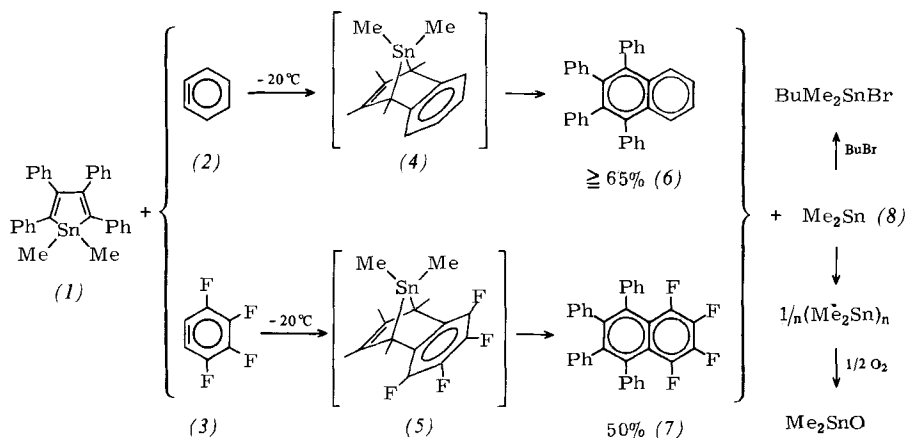
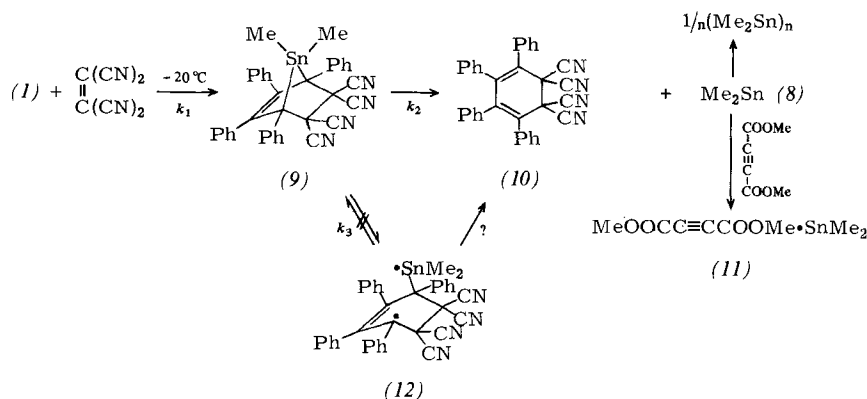


tigten 7-Stannanorbornane. Diels-Alder-Reaktion des Stannols (1) mit den besonders reaktiven Dienophilen Dehydrobenzol (2) oder Tetrafluordehydrobenzol (3) sollte zu den 7-Stannanorbornadienen (4) bzw. (5) führen, doch konnten wir diese Addukte nicht nachweisen, sondern erhielten nur die Spaltungsprodukte (6) bzw. (7) neben Folgeprodukten, die offenbar aus dem kurzlebigen Dimethylstannylen (8) entstehen:



Erfolg brachte jedoch die Umsetzung von (1) mit Tetracyanethylen bei -30°C : Das [4+2]-Cycloaddukt, 5,5,6,6-Tetracyan-7,7-dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-7-stannanorbornen (9), ließ sich als farblose Kristalle isolieren und durch Elementaranalyse und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum [CH_2Cl_2 , $\delta=1.2$ (3 H, s), $J(\text{SnCH}_3)=52$ Hz; 1.43 (3 H, s), $J(\text{SnCH}_3)=48$ Hz; $6.8\text{--}7.5$ (20 H, m)] eindeutig identifizieren.

Die neue Verbindung (9) ist bei -30°C wochenlang beständig, zerfällt aber oberhalb -20°C in einer Reaktion 1. Ordnung [$t_{1/2}=17$ min, $k_2=6.8 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bei -10°C] in (8) und das bisher ebenfalls unbekannte 5,5,6,6-Tetracyan-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclohexadien (10). (8) kann als Polymer oder mit dem starken Stannylenfänger Acetylendicarbonsäure-dimethylester als Addukt (11) noch unbekannter Struktur abgefangen werden. k_2 ist also bei -10°C sehr viel kleiner als k_1 und wird durch den Fänger weder erhöht noch erniedrigt.



^{119}Sn -CIDNP-Effekte, die bei einem Zweischritt-Mechanismus infolge Rekombination (k_3) des Diradikals (12) auftreten könnten, sind bei der Thermolyse von (9) nicht zu beobachten^[5]. So nehmen wir die Bildung eines freien Stannylens (8) in einem konzertierten Mechanismus an.

Arbeitsvorschrift

1.00 g (2 mmol) (1) und 0.26 g (2 mmol) Tetracyanethylen werden bei -30°C in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach 1 h Rühren gibt man dazu 10 ml vorgekühltes Pentan. Innerhalb von 2 h bildet sich ein farbloser, feinkristalliner Niederschlag von

(9). Man nutsch bei -30°C ab, wäscht mit Pentan und trocknet bei 10^{-3} Torr; Ausbeute ca. 1 g (80%).

Läßt man eine bei -30°C bereitete Lösung von 0.63 g (9) in 5 ml CH_2Cl_2 langsam auf Raumtemperatur erwärmen, so fallen bei Zutritt von Luft 106 mg (64%) Me_2SnO aus. Nach Filtration und Zugabe von Ethanol zur Lösung ($v/v \approx 1:1$) erhält man beim Abkühlen ca. 300 mg (60%) farblose, faserige Kristalle von (10), die sich an der Luft langsam gelb ver-

färben, $Z_p=217^\circ\text{C}$ [Elementaranalyse; $^1\text{H-NMR}$: $\delta=7.3$ (m), 7.7 (m)]. Die Kinetik der Thermolyse von (9) läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch anhand der Abnahme der beiden SnCH_3 -Singulets bestimmen.

Eingegangen am 26. März 1979 [Z 247]

- [1] Diplomarbeit, M. Schriever, Universität Dortmund 1978.
- [2] Siehe z. B. P. P. Gaspar, „Silylenes“, in M. Jones, R. A. Moss: Reactive Intermediates. Wiley, New York 1978.
- [3] Ch. Grugel, W. P. Neumann, J. Sauer, P. Seifert, Tetrahedron Lett. 1978, 2847; Übersicht: W. P. Neumann, „The Stannylenes R_2Sn “, in M. Gielen, P. G. Harrison: The Organometallic and Coordination Chemistry of Germanium, Tin and Lead. Freund Publ., Tel Aviv 1978.
- [4] K. Kuno, K. Kobayashi, M. Kawanishi, S. Kozima, T. Hiomi, J. Organomet. Chem. 137, 349 (1977). Eine patentierte Synthese [US-Pat. 3240795 (1966)] konnten wir unter den angegebenen und anderen Bedingungen nicht reproduzieren: R. Moser, unveröffentlichte Versuche.
- [5] M. Lehnig, persönliche Mitteilung. Zu ^{119}Sn -CIDNP vgl. M. Lehnig, Chem. Phys. 8, 419 (1975).

1,3-Di-tert-butylcyclooctatetraen^[**]

Von Gregory Wells, Yuji Hanzawa und Leo A. Paquette^[*]

Trotz des in letzter Zeit stark gestiegenen Interesses an der Cyclooctatetraenchemie fehlen noch gezielte Synthesen für

[*] Prof. Dr. L. A. Paquette, Dipl.-Chem. G. Wells, Dr. Y. Hanzawa
Evans Chemical Laboratories, The Ohio State University
Columbus, Ohio 43210 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (L. A. P.) und durch einen Ohio State University Postdoctoral Fellowship Award (Y. H.) unterstützt.

einige Derivate. So war z. B. als einziges 1,3-disubstituiertes Cyclooctatetraen das 1,3-Dimethylderivat bekannt, das durch Pyrolyse von 2,8-Dimethylsemituballvalen erhalten wurde. Wir beschreiben am Beispiel von 1,3-Di-*tert*-butylcyclooctatetraen (4) einen einfachen Zugang zu Verbindungen mit diesem Substitutionsmuster.

Die Oxidation des käuflichen 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechins (1) nach Literaturangaben^[1] führte zum *o*-Chinon (2) (rotbraune Nadeln, Fp = 114–115 °C), das mit Cyclobutadien (aus dem Fe(CO)₅-Komplex freigesetzt^[2]) in 51% Ausbeute das Diels-Alder-Addukt (3) ergab (gelbe Kristalle, siehe Tabelle 1). (3) ließ sich wie vergleichbare ungesättigte bicyclische α -Diketone photochemisch bisdecarbonylieren^[3]. Eine Lösung von (3) in Chloroform ergab bei Bestrahlung mit einer 450W-Hanovia-Lampe (0 °C, 90 min) die Titelverbindung (4) in 77% Ausbeute (Tabelle 1). (4) reagiert mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion in siedendem Ethylacetat ausschließlich zum Cycloaddukt (5) (Tabelle 1), in dem sich die voluminösen *tert*-Butylgruppen wie erwartet^[4] am Cyclobutenring befinden. Durch alkalische Hydrolyse und anschließende Oxidation mit MnO₂^[5] geht (5) wieder in (4) über, eine farblose Flüssigkeit.

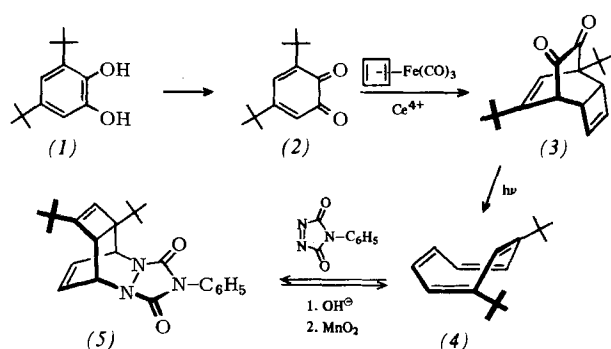


Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen (3)–(5).

(3), Fp = 120–122 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 6.0–5.75 (m, 3H), 3.6–3.38 (m, 1H), 3.34–3.12 (m, 2H), 1.14 (s, 9H), 0.98 (s, 9H); MS: m/e = 272.1776 (ber.), 272.1783 (gef.)
(4), ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 6.08–5.37 (m, 6H), 1.08 (s, 9H), 1.05 (s, 9H); ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 153.66, 150.86, 132.61, 132.32, 130.43, 130.00, 123.41, 120.90, 36.55, 36.27, 29.87, 29.77
(5), Fp = 149–150 °C; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 7.38 (m, 5H), 6.3 (ddd, J = 7, 6.5, 2 Hz, 1H), 5.94 (ddd, J = 6.5, 6.5, 1.5 Hz, 1H), 5.60 (d, J = 2 Hz, 1H), 5.2–4.82 (m, 2H), 3.12 (dd, J = 4.5, 2 Hz, 1H), 1.13 (s, 9H), 1.02 (s, 9H)

Bei „wannenartiger“ Form im Grundzustand gehört (4) zur Punktgruppe C₁. Dies erfordert, daß die beiden *tert*-Butylgruppen chemisch verschieden sind und schließt eine schnelle π -Bindungsverschiebung unter den Bedingungen der spektroskopischen Messungen aus. In Einklang mit der *anscheinend* statischen Natur von (4) bei Raumtemperatur besteht sein ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1) aus mehreren Multipletts der sechs olefinischen Protonen sowie zwei Singulets (je 9H) bei δ = 1.08 und 1.05. Das ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 1) zeigt zwölf Signale. Wir untersuchen derzeit die Chiralität von (4)^[6].

Die beschriebene Synthese läßt sich auf andere 1,3-disubstituierte Cyclooctatetraene übertragen. Die erforderlichen *o*-Benzochinone sind auf konventionellen Wegen zugänglich^[7].

Eingegangen am 30. Januar 1979 [Z 237a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 1020-31-1 / (2): 3383-21-9 / (3): 70528-24-4 / (4): 70528-25-5 / (5): 70528-26-6 / Tricarbonsyl(η⁴-1,3-cyclobutadien)eisen: 12078-17-0 / 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion: 4233-33-4.

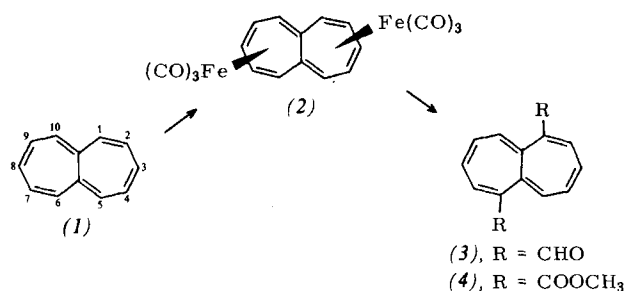
- [1] W. Flaig, T. Ploetz, H. Biergans, Justus Liebigs Ann. Chem. 597, 196 (1955); R. C. DeSelms, W. R. Schleigh, Synthesis 1973, 614.
- [2] L. A. Paquette, L. M. Leichter, J. Am. Chem. Soc. 93, 5128 (1971); L. Brenner, J. S. McKennis, R. Pettit, Org. Synth. 55, 43 (1976).
- [3] D. Bryce-Smith, A. Gilbert, Chem. Commun. 1968, 1702; J. Strating, B. Zwanenburg, A. Wagenaar, A. C. Udding, Tetrahedron Lett. 1969, 125; M. B. Rubin, M. Weiner, H.-D. Scharf, J. Am. Chem. Soc. 98, 5699 (1976), zit. Lit.; R. N. Warrener, E. E. Nunn, M. N. Paddon-Row, Tetrahedron Lett. 1976, 2355; R. N. Warrener, P. A. Harrison, R. A. Russell, M. N. Paddon-Row, ibid. 1977, 2031; R. N. Warrener, R. A. Russell, T. S. Lee, ibid. 1977, 49.
- [4] L. A. Paquette, D. R. James, G. H. Birnberg, J. Am. Chem. Soc. 96, 7454 (1974).
- [5] D. R. James, G. H. Birnberg, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 96, 7465 (1974).
- [6] L. A. Paquette, J. M. Gardlik, J. M. Photis, J. Am. Chem. Soc. 98, 7096 (1976); J. M. Gardlik, L. K. Johnson, L. A. Paquette, B. A. Solheim, J. P. Springer, J. Clardy, ibid. 101, 1615 (1979); J. M. Gardlik, L. A. Paquette, R. Gleiter, ibid. 101, 1617 (1979).
- [7] J. Cason, Org. React. 4, 305 (1948); H. W. Wanzlick, Angew. Chem. 76, 313 (1964); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 401 (1964); W. M. Horspool, Q. Rev. Chem. Soc. 23, 204 (1969); S. Patai: The Chemistry of the Quinonoid Compounds, Wiley-Interscience, New York 1974.

Heptalen-bis(tricarbonsyleisen)

Von Emanuel Vogel, Dimitrios Kerimis, Neil T. Allison, Robert Zellerhoff und Jürgen Wassen^[*]

Professor Tetsuo Nozoe zum 77. Geburtstag gewidmet

Das durch spektroskopische^[1a] und strukturchemische^[1b] Untersuchungen als Olefin charakterisierte 12 π -Elektronensystem Heptalen (1) reagiert erwartungsgemäß sehr leicht mit elektrophilen Agentien, doch konnten die in einigen Fällen gebildeten Heptaleniumsalze bisher nicht in substituierte Heptalene umgewandelt werden. Neue Versuche zur Derivatisierung von (1) schienen angezeigt, nachdem sich unabhängig erhaltene disubstituierte Heptalene als stabil erwiesen hatten^[2]. Wir haben jetzt gefunden, daß (1) über Heptalen-bis(tricarbonsyleisen) (2) in 1,6-Stellung substituierbar ist.



Heptalen-bis(tricarbonsyleisen) (2), im Gegensatz zum freien Liganden an der Luft beständig, entsteht als Hauptprodukt, wenn (1) mit Benzylidenacetone(tricarbonsyleisen) (Molverhältnis 1:2.5) in Toluol 15 h auf 50 °C erhitzt wird. Das durch Chromatographie an Kieselgel (Ether/Pentan) abgetrennte (2) kristallisiert aus Tetrachlormethan in tiefroten Rhomben; Ausbeute 35–40%.

Die Struktur des neuen Heptalen-Übergangsmetall-Komplexes (2) (ausgenommen die Stereochemie) folgt aus dem ¹H-NMR-Spektrum (Tabelle 1). Das ABCDE-Spinsystem ist unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Protonen von Dien-Fe(CO)₃-Einheiten bei höherer Feldstärke absorbieren als die Protonen unkomplexierter Doppelbindungen, nur mit

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dipl.-Chem. D. Kerimis, Dr. N. T. Allison [**], Dr. R. Zellerhoff, Dr. J. Wassen

Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

[**] Alexander-von-Humboldt-Stipendiat