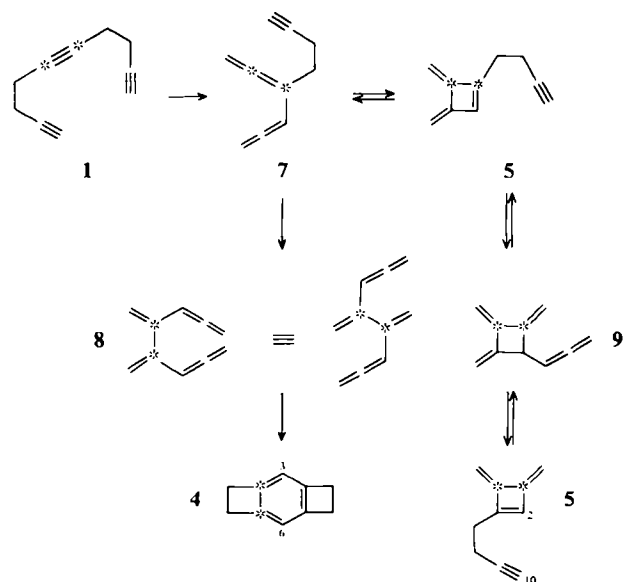


Thermische Umwandlung von 1,5,9-Triinen in Arene – [2+2+2]-Cycloaddition oder sigmatrope Umlagerung? **

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

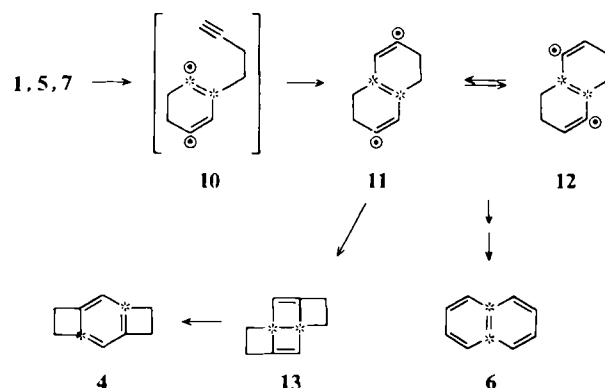
1,5,9-Cyclododecatriin läßt sich durch Blitzpyrolyse in Hexaradialen umwandeln^[1]; wahrscheinlich tritt [1,2:3,4:5,6]-Tricyclobutenobenzol als Zwischenstufe auf. Die thermische [2+2+2]-Cycloaddition von drei Ethinen ist zwar nach den Woodward-Hoffmann-Regeln erlaubt, doch hat sie – wie theoretische Arbeiten zeigten – eine hohe Aktivierungsbarriere^[4]; 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^[5]. Wir berichten hier über die Thermolyse von 1,5,9-Decatriin **1**^[6], 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**^[11]; 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-D₂]-**1** werden [3,6-D₂]-**4** und [2,10-D₂]-**5** gebildet.



Schema 1. Möglicher Mechanismus der Bildung von **4** und **5** bei der Pyrolyse von **1**; * steht für ¹³C.

Die beiden Mechanismen in Schema 1 und 2 sind mit den Ergebnissen der Pyrolyse in Einklang; zwischen ihnen kann durch ¹³C-Markierungsexperimente unterschieden werden. [¹³C₂]-**1** wurde aus ¹³C₂H₂ (90% ¹³C) durch Deprotonierung, Iodierung (zu ¹³C₂I₂), Kupplung mit 4-Trime-



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

thylsilyl-3-buten-1-yl-kupfer und Protodesilylierung hergestellt. Die Pyrolyse führt zu [1,2-¹³C₂]-**4**, [1,4-¹³C₂]-**5** (Schema 1) und [9,10-¹³C₂]-**6** (Schema 2), es tritt kein „Scrambling“ auf. Die Produkte wurden durch Hochfeld-NMR-Spektroskopie (¹H und ¹³C), insbesondere durch homo- und heteronucleare Entkopplung und durch Spektrensimulation, identifiziert. Das ¹³C-NMR-Signal von [¹³C₂]-**4** erscheint nach ¹H (δ = 3.03)-Entkopplung als Triplett bei δ = 143.3 (J = 3.9 Hz); es hat die gleiche Linienform wie das simulierte Signal des AA'XX'-Spinsystems von [1,2-¹³C₂]-**4**, unterscheidet sich aber deutlich vom simulierten Signal von [1,4-¹³C₂]-**4**. Da für **5** eine 1,4-¹³C₂-Markierung beobachtet wird, findet die in Schema 1 postulierte degenerierte Umlagerung (**5** ⇌ **9** ⇌ **5**) nicht statt. Die ¹³C-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. Sondheimer, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 3520.
- [11] R. P. Thummel, W. Nutakul, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3170.

Heterocyclische Radikalanionen als Liganden: Ein unerwarteter Koordinationswechsel bei Pentacarbonylmetall-Komplexen

Von Wolfgang Kaim* und Volker Kasack

Heterocyclische π-Radikalanionen eignen sich vorzüglich zum Ligandenaustausch an Carbonylmetall-Komplexen: Die σ-Koordination über die freien Elektronenpaare

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

[*] 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).