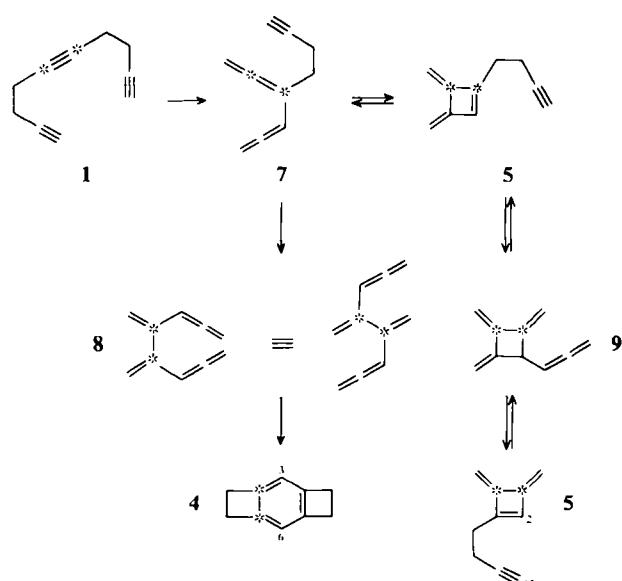


## Thermische Umwandlung von 1,5,9-Triinen in Arene – [2 + 2 + 2]-Cycloaddition oder sigmatrope Umlagerung?\*\*

Von William V. Dower und K. Peter C. Vollhardt\*

1,5,9-Cyclododecatriin lässt sich durch Blitzpyrolyse in Hexaradien umwandeln<sup>[1]</sup>; wahrscheinlich tritt [1,2:3,4:5,6]-Tricyclobutenobenzol als Zwischenstufe auf. Die thermische [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von drei Ethinen ist zwar nach den Woodward-Hoffmann-Regeln erlaubt, doch hat sie – wie theoretische Arbeiten zeigten – eine hohe Aktivierungsbarriere<sup>[4]</sup>; daraus folgt, daß auch eine Folge von [3,3]-sigmatropen Umlagerungen unter Einbeziehung der 1,5-Diin-Einheiten als alternativer Mechanismus in Betracht gezogen werden muß<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über die Thermolyse von 1,5,9-Decatriin 1<sup>[6]</sup>, die im Falle einer [2 + 2 + 2]-Cycloaddition [1,2:3,4]-Dicyclobutenobenzol ergeben sollte.

Überraschenderweise ergibt sowohl die Blitzpyrolyse (flash pyrolysis) als auch die einfache Pyrolyse (flow pyrolysis) von 1 das lineare [1,2:4,5]-Dicyclobutenobenzol 4<sup>[11]</sup>; daneben werden Naphthalin 6 (flash) und das Dimethylencyclobuten 5 (flow) gebildet. 5 wandelt sich bei der Blitzpyrolyse in 4 und 6 um; beide Produkte entstehen dabei im gleichen Verhältnis wie bei der Blitzpyrolyse von 1. Dicyclobutenobenzol 4 ist unter den Bedingungen, unter denen es entsteht, stabil. Bei der Pyrolyse von [1,10-D<sub>2</sub>]-1 werden [3,6-D<sub>2</sub>]-4 und [2,10-D<sub>2</sub>]-5 gebildet.

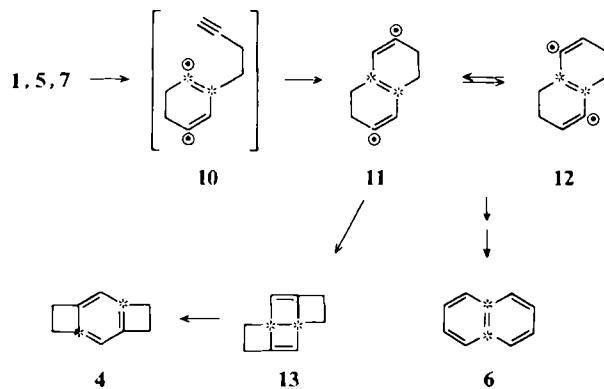


Schema 1. Möglicher Mechanismus der Bildung von 4 und 5 bei der Pyrolyse von 1; \* steht für <sup>13</sup>C.

Die beiden Mechanismen in Schema 1 und 2 sind mit den Ergebnissen der Pyrolyse in Einklang; zwischen ihnen kann durch <sup>13</sup>C-Markierungsexperimente unterschieden werden. [<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-1 wurde aus <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (90% <sup>13</sup>C) durch Deprotonierung, Iodierung (zu <sup>13</sup>C<sub>2</sub>I<sub>2</sub>), Kupplung mit 4-Trime-

[\*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, W. V. Dower  
Department of Chemistry, University of California, Berkeley  
Materials and Molecular Research Division  
Lawrence Berkeley Laboratory  
Berkeley, California 94720 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das National Institute of Health (CA 20713) unterstützt. K. P. C. V. ist ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar (1978-83).



Schema 2. Möglicher Mechanismus der Bildung von 4 und 6 bei der Pyrolyse von 1; \* steht für <sup>13</sup>C.

thylsilyl-3-butin-1-yl-kupfer und Protodesilylierung hergestellt. Die Pyrolyse führt zu [1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-4, [1,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-5 (Schema 1) und [9,10-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-6 (Schema 2), es tritt kein „Scrambling“ auf. Die Produkte wurden durch Hochfeld-NMR-Spektroskopie (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C), insbesondere durch homo- und heteronukleare Entkopplung und durch Spektrensimulation, identifiziert. Das <sup>13</sup>C-NMR-Signal von [<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-4 erscheint nach <sup>1</sup>H( $\delta$ =3.03)-Entkopplung als Tripplett bei  $\delta$ =143.3 ( $J=3.9$  Hz); es hat die gleiche Linienform wie das simulierte Signal des AA'XX'-Spinsystems von [1,2-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-4, unterscheidet sich aber deutlich vom simulierten Signal von [1,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>]-4. Da für 5 eine 1,4-<sup>13</sup>C<sub>2</sub>-Markierung beobachtet wird, findet die in Schema 1 postulierte degenerierte Umlagerung (5  $\rightleftharpoons$  9  $\rightleftharpoons$  5) nicht statt. Die <sup>13</sup>C-Verteilung in Naphthalin 6 deutet darauf hin, daß es auf dem in Schema 2 gezeigten Weg gebildet werden könnte; die Zwischenstufe 11 kann jedoch auch aus 8 entstehen.

Es konnte also erstmals experimentell bestätigt werden, daß die intramolekulare thermische [2 + 2 + 2]-Cycloaddition dreier Alkin-Einheiten überraschenderweise relativ schwierig ist.

Eingegangen am 28. April,  
in veränderter Fassung am 12. Juli 1982 [Z 27]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl. 1982*, 1545–1555

- [1] A. J. Barkovich, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2667; A. J. Barkovich, E. S. Strauss, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 99 (1977) 8321; *Isr. J. Chem.* 20 (1980) 225.
- [4] K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6797; K. N. Houk, R. W. Strozier, C. Santiago, R. W. Gandour, K. P. C. Vollhardt, *ibid.* 101 (1979) 5183.
- [5] W. D. Huntsman, *Intra-Sci. Chem. Rep.* 6 (1972) 151; W. D. Huntsman, H. J. Wristers, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 342.
- [6] F. Sonheimer, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3520.
- [11] R. P. Thummel, W. Nutakul, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3170.

## Heterocyclische Radikal-anionen als Liganden: Ein unerwarteter Koordinationswechsel bei Pentacarbonylmethall-Komplexen

Von Wolfgang Kaim\* und Volker Kasack

Heterocyclische  $\pi$ -Radikal-anionen eignen sich vorzüglich zum Ligandenaustausch an Carbonylmetall-Komplexen: Die  $\sigma$ -Koordination über die freien Elektronenpaare

[\*] Dr. W. Kaim, V. Kasack  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50