

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

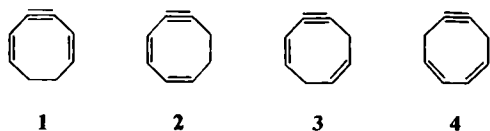
Eingegangen am 17. November 1980,
ergänzt am 2. November 1981 [Z 948 a]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 85

- [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**

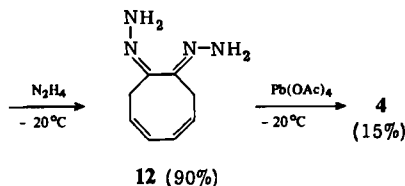
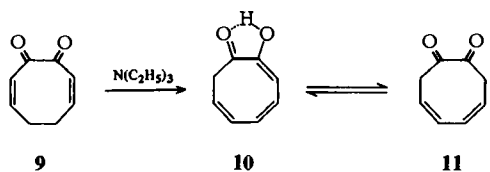
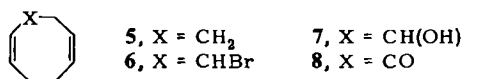
Von Herbert Meier* und Toni Echter

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.



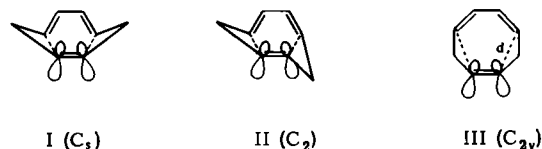
4 (als Öl) hat bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von ca. 5 h; in Chloroform gelöst ist es tagelang haltbar.

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.

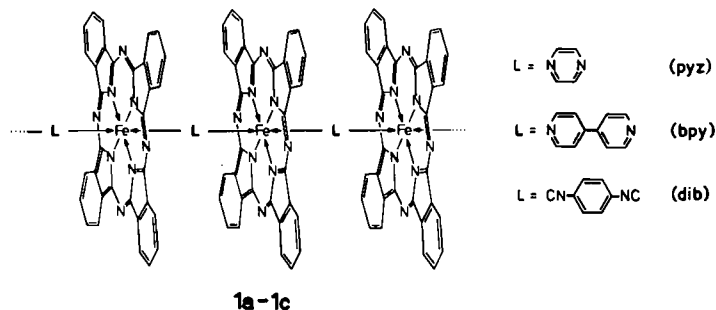
Eingegangen am 27. Juli 1981 [Z 948 b]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 91

- [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 fach 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].