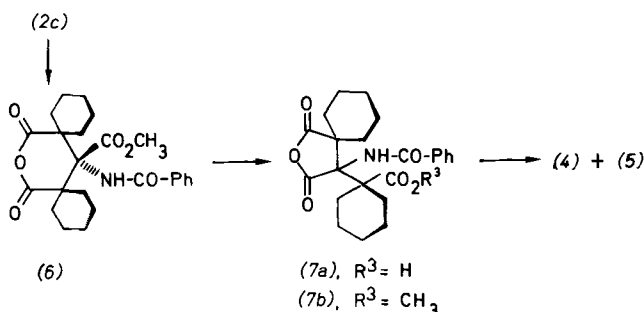


Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung (30%) des Diacylorthoesters (4); b) Parallelprojektion von (4) entlang der Bindung C5—C1. Torsionswinkel: C4—C5—C1—O2 = 29.8, C6—C5—C1—O8 = 20.9, N51—C5—C1—O11 = 25.5°. — (4) bildet farblose Prismen; $a = 12.751(2)$, $b = 13.685(2)$, $c = 13.401(2)$ Å, $\beta = 108.46(1)^\circ$, $P2_1/c$, $Z = 4$; 4541 unabhängige Reflexe (4936 gemessen), davon 2419 mit $I > 2\sigma(I)$, Enraf-Nonius CAD-4; direktes Verfahren, SHELX; $R = 0.054$. — Die Röntgen-Strukturanalyse wurde zusammen mit Priv.-Doz. Dr. C. Krüger am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr, durchgeführt.

ungewöhnliche Stabilität von (4) beruht möglicherweise auf der stark raumfüllenden tetracyclischen Spirostruktur.



Das farblose Nebenprodukt (5) entsteht aus (2c) durch formale O-Einschiebung und folgende Methanolabspaltung. Die angegebene Struktur ist durch unabhängige Synthese (Wasserabspaltung mit Ac_2O)^[9a] aus der Fünfring-anhydrid-carbonsäure (7a) gesichert^[9b]. Die letztgenannte Reaktion deutet an, daß sich (4) und (5) über die bisher nicht isolierten Anhydridester (6) und (7b) bilden könnten.

Eingegangen am 7. Oktober 1980 [Z 799]

- [5] (5), Fp = 180–181 °C (Chloroform/Methanol), Ausb. 7%; IR (KBr): 1850, 1780 (Anhydrid- und Oxazinon-C=O), 1665 cm^{-1} (C=N); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 45.4$, 54.9 (s, Spirocyclohexan-C), 77.3 (s, Spiro-C—N), 154.3 (s, O—C=N), 167.0, 168.6 (s, Anhydrid-C=O), 171.3 (s, Oxazinon-C=O).
- [6] (4) und (5) wurden durch fraktionierende Kristallisation aus Chloroform/Ether und Chromatographie der Mutterlaugen mit Benzol/3% Methanol an Silicagel 60 (Merck) getrennt.
- [7] Y. Kojima, N. Kato, Y. Terada, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4667.
- [8] H. W. Post, E. R. Erickson, *J. Org. Chem.* 2, 260 (1937); R. P. Narain, R. C. Mehrotra, *Indian J. Chem.* 4, 538 (1966); R. C. Blume, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1047; J. F. W. McOmie, J. M. Blatchly, *Org. React.* 19, 199, 210 (1972); R. H. DeWolfe, *Synthesis* 1974, 153; G. Wulff, U. Schröder, W. Schmidt, *Angew. Chem.* 91, 337 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 309 (1979).
- [9] a) C. C. Barker, *J. Chem. Soc.* 1954, 317; b) W. Dasch, Diplomarbeit, Universität Kiel 1977.

Pterodactyladien (Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{7,10}]deca-3,8-dien)^[**]

Von Hans-Dieter Martin, Bernhard Mayer,
Marianne Pütter und Hans Höchstetter^[*]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

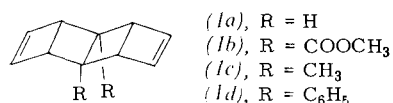
Pterodactyladien-Derivate (1), hochgespannte (Spannungsenergie etwa 110 kcal/mol) $(CH)_{10}$ -Verbindungen, sind bisher auf zwei Wegen zugänglich gewesen: Durch Diels-Alder-Reaktion elektrophiler Alkine mit zwei Äquivalenten Cyclobutadien^[1] oder durch Reaktion von 3,6-disubstituierten 1,2,4,5-Tetrazinen mit Cyclobutadien und anschließende Photoeliminierung von Stickstoff^[2] konnten die 1,6-disubstituierten Tetracyclen (1b)–(1d) hergestellt

- [1] a) S. Mohr, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2461; b) 1980, 593; c) Habilitationsschrift, Universität Kiel 1980.
- [2] R. Lohmar, W. Steglich, *Angew. Chem.* 90, 493 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 450 (1978).
- [3] L. Canonica, B. Danieli, P. Manitto, G. Russo, *Gazz. Chim. Ital.* 100, 1026 (1970).
- [4] (4), Fp = 199–201 °C (Chloroform/Ether), Ausb. 71%; IR (KBr): 3380 (NH), 1790, 1770 (Furanon-C=O), 1672 (Amid I), 1515 cm^{-1} (Amid II); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 52.5$ (q, CH_3O), 52.5 (s, Spiro-C), 73.0 (s, C—NH), 117.8 (s, C—O₃), 168.0 (s, Amid-C=O), 172.9 (s, Furanon-C=O). — Aus Chloroform/Ether ist eine weitere Modifikation erhältlich: farblose Prismen der Zusammensetzung $C_{24}H_{29}NO_6 \cdot 1/2(C_2H_5)_2O$, Fp = 145–148 °C, IR (KBr): 3450, 1795–1775, 1672, 1520 cm^{-1} .

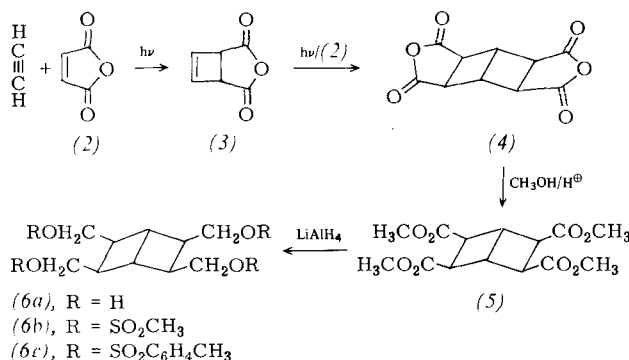
[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. B. Mayer, M. Pütter, Dipl.-Chem. H. Höchstetter
Institut für Organische Chemie I der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] Kleine und Mittlere Ringe, 39. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 38. Mitteilung: B. Albert, W. Berning, C. Burschka, S. Hünig, H.-D. Martin, F. Proksch, *Chem. Ber.* 114, 423 (1981).

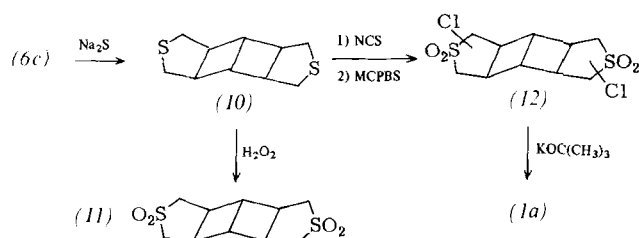
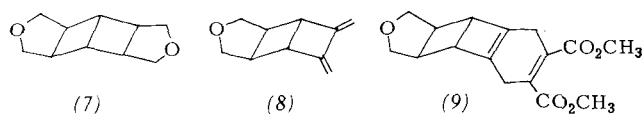
werden. Pterodactyladien (1a) ließ sich auf diese Weise nicht synthetisieren. Wir berichten hier über einen dritten Syntheseweg, auf dem auch (1a) erhalten werden kann.



Maleinsäureanhydrid (2) addiert sich photochemisch an Acetylen; dabei entsteht (3) und schließlich das Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivat (4)^[3]. (Photolysebedingungen: Aceton, Benzophenon, 700W-Hg-Hochdruckbrenner, Solidex-Filter, (3): -30°C, (4): Raumtemperatur.)



Umsetzung mit CH₃OH/H⁺ führt zum all-*exo*-Ester (5) [¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 37.4 (C-1, C-4), 45.8 (C-2, C-3, C-5, C-6)], der sich mit LiAlH₄/Tetrahydrofuran (THF) zu (6a), Fp = 134°C, reduzieren läßt. Bei der Herstellung des Sulfonates (6c), Fp = 147°C, aus dem Alkohol (6a) entsteht als Nebenprodukt der Bisether (7), Fp = 62°C. Das Sulfonat (6b), Fp = 134°C, reagiert mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Dimethylsulfoxid (DMSO) zum Dien (8) [¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 2.75 (mc; 2H, CH=CH₂), 2.85 (s; 2H, CH=C=), 3.19-4.00 (m; 4H, CH₂-O-), 4.68 (s; 2H, =CH₂), 5.10 (s; 2H, =CH₂)], das mit Acetylendicarbonylsäuremethylester das Diels-Alder-Addukt (9),



Fp = 152°C, ergibt. (6c) läßt sich mit wasserfreiem Natriumsulfid in DMSO zum Bisthioether (10), Fp = 126°C, cyclisieren, der mit H₂O₂ (Perhydrol)/Natriumwolframat in Eisessig zum Sulfon (11), Fp = 288°C, oxidiert wird. Da sich die Chlorierung des Sulfons (11) als problematisch erwies, wurde der Bisthioether (10) mit *N*-Chlorsuccinimid (NCS) chloriert. Der hydrolyseempfindliche, doppelt chlorierte Bisthioether wurde nicht isoliert, sondern direkt

mit *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBS) zum chlorierten Sulfon (12), Fp = 214°C (Zers.), umgesetzt. Die doppelte Ramberg-Bäcklund-Ringverengung zu (1a) gelingt mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in THF. (1a) liegt in einem Gemisch mit vier weiteren, nicht identifizierten Produkten vor, von denen es durch präparative Gaschromatographie (OV 17, 105°C) separiert werden kann. (1a) ist eine farblose, charakteristisch riechende Flüssigkeit [¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 2.40 (m eng; 2H, 1-H, 6-H), 3.10 (m eng; 4H, allylisch), 6.35 (m eng; 4H, olefinisch)]. - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 45.3 (C-1, C-6), 48.6 (C-2, C-5, C-7, C-10), 141.2 (C-3, C-4, C-8, C-9). - ¹J_{C-1,H} = 153, ¹J_{C-2,H} = 156, ¹J_{C-3,H} = 171 Hz. - MS (70 eV): *m/z* = 130 (5%, M⁺), 129 (39%, M-H), 128 (68%, M-H₂), 52 (100%, M-C₆H₅).

Aus den ¹³C-H-Kopplungskonstanten kann der Hybridisierungsgrad der entsprechenden C-H-Bindungen bestimmt werden. Die Werte für C-1 (30% s-Charakter) und C-2 (31% s-Charakter) unterscheiden sich von denen für Cyclobutan (¹J_{C,H} = 134 Hz, 26% s-Charakter); sie sind ähnlich groß wie im Cuban (¹J_{C,H} = 153 Hz, 30% s-Charakter^[4]). Kraftfeldrechnungen^[5] ergeben für (1a) eine Bildungswärme von 141 kcal/mol und eine Spannungsenergie von 113 kcal/mol. (1a) ist thermisch instabil; es zersetzt sich ab 130°C, wobei das stabilste Thermolyseprodukt Naphthalin ist^[6].

Eingegangen am 26. Februar 1981 [Z 816]

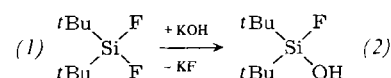
- [1] H.-D. Martin, M. Hekman, Angew. Chem. 85, 615 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 572 (1973); J. Meinwald, J. Mioduski, Tetrahedron Lett. 1974, 3839.
- [2] H.-D. Martin, M. Hekman, Tetrahedron Lett. 1978, 1183.
- [3] G. Koltzenburg, P. G. Fuss, J. Leitich, Tetrahedron Lett. 1966, 3409; W. Hartmann, Chem. Ber. 102, 3974 (1969).
- [4] E. W. Della, P. T. Hine, J. Org. Chem. 42, 2940 (1977).
- [5] N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, D. H. Wertz, J. Am. Chem. Soc. 93, 1637 (1971).
- [6] Ein intermediär auftretendes Thermolyseprodukt zeigt ¹H-chemische Verschiebungen, die auf *trans*-9,10-Dihydronaphthalin (S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 89, 4804 (1967)) hinweisen.

Das erste Lithium-fluorosilanolat - ein Baustein zur gezielten Siloxansynthese^[**]

Von Uwe Klingebiel^[*]

Die Kondensation von Silanolen R₃SiOH und Silandiol R₂Si(OH)₂ ist ein gängiger Weg zur Synthese acyclischer und cyclischer Polysiloxane^[1]. Mit zunehmender Substituentengröße steigt die thermische Beständigkeit der Silanole. So kondensiert z. B. Di-*tert*-butylsilandiol nur unter drastischen Bedingungen^[2,3]. Cyclische Kondensationsprodukte wurden dabei bisher nicht erhalten^[3].

Eine günstige Methode zur Synthese von Di-*tert*-butylsilandiol ist die Reaktion von Di-*tert*-butyldifluorsilan (1) mit KOH im Molverhältnis 1:2. Beim Molverhältnis 1:1 entsteht in hohen Ausbeuten das beständige Fluorsilanol (2)^[4]. Es bildet bei Raumtemperatur farblose, leicht sublimierbare Kristalle.



[*] Priv.-Doz. Dr. U. Klingebiel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 3, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Niedersachsen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.