

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

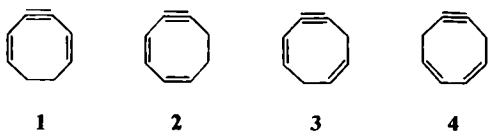
Eingegangen am 17. November 1980,
ergänzt am 2. November 1981 [Z 948 a]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 85

- [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**

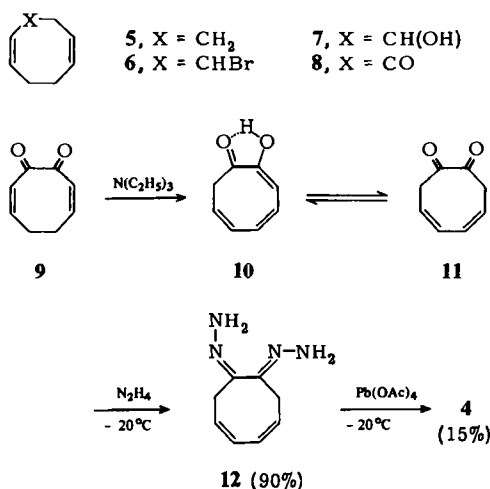
Von Herbert Meier* und Toni Echter

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.



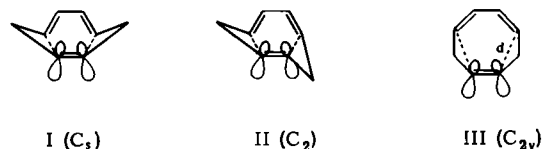
4 (als Öl) hat bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von ca. 5 h; in Chloroform gelöst ist es tagelang haltbar.

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.

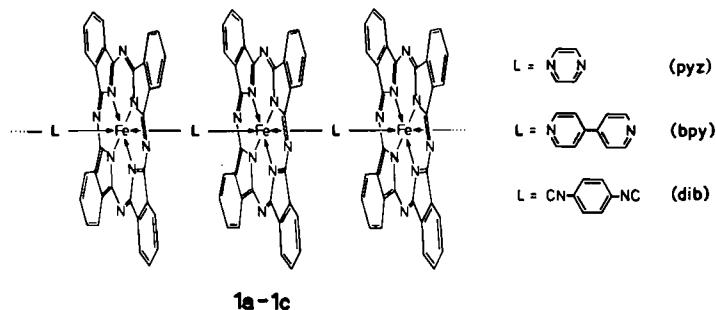
Eingegangen am 27. Juli 1981 [Z 948 b]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 91

- [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

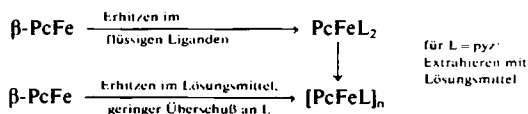


[*] Prof. Dr. M. Hanack, O. Schneider
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen I

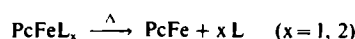
[**] 13. Mitteilung über Synthese und Eigenschaften neuartiger eindimensionaler Leiter. Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk unterstützt. Prof. Dr. D. Krug und J. Moll, Tübingen, danken wir für Unterstützung bei den TG/DTA-Untersuchungen. – 12. Mitteilung: [12b].

unserem neuen Konzept^[3] sollten sich auch mit anderen linearen, π -elektronenreichen Brückenliganden L Leitfähigkeitserhöhungen durch Polymerisation erreichen lassen.

Die Polymere **1a-c** sowie die Monomere $\text{PcFe}(\text{bpy})_2$ **2** und Bis(benzylisocyanid)phthalocyaninatoeisen(II), $\text{PcFe}(\text{bzNC})_2$, erhielten wir wie folgt:



Die Produkte wurden durch Thermogravimetrie (TG)/Differentialthermoanalyse (DTA) sowie IR/FIR- und UV/VIS/NIR-Messungen charakterisiert. Simultane TG/DTA ermöglicht die quantitative Analyse der abgespaltenen flüchtigen Liganden:



Nach TG/DTA-Messungen erhöht sich die thermische Stabilität dieser Verbindungen in der Reihenfolge ($\text{bz} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)

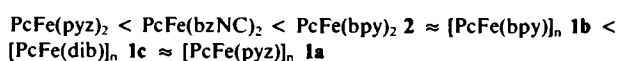


Tabelle 1 (Auszug). Elektrische Gleichstromdunkelleitfähigkeiten gemessen an gepreßten Pulvern nach der 2-Kontakt-Methode (2 kbar) oder (1a und 1c) nach der 4-Kontakt-Methode (1 kbar).

	$\sigma_{KI} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	$\sigma_{KI} [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$
$\beta\text{-PcFe}$	$4 \cdot 10^{-11}$	2 $\text{PcFe}(\text{bpy})_2$ $5 \cdot 10^{-13}$
$\text{PcFe}(\text{pyz})_2$	$2 \cdot 10^{-12}$	1b $[\text{PcFe}(\text{bpy})]_n$ $2 \cdot 10^{-8}$
1a $[\text{PcFe}(\text{pyz})]_n$	$2 \cdot 10^{-5}$	$\text{PcFe}(\text{bzNC})_2$ $2 \cdot 10^{-12}$
$\text{PcFe}(\text{bpy})_2 \cdot 1 \text{ bpy}$	$3 \cdot 10^{-12}$	1c $[\text{PcFe}(\text{dib})]_n$ $2 \cdot 10^{-5}$

Der Effekt der Leitfähigkeitserhöhung wird ohne zusätzliche Dotierung erreicht^[19] und scheint bei diesen neuen polymeren Verbindungen nicht oder nur in geringem Maße von der Länge des linearen, zweizähligen Brückenliganden abhängig zu sein (Tabelle 1).

Dotierung von **1a** mit Iod führt zu $[\text{PcFe}(\text{pyz})\text{I}_2]_n$, dessen Leitfähigkeit $1 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ beträgt.

Eingegangen am 11. Mai 1981 [Z 967]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 41

[2] O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* 92 (1980) 391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 392.

[3] a) M. Hanack, F. F. Seelig, J. Strähle, *Z. Naturforsch. A* 34 (1979) 983; b) F. F. Seelig, *ibid.* A 34 (1979) 986; c) M. Hanack, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 632.

[12b] J. Metz, M. Hanack, *Nouv. J. Chim.*, im Druck.

[19] J. S. Miller, A. J. Epstein, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 313 (1978).

2,4,6-Cycloheptatrienylidenmalondialdehyd (8,8-Diformylheptafulven)**

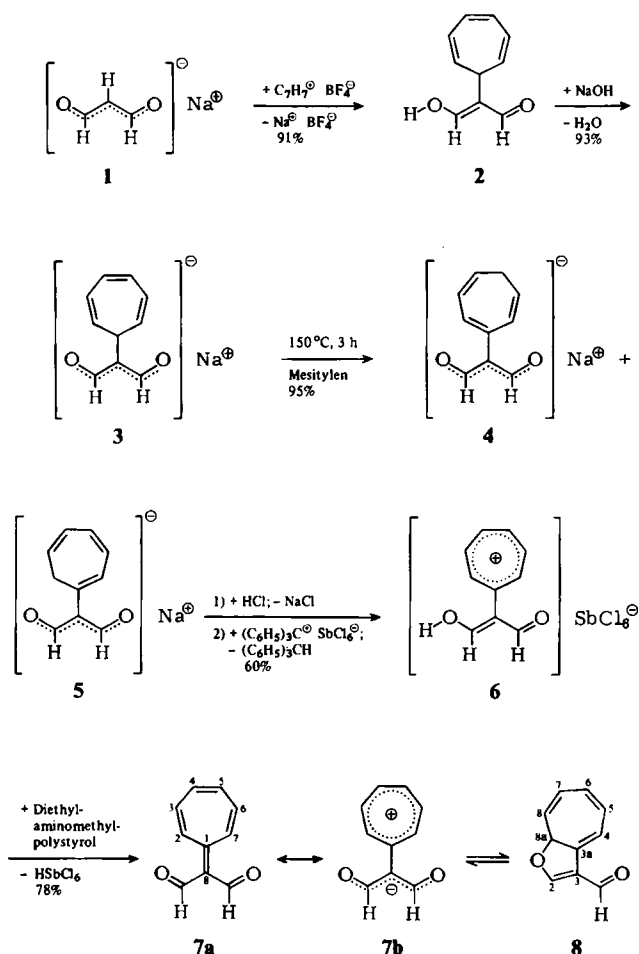
Von Christian Reichardt* und Kyeong-Yeol Yun

2,2-Disubstituierte Malondialdehyde^[1] und Alkylidenmalondialdehyde^[5] sind, da sie nicht enolisieren können, echte C_3 -Dialdehyde und damit wertvolle C_3 -Synthesebausteine.

[*] Prof. Dr. Chr. Reichardt, K.-Y. Yun
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Synthesen mit aliphatischen Dialdehyden, 30. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 29. Mitteilung: [1].

Wir berichten über die Herstellung der Titelverbindung **7**, die zu den bisher kaum untersuchten Cycloalkylidenmalondialdehyden gehört. Ausgehend vom Natriumsalz **1** des Malondialdehyds ist **7**^[10] über die isolierten Zwischenstufen **2** bis **6** als orangeroter, kristalliner Feststoff ($T_f = 132\text{--}133^\circ\text{C}$, Zers.) zugänglich (Schema 1).



Schema 1.

Nach NMR-Spektren liegt **7** in Lösung im Gleichgewicht mit dem valenzisomeren 3-Formyl-8aH-cyclohepta[b]furan **8** vor (D_2O : 100% **7**; CCl_4 : 37% **7**).

Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß im Kristall ausschließlich das Valenzisomer **7** existiert. Der Siebenring und die Malondialdehyd-Gruppierung sind infolge sterischer Wechselwirkungen zwischen 2-H/7-H einerseits und den beiden Aldehyd-Sauerstoffatomen andererseits um 18.1° gegeneinander verdreht. Dies und die Beteiligung der dipolaren mesomeren Grenzstruktur **7b** führt zu einer relativ langen Bindung C-1/C-8 (143 pm; $\text{C}_{sp}\text{--}\text{C}_{sp}$ -Einfachbindung: 148 pm; Doppelbindung: 134 pm).

MNDO-Berechnungen^[16] ergeben für eine teiloptimierte, völlig planare Konformation von **7** ein Dipolmoment von 3.0 D. Eine experimentelle Bestimmung des Dipolmomentes von **7** war wegen des in Lösung gleichzeitig vorhandenen Valenzisomers **8** nicht möglich.

Eingegangen am 11. Mai 1981 [Z 958]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 113

[1] R. Dersch, C. Reichardt, *Synthesis* 1980, 940.

[5] C. Reichardt, W. Preßler, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* 88 (1976) 88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 112.