

Dem entspricht die beträchtliche chemische Reaktivität dieser empfindlichen Verbindung.

Der Ti—Ti-Abstand (325 pm) deutet an, daß es zwischen den Metallatomen kaum bindende Wechselwirkungen gibt. Brücken- und terminale Ti—O-Abstände sind erwartungsgemäß stark verschieden. Die Faltung des formalen  $P_2C_4Ti_2$ -Achtrings gleicht der in analogen Kupfer<sup>[7]</sup> und Gold-Komplexen<sup>[8]</sup>, in denen die Metallatome jedoch nicht sechsfach, sondern nur zweifach koordiniert sind.

#### Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von Dichlorodimethoxo- oder Chlorotrimethoxotitan in Diethylether gibt man bei Raumtemperatur einen Überschuß an (Trimethylphosphonio)methylid [Molverhältnis  $\geq 1:2$ ]. Nach 1 h Rühren wird filtriert, das Filtrat im Vakuum nahezu vollständig eingedampft und bei  $-20^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Durch Umkristallisation aus Toluol erhält man gelbe Kristalle von (1) in Ausbeuten von 20–60 %.

Eingegangen am 19. Mai 1978 [Z 5]

- [1] H. Schmidbaur, Acc. Chem. Res. 8, 62 (1975); Pure Appl. Chem. 50, 19 (1978).
- [2] Vgl. a) L. E. Manzer, Inorg. Chem. 15, 2567 (1976); b) R. A. Gray, L. R. Anderson, ibid. 16, 9187 (1977).
- [3] H. Schmidbaur, W. Scharf, H. J. Füller, Z. Naturforsch. B 32, 658 (1977); W. Kurras, W. C. Kaska, persönliche Mitteilung; V. L. Shelepin, O. A. Osipov, O. E. Shelepin, Zh. Vses. Khim. Ova. 14, 588 (1969); Chem. Abstr. 72, 37299 (1970); L. N. Holy, T. E. Nalesnik, L. T. Warfield, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 13, 569 (1977).
- [4] 1046 Strukturdaten ( $I \geq 3.5\sigma$ , Syntex P2<sub>1</sub>/XTL,  $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 42^{\circ}$ ),  $R_1 = 0.082$ ; triklin, Raumgruppe P<sub>1</sub>,  $a = 860(1)$ ,  $b = 968(1)$ ,  $c = 1448(3)$  pm;  $\alpha = 103.22(14)$ ,  $\beta = 92.02(13)$ ,  $\gamma = 93.77(14)^{\circ}$ ,  $V = 1169.10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . In der Elementarzelle befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, von denen jedes C<sub>2</sub>-Symmetrie besitzt.
- [5] D. J. Brauer, C. Krüger, P. J. Roberts, Y.-H. Tsay, Chem. Ber. 107, 3706 (1974).
- [6] H. Stoeckli-Evans, Helv. Chim. Acta 58, 373 (1975).
- [7] G. Nardin, L. Randaccio, E. Zangrandi, J. Organomet. Chem. 72, C 23 (1974).
- [8] H. Schmidbaur, J. R. Mandl, W. Richter, V. Bejenke, A. Frank, G. Huttner, Chem. Ber. 110, 2236 (1977); H. Schmidbaur, J. R. Mandl, A. Frank, G. Huttner, ibid. 109, 466 (1976).

#### Cycloadditionen mit [n]Cyclophanen<sup>[1]</sup>

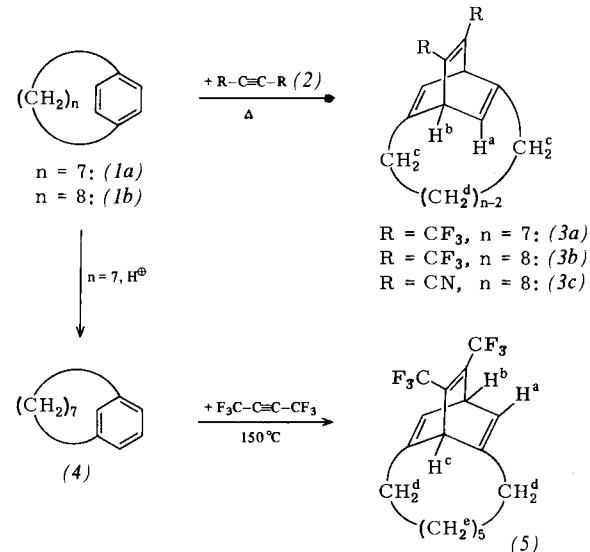
Von Karl-Ludwig Noble, Henning Hopf, Maitland Jones, Jr. und Seetha L. Kammula<sup>[\*]</sup>

Benzol und seine einfachen Derivate neigen im allgemeinen nicht dazu, in Diels-Alder-Reaktionen die Rolle der Dien-Komponente zu spielen<sup>[2]</sup>. Diese Reaktionsträgheit läßt sich jedoch gelegentlich durch drastische Versuchsbedingungen, Lewis-Säurekatalyse oder die Verwendung starker Dienophile wie Dicyanacetylen, Perfluor-2-butin oder Tetrafluordehydronbenzol überwinden<sup>[3]</sup>.

Eine andere Möglichkeit zur Reaktivitätssteigerung besteht in der Verwendung von sterisch gespannten Arenen. So reagiert z. B. [2.2]Paracyclophan (Spannungsenergie ca. 31 kcal/mol)

mit Dicyanacetylen<sup>[3a]</sup> sowie mit Tetrafluordehydronbenzol<sup>[3c]</sup> zu 1:1- und 1:2-Addukten. Mit dem weniger reaktiven Acetylendicarbonsäure-dimethylester findet keine Cycloaddition statt, jedoch wird dieses Dienophil an das stärker gespannte [2.2.2](1,2,4)Cyclophan angelagert ( $170^{\circ}\text{C}$ , 1 h, 61 %)<sup>[4]</sup>.

Da [n]Cyclophane kleiner Brückengliederzahl n leicht zugänglich geworden sind<sup>[5]</sup>, interessierte die Frage nach ihrem Verhalten in [2+4]-Cycloadditionen. Wir berichten hier über Diels-Alder-Reaktionen von [7]- (1a) und [8]Paracyclophan (1b) sowie von [7]Metacyclophan (4).



Die Kohlenwasserstoffe (1a) und (1b) reagieren mit überschüssigem Perfluorbutin (2),  $R = CF_3$ , beim Erhitzen auf  $160^{\circ}\text{C}$  in 3 h mit 52 bzw. 12.5 % Ausbeute zu 1:1-Addukten (MS-Analyse), deren Strukturen (3a) und (3b) sich aus den spektroskopischen Daten ergeben. Besonders aufschlußreich sind die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser überbrückten Barrelen<sup>[6]</sup>. Im komplexeren Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des Feststoffs (3b) ( $F_p = 53^{\circ}\text{C}$ ) erscheinen die Olefinprotonen  $H^a$  als pseudo-Doppeldublett bei  $\delta = 6.45$  (2H,  $J_1 = 6.0$ ,  $J_2 = 2.0$  Hz, Kopplung mit  $H^c$  nicht mehr aufgelöst), die Brückenkopfprotonen  $H^b$  als scharfes Doppeldublett bei 4.59 (2H,  $J_1 = 6.0$ ,  $J_2 = 2.0$  Hz), die Methylenprotonen  $H^c$  bei 2.25 (4H, ps-t,  $J = 6.5$  Hz) und die übrigen Brückenprotonen als unstrukturiertes Multiplett zwischen 1.7 und 0.8 (12H). Für das ölige Addukt (3a) werden die entsprechenden Signale bei  $\delta = 6.52$  (2H, ps-d,  $J = 5.5$  Hz,  $H^a$ ), 4.64 (2H, dd,  $J_1 = 5.5$ ,  $J_2 = 1.5$  Hz,  $H^b$ ), 2.24 (4H, m,  $H^c$ ) und 1.26 (10H, m,  $H^d$ ) registriert. Wird im Falle von (1b) die Reaktionsdauer auf 24 h verlängert, so erhöht sich die Ausbeute von (3b) auf 76.5 %. Das kürzerverbrückte Phan erweist sich demnach als additionsbereiter, was sich auf seine im Vergleich zu (1b) größere Spannungsenergie zurückführen läßt<sup>[7]</sup>. Dicyanacetylen (2),  $R = CN$ , reagiert unter vergleichbaren Bedingungen nicht mit (1b) (*o*-Dichlorbenzol,  $170^{\circ}\text{C}$ , 24 h); erst bei Zugabe von Aluminiumtrichlorid (*o*-Dichlorbenzol,  $120^{\circ}\text{C}$ , 24 h) tritt Cycloaddition zu dem Feststoff (3c) ( $F_p = 186^{\circ}\text{C}$ ) ein [24.6 %; NMR<sup>[6]</sup> ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.45$  (2H, ps-dd,  $J_1 = 6.0$ ,  $J_2 = 2.0$  Hz,  $H^a$ ), 4.58 (2H, dd,  $J_1 = 6.0$ ,  $J_2 = 2.0$  Hz,  $H^b$ ), 2.27 (4H, ps-t,  $J = 7.0$  Hz,  $H^c$ ), 0.8–1.7 (12H, m,  $H^d$ )]. Da sich schließlich Acetylendicarbonsäure-dimethylester (2),  $R = COOCH_3$ , selbst bei dieser Art der Aktivierung ( $\text{AlCl}_3$ /*o*-Dichlorbenzol,  $120^{\circ}\text{C}$ , 24 h) nicht an (1b) addieren läßt, nimmt die dienophile Kraft der Dreifachbindungsdieneophile (2) gegenüber den Arenen (1) in der Reihenfolge  $R = CF_3 > CN > COOCH_3$  ab.

Wird (1a) mit einer Mischung aus Fluorsulfinsäure und *p*-Toluolsulfinsäure behandelt, so isomerisiert es

[\*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. K.-L. Noble  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg  
Prof. Dr. M. Jones, Jr., Dr. S. L. Kammula  
Department of Chemistry, Princeton University  
Princeton, New Jersey 08540 (USA)

zum [7]Metacyclophan (4). Auch dieser Kohlenwasserstoff reagiert mit Perfluorbutin bei 150°C zu einem öligen 1:1-Addukt (50 %), das sich laut spektroskopischer Analyse als das Isomer (5) von (3a) erweist [NMR<sup>[6]</sup> (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.28 (2H, d, J = 6.0 Hz, H<sup>a</sup>), 4.82 (2H, t, J = 6.0 Hz, H<sup>b</sup>), 4.72 (2H, ps-s, H<sup>c</sup>), 2.30 (4H, m, H<sup>d</sup>), 1.37 (10H, m, H<sup>e</sup>)].

Wie alle diese Additionen zeigen, lässt sich auch durch Überbrückung mit einer relativ kurzen Polymethylenkette die Reaktionsträgheit von Benzolringen gegenüber Dienophilen überwinden. Die so erhaltenen Addukte (3a–c) und (5) bieten sich überdies für Photoisomerisierungen an, denn ihre Stammverbindung Barrelen lagert sich bei Bestrahlung in Semibullvalen und Cyclooctatetraen um<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 19. Mai 1978 [Z 6]

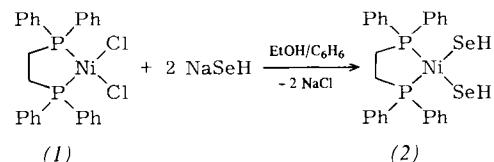
- [1] 8. Mitteilung über Cyclophane. – 7. Mitteilung: *J. Kleinschroth, H. Hopf*, Tetrahedron Lett. 1978, 969.
- [2] S. Seltzer, Adv. Alicyclic Chem. 2, 1 (1968); *J. Sauer*, Angew. Chem. 78, 233 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 221 (1966).
- [3] a) E. Ciganek, Tetrahedron Lett. 1967, 3321; b) C. G. Krespan, B. C. McKusick, T. L. Cairns, J. Am. Chem. Soc. 83, 3428 (1961); vgl. R. S. H. Liu, C. G. Krespan, J. Org. Chem. 34, 1271 (1969); c) J. P. N. Brewer, H. Heaney, B. A. Maples, Tetrahedron 25, 243 (1969); zit. Lit. D. J. Cram, E. A. Truesdale, J. Am. Chem. Soc. 95, 5825 (1973).
- [4] A. D. Wolf, V. V. Kane, R. H. Levin, M. Jones, Jr., J. Am. Chem. Soc. 95, 1680 (1973); V. V. Kane, A. D. Wolf, M. Jones, Jr., ibid. 96, 2643 (1974); K.-L. Noble, unveröffentlicht.
- [5] Die übrigen spektroskopischen Daten werden in der vollständigen Publikation angegeben.
- [6] Berechnete Spannungsenergie von [8]Paracyclophan = 16.8 kcal/mol, von [7]Paracyclophan = 20.9 kcal/mol; N. L. Allinger, J. T. Sprague, T. Lilje fors, J. Am. Chem. Soc. 96, 5100 (1974). – Anmerkung bei der Korrektur: Neuere MNDO-Berechnungen von Schweig et al. ergeben für die Spannungsenergien von [n]Paracyclophanen deutlich höhere Werte, z.B. für (1a) 31.9 statt 20.9 kcal/mol; H. Schmidt, A. Schweig, W. Thiel, M. Jones, Jr., Chem. Ber. 111, 1958 (1978).
- [7] H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, M.-A. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. 91, 3316 (1969).

## Ethylenbis(diphenylphosphan)dihydrogen-selenidonickel(II)

Von Max Schmidt und Gerhard G. Hoffmann<sup>[\*]</sup>

Kürzlich wurden paramagnetische Nickel(I)-Komplexe mit einem SH-, SR- oder SeH-Liganden beschrieben<sup>[1]</sup>. Dies veranlaßt uns, über erste Ergebnisse von Arbeiten zu berichten, zu deren Zielen die Synthese und Untersuchung bisher unbekannter „saurer Übergangsmetallselenide“ vom Typ L<sub>x</sub>M(SeH)<sub>y</sub> gehört.

Unsere Versuche, Dichloroethylenbis(diphenylphosphan)-nickel(II) (1) zunächst mit Schwefelwasserstoff zu (diphos)-Ni(SH)<sub>2</sub> umzusetzen, führten bis jetzt – im Gegensatz zu Reaktionen vergleichbarer Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen<sup>[2]</sup> – nicht zum Erfolg (hauptsächlich NiS-Bildung). Überraschenderweise gelingt aber die Synthese des homologen Komplexes (diphos)Ni(SeH)<sub>2</sub> (2) durch Umsetzung von (1) mit Natriumhydrogenselenid in Ethanol/Benzol nach



Die neue Verbindung (2) ist das erste Hydrogenchalkogenid von Nickel(II). Der rostbraune tetrakoordinierte d<sup>8</sup>-Komplex

[\*] Prof. Dr. M. Schmidt, Dipl.-Chem. G. G. Hoffmann  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

ist unlöslich in nicht chlorierten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Wasser. Im festen Zustand ist er erstaunlicherweise trotz der beiden vicinalen HSe-Gruppen praktisch luftstabil; erst oberhalb ca. 100°C wird Zerfall, unter anderem unter H<sub>2</sub>Se-Entwicklung, beobachtet (das DTA-Diagramm zeigt bei 146°C ein zweites Maximum).

Lösungen von (2) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub> zersetzen sich hingegen langsam in Gegenwart von Luft (Bildung eines schwarzen Niederschlags). Das eindeutig interpretierbare <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, TMS int.) weist für die SeH-Protonen ein Singulett bei δ = 1.7 auf. Im IR-Spektrum (Nujol) findet man die SeH-Valenzschwingung bei 2259 cm<sup>-1</sup>, die Banden bei 249 und 208 cm<sup>-1</sup> werden den Ni—Se-Streckschwingungen zugeordnet.

## Arbeitsvorschrift

Zur Lösung von 5.00 mmol Natriumhydrogenselenid [dargestellt aus 0.39 g (5.00 mmol) Selen und 0.20 g (5.30 mmol) Natrium-tetrahydridoborat] in 25 ml Ethanol und 10 ml Benzol werden unter N<sub>2</sub>-Schutz 1.30 g (2.50 mmol) (diphos)NiCl<sub>2</sub> (1) gegeben; die dabei entstehende Suspension färbt sich langsam rostbraun. Es wird noch 0.5 h gerührt, abfiltriert, mit Wasser, Ethanol und n-Hexan gewaschen und über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Ausbeute 81.2 %. Die Elementaranalyse (C, H, Ni, Se) des Produktes entspricht der Zusammensetzung von (2).

Eingegangen am 31. Mai 1978 [Z 7]

[1] C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, Inorg. Chem. 17, 632 (1978).

[2] M. Schmidt, G. G. Hoffmann, Z. Naturforsch., im Druck.

## Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-on („Barrelenon“)<sup>[\*\*]</sup>

Von Rudolf Gompper und Karl-Heinz Etzbach<sup>[\*]</sup>

Polare Substituenten beeinflussen über eine Veränderung der Ladungsverteilung das reaktive Verhalten ambifunktioneller Anionen und Kationen (Allopolarisierungsprinzip<sup>[1]</sup>). Auch die Aromatizität eines Ringsystems kann die Polarität und Reaktivität eines ambifunktionellen Systems verändern. Das gleiche scheint für die Bicycloaromatizität zu gelten: Mit Dimethylsulfat<sup>[2]</sup> ergibt das Anion von Bicyclo[4.2.2]decatrienone eine auffallend hohe Enoletherausbeute (O-Methylierung).

Wir haben deshalb in Fortführung unserer Untersuchungen über die Alkylierung des Anions von Dibenzobarrelenon (überwiegend C-Methylierung, vgl. <sup>[1]</sup>) das Bicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien-2-on (6) synthetisiert, um die Alkylierung des Natriumbicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien-2-olats studieren zu können.

Durch Erhitzen von Dihydrophthalsäureanhydrid (1) (hergestellt aus Dihydrophthalsäure und Acetanhydrid) mit den Acrylnitrilen (2a) bzw. (2b) (zur Verwendung von (2) als Ketenäquivalente vgl. <sup>[3]</sup>) werden 7-Acetoxy-7-cyano-bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonsäureanhydrid (3a) (45%; gelbes, amorphes Pulver) bzw. das 7-Chlor-Analogon (3b) erhalten (50%; farbloses Pulver, Fp = 159–161°C (aus Chloroform)).

Die Elektrolysen von (3a) bzw. (3b) (Pyridin/Triethylamin/Wasser, 90 V, 0.6–0.4 A, Raumtemperatur, 7 h; vgl. <sup>[1,4]</sup>)

[\*] Prof. Dr. R. Gompper, Dipl.-Chem. K. H. Etzbach  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Der BASF danken wir für die Dihydrophthalsäure.