im Druck.
 [74] R. J. Angelici u. M. Loewen, *Inorg. Chem.* 6, 682 (1967).
 [75] R. J. Angelici, *Organometal. Chem. Rev.* 3, 173 (1968).
 [76] M. Meier, F. Basolo u. R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* 8, 795 (1969).
 [77] H. Brunner u. E. Schmidt, *J. Organometal. Chem.* 21, P53 (1970).
 [78] H. Brunner u. E. Schmidt, unveröffentlicht.
 [79] F. Seel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 249, 308 (1942).
 [80] R. H. Holm, A. Chakravorty, G. O. Dudek, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 821 (1963).
 [81] G. W. Everett, Jr. u. C. R. Powers, *Inorg. Chem.* 9, 521 (1970); und zit. Lit.
 [82] K. Mislow u. M. Raban, *Top. Stereochem.* 1, 1 (1967).
 [83] M. van Gorkom u. G. E. Hall, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 22, 14 (1968).
 [84] J. D. Ruddick u. B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* 1969, 2964; und frühere Arbeiten.
 [85] H. Brunner u. E. Schmidt, *Angew. Chem.* 81, 571 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 616 (1969).
 [86] H. Brunner, H.-D. Schindler, E. Schmidt u. M. Vogel, *J. Organometal. Chem.* 24, 515 (1970).
 [87] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*. McGraw-Hill, New York 1959, S. 218.
 [88] H. Strehlow: *Magnetische Kernresonanz und chemische Struktur*. Steinkopf, Darmstadt 1968, S. 102.

ZUSCHRIFTEN

Darstellung von substituierten 5-Vinyl-cyclohexa-1,3-dienen und Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-enen

Von Paul Heimbach, Klaus-Jürgen Ploner und Frank Thömel^[1]

In der letzten Mitteilung zur katalytischen Mischoligomerisation von Butadien und Alkinen^[1] haben wir u.a. auf die Entstehung des 5-Vinyl-cyclohexa-1,3-dienes (*1a*) aus Phenylacetylen und Butadien (Molverhältnis 1:5 zu Beginn der Reaktion) hingewiesen, das sich bei -10°C am Nickel⁰-Triphenylphosphan-Katalysator in 25-proz. Ausbeute bildet^[2].



[*] Priv.-Doz. Dr. P. Heimbach, Dr. K. J. Ploner [**] und Dr. F. Thömel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[**] jetzige Anschrift:
Givaudan-Esroko AG
CH-8600 Dübendorf (Schweiz)

Wie wir jetzt fanden^[3], reagiert Butadien mit alkyl- oder arylsubstituierten Acetylenkarbonsäureestern unter den obigen Reaktionsbedingungen zu substituierten 5-Vinyl-cyclohexa-1,3-dienen (*1*)-(*4*).

R ¹	R ²	Produkte	Ges.-Ausb. (%) [2]
a	C ₆ H ₅	(<i>1a</i>)	25
b	COOCH ₃	(<i>1b</i>), (<i>2b</i>)	87 [a]
c	COOC ₂ H ₅	(<i>1c</i>), (<i>2c</i>)	≈ 80 [a]
d	COOCH ₃	(<i>1d</i>)-(<i>4d</i>)	76 [a]
e	CH ₂ OCH ₃	(<i>1e</i>)	
f	CH ₃	(<i>1f</i>)	

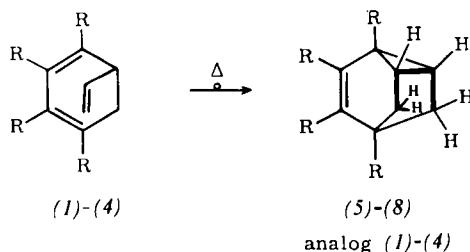
[a] Die Ausbeuten bezogen auf umgesetztes Butadien bei 15- bis 20-proz. Umsatz betragen 80-95%.

Die Isomeren entstehen in folgendem Verhältnis:

$$\begin{aligned}
 (*1b*) : (*2b*) &= 1.2 : 1.0 \\
 (*1c*) : (*2c*) &= \approx 1 : 1 \\
 (*1d*) : (*2d*) : (*3d*) : (*4d*) &= 1.7 : 1.4 : 1.0 : 6.7
 \end{aligned}$$

Bei 180°C lagern sich die 5-Vinyl-cyclohexa-1,3-diene (*b*)-(*d*) quantitativ in die Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene um. Diese Umlagerung ist für das unsubstituierte 5-Vinyl-cyclohexa-1,3-dien^[4,5] sowie ein in der Vinylgruppe disub-

stituiertes Derivat^[6] bereits beschrieben worden. (1a) steht bei 180°C im Verhältnis 70:30 im Gleichgewicht mit (5a).



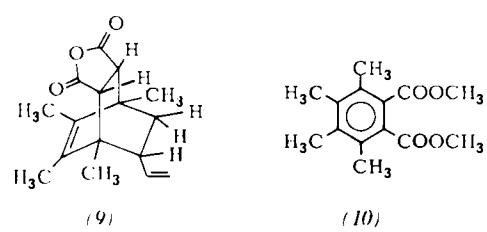
Die aus Butadien und Alkinen über (1)–(4) dargestellten Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene (5)–(8) haben alle eine Symmetrieebene. Ihre IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren belegen die angegebenen Strukturen (Tabelle).

Tabelle. Chemische Verschiebung der Protonen im Dreiring und den Methylengruppen der Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene (HA-100). Die Kopplung der Protonen in den Methylengruppen beträgt \approx 11–12 Hz. Durch Spreizung des Spektrums kann in einigen Verbindungen eine schwache Kopplung (\approx 1 Hz) jeweils eines Protons der Methylengruppen mit den Protonen des Dreirings nachgewiesen werden. (7d) wurde nicht isoliert: Zuordnung aufgrund des Retentionsverhaltens bei der gaschromatographischen Untersuchung des Reaktionsproduktes vor dem Umkristallisieren.

Verb.	Protonen im Dreiring τ (ppm)	Protonen in den Methylengruppen τ (ppm)
(5a)	8.09	8.02 u. 8.13; 8.65 u. 8.76
(5b)	7.96	8.10 u. 8.22; 8.73 u. 8.84
(6b)	7.84	8.48 u. 8.60; 8.93 u. 9.04
(5c)	7.96	8.04 u. 8.16; überlagert
(6c)	7.84	8.43 u. 8.55; überlagert
(5d)	7.69	7.78 u. 7.90; 8.27 [a] u. 8.39 [a]
(6d)	7.55	7.87 u. 7.98; 8.16 u. 8.27
(8d)	7.94	7.78 u. 7.90; 8.27 [a] u. 8.39 [a]
(5e)	8.53	8.40 u. 8.52; 9.10 u. 9.22
(5f)	8.98	8.75 u. 8.86; 9.19 u. 9.30

[a] Schwach aufgespalten.

Die Reaktionsbedingungen bei der Katalyse haben einen wesentlichen Einfluß auf den Reaktionsablauf. Tropft man z.B. Phenylacetylen bei 40°C in eine mit Butadien gesättigte, benzolische Katalysatorlösung $[\text{Ni}^0\text{-P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, so läßt sich die Ausbeute an (1a) von 25 auf 78% steigern^[2]. Aus 1,4-Dimethoxy-2-butin bildet sich am Ni^0 -Tricyclohexylphosphan-Katalysator mit Butadien bei 20°C (1e) in 25-proz. Ausbeute. Am Nickel ohne phosphorhaltigen Liganden^[7] entsteht, wenn 2-Butin vorgelegt und Butadien



[1] W. Brenner, P. Heimbach, K.-J. Ploner u. F. Thömel, Angew. Chem. 81, 744 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 753 (1969).

[2] Die Ausbeuten beziehen sich auf umgesetztes Alkin bei \approx 100-proz. Umsatz.

[3] Teil der Dissertation von F. Thömel, Universität Bochum 1970.

[4] W. von E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963).

[5] W. R. Roth u. B. Peltzer, Liebigs Ann. Chem. 685, 56 (1965).

[6] K. Alder et al., Liebigs Ann. Chem. 593, 1 (1955).

[7] B. Bogdanovic, P. Heimbach, M. Kröner u. G. Wilke sowie E.G. Hoffmann u. J. Brandt, Liebigs Ann. Chem. 727, 143 (1969).

langsam eingeleitet wird, bei 30°C in ca. 20-proz. Ausbeute (1f).

Sowohl die 5-Vinylcyclohexa-1,3-diene als auch die Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene reagieren mit Dienophilen. (1f) liefert bei 20°C mit Maleinsäureanhydrid das Addukt (9). (5f) reagiert – ohne daß Zwischenprodukte bisher nachgewiesen werden konnten – bei 40°C mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu (10).

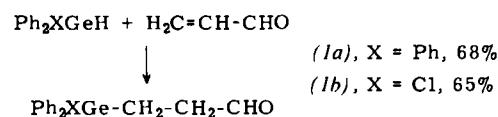
Eingegangen am 21. Dezember 1970 [Z 339]

1-Germylallylalkohole und Germacycloalkanole

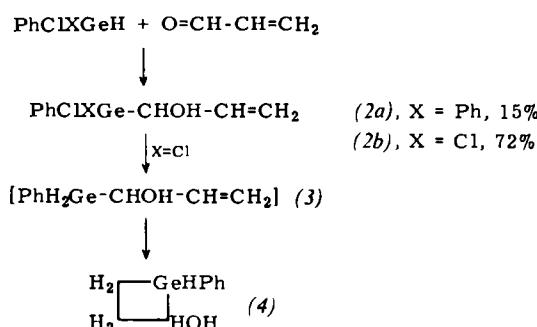
Von Pierre Rivière und Jacques Satgé^[8]

Substituierte Germane können mit Verbindungen wie Acrolein unter Addition an die C=C- oder an die C=O-Doppelbindung reagieren.

Bei radikalischer Initiierung (UV, Azoisobutyronitril) lagern sich Triphenylgerman und Diphenylchlorgerman an die C=C-Doppelbindung des Acroleins zu den 1-Germylpropionaldehyden (1a) bzw. (1b) an. Diese Reaktionen werden vom Galvinoxyl-Radikal inhibiert und laufen auch in Nitromethan nicht ab. In diesem polaren Lösungsmittel wird die schwache positive Partialladung des geraniumgebundenen Wasserstoffatoms im Ph_2ClGeH verstärkt, so daß in Gegenwart von H_2PtCl_6 eine 1,2-dipolare Addition an die Carbonylgruppe unter Bildung des 1-Germylallylalkohols (2a) stattfindet. Aus Phenylchlorgerman bildet sich unter diesen Bedingungen der 1-Germylallylalkohol (2b). Die recht deutliche Polarisierung der Ge—H-Bindung in PhCl_2GeH aufgrund der elektronenanziehenden Wirkung der Chloratome und der Phenylgruppe begünstigt die vermutlich konzertierte dipolare Addition.



Bei der Reduktion von (2b) mit LiAlH_4 in sehr verdünnter ätherischer Lösung konnte der gewünschte Alkohol (3) nicht isoliert werden. Neben Polymerem beobachteten wir aber kleine Mengen des 1-Phenyl-1-germa-2-cyclobutanols (4), das durch intramolekulare Addition aus (3) entstanden war (siehe Tabelle).



Phenyldichlorgerman reagiert mit Crotonaldehyd beim Erhitzen zum Mono- und zum Diaddukt (5) bzw. (6). Im Gegensatz zur Reaktion mit 1-Vinylketonen fanden wir keine 1,4-Addition^[11]. In Nitromethan und in Gegen-

[*] Dr. P. Rivière und Prof. Dr. J. Satgé
Laboratoire de Chimie des Organominéraux,
Université Paul Sabatier
118 route de Narbonne, F-31 Toulouse (Frankreich)