

Komponente an die Dreifachbindung als suprafacial agierende  $2\pi$ -Komponente vor.

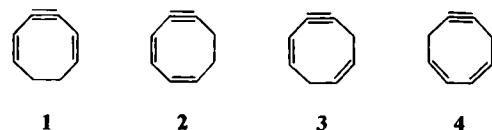
eingegangen am 17. November 1980,  
ergänzt am 2. November 1981 [Z 948a]  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 85

- [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\*\*

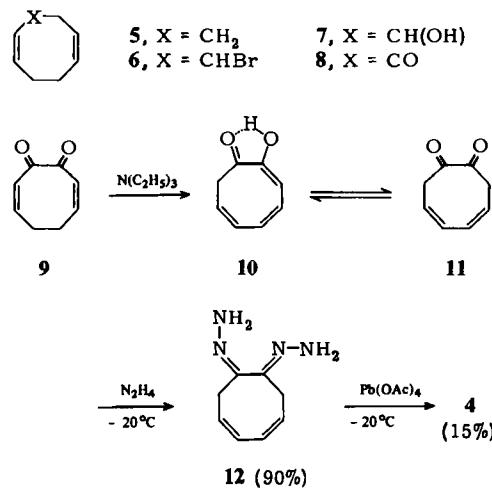
Von *Herbert Meier\** und *Toni Echter*

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<sup>[11]</sup> (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)<sup>[2]</sup>. Für die kinetische Stabilität sind neben Oligomerisierungen besonders Isomerisierungen auf der  $C_8H_8S_0$ -Energiehyperfläche ausschlaggebend. So wandeln sich 2 und 3 beim Versuch der Isolierung in Benzocyclobutene und Styrol um.

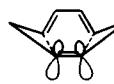
Wir haben nun 1,3-Cyclooctadien-6-in 4 aus 1,5-Cyclooctadien 5 über die Zwischenstufen 6–8<sup>[1]</sup>, 9<sup>[3]</sup>, 10<sup>[3]</sup>, 11 und 12 synthetisiert. 4, ein farbloses Öl, das bei ca.  $-20^{\circ}\text{C}$  fest wird, kann in Diels-Alder-Reaktionen als Dien und als Dienophil fungieren.



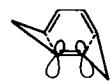
4 (als Öl) hat bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von ca. 5 h; in Chloroform gelöst ist es tagelang haltbar.

Ist 4 nun ein Bishomodehydrobenzol mit stabilisierendem  $\pi$ -Elektronensextett? Für eine solche Spezies kämen

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



I ( $C_s$ )



II ( $C_2$ )



III ( $C_{2v}$ )

Rechnung ergibt eine energieärmste  $C_2$ -Konformation, die nur minimal von der ebenen  $C_{2v}$ -Konformation abweicht<sup>[2]</sup>. Die vier Methylen-Protonen sind laut  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum chemisch äquivalent. Das spricht für III oder für I/II mit einer im Sinn der NMR-Zeitskala schnellen Ringinversion. Auch beim Abkühlen bleibt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum praktisch unverändert. Eine fast planare  $C_2$ -Form sollte in der Tat eine recht niedrige Inversionsbarriere haben. Für die Theorie des  $\pi$ -Elektronensextetts sind die Abstände  $d$  (punktiert) 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<sup>[5]</sup> untergeordnet, d. h. eine höhere Deformationsenergie kann nicht durch eine bessere Überlappung im  $\pi$ -Elektronensextett wettgemacht oder gar überkompensiert werden. Die größere Stabilität von 4 gegenüber 1–3 hat also nicht thermodynamische Gründe, sondern ist kinetischer Natur.

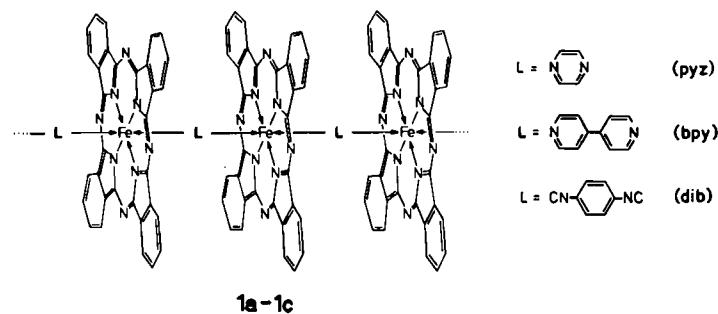
eingegangen am 27. Juli 1981 [Z 948b]  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 91

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



[\*] Prof. Dr. M. Hanack, O. Schneider

Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[\*\*] 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].

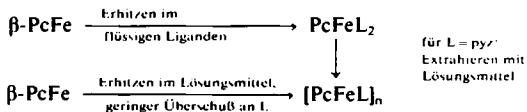
[\*] Prof. Dr. H. Meier, T. Echter

Institut für Organische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

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

unserem neuen Konzept<sup>[3]</sup> sollten sich auch mit anderen linearen,  $\pi$ -elektronenreichen Brückenliganden L Leitfähigkeitserhöhungen durch Polymerisation erreichen lassen.

Die Polymeren **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 ( $\text{bz} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ )

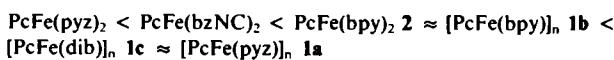


Tabelle 1 (Auszug). Elektrische Gleichstromdunkelheitfähigkeiten gemessen an gepreßten Pulvern nach der 2-Kontakt-Methode (2 kbar) oder (**1a** und **1c**) nach der 4-Kontakt-Methode (1 kbar).

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

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

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

Ein 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)\*

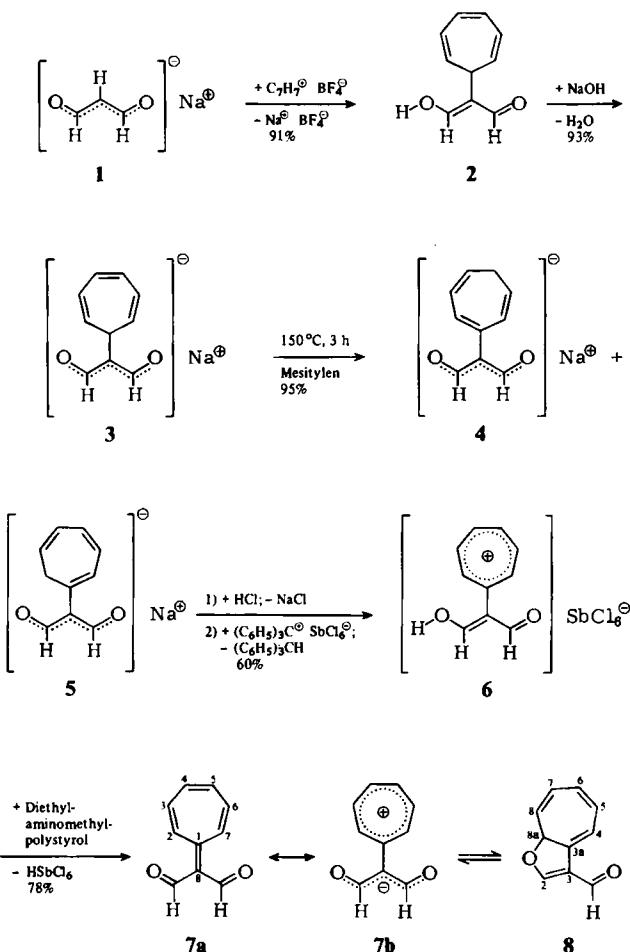
Von Christian Reichardt\* und Kyeong-Yeol Yun

2,2-Disubstituierte Malondialdehyde<sup>[1]</sup> und Alkylidenmalondialdehyde<sup>[2]</sup> sind, da sie nicht enolisieren können, echte  $\text{C}_3$ -Dialdehyde und damit wertvolle  $\text{C}_3$ -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**<sup>[10]</sup> über die isolierten Zwischenstufen **2** bis **6** als orangeroter, kristalliner Feststoff ( $\text{Fp} = 132-133^\circ\text{C}$ , 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 ( $\text{D}_2\text{O}$ : 100% **7**;  $\text{CCl}_4$ : 37% **7**).

Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß im Kristall ausschließlich das Valenzisomeren **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  $18.1^\circ$  gegeneinander verdreht. Dies und die Beteiligung der dipolaren mesomeren Grenzstruktur **7b** führt zu einer relativ langen Bindung C-1/C-8 (143 pm;  $\text{C}_{sp}=\text{C}_{sp}$ -Einfachbindung: 148 pm; Doppelbindung: 134 pm).

MNDO-Berechnungen<sup>[16]</sup> 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.

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

- [1] R. Dersch, C. Reichardt, *Synthesis* 1980, 940.  
[5] C. Reichardt, W. Preißler, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* 88 (1976) 88; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 112.