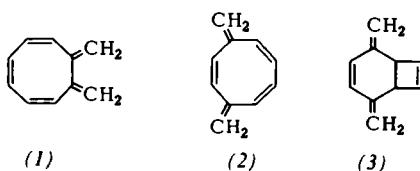


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vordringliche 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-cyclooctatriene

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

Während 7,8-Dimethylen-1,3,5-cyclooctatrien (1) bekannt ist¹¹, 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 Tetraphenylchinoxidimethan^[21]. Um den obengenannten Syntheseweg zu prüfen, haben wir 2,5-Bis(diphenylmethylene)bicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien (6), ein Valenzisomer von 5,8-Bis(diphenylmethylene)-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.

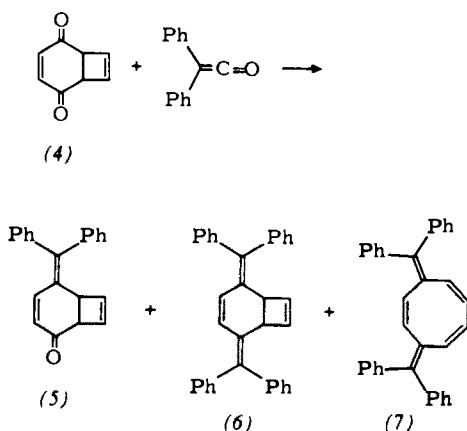


Tabelle 1. Physikalische Daten von (5), (6) und (7).

(5): IR (rein): $\nu_{\text{max}} = 1655 \text{ cm}^{-1}$ (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 (1H, m).

(6b): 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)

(Sch, $\delta = 11.200$, 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 ($4\text{H}, \text{A}_2\text{B}_2$), 6.11 (2H , s), 7.14 ppm (20H , m); UV (CHCl_3): $\lambda_{max} = 339$ nm (26.500)

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 achtgliedrige 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 /

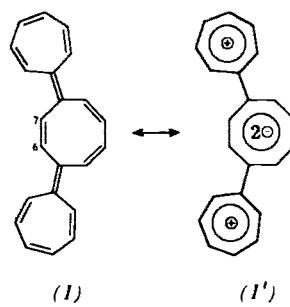
(7): 59247-29-9 / Diphenylketen: 525-06-4.

- [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 gehorcht der folgenden Arrhenius-Gleichung: $\log k = 14.14 - (36500 + 2000)/2.303 RT$.

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 Dr. Y. Kayama
Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University
Sendai 980 (Japan)

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