

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^[6] (CDCl₃): δ = 6.28 (2H, d, J = 6.0 Hz, H^a), 4.82 (2H, t, J = 6.0 Hz, H^b), 4.72 (2H, ps-s, H^c), 2.30 (4H, m, H^d), 1.37 (10H, m, H^e)].

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^[8].

Eingegangen am 19. Mai 1978 [Z 6]

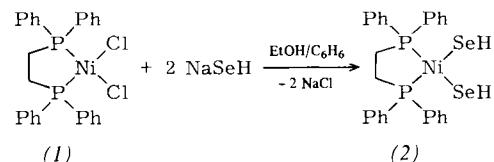
- [1] 8. Mitteilung über Cyclophane. – 7. Mitteilung: *J. Kleinschroth, H. Hopf*, Tetrahedron Lett. 1978, 969.
- [2] S. Seltzer, Adv. Alicyclic Chem. 2, 1 (1968); *J. Sauer*, Angew. Chem. 78, 233 (1966); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5, 221 (1966).
- [3] a) E. Ciganek, Tetrahedron Lett. 1967, 3321; b) 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^[*]

Kürzlich wurden paramagnetische Nickel(I)-Komplexe mit einem SH-, SR- oder SeH-Liganden beschrieben^[1]. Dies veranlaßt uns, über erste Ergebnisse von Arbeiten zu berichten, zu deren Zielen die Synthese und Untersuchung bisher unbekannter „saurer Übergangsmetallselenide“ vom Typ L_xM(SeH)_y gehört.

Unsere Versuche, Dichloroethylenbis(diphenylphosphan)-nickel(II) (1) zunächst mit Schwefelwasserstoff zu (diphos)-Ni(SH)₂ umzusetzen, führten bis jetzt – im Gegensatz zu Reaktionen vergleichbarer Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen^[2] – nicht zum Erfolg (hauptsächlich NiS-Bildung). Überraschenderweise gelingt aber die Synthese des homologen Komplexes (diphos)Ni(SeH)₂ (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 d⁸-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 H₂Se-Entwicklung, beobachtet (das DTA-Diagramm zeigt bei 146°C ein zweites Maximum).

Lösungen von (2) in CH₂Cl₂ oder CHCl₃ zersetzen sich hingegen langsam in Gegenwart von Luft (Bildung eines schwarzen Niederschlags). Das eindeutig interpretierbare ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃, 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⁻¹, die Banden bei 249 und 208 cm⁻¹ 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 N₂-Schutz 1.30 g (2.50 mmol) (diphos)NiCl₂ (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 P₄O₁₀ 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“)^[**]

Von Rudolf Gompper und Karl-Heinz Etzbach^[*]

Polare Substituenten beeinflussen über eine Veränderung der Ladungsverteilung das reaktive Verhalten ambifunktioneller Anionen und Kationen (Allopolarisierungsprinzip^[1]). Auch die Aromatizität eines Ringsystems kann die Polarität und Reaktivität eines ambifunktionellen Systems verändern. Das gleiche scheint für die Bicycloaromatizität zu gelten: Mit Dimethylsulfat^[2] 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. ^[1]) 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. ^[3]) 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. ^[1,4])

[*] 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.