

CH_2Cl_2 wird tropfenweise innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur eine Lösung von 8.0 g (24 mmol) (1) in 50 mL CH_2Cl_2 gegeben. Danach wird noch 1 h gerührt. Das Gemisch wird bei 0°C mit 100 mL Eiswasser versetzt. Nach zweimaligem Extrahieren mit jeweils 50 mL CH_2Cl_2 werden die organischen Extrakte über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck abgezogen, der Rückstand über Silicagel (Merck Si 60) mit Hexan/Ether (9:1) chromatographiert; es werden 4.47 g (2) (79%) als gelb-oranges Öl isoliert. IR (CCl_4): $\nu = 2060$, 1995, 1985 (CO); 1690 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.23$ (d, $J = 3.0$ Hz, 1 H), 0.57 (dd, $J = 2.0$ und 10.0 Hz, 1 H), 2.06 (dd, $J = 2.0$ und 7.0 Hz, 1 H), 2.35 (dd, $J = 3.0$ und 1.3 Hz, 1 H), 2.47 (s, 3 H), 6.17 (breites dd, $J = 7.0$ und 10.0 Hz, 1 H).

Eingegangen am 19. Januar 1981 [Z 862]

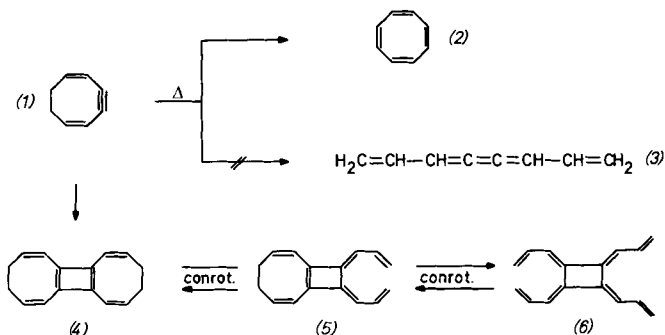
- [1] E. O. Greaves, G. R. Knox, P. L. Pauson, Chem. Commun. 1969, 1124; R. E. Graf, C. P. Lillya, J. Organomet. Chem. 166, 53 (1979).
 [2] Siehe z. B. R. Lantzsch, D. Arlt, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1757.
 [3] M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, Angew. Chem. 90, 736 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 690 (1978).
 [4] a) K. K. Joshi, J. Chem. Soc. A 1966, 594; b) D. Bright, O. S. Mills, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1972, 2465.
 [5] (1) wurde in Toluol bei 80°C aus 1,4-Dibrom-2-buten und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (1:2.8) in 45% Ausbeute hergestellt (11%, aus 1,4-Dichlor-2-buten und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9\text{K}_2$ [4a]).
 [6] R. N. Greene, C. H. Depuy, T. E. Schroer, J. Chem. Soc. C 1971, 3115; S. M. Nelson, C. M. Regan, M. Sloan, J. Organomet. Chem. 96, 383 (1975).
 [7] (4) kann nach [4a] in 65% Ausbeute aus dem freien Cumulen und $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ gewonnen werden. Die Herstellung ist jedoch einfacher, wenn – analog zu der von (1) – 2,5-Dibrom-2,5-dimethyl-3-hexin mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ umgesetzt wird (45% Ausb.).
 [8] (5) wurde schon früher durch präparative Gaschromatographie aus dem Photolysegemisch von 4-Acetyl-5-isopropyl-3,3-dimethyl-3H-pyrazol isoliert: C. Dietrich-Buchecker, M. Franck-Neumann, Tetrahedron 33, 751 (1977).
 [9] So gibt z. B. 2,5-Dimethyl-2,4-hexadien (1,1,4,4-Tetramethyl-butadien) selbst mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ den Tricarbonylisen-Komplex des 2,5-Dimethyl-1,3-hexadiens (1-Isopropyl-3-methyl-1,3-butadiens): G. F. Emerson, J. E. Mahler, R. Kochhar, R. Pettit, J. Org. Chem. 29, 3620 (1964).
 [10] Der dem Diketon (6) entsprechende Diester ist bekannt, was die Identifizierung erleichterte: L. K. Snyder, L. Skattebøl, C. B. Chapleo, D. G. Leppard, K. L. Svanholt, A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 58, 2061 (1975); J. M. McIntosh, R. A. Sieler, J. Org. Chem. 43, 4431 (1978).
 [11] a) Siehe z. B. A. J. P. Devaquet, R. E. Townshend, W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc. 98, 4068 (1976); b) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, Angew. Chem. 91, 982 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 917 (1979).

Untersuchung der Valenzisomerie Cyclobutadien – Bismethylen-cyclobuten – [4]Radialen^[**]

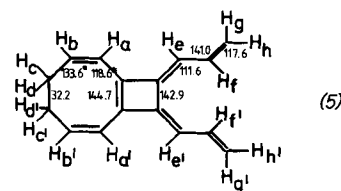
Von Herbert Meier, Toni Echter und Oswald Zimmer^[*]

Die kurze Lebensdauer hoch gespannter cyclischer Alkine wird häufig durch Di-, Tri- und Oligomerisationen verursacht, wie sich z. B. bei Cyclohexin^[1a] oder 1,2-Didehydrocyclooctatetraen^[1b] zeigt.

Das von uns isolierte 1,5-Cyclooctadien-3-in (1)^[2] isomerisiert bei höheren Temperaturen zu 1,3,5,7-Cyclooctatetraen (2). Bei Raumtemperatur ist hingegen – bei Vermeidung eines alkalischen Milieus – eine nahezu quantitative Dimerisierung zu dem Cyclobutadien (4) zu beobachten. Die Halbwertszeit von (1) in 0.3 M Lösung in Chloroform beträgt ca. 2 h. (4) kann sich stabilisieren durch conrotato-



rische electrocyclische Ringöffnung zum Bicyclus (5), einem Bismethylen-cyclobuten, oder sogar zum Monocyclus (6), einem [4]Radialen. Nach den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren des Gemischs der Dimere liegt im Gleichgewicht fast nur (5) vor. Anders als das farblose Edukt (1) ist (5) intensiv gelb.



Aus dem 400 MHz- ^1H -NMR-Spektrum^[3] wird deutlich, daß sechs Sorten chemisch nicht-äquivalenter, olefinischer Protonen vorhanden sind. Bei tiefstem Feld ($\delta = 6.84$) absorbieren die Protonen H_f und H_f' . Durch Entkopplungsexperimente wurden als Kopplungspartner H_e , H_g und H_h bzw. H_e' , H_g' und H_h' ($\delta = 5.90$, 5.28 bzw. 5.17) identifiziert. Die Protonen am intakten Achtring bilden näherungsweise ein ABXX'-System. H_a und H_a' absorbieren als Dublett bei $\delta = 6.27$ und H_b und H_b' als Multipllett bei $\delta = 6.23$. Die chemische Äquivalenz von H_c und H_c' sowie von H_d und H_d' ($\delta = 2.34$) wird durch einen schon bei Raumtemperatur stattfindenden Umklappprozeß hervorgerufen. Die acht ^{13}C -NMR-Absorptionen von (5) ergeben unter off-resonance-Bedingungen zwei Singulets, vier Dubletts und zwei Triplets. Anhand der bekannten ^{13}C -NMR-Daten von Bis(methylen)cyclobuten^[4] haben wir die in der Formel angegebene Zuordnung getroffen.

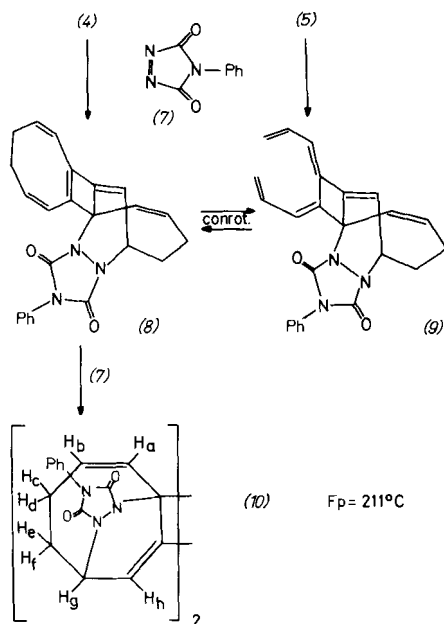
Prinzipiell könnte (5) auch dadurch entstehen, daß die electrocyclische Ringöffnung bereits bei (1) stattfindet, und das dabei gebildete 1,3,4,5,7-Octapentaen (3) mit (1) eine $[2\pi + 2]_{\pi}$ -Cycloaddition eingeht. Dieser Weg ist auszuschließen, da die monomolekulare Reaktion (1) \rightarrow (3) dann schon in der Gasphase bei der Herstellung von (1) zu beobachten sein müßte.

Hält man die Chloroformlösung von (5) einige Tage bei Raumtemperatur, werden im ^1H -NMR-Spektrum die Signale der Protonen H_a und H_b kleiner und die der Protonen des offenkettigen Teils größer. Das spricht für eine weitere Valenzisomerisierung zum Radialensystem (6). Hand in Hand damit geht eine Polymerisierung, die die Untersuchung dieses Prozesses erschwert.

cis,cis-1,3,5,7-Octatetraen cyclisiert sehr rasch und vollständig zu 1,3,5-Cyclooctatrien^[5a]. An den Dimethylverbindungen konnten Huisgen et al.^[5b] Gleichgewicht und Stereochemie ausführlich untersuchen. Dabei zeigte sich, daß bei Raumtemperatur die Cyclooctatriene im Gleichgewicht stark dominieren. Die niedrige Energiebarriere dieser $[\pi 8_s]$ -Valenzisomerisierungen ist auch bei unserem Beispiel gegeben. Allerdings liegt hier wegen der energetisch ungünstigen Cyclobutadien-Struktur von (4) das Gleichgewicht auf der Seite von (5).

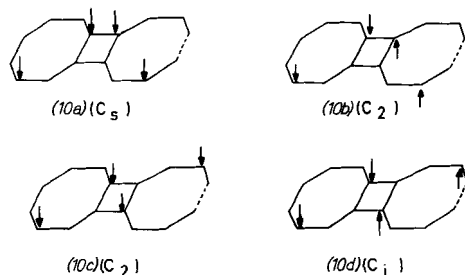
[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. T. Echter, Dipl.-Chem. O. Zimmer
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Im Gegensatz zu (1) setzt sich das Gemisch der Dimere spontan mit dem sehr reaktiven Dienophil 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (7) um. Dabei erhält man in 20proz. Ausbeute ein von dem Cyclobutadien (4) abgeleitetes Bisaddukt (10). Es bieten sich zwei Erklärungen an: Entweder reagiert bevorzugt der Tricyclus (4) über das Monoaddukt (8) zu (10) und verschiebt dadurch das Gleichgewicht (4) \rightleftharpoons (5), oder (5) selbst bildet durch selektive Addition an der Achtringseite das Monoaddukt (9), das sich in einem electrocyclischen Ringschluß in (8) und durch eine zweite Cycloaddition in (10) umwandelt. Die Konstitution von (10) wurde mit homonuclearen Doppelresonanzexperimenten aufgeklärt. Im ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) sind neben dem Signal für fünf aromatische Protonen ($\delta=7.5$) ein Dublett für H_h (6.9, $^3J=6.8$ Hz), ein Multipllett für H_a und H_b (6.0), ein Multipllett für H_g (5.2) und ein breiter Absorptionsbereich für H_c , H_d , H_e und H_f ($1.9 \leq \delta \leq 2.6$) zu finden. Eliminiert man alle Kopplungen mit den gesättigten Protonen H_{c-f} , dann bleibt ein AB-System für $\text{H}_{a,b}$ und ein AX-System für $\text{H}_{g,h}$ übrig. Die möglichen Strukturen von (10) werden erhalten, wenn auf die in der Formel (10) angegebene Molekülhälfte eine der folgenden Symmetrioperationen angewendet wird: (10a): Spiegelung an einer Symmetrieebene σ senkrecht zur Ebene des entstehenden Vierrings. (10b): Drehung um eine C_2 -Achse in der Vierringebene. (10c): Drehung um eine C_2 -Achse, die senkrecht zur Vierringebene steht. (10d): Inversion i am Mittelpunkt des entstehenden Vierrings.

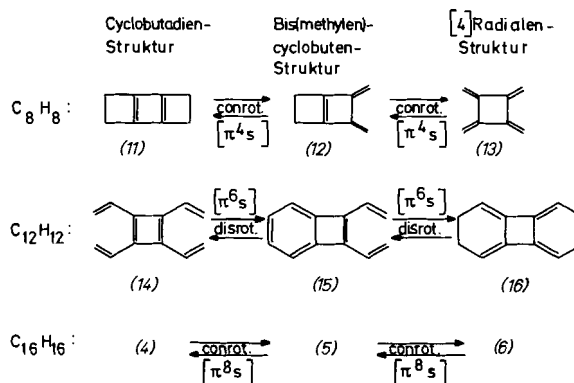
Die doppelte Diels-Alder-Reaktion könnte prinzipiell zu vier Addukten führen. Dabei spielt es keine Rolle, ob der direkte Weg (4) \rightarrow (8) \rightarrow (10) oder der Umweg (4) \rightarrow (5) \rightarrow (9) \rightarrow (8) \rightarrow (10) beschritten wird. Schema 1 verdeutlicht die möglichen Angriffe des Dienophils (7) und



Schema 1.

die Zugehörigkeit der Addukte zu verschiedenen Punktgruppen.

Valenzisomerisierungen zwischen Cyclobutadien-, Bis(methylen)cyclobuten- und [4]Radialen-Systemen sind neben dem hier beschriebenen $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$ -System mit 2 \cdot 8 π - oder σ -Elektronen auch bei $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ - und C_8H_8 -Systemen denkbar (Schema 2). Der angegebene sterische Ablauf bezieht sich jeweils auf die thermisch erlaubte Synchronreaktion. Bei photochemischen Reaktionen sind die Verhältnisse umgekehrt.



Schema 2.

In der $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ -Reihe erscheint die experimentelle Überprüfung der Hypothesen einfacher als bei C_8H_8 ^[6]. Wir hoffen, mit dieser Arbeit einen Anstoß zu geben, electrocyclische Reaktionen an Vierringen mit vier π -Zentren zu untersuchen.

Eingegangen am 13. März 1981 [Z 864]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 68344-46-7 / (4): 79084-09-6 / (5): 79084-10-9 / (7): 4233-33-4 / (10): 79084-11-0.

- [1] a) G. Wittig, U. Mayer, Chem. Ber. 96, 342 (1963); b) A. Krebs, D. Byrd, Justus Liebig's Ann. Chem. 707, 66 (1967).
- [2] H. Meyer, T. Echter, H. Petersen, Angew. Chem. 90, 997 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 942 (1978).
- [3] Für die Aufnahme der 400-MHz-Spektren danken wir Dr. U. Siehl.
- [4] A. J. Jones, P. J. Garratt, K. P. C. Vollhardt, Angew. Chem. 85, 260 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 241 (1973).
- [5] a) W. Ziegenbein, Chem. Ber. 98, 1427 (1965); b) R. Huisgen, A. Dahmen, H. Huber, J. Am. Chem. Soc. 89, 7130 (1967); Tetrahedron Lett. 1969, 1461; A. Dahmen, R. Huisgen, ibid. 1969, 1465.
- [6] Das Tetrakis(methylen)cyclobutan (13) (G. W. Griffin, L. I. Peterson, J. Am. Chem. Soc. 84, 3398 (1962)) und das Bicyclo[2.2.0]hex-1(4)-en (K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, P. Warner, ibid. 93, 246 (1971)) als Grundgerüst von (12) sind bekannt. Zu der tricyclischen Verbindung (11) vgl. E. Kloster-Jensen, J. Wirz, Helv. Chim. Acta 58, 162 (1975).

Me₃C—P(Cl)—SiMe₃, das erste P-halogenierte Silylphosphan^[**]

Von Rolf Appel und Wilfried Paulen^[*]

Professor Hans-Dieter Beckey zum 60. Geburtstag gewidmet

Versuche, ein P-Halogen-P-silylphosphan zu erzeugen, verliefen bisher erfolglos^[1]; es wurde immer Halogensilan abgespalten.

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. W. Paulen
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] 29. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 28. Mitteilung: R. Appel, A. Westerhaus, Tetrahedron Lett., im Druck.