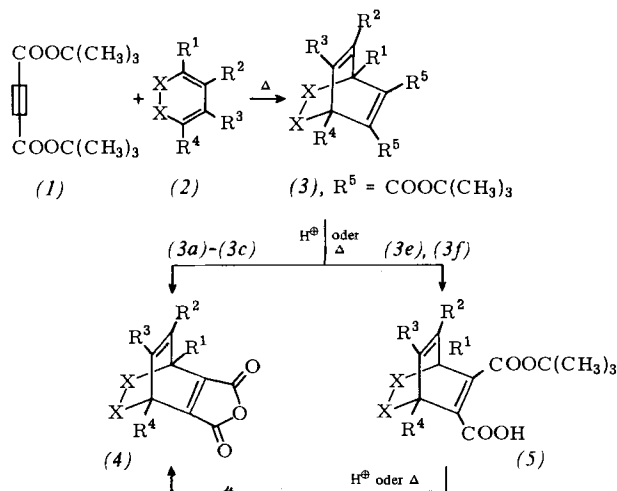


- [6] Andere Beispiele reagentsgesteuerter Regioselektivität: Cumol [1], Phenylcyclopropan [P. Schneider, Dissertation, ETH Lausanne 1979].
- [7] M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organometalle. Springer-Verlag, Berlin 1973, S. 64–83, 91–98.
- [8] 3-Cyan- und 3-Diethylamino-1-methyl-1,4-dihydropyridin wurden mit Lithium-diisopropylamid bei  $-80^{\circ}\text{C}$  glatt in 2-Stellung metalliert [R. R. Schmidt, C. Berger, Chem. Ber. 109, 2936 (1976)]. 1-Phenyl-1,4-dihydropyridin scheint von Butyllithium in Tetrahydrofuran hauptsächlich in das 2,6-Dithio-Derivat umgewandelt zu werden, wobei möglicherweise am Phenylring ortho-metallierte Vorstufen durchlaufen werden [D. M. Stout, T. Takaya, A. I. Meyers, J. Org. Chem. 40, 563 (1975)].
- [9] In Pentan liefert die Umsetzung mit Trimethylsilylmethylkalium und Methylidod 2% eines 1:1-Gemisches aus (6a) und (7a).
- [10] A. J. Birch, P. G. Lehman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 2754.
- [11] In unveröffentlichten Versuchen gelang es H. Ahlbrecht und K. Reucker (vgl. K. Reucker, Dissertation, Universität Gießen 1977), das durch einen weiteren aromatischen Rest aktivierte 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,4-dihydrochinolin an der Methylengruppe zu deprotonieren und in eine Reihe 4-substituierter Derivate abzuwandeln.
- [12] Hinweise auf die Instabilität von 8π-Pyranylmethylverbindungen erhielten R. R. Schmidt, U. Burkert, R. Prewo, Tetrahedron Lett. 1975, 3477: 2,4,6-Triphenyl-4H-pyran setzt sich mit Lithium-diisopropylamid bei  $-80^{\circ}\text{C}$  in ein Säure/Base-Gleichgewicht und wird dabei nur etwa zur Hälfte (in 4-Stellung) deprotoniert. 2,6-Diphenyl-4H-pyran erfährt unter gleichen Bedingungen keine merkliche Veränderung.

## [2 + 4]-Cycloadditionen mit Acetylendicarbonsäure-di-tert-butylester<sup>[\*\*]</sup>

Von Gisela Weber, Klaus Menke und Henning Hopf<sup>[\*]</sup>

Dialkylester der Acetylendicarbonsäure werden seit langem als Reaktionspartner in Diels-Alder- sowie 1,3-dipolaren und zahlreichen anderen Additionsreaktionen geschätzt<sup>[1]</sup>. Bei Untersuchungen über das Additionsverhalten des vor kurzem erstmalig beschriebenen Di-tert-butylesters (1) mit Dienen (2)<sup>[2]</sup> war aufgefallen, daß Primäraddukte vom Typ (3) beim Erwärmen in Substanz oder in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure leicht Isobuten und Wasser verlieren und in Anhydride (4) übergehen. Der Ester (1) ist demnach dem bisher unbekannten Kohlenstoffoxid Acetylendicarbonsäureanhydrid ( $\text{C}_4\text{O}_3$ ) äquivalent<sup>[2]</sup> und könnte sich zur Direkteinführung der Anhydridfunktion eignen. Eine zu Beginn dieses Jahres erschienene Mitteilung über die erneute Darstellung von (1), in der gleichfalls auf die leichte Spaltbarkeit der erhaltenen Ester ohne Base hingewiesen wird<sup>[3]</sup>, veranlaßt uns, weitere [2 + 4]-Cycloadditionen mit (1) in vorläufiger Form mitzuteilen<sup>[4]</sup>.



[\*] Prof. Dr. H. Hopf, cand. chem. G. Weber, Dr. K. Menke  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[\*\*] Alkine und Kumulene, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 9. Mitteilung: H. Siegel, A. Germer, P. Binger, H. Hopf, Chem. Ber. 111, 3112 (1978).

Wie Tabelle 1 zeigt, liefern acyclische und cyclische Modelldiene (2) in guten Ausbeuten die Ester (3); die monocyclischen Ester (3a)–(3c) lassen sich quantitativ zu den Anhydriden (4) zersetzen. Im Falle der Furan- bzw. 1,3-Cyclohexadien-Addukte (3e) bzw. (3f) kommt die Reaktion jedoch nach Verlust eines Äquivalents Isobuten zum Stillstand: Statt der erhofften Anhydride vom Typ (4) bilden sich die

Tabelle 1. Anhydride (4) und Monosäuren (5) durch Zersetzung der Primäraddukte (3) [a].

|   | X–X                             | R <sup>1</sup>  | R <sup>2</sup>  | R <sup>3</sup>  | R <sup>4</sup>  | (3)<br>Ausb. [%] | Produkt<br>Ausb. [%] |
|---|---------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------------|
| a | 2 H                             | H               | H               | H               | H               | 75               | (4a) 99              |
| b | 2 H                             | H               | CH <sub>3</sub> | H               | H               | 73               | (4b) 100             |
| c | 2 H                             | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H               | 75               | (4c) 99              |
| d | 2 CH <sub>3</sub>               | CH <sub>3</sub> | H               | H               | CH <sub>3</sub> | 0                | —                    |
| e | O                               | H               | H               | H               | H               | 71 [b]           | (5e) 100             |
| f | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> | H               | H               | H               | H               | 51               | (5f) 40              |

[a] Zersetzung in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfonsäure bei 60–100°C. Bei thermischer Zersetzung in Substanz bilden sich auch kleine Mengen aromatischer Verbindungen. [b] Außerdem entstehen kleine Mengen der vier möglichen 2:1-Addukte von Furan an (1).

Monosäuren (5), die noch nicht in (4) umgewandelt werden konnten.

Zur Bestimmung der relativen Reaktivität von (1) in bezug auf den bei Cycloadditionen meistens verwendeten Acetylendicarbonsäuredimethylester<sup>[1]</sup> ließen wir die beiden Dienophile um einen Unterschub an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (2c) konkurrieren. Nach 16 h bei 120°C war das Dien verschwunden; die beiden [2 + 4]-Addukte (3c),  $\text{R}^5 = \text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  bzw.  $\text{R}^5 = \text{COOCH}_3$ , waren im Verhältnis 26:74 entstanden. Der Ester (1) ist demnach gegenüber diesem Dien ca. dreimal weniger reaktiv als sein Dimethyl-Analogon. Möglicherweise reichen Reaktivitätsdifferenzen dieser Größenordnung aus, um in Diensystemen, die normalerweise zu 2:1- oder höheren Diels-Alder-Addukten führen, die Reaktion auf der Stufe des 1:1-Addukts zu beenden<sup>[5]</sup>.

Eingegangen am 6. März 1979 [Z 228]

- [1] M. Baumgarth, Chem.-Ztg. 96, 161 (1972); 100, 515 (1976); R. M. Acheson, N. F. Elmore, Adv. Heterocycl. Chem. 23, 263 (1978).
- [2] I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke, H. Hopf, Chem. Ber. 111, 523 (1978).
- [3] W. Sucrow, F. Lübke, Angew. Chem. 91, 157 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 149 (1979).
- [4] Vollständige Publikation: G. Weber, K. Menke, H. Hopf, Chem. Ber., im Druck.
- [5] Beispielsweise reagiert 1-Methylpyrrol mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu einem 1:2-Addukt, dem die Struktur eines Dihydroindololtetraesters zukommt. Das vermutlich primär durch Angriff auf C-2 und C-5 des Diens gebildete 1:1-Addukt konnte bisher nicht gefaßt werden: R. M. Acheson, J. R. Hands, J. M. Vernon, Proc. Chem. Soc. 1961, 164; vgl. R. M. Acheson, J. M. Vernon, J. Chem. Soc. 1962, 1148.

## Krypton- und Xenon-Einschlußverbindungen komplexer Metalcyanide

Von Manfred Kämper, Madlon Wagner und Armin Weiß<sup>[\*]</sup>

Einschlußverbindungen von Edelgasen – als Gashydrate und als Hydrochinon-Clathrate bekannt – sind zum Teil nur bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken stabil. Streng genommen handelt es sich nicht um echte Clathrate, weil die Wirtsgitter in freier Form nicht beständig sind. Wir beschreiben hier die Verbindungen  $\text{CdPt}(\text{CN})_6 \cdot 1.046 \text{ Kr}$  und  $\text{CdPt}(\text{CN})_6 \cdot 1.128 \text{ Xe}$ , die sich durch hohe Stabilität

[\*] Dr. M. Kämper<sup>[1]</sup>, Dipl.-Chem. M. Wagner, Prof. Dr. A. Weiß  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[\*] Korrespondenzautor