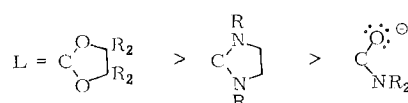


(K > 99:1), da weder im  $^1\text{H}$ - noch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum Signale von (1) (s. Tabelle 1) zu entdecken sind. Diese – im Vergleich zum System  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Amin}^{[4]}$  extreme – Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Acylkomplexes ist bedingt durch die hohe Stabilität des Amidinium-Kations<sup>[6]</sup>.

Für die Koaleszenz der Dimethylaminosignale im Amidinium- und Carbamoylteil von (2) werden unterschiedliche, für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aber jeweils vergleichbare Aktivierungsbarrieren bestimmt (Tabelle 2). Dies zeigt, daß bei den hier angeregten Prozessen die  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen um die  $\text{C}^2\text{—N}$ - bzw.  $\text{C}^5\text{—N}$ -Achse rotieren, denn ein Amidaustausch im Sinne des oben formulierten Gleichgewichts würde zur Äquilibrierung aller  $\text{N}$ -Methylprotonen führen.

Die CO-Valenzschwingungen werden in der Reihe (6)  $\rightarrow$  (5)  $\rightarrow$  (2), entsprechend einem verringerten Dreifachbindungscharakter, zunehmend zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben (Tabelle 1); parallel dazu wandert das Carbonyl- $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal stetig zu tieferem Feld<sup>[7]</sup>. Hieraus ergibt sich für die Reihe der Carbonylisen-Komplexe  $(\text{CO})_4\text{FeL}$  die klar abgestufte Acceptorstärke der Liganden:



z.B.  $\text{R} = \text{CH}_3$

Eingegangen am 8. April 1975,  
in gekürzter Form am 21. April 1975 [Z 232]

[1] J. Daub u. J. Kappler, J. Organometal. Chem. 80, C5 (1974).

[2] E. O. Fischer, Angew. Chem. 86, 651 (1974).

[3] a) W. Petz u. G. Schmid, Angew. Chem. 84, 997 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 934 (1972); b) W. Petz, J. Organometal. Chem. 72, 369 (1974).

Tabelle 1. Tetraäthynyläthylene (2).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	$^1\text{H}$ -NMR [ $\delta$ ]	UV $\lambda_{\text{max}}$ (log $\epsilon$ ) (in Äthanol)	MS [m/e] (rel. Int.) 70 eV
(2a) [a]	45	146–147	7.1–7.7 (m)	404 (4.40), 363 Sch (4.21), 302 (4.53), 292 (4.49), 253 (4.61), 242 (4.64)	
(2b)	42	226–228	1.27 (s)	331 (4.53), 318 (4.17), 309 (4.37), 299 Sch (4.18), 265 (3.93), 252 (4.04), 238 Sch (3.93)	348, $\text{M}^+$ (100 %)
(2c)	43	203–205	0.23 (s)	349 (4.55), 334 (4.43), 325 (4.34), 312 Sch (4.11), 283 (3.91), 268 (3.95), 259 Sch (3.81), 223 (4.23), 213 (4.11)	412, $\text{M}^+$ (100 %)
(2d)	36	[b]	2.50 (s)	324 (4.39), 311 (4.35), 303 Sch (4.27), 263 (3.82), 249 (3.88), 243 Sch (3.84)	180, $\text{M}^+$ (100 %)

[a] Vgl. [1].

[b] Polymerisiert bei 150°C.

[4] R. J. Angelici, Accounts Chem. Res. 5, 335 (1972).

[5] E. O. Fischer, H.-J. Beck, C. G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller u. E. Winkler, Chem. Ber. 105, 162 (1972).

[6] W. Betz u. J. Daub, Chem. Ber. 107, 2095 (1974).

[7] Siehe auch G. M. Bodner u. L. J. Todd, Inorg. Chem. 13, 1335 (1974).

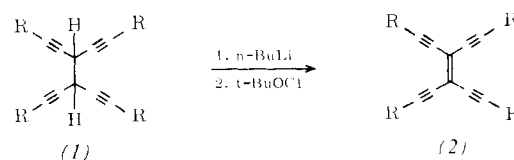
[8] D. J. Cardin, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, M. F. Lappert, E. W. Randall u. E. Rosenberg, J. C. S. Dalton 1973, 1982.

[9] B. Çetinkaya, P. Dixneuf u. M. F. Lappert, J. C. S. Dalton 1974, 1827.

## Tetraäthynyläthylene

Von Hagen Hauptmann<sup>[\*]</sup>

Als erstes Tetraäthynyläthylene-Derivat (2) ist 1,6-Diphenyl-3,4-bis(phenyläthynyl)-3-hexen-1,5-diin (2a) durch Dimerisierung von 1,4-Pentadiin-Einheiten dargestellt worden<sup>[1]</sup>. Nach einem ähnlichen Syntheseprinzip – Dimerisierung von Diäthynylcarbenen – konnten inzwischen auch das tert.-Butyl- und das Trimethylsilyl-Derivat (2b) und (2c) erhalten wer-



(1a), (2a);  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ; (1b), (2b);  $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,

(1c), (2c);  $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$ ; (1d), (2d);  $\text{R} = \text{CH}_3$

den<sup>[2]</sup>. Ein Nachteil dieser Methoden ist die Bildung von Isomerengemischen, in denen die Tetraäthynyläthylene (2) nur in geringer Ausbeute anfallen. Zudem lassen sich auf diesem Wege einfachere alkylsubstituierte Derivate, z. B. (2d), nicht synthetisieren.

Ausgehend von den Tetraäthynyläthanen (1)<sup>[3]</sup>, den Dihydro-Derivaten von (2), sind durch Dehydrierung sowohl phenyl- als auch alkylsubstituierte Tetraäthynyläthylene (2) leicht zugänglich<sup>[4]</sup> (siehe Arbeitsvorschrift). Zur Darstellung von (2b) kann auch Quecksilber (vgl. <sup>[5]</sup>) als Oxidationsmittel angewendet werden (36% Ausb.).

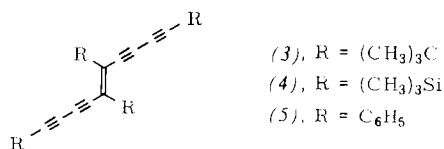
Die Tetraäthynyläthylene (2) sind gute Beispiele gekreuzt konjugierter Verbindungen mit ebener Anordnung des  $\pi$ -Elektronengerüsts<sup>[6]</sup>. So zeigen die Absorptionsmaxima von 5,6-

Bis(3,3-dimethyl-1-butynyl)-2,2,9,9-tetramethyl-5-decen-3,7-diin (2b) ( $\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm}$ ) und der Siliciumverbindung (2c) ( $\lambda_{\text{max}} = 349 \text{ nm}$ ) gegenüber vergleichbaren linearen Systemen wie (3) ( $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$ ) und (4) ( $\lambda_{\text{max}} = 367 \text{ nm}$ ) nur eine relativ

[\*] Dr. H. Hauptmann

Fachbereich Chemie und Pharmazie der Universität  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

geringe hypsochrome Verschiebung von 14 bzw. 18 nm<sup>[2]</sup>. Analoge Resultate brachte schon der Vergleich der UV-Spektren von (2a) und (5)<sup>[1]</sup>.



#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Man tropft rasch zur Lösung der Tetraäthynyläthane (1) in Äther [5 ml/mmol (1)] unter N<sub>2</sub> und unter Rühren bei -40°C 2 Äquivalente n-Butyllithium (in Hexan), versetzt nach 30 min mit 2 Äquivalenten tert.-Butylhypochlorit und läßt 5 min reagieren. Nach Zugabe von 10proz. wäßriger Eisen(II)-sulfatlösung [10 ml/mmol (1)] zur Zerstörung von Peroxiden rührt man 15 min bei 0°C und löst dann eventuell ausgefallene Eisenhydroxide mit wenig Eisessig. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum eingedampft. Aus den öligen Rückständen sublimieren im Ölpumpenvakuum (2d) bei 120°C, (2b) und (2c) bei 130–140°C als farblose Kristalle (Umkristallisation aus Äthanol). (2a) kristallisiert nach Anreiben des Rohproduktes mit Äther/Äthanol (1:1) in gelben Nadeln (Umkristallisation aus Chloroform/Äthanol).

Eingegangen am 26. März 1975,  
ergänzt am 4. April 1975 [Z 226]

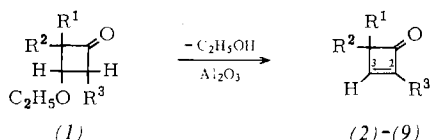
- [1] Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi u. H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3563.  
[2] H. Hauptmann, unveröffentlicht.  
[3] H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3587.  
[4] (2b) ist auch durch Abspaltung von Lithiumhydrid aus monolithiertem (1b) zugänglich: H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.  
[5] W. Schlenk u. E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* 463, 6 (1928).  
[6] F. Bohlmann, *Chem. Ber.* 89, 2191 (1956).

## Eine neue Synthese von Cyclobutenonen

Von Herbert Mayr und Rolf Huisgen[\*]

3-Alkoxy-cyclobutanone sind durch [2+2]-Cycloaddition von Keten an Enoläther bequem zugänglich<sup>[1]</sup>. Bei der Säulenchromatographie an neutralem oder basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I spalten die Addukte (1) Äthanol ab und liefern die reinen Cyclobutenone (2)–(9) (Tabelle 1). Die aktiven Stellen des Kontakts – es wird eine polyfunktionelle Katalyse vermutet – werden durch den Alkohol blockiert. Um vollständigen Umsatz zu erreichen, benötigt man pro mmol (1) ca. 10–30 g Aluminiumoxid.

Wenn man von der Additionsrichtung absieht, sind (2)–(9) formale Produkte der Keten-Addition an Alkine; letztere Reaktion ist nur mit elektronen-anziehend substituierten Ketenen durchführbar<sup>[2]</sup>. Auf dem Umweg über (1) nutzt man die den Alkinen weit überlegene ketenophile Aktivität der



Enoläther<sup>[3]</sup>. Da die Alkohol-Eliminierung bei allen bisher geprüften Keten-Enoläther-Addukten gelang, nehmen wir an,

[\*] Dr. H. Mayr und Prof. R. Huisgen [\*]  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München 2, Karlstraße 23  
[+] Korrespondenzautor.

daß die Grenzen dieser Cyclobutenon-Synthese die der Keten-Cycloaddition sind.

Tabelle 1. Cyclobutenone (2)–(9) aus 3-Äthoxy-cyclobutanonen vom Typ (1) mit Aluminiumoxid.

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%]
(2)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	15–35
(3)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	65–80
(4)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	86
(5)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	58
(6)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	56
(7)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	55
(8)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	70
(9)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	75

Die Cyclobutenone geben sich durch die C=O-Schwingung bei 1741–1758 cm<sup>-1</sup>, durch die UV-Absorption (n→π\* ≈ 320 nm, π→π\* ≤ 227 nm) sowie <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (τ<sub>3-H</sub> = 1.42–2.07) zu erkennen. (2) wurde zum bekannten 2,2-Diphenyl-cyclobutanon<sup>[4]</sup> katalytisch hydriert. Während (6)–(9) im Vakuum destilliert werden konnten, zersetzten sich die kristallinen Cyclobutenone (2)–(5) schon bei Raumtemperatur.

#### 2-Äthyl-4,4-diphenyl-2-cyclobutenon (4)

1.10 g (3.74 mmol) 3-Äthoxy-4-äthyl-2,2-diphenyl-cyclobutanon in 10 ml wasserfreiem Äther trug man auf eine Säule (2 cm Durchmesser) mit 70 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm, Akt.-Stufe I) auf, eluierte mit 280 ml Äther und entfernte das Solvens am Rotationsverdampfer; Ausbeute 0.80 g (85%) kristallines (4).

#### 2,4,4-Trimethyl-2-cyclobutenon (9)

19.0 g (0.12 mol) 3-Äthoxy-2,2,4-trimethyl-cyclobutanon in 290 ml Äther wurden mit 230 g neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> angeteigt; nach 24 h goß man den Brei auf eine Säule mit 100 g trockenem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und eluierte mit 800 ml Äther. Das Solvens wurde über eine Kolonne abdestilliert; (9) ging bei 49–51°C/28 Torr als farblose, stechend riechende Flüssigkeit über; Ausbeute 10.0 g (75%).

Eingegangen am 16. April 1975 [Z 233a]

- [1] R. Huisgen, L. A. Feiler u. P. Otto, *Chem. Ber.* 102, 3405 (1969), und dort zit. Literatur; H. Mayr u. R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.  
[2] Bis(trifluormethyl)keten: Y. A. Cheburkov, N. Mukhamadaliy u. I. L. Knunyants, *Tetrahedron* 24, 1341 (1968); D. C. England u. C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* 35, 3308 (1970); Dichlorketen: H. Knoche, *Liebigs Ann. Chem.* 722, 232 (1969); tert.-Butyl-cyan-keten: M. D. Gheorghiu, C. Draghici, L. Stanescu u. M. Avram, *Tetrahedron Lett.* 1973, 9.  
[3] R. Huisgen, L. A. Feiler u. P. Otto, *Chem. Ber.* 102, 3444 (1969).  
[4] R. Huisgen u. L. A. Feiler, *Chem. Ber.* 102, 3391 (1969).

## Vinylketene aus Cyclobutenonen durch elektrocyclische Ringöffnung

Von Herbert Mayr[\*]

Das optisch aktive 2,4-Dichlor-3-phenyl-cyclobutenon racemisiert über das offenkettige Vinylketen, das in geringer Konzentration im Gleichgewicht vorliegt<sup>[1]</sup>. Für die thermische Bildung von α-Naphtholen aus Diphenylketen und Alkinen wurden Cyclobutenone und Vinylketene schon 1941 als Zwischenstufen vermutet<sup>[2]</sup>; die Cyclobutenone wurden später nachgewiesen<sup>[3]</sup>. Wir berichten über die elektrocyclische Ringöffnung der leicht zugänglichen Cyclobutenone<sup>[4]</sup>.

[\*] Dr. H. Mayr  
Institut für Organische Chemie der Universität  
8 München 2, Karlstraße 23