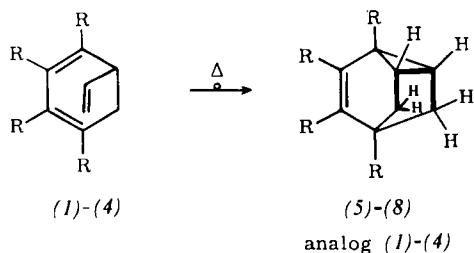


stituiertes Derivat^[6] bereits beschrieben worden. (1a) steht bei 180°C im Verhältnis 70:30 im Gleichgewicht mit (5a).



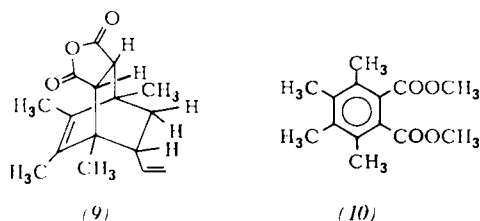
Die aus Butadien und Alkinen über (1)-(4) dargestellten Tricyclo[2.2.2.0^{2,6}]oct-7-ene (5)-(8) haben alle eine Symmetrieebene. Ihre IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren belegen die angegebenen Strukturen (Tabelle).

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 (≈ 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 ≈ 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).

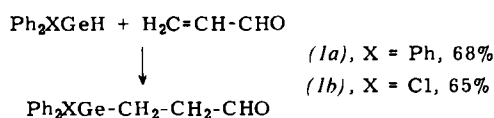
Eingegangen am 21. Dezember 1970 [Z 339]

1-Germylallylalkohole und Germacycloalkanole

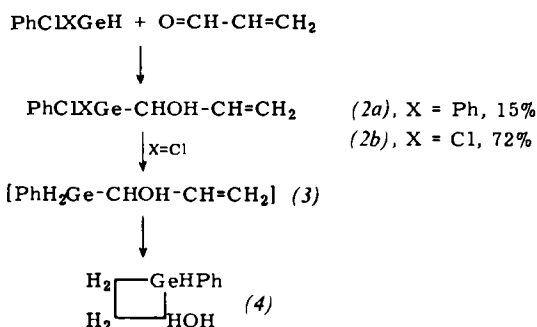
Von Pierre Rivière und Jacques Satgé^[*]

Substituierte Germane können mit Verbindungen wie Acrolein unter Addition an die $\text{C}=\text{C}$ - oder an die $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung reagieren.

Bei radikalischer Initiierung (UV, Azoisobutyronitril) lagern sich Triphenylgerman und Diphenylchlorgerman an die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung des Acroleins zu den 3-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 germaniumgebundenen 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 $\text{Ge}-\text{H}$ -Bindung in PhCl_2GeH aufgrund der elektronenanziehenden Wirkung der Chloratome und der Phenylgruppe begünstigt die vermutlich konzentrierte 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).



Phenylchlorgerman 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^[1]. 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)

