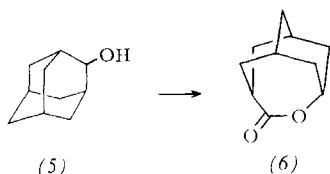


Bayer-Villiger oxidiert; so entsteht z. B. aus 2-Adamantol (5) das 4-Oxa-4-homo-5-adamantan (6).



Hydroxygruppen können jedoch durch Acylierung leicht geschützt werden und dann ebenso wie andere elektronegative Substituenten zur Reaktionslenkung in Alkanen mit mehreren tertiären C—H-Bindungen dienen.

Arbeitsvorschrift

Synthese von *cis*-(3), X=OH: 20 g (0.145 mol) *cis*-(3), X=H, werden mit 20.3 g (0.108 mol) (1a) (Gehalt 98 %, iodometrisch) in 100 ml CHCl₃ 7 h und nach nochmaliger Zugabe von 20.3 g (0.108 mol) (1a) und 30 ml CHCl₃ weitere 16 h unter Rückfluß erwärmt. Nach Erkalten wird abfiltriert, der Filterkuchen mit 350 ml Ether extrahiert, die organische Phase mit 1 N NaOH und Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibende Rückstand enthält laut Gaschromatogramm 82 % *cis*-(3), X=OH. Durch Destillation in einen Säbelkolben (K_p=120–135°C/20 Torr) werden 15.6 g (69 %) *cis*-(3), X=OH, erhalten, die noch mit je 5 % Kohlenwasserstoff und Nebenprodukten verunreinigt sind.

eingegangen am 9. Februar 1979 [Z 195]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 943-39-5 / (1b): 937-14-4 / (1c): 66358-48-3 / (1d): 2453-41-0 / *trans*-(2) (X=H): 6876-23-9 / *cis*-(2) (X=H): 2207-01-4 / *trans*-(2) (X=OH): 19879-12-0 / *cis*-(2) (X=OH): 19879-11-9 / *trans*-(3) (X=H): 493-03-7 / *cis*-(3) (X=H): 493-01-6 / *trans*-(3) (X=OH): 1654-87-1 / *cis*-(3) (X=OH): 3574-58-1 / *trans*-(4) (X=H): 3296-50-2 / *cis*-(4) (X=H): 4551-51-3 / *trans*-(4) (X=OH): 13366-91-1 / *cis*-(4) (X=OH): 13366-92-2 / (5): 700-57-2 / (6): 21898-84-0.

[1] Übersicht: G. A. Olah, D. G. Parker, N. Yoneda, Angew. Chem. 90, 962 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 909 (1978).

[2] V. Ullrich, Angew. Chem. 84, 689 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 701 (1972).

[3] N. C. Deno, N. Messer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 1051.

[4] H.-J. Schneider, W. Kropf, unveröffentlichte Versuche.

[5] Ähnliche Ergebnisse werden mit α -Halogenperoxykarbonsäuren erhalten (H.-J. Schneider, L. Wong, unveröffentlichte Versuche). Die Identität der Produkte wurde ¹³C-NMR-spektroskopisch gesichert.

Cyclobutadien-Metall-Komplexe als potentielle Zwischenstufen der Alkin-Metathese: Blitzthermolyse substituierter η^4 -Cyclobutadien-(η^5 -cyclopentadienyl)cobalt-Komplexe^{**}

Von John R. Fritch und K. Peter C. Vollhardt^{**}

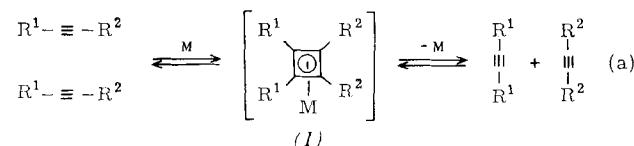
Der Mechanismus der Alkin-Metathese [Gl. (a)] ist Gegenstand von Kontroversen. Der Prozeß selbst wurde nur bei relativ hohen Temperaturen in der Gasphase¹¹ und

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, J. R. Fritch

Department of Chemistry, University of California, and the Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, U. S. Department of Energy (Contract No. W-7405-Eng-48), der NSF, den NIH, der Chevron Research Company, der Pressure Chemical Corporation und den Silar Laboratories unterstützt. K. P. C. V. ist Fellow der A. P. Sloan Foundation (1976–1980) und Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978–1983); J. R. F. erhielt eine Regents' Predoctoral Fellowship (1977) und eine Gulf Oil Fellowship (1978).

in Lösung¹² meistens an heterogenen Wolfram- und Molybdän-Katalysatoren beobachtet. Es gibt jedoch eine Fülle von Beispielen, bei denen das Endprodukt der Wechselwirkung eines Alkins mit einem Übergangsmetall von metathetisiertem oder „dichotomisiertem“ Ausgangsmaterial zu stammen scheint¹³. Die logische Zwischenstufe (1) dieser Reaktion¹¹ wird noch als unwahrscheinlich angesehen, da Cyclobutadien-Metall-Komplexe „ungewöhnlich stabil“ sind und überdies ihre thermische Zersetzung im kondensierter Phase keine Alkine ergibt¹⁴.



Wir fanden, daß 1. Cyclobutadien-cyclopentadienyl-cobalt-Komplexe sich beim Erhitzen in der Gasphase sauber in die ihnen zugrundeliegenden Alkine zersetzen, 2. diese Zersetzung über intermediäre Bis(alkin)cobalt-Komplexe verlaufen müssen, 3. Rotation und Recyclisierung der komplexierten Alkine zu Cyclobutadienen mit der Dekomplexierung konkurrieren, und 4. das Cobaltatom sich in Diinliganden nicht von einer Dreifachbindung zur anderen verschiebt.

Die Blitzpyrolysen bei kurzen Kontaktzeiten (ca. 0.005 s) wurden wie früher beschrieben durchgeführt¹⁵. Die Produktverhältnisse waren von der Menge des Ausgangsmaterials und vom Reinigen des Pyrolyserohrs vor erneuter Benutzung unabhängig. Dadurch wurden cobaltkatalysierte Wandeffekte ausgeschlossen, speziell sekundäre Wandeffekte. η^5 -Cyclopentadienyl- η^4 -tetraphenylcyclobutadien-cobalt (2)¹⁶ wurde bei 726°C pyrolysiert; bei 47% Umsatz wurden 89% Diphenylacetylen isoliert. In Tabelle 1 sind die Befunde bei der Pyrolyse der substituierten Diethinylderivate (3)–(6) zusammengestellt.

Es ist bemerkenswert, daß 1. die Cyclobutadien-Gruppierung sich mit nennenswerter Ausbeute in die entsprechenden Alkine umwandelt, 2. Verbindung (3) – wie die Kontrollpyrolyse von (5) ergab – überwiegend über intermediäres (5) zerfällt, und zwar durch die weniger Energie erfordernde „Diethinylcyclobutadien-Umlagerung“^{15a}, 3. die freie Aktivierungsenergie¹⁸ für die Zersetzung von (2) und (4)–(6) ($\Delta G^\ddagger \approx 47$ –50 kcal/mol) beträchtlich höher als für die Umlagerung (3) → (5) ist ($\Delta G^\ddagger = 37$ kcal/mol), doch wesentlich kleiner als die Energie der Cp–Co-Bindung (64 kcal/mol)¹⁹, und 4. eine beispiellose gegenseitige Umlagerung (aber keine vollständige Äquilibrierung) der ursprünglichen Cyclobutadien-Komplexe beobachtet wird.

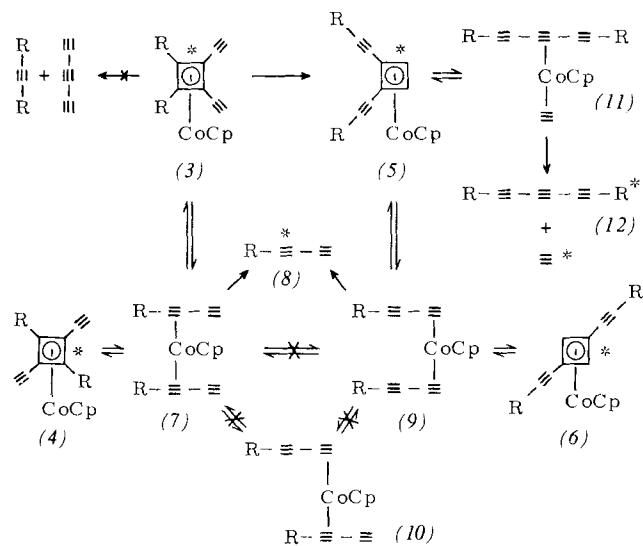
Die Reproduzierbarkeit der Daten, das Fehlen von Wandeffekten, die bekannte Stabilität von freiem Cyclobutadien unter den Bedingungen der Blitzpyrolyse¹⁰ sogar oberhalb 800°C und die bimolekulare Reaktionen ausschließenden niedrigen Drücke¹¹ legen den in Schema 1 angegebenen Reaktionsverlauf nahe.

Das Isomer (3) pyrolysiert über (5) und die postulierten Komplexe (9) und (11) zu den beobachteten Hauptprodukten (8) bzw. (12). Das neue Cyclobutadien-Isomer (6) entsteht aus (9) durch Rotation und Recyclisierung. Das Fehlen von Bis(trimethylsilyl)ethin deutet auf eine relativ hohe Aktivierungsenergie für die Zersetzung von (3) auf diesem Weg. Der Nachweis kleiner Mengen (4) zeigt, daß (3) die Zwischenstufe (7) erreichen kann. Das Isomer (4) setzt sich über (7) vor allem zu Trimethylsilylbutadiin (8) um. (7) kann auch zu (3) recyclisieren, das sich seinerseits schnell durch Diethinylcyclobutadien-Umlagerung^{15a} in (5) und dessen Zersetzungsprodukte umwandelt. Die Anwesenheit von Spuren (6) zeigt die Möglichkeit, innerhalb der Zeitskala eines solchen Experiments zwei Öffnungs-Rotations-Recyclisierungssequen-

Tabelle 1. Alkine durch Zersetzung der Cyclobutadien-Komplexe (3) (6).

| Ausgangs- stoff | T [°C] | [c] | Ausbeute [%] [a, d, f] | | | | | |
|--------------------|--------|--------|------------------------|------|-------|---------|------|------|
| | | | (3) [e] | (4) | (5) | (6) [g] | (8) | (12) |
| (3) [b, e] | 775 | [h] | [h] | 1.9 | 0.41 | 32.0 | 18.3 | |
| | 702 | [h] | 0.04 | 17.3 | 1.5 | 20.5 | 12.0 | |
| | 675 | [h] | 0.04 | 32.1 | 2.0 | 16.3 | 9.8 | |
| (4) [b, i] | 780 | [h] | 0.29 | 0.06 | [h] | 74.8 | 1.1 | |
| | 682 | | 0.03 | 17.8 | 1.1 | 0.07 | 59 | 0.58 |
| | 652 | | 0.04 | 34.7 | 1.2 | 0.06 | 43.7 | 0.16 |
| | 640 | | 0.13 | 49.2 | 1.7 | 0.05 | 31.9 | 0.20 |
| (5) | 676 | [h] | 0.02 | 34.8 | 2.90 | 17.4 | 11.9 | |
| (6) | 701 | ≤ 0.03 | [h] | 7.17 | 30.71 | 30.9 | 5.70 | |

[a] Im Pyrolyserohr bildete sich ein Cobaltspiegel. Acetylen Spuren wurden (unvollständig) bei allen Reaktionen abgesaugt. Als Zersetzungprodukte der Cyclopentadienylgruppe wurden isoliert und identifiziert: Cyclopentadien, Dihydrofulvalene und Naphthalin [7]. Cyclobutadien-Dimere wurden nicht gefunden. [b] Diese Ausgangsstoffe, die beim Stehen polymerisieren, wurden vor jedem Versuch chromatographisch gereinigt. [c] In der Mitte des Rohres. [d] Durch GC- und NMR-Integration bestimmt. Die unvollständige Massenbilanz kommt durch Polymerbildung am Eingang und am Ausgang des Ofens zustande. [e] (3) wandelt sich durch Diethinylcyclobutadien-Umlagerung in (5) um [5a]. [f] Die Abwesenheit von Butadien, Hexatrien, Trimethylsilyl-ethin, Trimethylsilylhexatrien, Bis(trimethylsilyl)ethin und Bis(trimethylsilyl)butadien wurde durch FID-GC und GC/MS gesichert. [g] Identifiziert durch GC/MS und unabhängige Synthese (Lithierung, anschließend Trimethylsilylierung von 1,3-Diethinylcyclobutadien(cyclopentadienyl)cobalt [5a]): (6): gelbe Kristalle, $F_p = 156-158^\circ\text{C}$; MS: $m/e = 368 (M^+, 100\%)$, 124 (C_5Co , 54%). $^1\text{H-NMR}$: (CCl_4): $\tau = 4.97$ (s, 5H), 5.45 (s, 2H), 9.81 (s, 18H); IR: 2135 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). [h] Durch GC/MS und FID-GC nicht nachweisbar. [i] (4) wurde fälschlicherweise als unter den Pyrolysebedingungen bis 700°C stabil beschrieben [5a]; korrekt ist: 600°C .

Schema 1. Pyrolyse der Verbindungen (3)–(6). R = $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$; * = nachgewiesene Verbindung.

zen zu durchlaufen. Die Zersetzung von (6) ergibt Produkte, die in dieses Bild passen und erneut auf die Zwischenstufen (9) und (11) deuten.

Die Beobachtung, daß die Ausbeute an (8) immer viel größer als die Ausbeute an (6) [aus (3) oder (5)] und an (5) [aus (4) oder (6)] ist, zeigt, daß die Dekomplexierung leichter als die Recyclisierung verläuft. Aus dem Fehlen anderer Cyclobutadien-Isomere und deren Alkin-Endprodukten in den Pyrolysaten von (3)–(6) (siehe Tabelle 1, Fußnote [f]) ist zu schließen, daß Diacetylen-Verschiebungen [z. B. (7) \rightleftharpoons (9), (9) \rightleftharpoons (10) etc.] unwahrscheinlich sind. Schema 1 legt nahe,

dass Cyclobutadien-Metall-Komplexe potentielle Zwischenstufen der Alkin-Metathese sind.

eingegangen am 29. Januar 1979 [Z 202a]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 67378-02-3 / (4): 67378-01-2 / (5): 67378-03-4 / (6): 69991-02-2 / (8): 4526-06-1 / (12): 21752-86-3.

- [1] F. Pennella, R. L. Banks, G. C. Bailey, Chem. Commun. 1968, 1548; A. Mortreux, M. Blanchard, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 1641; J. A. Moulijn, H. J. Reitsma, C. Boelhouwer, J. Catal. 25, 434 (1972); H. Höcker, R. Musch, Makromol. Chem. 176, 3117 (1975).
- [2] A. Mortreux, M. Blanchard, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 786; A. Mortreux, M. Blanchard, Metathesis Symposium, Mainz, Jan. 1976; A. Mortreux, F. Petit, M. Blanchard, Tetrahedron Lett. 1978, 4967, zit. Lit.
- [3] Siehe z. B. U. Kräuerke, W. Hübel, Chem. Ber. 94, 2829 (1961); W. Hübel, R. Merényi, J. Organomet. Chem. 2, 213 (1964); A. J. Hubert, J. Chem. Soc. C 1967, 1984; G. M. Whitesides, W. J. Ehmann, J. Am. Chem. Soc. 91, 3800 (1969); H. Dietl, H. Reinheimer, J. Moffat, P. M. Maitlis, ibid. 92, 2276 (1970); R. B. King, I. Haiduc, C. W. Earenson, ibid. 95, 2508 (1973), zit. Lit.; H. B. Chin, R. Bau, ibid. 95, 5068 (1973); H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Angew. Chem. 89, 179 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977), zit. Lit.; R. B. King, Ann. N. Y. Acad. Sci. 293, 135 (1977); E. Sappa, A. Tiripicchio, A. M. M. Lanfredi, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978, 552.
- [4] P. M. Maitlis, Adv. Organomet. Chem. 4, 95 (1966); R. C. Dickson, P. J. Fraser, ibid. 12, 323 (1974); A. Efraty, Chem. Rev. 77, 691 (1977). Bei der einzigen Gasphasenuntersuchung pyrolysierte Tricarbonylcyclobutadien-Eisen zu einer komplexen Mischung: E. Hedaya, I. S. Krull, R. D. Miller, M. E. Kent, P. F. D'Angelo, P. Schissel, J. Am. Chem. Soc. 91, 6880 (1969).
- [5] a) J. R. Fritch, K. P. C. Vollhardt, J. Am. Chem. Soc. 100, 3643 (1978); b) K. P. C. Vollhardt, L. S. Yee, ibid. 99, 2010 (1977); A. J. Barkovich, E. S. Strauss, K. P. C. Vollhardt, ibid. 99, 8321 (1977).
- [6] M. D. Rausch, R. A. Genetti, J. Org. Chem. 35, 3888 (1970).
- [7] E. Hedaya, Acc. Chem. Res. 2, 367 (1969).
- [8] Freie Aktivierungsenergien (Fehlergrenze $\pm 2\text{ kcal/mol}$) wurden anhand vier bekannter Gasphasenpyrolysen (von Cyclopentadien-Dimer, Norbornen, Cycloheptatrien und 1,4-Cyclohexadien) als Standard abgeschätzt, um die Kontaktzeiten als Funktion von Temperatur und Molekulargewicht zu bestimmen.
- [9] J. A. Connor, Top. Curr. Chem. 71, 71 (1977).
- [10] E. Hedaya, R. D. Miller, D. W. McNeil, P. F. D'Angelo, P. Schissel, J. Am. Chem. Soc. 91, 1875 (1969).
- [11] G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 365 (1977).

1,2,4,5-Tetrahydro-dicyclobuta[b,e]pyridin^{**}

Von Alaric Naiman und K. Peter C. Vollhardt[†]

Es ist vielfach versucht worden, anellierte benzoide Kohlenwasserstoffe mit gespannten Ringen zu synthetisieren, um Bindungsfixierung oder andere Störungen des aromatischen Zustandes beobachten zu können. Bis jetzt liegen erst spärliche Hinweise auf fixierte Bindungen vor^[11]. Die verringerte Aromatizität von Pyridin (zu 21 kcal/mol abgeschätzt)^[21] gegenüber Benzol legt nahe, daß Pyridin sich eher als Benzol in Verbindungen mit lokalisierten Bindungen umwandeln läßt. Diese Überlegungen werden durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Cyclobuta[b]- und Cyclobuta[c]pyridin^[31] gestützt. Wir berichten über die Synthese von (2), dem bisher am stärksten gespannten anellierten Pyridin.

Die Blitzpyrolyse ($800^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr) des Dichlorids (1)^[4] verläuft unter doppelter HCl-Eliminierung^[51]; durch basische

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, A. Naiman

Department of Chemistry, University of California, and the Materials and Molecular Research Division, Lawrence Berkeley Laboratory Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Division of Chemical Sciences, Office of Basic Energy Sciences, U. S. Department of Energy (Contract No. W-7405-Eng-48) und den NIH (CA 20713) unterstützt. K. P. C. V. ist Fellow der A. P. Sloan Foundation (1976–1980) und Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978–1983); A. N. erhielt eine Regents' Fellowship (1977–1979).