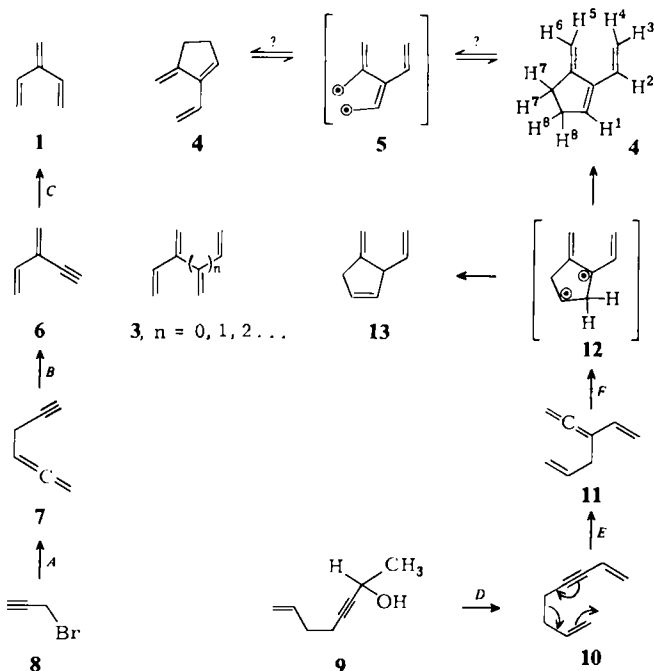




( $\equiv 3$ ,  $n = 1$ ) bekannt sind, wurde die mit ihnen beginnende Serie homologer Kohlenwasserstoffe **3** („Dendralene“) bisher vernachlässigt<sup>[5]</sup>. Zur Herstellung der Dendralene werden klassische Reaktionen wie Eliminierungen und Kondensationen<sup>[5]</sup> bevorzugt. Wir beschreiben hier außer einem neuen Weg zu **1** die Herstellung des konformativ teilweise fixierten 2-Vinylbutadiens **4**. Die beiden Synthesen sind insofern miteinander verwandt, als die Edukte bereits die erwünschte Anzahl von  $\pi$ -Elektronen und Kohlenstoffatomen enthalten. Bei **4** interessiert vor allem, ob dieses Molekül unter Bildung eines Diradikals **5** eine degenerierte  $8\pi$ -Isomerisierung (Automerisierung) eingehen kann.



A: 1. Mg/Ether, 2. CuCl, 3. + **8** (60% Gesamtausbeute); B: 500°C, 49%; C: Lindlar-H<sub>2</sub>, 60%; D: TsOH, 120–150°C/100 Torr, 24%; E: 400–500°C; F: 440°C. <sup>1</sup>H-NMR-Daten von **4** (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.43$  (m, 2 H<sup>a</sup>), 2.64 (m, 2 H<sup>b</sup>), 4.84 (m, H<sup>c</sup>), 4.99 (dt, H<sup>d</sup>,  $J_{5,7} = 2.6$ ,  $J_{5,8} = 1.1$  Hz), 5.17 (dm, H<sup>e</sup>), 5.53 (dm, H<sup>f</sup>), 6.21 (ps, H<sup>g</sup>), 6.39 (dddt, H<sup>h</sup>,  $J_{1,3} = 17.6$ ,  $J_{1,4} = 11.1$ ,  $J_{1,8} = 0.8$ ,  $J_{1,2} = 1.1$  Hz).

Zur Herstellung von **1** wird Propargylbromid **8** zu 1,2-Hexadien-5-in **7** dimerisiert. **7** isomerisiert bei 500°C zu 2-Ethynyl-1,3-butadien **6**, das durch Lindlar-Hydrierung **1** ergibt<sup>[5]</sup>.

Edukt für **4** ist 1,7-Octadien-3-in **10**, das aus dem Alkenylalkohol **9**<sup>[9]</sup> durch säurekatalysierte Dehydratisierung erhalten wird. Unter Cope-Umlagerung (400–500°C) isomerisiert **10** zum Allen **11**. Erwartungsgemäß<sup>[10]</sup> reagiert **11** zum Diradikal **12**, das sich durch 1,2-Wasserstoffwanderung zu **4** und dessen nichtkonjugiertem Isomer **13** stabilisiert. Während bei 440°C 44% **4** und 52% **13** entstehen (Rest **10** und **11**, GC), ist **13** bei 500°C fast alleiniges Umlagerungsprodukt (93%, Rest **4**). Die Strukturzuordnung für **4** beruht auf <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten sowie dem Schwingungs- und dem Elektronenspektrum [Acetonitril,  $\lambda_{\max} = 252$  nm ( $\lg \epsilon = 3.7$ )]. Im Vergleich zum konformativ freieren **1** [ $\lambda_{\max} = 224$  nm ( $\lg \epsilon = 4.4$ )] weist **4** eine bathochrome Verschiebung auf, die näherungsweise derjenigen des vollständig fixierten 3-Methylen-1,4-cyclohexadiens entspricht [ $\lambda_{\max} = 242$ , sh bei 247 nm ( $\lg \epsilon = 4.4$ <sup>[12])</sup>].

Pyrolyseexperimente mit Methylderivaten von **10** liefern die entsprechenden Abkömmlinge von **4** und **13**. Da über-

dies durch thermische Umlagerung von 1,2-Diethinylcyclobutan ein weiteres kreuzkonjugiertes Trien (1,2-Dihydropentalen) hergestellt werden kann, verspricht die thermische Umlagerung von Alkinen ein nützliches Verfahren zur Gewinnung verzweigter Polyolefine zu werden.

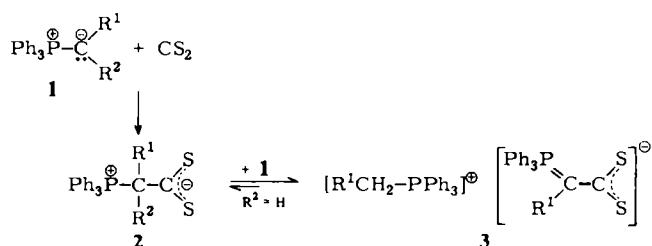
Eingegangen am 21. August 1981 [Z 45 b]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 640–645

- [1] Thermische Isomerisierungen, 10. Mitteilung. – 9. Mitteilung: H. Priebe, H. Hopf, R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1210.  
[5] Die bisher umfassendste Diskussion der spektroskopischen Eigenschaften kreuzkonjugierter Polyolefine (incl. **1**) enthält die Dissertation von A. Cassens (Universität Göttingen 1979), in der auch die Herstellung mehrerer Dendralene mit fixierter Struktur beschrieben ist. Vgl. außerdem: J. Kindler bzw. J. Janssen, Dissertation, Universität Göttingen 1975 bzw. 1979. Wir danken Prof. Dr. W. Lüttke für Information über diese Arbeiten und für weitere Literaturhinweise.  
[9] H. Priebe, H. Hopf, *Angew. Chem.* 94 (1982) 299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 4.  
[10] a) V. Dalacker, H. Hopf, *Tetrahedron Lett.* 1974, 15; b) W. D. Huntsman, J. A. De Boer, M. H. Woosley, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5846.  
[12] H. Plieninger, W. Maier-Borst, *Angew. Chem.* 75 (1963) 1177; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 62.

## 2-Methyl-2-triphenylphosphonio-dithioproponat – ein photosensitiver Komplexligand mit labiler P—C-Bindung\*\*

Von Udo Kunze\*, Reinhard Merkel und Werner Winter

Alkylidenphosphorane **1** greifen Heteroallene nucleophil an<sup>[1]</sup>. Über die komplexchemischen Eigenschaften der primären Additionsprodukte **2** war bisher nichts bekannt. Mit Carbondisulfid ergeben nur disubstituierte Ylide **1** stabile Betaine **2**<sup>[4,5]</sup>; Ylide **1**, R<sup>1</sup> und/oder R<sup>2</sup> = H, bilden in der Regel spontan Phosphoniumsalze **3**<sup>[4]</sup>.



Durch Umsetzung von **2**, R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>, mit Pentacarbonylmanganhalogeniden unter striktem Lichtausschluß (Molverhältnis 1:1 in Tetrahydrofuran, 1–3 d Rühren) erhält man in ca. 75% Ausbeute die violetten Tricarbonylkomplexe **4a–c**, die in Lösung äußerst lichtempfindlich sind und durch Laserstrahlung (Krypton-Laser, 647.1 nm, 1 W) spontan zersetzt werden.

Die neuen Komplexe **4a–c** haben im Carbonylbereich je drei intensive IR-Absorptionen nahezu gleicher Frequenz, die eine faciale Tricarbonylanordnung anzeigen. Analog läßt sich der Rheniumkomplex **5b** aus BrRe(CO)<sub>5</sub>

[\*] Prof. Dr. U. Kunze, R. Merkel  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen  
Doz. Dr. W. Winter [\*]  
Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen

[\*] Röntgen-Strukturanalyse.

[\*\*] Koordinationschemie funktioneller Phosphor-Ylide, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.