

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wird tropfenweise innerhalb von 15 min bei Raumtemperatur eine Lösung von 8.0 g (24 mmol) (1) in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden die organischen Extrakte über  $\text{MgSO}_4$  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 ( $\text{CCl}_4$ ):  $\nu = 2060$ , 1995, 1985 (CO); 1690  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{O}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.23$  (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]

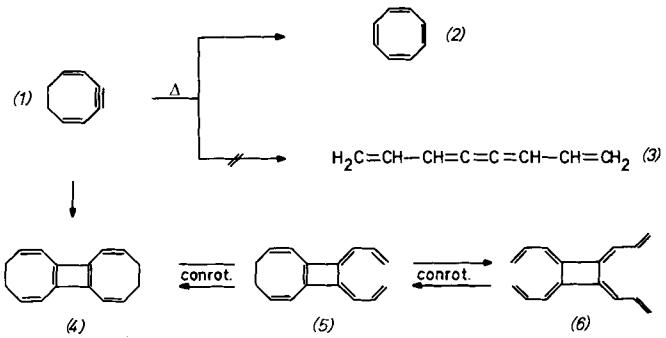
- [1] E. O. Greaves, G. R. Knox, P. L. Pauson, *Chem. Commun.* 1969, 1124; R. E. Graf, C. P. Lillya, *J. Organomet. Chem.* 166, 53 (1979).
- [2] Siehe z. B. R. Lantzsch, D. Arlt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1757.
- [3] M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, *Angew. Chem.* 90, 736 (1978); *Angew. 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  $\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}$  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 Tricarbonyleisen-Komplex des 2,5-Dimethyl-1,3-hexadiens (1-Isopropyl-3-methyl-1,3-butadien): G. F. Emerson, J. E. Maher, 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. Snyders, L. Skattebøl, C. B. Chapleo, D. G. Leppard, K. L. Svanholm, 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 – Bismethylenyclobuten – [4]Radialen<sup>\*\*</sup>

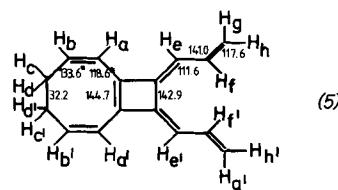
Von Herbert Meier, Toni Echter und Oswald Zimmer<sup>†</sup>

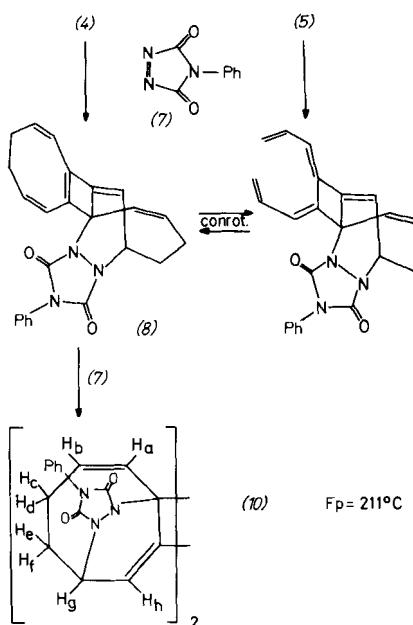
Die kurze Lebensdauer hoch gespannter cyclischer Alkine wird häufig durch Di-, Tri- und Oligomerisationen verursacht, wie sich z. B. bei Cyclohexin<sup>[1a]</sup> oder 1,2-Didehydrocyclooctatetraen<sup>[1b]</sup> zeigt.

Das von uns isolierte 1,5-Cyclooctadien-3-in (1)<sup>[2]</sup> 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-



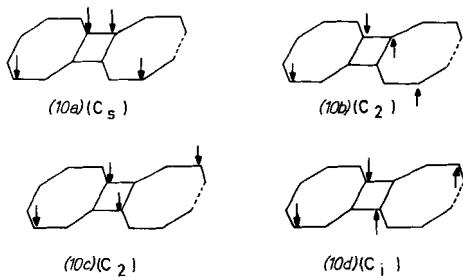
rische elektrocyclische Ringöffnung zum Bicyclus (5), einem Bismethylenyclobuten, oder sogar zum Monocyclus (6), einem [4]Radialen. Nach den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren des Gemisches der Dimere liegt im Gleichgewicht fast nur (5) vor. Anders als das farblose Edukt (1) ist (5) intensiv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





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 elektrocyclischen Ringschluß in (8) und durch eine zweite Cycloaddition in (10) umwandelt. Die Konstitution von (10) wurde mit homonuklearen Doppelresonanzexperimenten aufgeklärt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) sind neben dem Signal für fünf aromatische Protonen ( $\delta = 7.5$ ) ein Dublett für  $\text{H}_\text{h}$  ( $6.9, 3J = 6.8 \text{ Hz}$ ), ein Multiplett für  $\text{H}_\text{a}$  und  $\text{H}_\text{b}$  ( $6.0$ ), ein Multiplett für  $\text{H}_\text{g}$  ( $5.2$ ) und ein breiter Absorptionsbereich für  $\text{H}_\text{c}$ ,  $\text{H}_\text{d}$ ,  $\text{H}_\text{e}$  und  $\text{H}_\text{f}$  ( $1.9 \leq \delta \leq 2.6$ ) zu finden. Eliminiert man alle Kopplungen mit den gesättigten Protonen  $\text{H}_\text{c-f}$ , dann bleibt ein AB-System für  $\text{H}_\text{a,b}$  und ein AX-System für  $\text{H}_\text{g,h}$  übrig. Die möglichen Strukturen von (10) werden erhalten, wenn auf die in der Formel (10) angegebene Molekülhälfte eine der folgenden Symmetrieroberungen angewendet wird: (10a): Spiegelung an einer Symmetrieebene  $\sigma$  senkrecht zur Ebene des entstehenden Vierrings. (10b): Drehung um eine  $\text{C}_2$ -Achse in der Vierringebene. (10c): Drehung um eine  $\text{C}_2$ -Achse, die senkrecht zur Vierringebene steht. (10d): Inversion i am Mittelpunkt des entstehenden Vierrings.

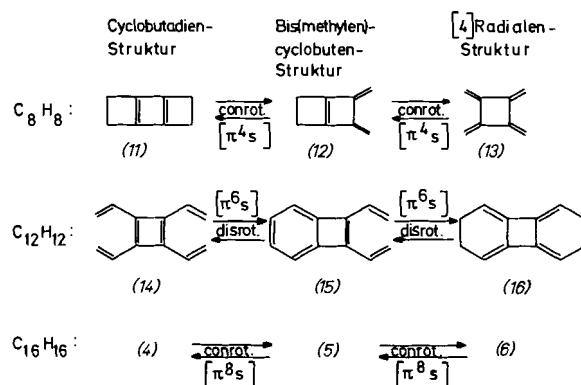
Die doppelte Diels-Alder-Reaktion könnte prinzipiell zu vier Addukten führen. Dabei spielt es keine Rolle, ob der direkte Weg (4)  $\rightarrow$  (8)  $\rightarrow$  (10) oder der Umweg (4)  $\rightarrow$  (5)  $\rightarrow$  (9)  $\rightarrow$  (8)  $\rightarrow$  (10) beschritten wird. Schema 1 verdeutlicht 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 2·8  $\pi$ - oder  $\sigma$ -Elektronen auch bei  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ - und  $\text{C}_8\text{H}_8$ -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  $\text{C}_8\text{H}_8$ <sup>[6]</sup>. Wir hoffen, mit dieser Arbeit einen Anstoß zu geben, elektrocyclische Reaktionen an Vierringen mit vier  $\pi$ -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 Liebigs 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. Klostner-Jensen, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* **58**, 162 (1975).

### $\text{Me}_3\text{C}-\text{P}(\text{Cl})-\text{SiMe}_3$ , das erste $\text{P}$ -halogenierte Silylphosphoran<sup>[\*\*]</sup>

Von Rolf Appel und Wilfried Paulen<sup>[\*]</sup>

Professor Hans-Dieter Beckey zum 60. Geburtstag gewidmet

Versuche, ein  $\text{P}$ -Halogen- $\text{P}$ -silylphosphoran zu erzeugen, verliefen bisher erfolglos<sup>[1]</sup>; 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.