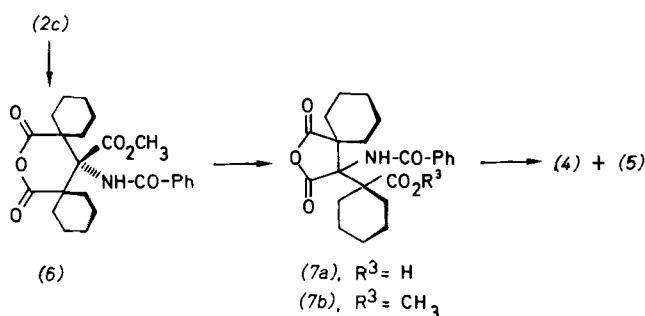


Abb. 1. a) ORTEP-Darstellung (30%) des Diacylorthoesters (4); b) Parallelprojektion von (4) entlang der Bindung C5—C1. Torsionswinkel: C4—C5—C1—O2 = 29.8, C6—C5—C1—O8 = 20.9, N51—C5—C1—O11 = 25.5°. - (4) bildet farblose Prismen; $a = 12.751(2)$, $b = 13.685(2)$, $c = 13.401(2)$ Å, $\beta = 108.46(1)$ °, $P2_1/c$, $Z = 4$; 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 Fünfringanhydrid-carbonsäure (7a) gesichert^[9b]. Die letztgenannte Reaktion deutet an, daß sich (4) und (5) über die bisher nicht isolierten Anhydridester (6) und (7b) bilden können.

Eingegangen am 7. Oktober 1980 [Z 799]

[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), $\text{Fp} = 199\text{--}201$ °C (Chloroform/Ether), Ausb. 71%; IR (KBr): 3380 (NH), 1790, 1770 (Furanon-C=O), 1672 (Amid I), 1515 cm^{-1} (Amid II); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 52.5$ (q, CH_2O), 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 $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NO}_6 \cdot 1/2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, $\text{Fp} = 145\text{--}148$ °C, IR (KBr): 3450, 1795—1775, 1672, 1520 cm^{-1} .

[5] (5), $\text{Fp} = 180\text{--}181$ °C (Chloroform/Methanol), Ausb. 7%; IR (KBr): 1850, 1780 (Anhydrid- und Oxazinon-C=O), 1665 cm^{-1} (C=N); $^{13}\text{C-NMR}$ (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. De Wolfe, 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) $(\text{CH})_{10}$ -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

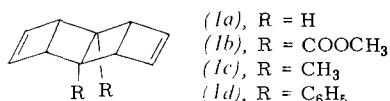
[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. B. Mayer, M. Pütter,
Dipl.-Chem. H. Höchstetter

Institut für Organische Chemie I der Universität

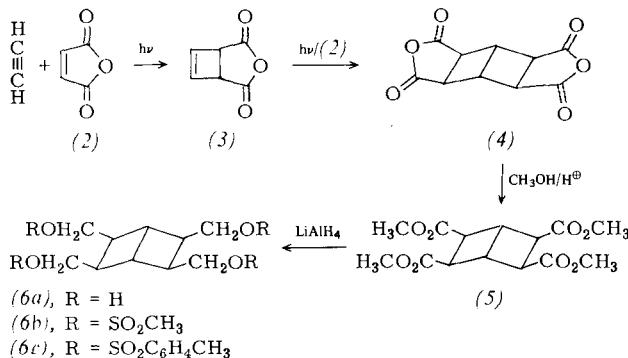
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf

[**] 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. Prokschy, Chem. Ber. 114, 423 (1981).

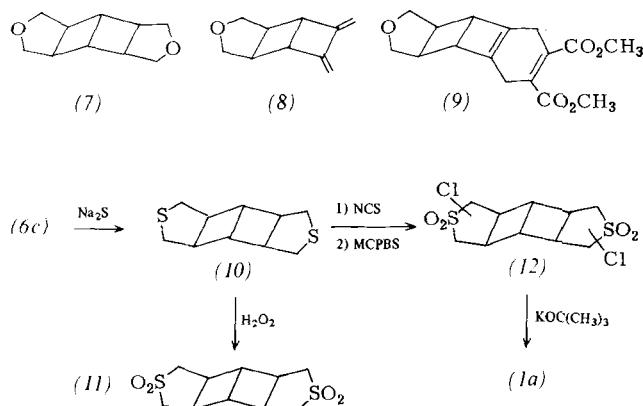
werden. Pterodactyladien (*1a*) ließ sich auf diese Weise nicht synthetisieren. Wir berichten hier über einen dritten Syntheseweg, auf dem auch (*1a*) erhalten werden kann.



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, reduziert. 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 Acetylendicarbonsäuredimethylester 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*-Chlorperbenzoësäure (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 zerfällt 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).

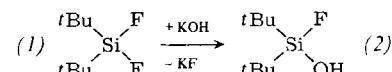
[6] Ein intermedier auftretendes Thermolyseprodukt zeigt ¹H-chemische Verschiebungen, die auf *trans*-9,10-Dihydronaphthalin (S. Masamune, J. Am. Chem. Soc. 89, 4804 (1967)) hinweisen.

Das erste Lithium-fluorosilanolat – ein Baustein zur gezielten Siloxansynthese^{***}

Von Uwe Klingebiel^{**}

Die Kondensation von Silanolen R₃SiOH und Silanolen 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*-butylsilanol nur unter drastischen Bedingungen^[2,3]. Cyclische Kondensationsprodukte wurden dabei bisher nicht erhalten^[3].

Eine günstige Methode zur Synthese von Di-*tert*-butylsilanol 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
 Tammanstraße 3, D-3400 Göttingen

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