

Im ^1H -NMR-Spektrum von **2** (CH_2Cl_2 , ext. TMS) sind die Signale der Pyridinprotonen in 2- und 4-Stellung tieffeldverschoben (relativ zum freien Pyridin); das Singulett der $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5$ -Gruppe von **2** ($\delta=2.03$) erscheint gegenüber dem von **1** ($\delta=2.13$) bei höherem Feld. Kryoskopische Molmassenbestimmungen sprechen für den ionogenen Charakter von **1** und **2** in Lösung (Nitrobenzol). Von **2** liegt eine Röntgen-Strukturanalyse^[4] vor (Fig. 1).

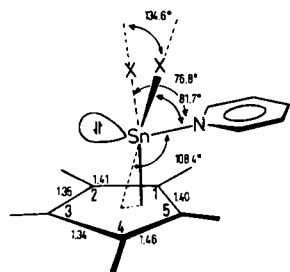


Fig. 1. Struktur von **2** im Kristall ($\text{X}=\text{CF}_3\text{SO}_3^-$). Folgende SnC-Abstände wurden bestimmt: Sn—C1 = 2.426 Å, Sn—C2 = 2.545 Å, Sn—C3 = 2.651 Å, Sn—C4 = 2.578 Å, Sn—C5 = 2.447 Å.

Die gegenüber dem freien Clusterkation^[1,2] zusätzliche Pyridinkoordination führt innerhalb des $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{Sn}$ -Gerüsts zu einer Verzerrung in Richtung auf eine dihapto-Struktur. Die Abstände Sn—C_{Ring} sind dabei für C1 und C5 (dem Pyridin benachbart) am kürzesten; wie beim η^5 - $(\text{CH}_3)_3\text{C}_5\text{Sn}^+$ sind die Methylgruppen aus der Ringebene vom Zentralatom weggewandt^[1,2], und zwar um so ausgeprägter, je kürzer der entsprechende SnC-Abstand ist. Nach Modellrechnungen ist die schwache Koordination des Sn-Atoms zu je einem O-Atom zweier Anionen (in Fig. 1 mit X bezeichnet) notwendig, um die unsymmetrische Koordination des Fünfringes zu stabilisieren und einen Base-induzierten Pentamethylcyclopentadienyl-Verlust zu verhindern.

Eingegangen am 4. Juni 1981 [Z 965]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 25

- [1] P. Jutzi, F. Kohl, C. Krüger, *Angew. Chem.* 91 (1979) 81; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 59.
[2] P. Jutzi, F. Kohl, P. Hofmann, C. Krüger, Yi-Hung Tsay, *Chem. Ber.* 113 (1980) 757.
[3] F. Kohl, P. Jutzi, *Chem. Ber.* 114 (1981) 488.
[4] Kristalldaten: Raumgruppe: monoklin $\text{P}2_1/c$, $a=8.627(1)$ Å, $b=19.170(2)$ Å, $c=12.024(1)$ Å, $\beta=93.90(1)^\circ$; Lösungsmethode: Schweratom; Gesamtzahl der Reflexe: 6491, davon unbeobachtet: 2975 (2σ); $R=0.047$, $R_w=0.050$; Restdichte: $0.85 \text{ e}/\text{\AA}^3$; anomale Dispersion für Sn und S wurde berücksichtigt, H-Atome am Pyridinring auf gefundenen, an den CH_3 -Gruppen auf berechneten Positionen.

Thermische Umwandlung von 1,3-Cyclooctadien-5-in in Benzocyclobuten – eine neue Isomerisierung auf der C_8H_8 -Hyperfläche**

Von Herbert Meier*, Norbert Hanold und Heinz Kolshorn

Vor einiger Zeit ist die Synthese der ersten hochgespannten cyclischen Enine gelungen^[1]. Der Einbau einer Doppelbindung in Cyclooctin erhöht die geometrische Spannung beträchtlich; beim Einbau von zwei Doppelbin-

dungen ist nochmalige Spannungserhöhung zu erwarten. Figur 1 zeigt die auf der Basis einer vollständigen Geometrieoptimierung nach der MNDO-Methode^[4] berechneten Bildungsenthalpien von 1,3,5-Cyclooctatrien und 1,3-Cyclooctadien-5-in. Beide Moleküle haben als energieärmsten Zustand eine C_1 -Konformation. Bezugssysteme sind *cis*-2-Buten (mit C_{2v} -Symmetrie) und 2-Butin (mit D_{3d} -Symmetrie). Charakteristisch ist der große Unterschied der Hydrierungswärmen im *cyclo*- C_8 - und im C_4 -System (236 bzw. 120 kJ/mol). Der hohe Wert für die Hydrierung des Cyclooctadiens zum Cyclooctatrien geht auf den Abbau der Ringspannung zurück. Die Differenz der Hydrierungswärmen beider Systeme (116 kJ/mol) kann direkt als Maß für die geometrische Ringspannung angesehen werden^[3].

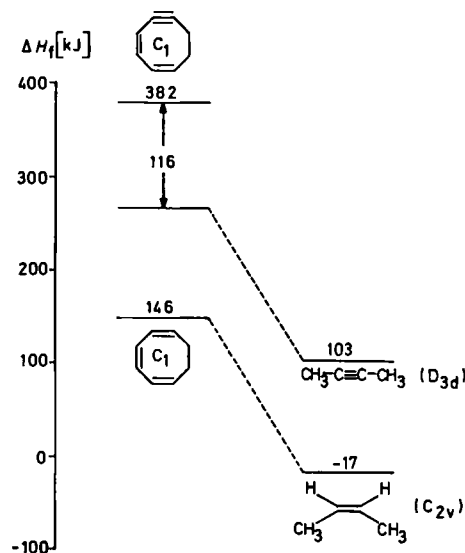
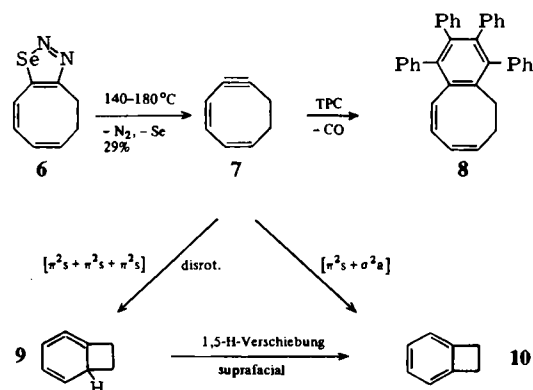


Fig. 1. Vergleich der Hydrierungswärmen von 1,3-Cyclooctadien-5-in und 2-Butin auf der Basis berechneter [4] Bildungsenthalpien ΔH_f .



Zur Gewinnung von 1,3-Cyclooctadien-5-in **7** wurde das Selenadiazol **6** synthetisiert und thermisch fragmentiert. **7** läßt sich z. B. mit Tetracyclon (TPC) zu **8** umsetzen. Beim Versuch, **7** direkt in eine Kühlfalle zu kondensieren, bleiben nur Spuren erhalten; zu unserer Überraschung isolierten wir praktisch ausschließlich Benzocyclobuten **10**. Offensichtlich ist **7** kinetisch viel weniger stabil als das isomere 1,5-Cyclooctadien-3-in^[11]. Die Umwandlung muß sich auf der S_0 -Energiehyperfläche der C_8H_8 -Kohlenwasserstoffe mit einer relativ niedrigen Aktivierungsbarriere vollziehen. Dieses Verhalten erinnert an die Valenztautomerie $1,3,5\text{-Cyclooctatrien} \rightleftharpoons \text{Bicyclo}[4.2.0]\text{octa-2,4-dien}$ ^[12], doch ergäbe die analoge Isomerisierung von **7** den extrem gespannten Bicyclus **9**. Als Alternative schlagen wir die Addition der C1—H-Bindung als antarafaciale 2σ -

[*] Prof. Dr. H. Meier, N. Hanold, H. Kolshorn
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.

Komponente an die Dreifachbindung als suprafacial agierende 2π -Komponente vor.

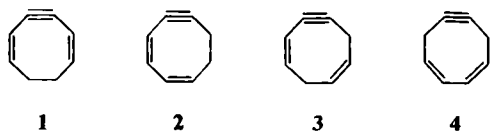
Eingegangen am 17. November 1980,
ergänzt am 2. November 1981 [Z 948 a]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 85

- [3] H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2398, zit. Lit.
[4] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4899, 4907.
[11] H. Meier, T. Echter, H. Petersen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 942.
[12] a) R. Huisgen, F. Mietzsch, G. Boche, H. Seidl, *Angew. Chem.* 77 (1965) 353; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 368; b) A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp, E. R. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 4867.

1,3-Cyclooctadien-6-in – ein isolierbares Bishomodehydrobenzol**

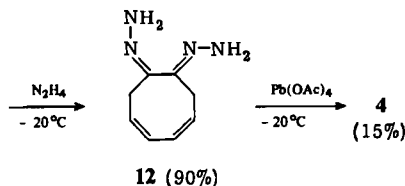
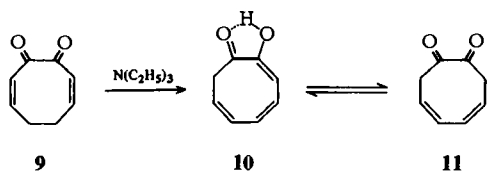
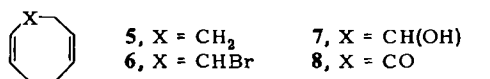
Von Herbert Meier* und Toni Echter

Zur C_8H_8 -Reihe gehören die hochgespannten und hochreaktiven Cyclooctadienine. Von den vier Isomeren 1–4 konnte bisher nur 1,5-Cyclooctadien-3-in 1 isoliert werden^[1] (Halbwertszeit einer 0.3 M Lösung in Chloroform ca. 2 h). Die Standardbildungsenthalpien von 1–4 unterschei-



den sich nach einer MNDO-Rechnung nur wenig ($\Delta\Delta H_f < 2$ kcal/mol)^[2]. Für die kinetische Stabilität sind neben Oligomerisierungen besonders Isomerisierungen auf der C_8H_8 - S_0 -Energiehyperfläche ausschlaggebend. So wandeln sich 2 und 3 beim Versuch der Isolierung in Benzocyclobuten und Styrol um.

Wir haben nun 1,3-Cyclooctadien-6-in 4 aus 1,5-Cyclooctadien 5 über die Zwischenstufen 6–8^[1], 9^[3], 10^[3], 11 und 12 synthetisiert. 4, ein farbloses Öl, das bei ca. -20°C fest wird, kann in Diels-Alder-Reaktionen als Dien und als Dienophil fungieren.



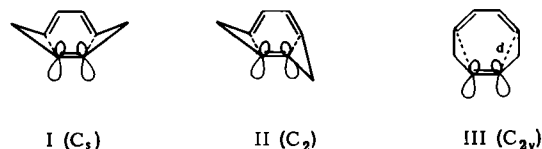
4 (als Öl) hat bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von ca. 5 h; in Chloroform gelöst ist es tagelang haltbar.

Ist 4 nun ein Bishomodehydrobenzol mit stabilisierendem π -Elektronensextett? Für eine solche Spezies kämen

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

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

die Konformationen I–III in Betracht, bei denen Dienteil und Dreifachbindung jeweils coplanar sind. Die MNDO-



Rechnung ergibt eine energieärmste C_2 -Konformation, die nur minimal von der ebenen C_{2v} -Konformation abweicht^[2]. Die vier Methylen-Protonen sind laut ^1H -NMR-Spektrum chemisch äquivalent. Das spricht für III oder für I/II mit einer im Sinn der NMR-Zeitskala schnellen Ring-inversion. Auch beim Abkühlen bleibt das ^1H -NMR-Spektrum praktisch unverändert. Eine fast planare C_2 -Form sollte in der Tat eine recht niedrige Inversionsbarriere haben. Für die Theorie des π -Elektronensextetts sind die Abstände d (punktirt) zwischen Dienteil und Dreifachbindung von entscheidender Bedeutung. Nach der MNDO-Rechnung und der spektroskopischen Charakterisierung spricht alles dafür, daß 4 planar oder nahezu planar ist und d einen relativ großen Wert hat. Die Homoaromatizität ist also in jedem Fall der geometrischen Spannung^[5] untergeordnet, d. h. eine höhere Deformationsenergie kann nicht durch eine bessere Überlappung im π -Elektronensextett wettgemacht oder gar überkompensiert werden. Die größere Stabilität von 4 gegenüber 1–3 hat also nicht thermodynamische Gründe, sondern ist kinetischer Natur.

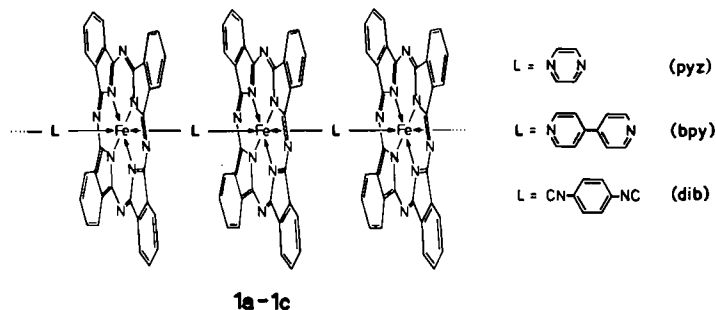
Eingegangen am 27. Juli 1981 [Z 948 b]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 91

- [1] H. Meier, T. Echter, H. Petersen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 997; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 942.
[2] H. Kolshorn, H. Meier, noch unveröffentlicht.
[3] Y. Kitahara, M. Oda, S. Miyakoshi, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4141.
[5] H. Meier, H. Petersen, H. Kolshorn, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2398.

Ein neuer Typ eines organischen Leiters: eindimensional polymerisiertes Phthalocyaninatoeisen(II)**

Von Otto Schneider und Michael Hanack*

Phthalocyaninato(μ -pyrazin)eisen(II), $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$, 1a, das erste eindimensional über einen zweizähligen Brückenliganden polymerisierte Phthalocyaninatoeisen(II), zeigt gegenüber dem Monomer $\text{PcFe}(\text{pyz})_2$ eine bis zu 10^7 mal höhere elektrische Leitfähigkeit^[2]. In Einklang mit



[*] Prof. Dr. M. Hanack, O. Schneider
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen I

[**] 13. Mitteilung über Synthese und Eigenschaften neuartiger eindimensionaler Leiter. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. Prof. Dr. D. Krug und J. Moll, Tübingen, danken wir für Unterstützung bei den TG/DTA-Untersuchungen. – 12. Mitteilung: [12b].