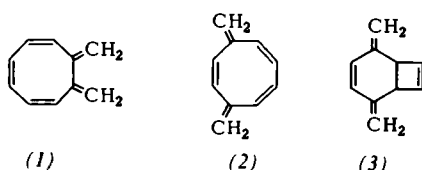


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

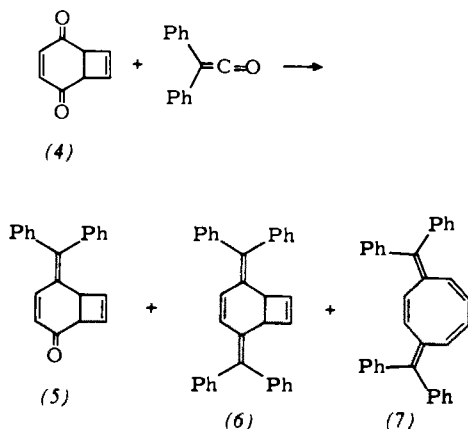
5,8-Bis(diphenylmethylen)-1,3,6-cyclooctatrien

Von Yoshio Kitahara †, Masaji Oda und Yasutaka Kayama^[*]

Während 7,8-Dimethylen-1,3,5-cyclooctatrien (1) bekannt ist^[1], konnte 5,8-Dimethylen-1,3,6-cyclooctatrien (2) noch nicht erhalten werden. Ein attraktiver Syntheseweg könnte die thermische Ringöffnung seines Valenzisomers 2,5-Dimethylenbicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (3) sein.



Die Reaktion von Diphenylketen mit *p*-Benzochinon führt bekanntlich zu Diphenylchinomethan und Tetraphenylchinodimethan^[2]. Um den obengenannten Syntheseweg zu prüfen, haben wir 2,5-Bis(diphenylmethylen)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (6), ein Valenzisomer von 5,8-Bis(diphenylmethylen)-1,3,6-cyclooctatrien (7), durch analoge Reaktion aus Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-2,5-dion (4)^[3] dargestellt. Die thermische Isomerisierung (6) → (7) ließ sich mit guter Ausbeute durchführen.



[*] Prof. Dr. Y. Kitahara †, Dr. M. Oda und Dr. Y. Kayama
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University
Sendai 980 (Japan)

Tabelle 1. Physikalische Daten von (5), (6) und (7).

(5): IR (rein): $\nu_{\max} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.61$ (1H, d, $J = 4.0 \text{ Hz}$), 3.92 (1H, d, 4.0), 5.77 (1H, d, 10.2), 6.12 (2H, m), 6.9–7.4 ppm (11H, m)
(6): blaßgelbe Prismen; $F_p = 202\text{--}203^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.76$ (2H, s), 6.15 (2H, s), 6.23 (2H, s), 7.17 ppm (20H, m); UV (CHCl_3): $\lambda_{\max} = 276$ (Sch, $\epsilon = 11200$), 349 nm (34900)
(7): farblose Nadeln; $F_p = 181\text{--}182^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.82$ und 6.02 (4H, A_2B_2), 6.11 (2H, s), 7.14 ppm (20H, m); UV (CHCl_3): $\lambda_{\max} = 339 \text{ nm}$ (26500)

Durch dreitägige Reaktion von (4) mit 2.1 Äquiv. Diphenylketen in Toluol unter Rückfluß entstanden die Verbindungen (5), (6) und (7) in 35, 24 bzw. 12% Ausbeute (nach Chromatographie an Silicagel). Die Umsetzung von (5) mit Diphenylketen ergab (6) und (7) in guter Ausbeute (physikalische Daten siehe Tabelle 1).

Die simultane Bildung von (6) und (7) zeigt, daß die thermische Ringöffnung von (6) recht leicht eintritt. Die Geschwindigkeitskonstante bei 144°C in Diphenylether beträgt $1.23 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, die Aktivierungsenergie 36.5 kcal/mol ^[4].

(7) absorbiert bei 10 nm kürzerer Wellenlänge als (6) und hat einen kleineren Extinktionskoeffizienten. Diese Befunde legen nahe, daß – während der sechsgliedrige Ring im starren Molekül (6) wahrscheinlich nahezu planar ist – der achtegliedrige Ring in (7) nicht planar ist und die Konjugation zwischen den beiden Diphenylmethylengruppen dadurch verringert wird.

Eingegangen am 22. März 1976 [Z 455a]

CAS-Registry-Nummern:

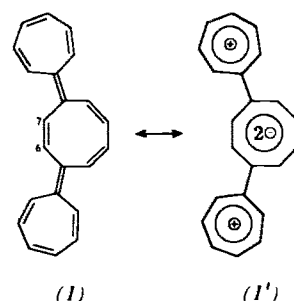
(4): 54251-47-7 / (5): 59247-27-7 / (6): 59247-28-8 /
(7): 59247-29-9 / Diphenylketen: 525-06-4.

- [1] J. A. Elix, M. V. Sargent u. F. Sondheimer, J. Am. Chem. Soc. 92, 962 (1970).
- [2] H. Staudinger u. St. Bereza, Justus Liebigs Ann. Chem. 380, 243 (1911); H. Staudinger, ibid. 356, 63 (1907); Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 1355 (1908).
- [3] M. Oda, Y. Kayama u. Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. 1974, 2019.
- [4] Die Kinetik wurde NMR-spektroskopisch mit *tert*-Butylbenzol als internem Standard verfolgt; sie gehorchte der folgenden Arrhenius-Gleichung: $\log k = 14.14 - (36500 \pm 2000)/2.303 \text{ RT}$.

5,8-Bis(7-cycloheptatrienyliden)-1,3,6-cyclooctatrien

Von Yoshio Kitahara †, Masaji Oda und Hideo Miyazaki^[*]

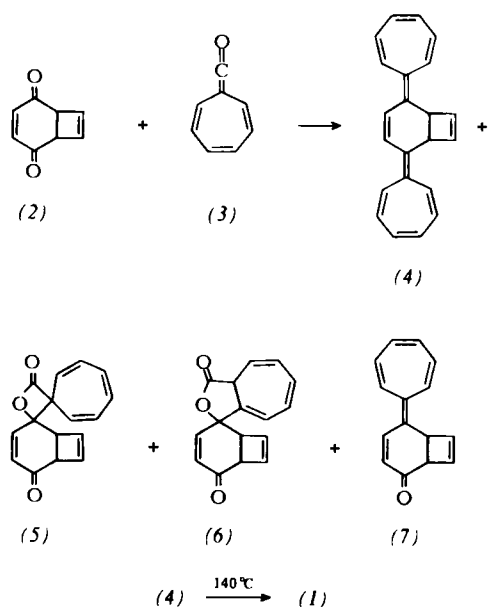
Uns interessierte, ob 5,8-Bis(7-cycloheptatrienyliden)-1,3,6-cyclooctatrien (1) aufgrund eines Beitrags der tripolaren Resonanzform (1') aromatischen Charakter zeigt.



[*] Prof. Dr. Y. Kitahara †, Dr. M. Oda und Dipl.-Chem. H. Miyazaki
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University
Sendai 980 (Japan)

Die erfolgreiche thermische Isomerisierung von 2,5-Bis(diphenylmethylen)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien zu 5,8-Bis(diphenylmethylen)-1,3,6-cyclooctatrien^[1] veranlaßte uns, Verbindung (1) durch eine analoge Reaktion darzustellen.

Die Umsetzung^[2] von Bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-2,5-dion (2)^[3] mit 2.5 Äquiv. in situ aus 1-Cycloheptatriencarbonsäurechlorid und Triethylamin (16 h in Benzol bei Raumtemperatur) dargestelltem 7-Carbonylcycloheptatrien (3)^[4] ergab nach Chromatographie an Silicagel (in der Reihenfolge der Elution) 2,5-Bis(7-cycloheptatrienyliden)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (4), das β -Lacton (5), eine Mischung von γ -Lactonen, die sich durch die Anordnung der Doppelbindungen im siebengliedrigen Ring unterscheiden [Beispiel: Verbindung (6)], und das Heptafulven-Derivat (7) in 2.5, 32.1, 4.8 bzw. 3.2 % Ausbeute^[5]. (7) ist bei Raumtemperatur ziemlich beständig, während (4) äußerst luftempfindlich ist.



Beim Rückflußkochen in Benzol lagerte sich (5) zu 64 % in (6) (und isomere γ -Lactone) um; das erwünschte decarboxylierte Produkt (7) entstand nur in 32 % Ausbeute. Wie wir fanden, katalysiert Silicagel in Benzol die quantitative^[5] Decarboxylierung von (5) zu (7) bei Raumtemperatur. Die Umsetzung von (7) mit (3) in siedendem Benzol ergab (4) in 28 % Ausbeute. Ein einfacher Zugang zu (4) (18 % Ausbeute) war die 10minütige Umsetzung von (2) und (3) in siedendem Benzol.

Beim Erhitzen einer benzolischen Lösung von (4) auf 140°C im verschlossenen Rohr (N_2 -Atmosphäre) verschwand das NMR-Signal der Brückenkopfprotonen von (4) nach 2 h. Verbindung (1) wurde durch vorsichtige Chromatographie unter N_2 an einer kurzen Silicagelsäule (Elution mit *n*-Hexan) als rotbraunes, luftempfindliches Öl in 73 % Ausbeute erhalten.

Tabelle 1. Physikalische Daten von (1) und (4).

(1): rotbraunes Öl; IR (rein): $\nu_{\text{max}} = 3010, 1552, 1260, 727 \text{ cm}^{-1}$; UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}} = 226$ ($\epsilon = 18600$), 414 nm (15100); $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 100 MHz): $\delta = 5.5\text{--}6.3 \text{ ppm}$ [m einschließlich eines Singulett bei 6.16 ppm (ca. 2H; H-6, H-7)]
(4): dunkelrotbraune Nadeln; Fp = 148–149°C (verschlossenes Rohr); IR (KBr): $\nu_{\text{max}} = 3020, 1559, 730 \text{ cm}^{-1}$; UV (CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 237$ ($\epsilon = 22400$), 434 nm (43600); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.74$ (2H, s; H-1, H-6), 5.43–6.45 (12H, m), 6.16 (2H, s), 6.38 ppm (2H, s)

Physikalische Daten von (1) und (4) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt, daß (1) nicht aromatisch ist. Die UV-Spektren von (1) und (4) ent-

sprechen denjenigen der diphenylmethylen-substituierten Analogen^[1]. Der achtegliedrige Ring in (1) ist möglicherweise ebenfalls nicht planar.

Eingegangen am 22. März 1976 [Z 455b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 7443-79-0 / (2): 54251-47-7 / (3): 36374-18-2 / (4): 59247-43-7 / (5): 59247-44-8 / (6): 59247-45-9 / (7): 59247-46-0.

[1] Y. Kitahara, M. Oda u. Y. Kayama, Angew. Chem. 88, 536 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 8 (1976)

[2] Alle Reaktionen wurden unter N_2 durchgeführt.

[3] M. Oda, Y. Kayama u. Y. Kitahara, Tetrahedron Lett. 1974, 2019.

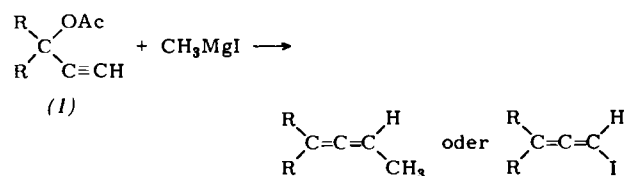
[4] T. Asao, N. Morita u. Y. Kitahara, J. Am. Chem. Soc. 94, 3655 (1972); Synth. Commun. 1972, 353.

[5] Die Ausbeuten an isoliertem Material, speziell (5) und (7), hingen von den Bedingungen bei der Chromatographie ab.

Trialkylallene aus 1,1-disubstituierten Propargylacetaten

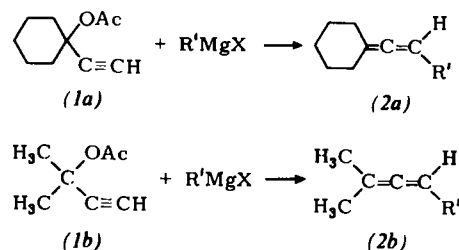
Von Françoise Delbecq und Jacques Gore^[*]

Wir haben vor einiger Zeit mitgeteilt, daß die Reaktion von 1.2 Äquivalenten Methylmagnesiumiodid mit 1,1-disubstituierten Propargylacetaten (1) in Ether je nach den experimentellen Bedingungen selektiv zu Methylallen oder Iodallen führt^[1].



Wie wir jetzt fanden, kann diese Reaktion auch auf andere Grignard-Reagentien übertragen werden; dies eröffnet einen guten Zugang zu Trialkylallen (2). Vorzugsweise wird die Lösung des Grignard-Reagens in Ether zur Lösung von 1 mol des Acetats (1) und 4 mol MgBr_2 im gleichen Solvens gegeben. Alle in Tabelle 1 zusammengestellten Reaktionen wurden in dieser Art durchgeführt. Wieviele Äquivalente des Grignard-Reagens verwendet werden müssen, hängt vom Typ des Halogenids sowie der Leichtigkeit der Bildung und weiteren Umsetzung des Radikals R^\bullet ab.

Mit Grignard-Verbindungen aus sekundären Halogeniden verläuft die Reaktion weniger zufriedenstellend als mit solchen aus primären Halogeniden; Iodide geben zwar bessere Ergebnisse als Bromide, doch konnten trotz zahlreicher Versuche keine Bedingungen gefunden werden, unter denen sehr gute Allen-Ausbeuten bei weitgehender Umsetzung des Acetats zu erhalten sind. Bei Anwendung größerer Mengen des Grignard-Reagens oder bei längerer Reaktionszeit sinken die Ausbeuten; es entstehen überwiegend höhermolekulare, nicht identifizierte Verbindungen.



[*] Dr. F. Delbecq und Prof. Dr. J. Gore
Laboratoire de Chimie Organique, E.R.A. No. 611
Université Claude Bernard
43, Boulevard du 18 November 1918, F-69621 Villeurbanne (Frankreich)