

- [5] H. Dürr, F. Werndorff, *Angew. Chem.* 86 (1974) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 483.
 [6] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 58.
 [7] R. A. Moss, C. B. Mallon, C. T. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4105.
 [13] B. Giese, W. B. Lee, *Angew. Chem.* 92 (1980) 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 835.
 [16] a) N. J. Turro, G. F. Lehr, J. A. Butcher, Jr., R. A. Moss, W. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1754.
 [17] W. Brück, H. Dürr, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2175.

Das Kopplungsverhalten in diesem AA'BB'WXYZ-System ist aufgrund der Fernkopplungen sehr komplex.

Eingegangen am 23. Juli,

in erweiterter Fassung am 1. Oktober 1982 [Z 103]

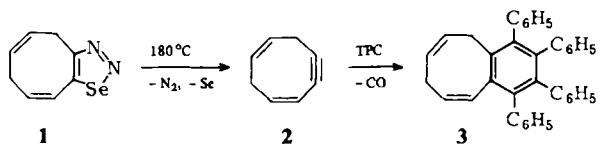
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:

Angew. Chem. Suppl. 1982, 2050-2055

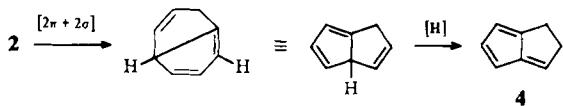
1,2-Dihydropentalen aus 1,6-Cyclooctadien-3-in**

Von Norbert Hanold, Thomas Molz und Herbert Meier*

Cyclooctadienine sind hochgespannte Kohlenwasserstoffe der C_8H_8 -Reihe^[1]. Ihre kinetische Stabilität wird weitgehend durch thermische Isomerisierungen auf der C_8H_8 -Energiehyperfläche bestimmt^[2]. Während 1,5-Cyclooctadien-3-in und 1,3-Cyclooctadien-6-in rein hergestellt werden können, lässt sich 1,3-Cyclooctadien-5-in nur in Lösung handhaben. Letzteres trifft auch für das aus dem Selenadiazol 1 zugängliche 1,6-Cyclooctadien-3-in 2 zu^[3].



In Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon (TPC) entsteht in guter Ausbeute das Abfangprodukt 3 ($F_p = 217^\circ C$). Die Herstellung von reinem 2 scheitert an der raschen Isomerisierung zu 1,2-Dihydrocyclobutabenzo[1,2-c]cycloocta[1,2-c]cyclopentadien-1,2-diene (4) und Styrol (22 : 78). Unter Blitzthermolysebedingungen ($450-640^\circ C$, 0.3 Torr) isoliert man dagegen als Hauptprodukt 1,2-Dihydropentalen 4, das erstmals von Kaiser und Hafner erhalten worden war^[6].



Die Blitzthermolyse von 2, 1,3-Cyclooctadien-5-in und 1,3-Cyclooctadien-6-in führte zu folgenden Verhältnissen von 4, 1,2-Dihydrocyclobutabenzo[1,2-c]cycloocta[1,2-c]cyclopentadien-1,2-diene und Styrol: 60 : 3 : 37, 0 : 9 : 91 bzw. 0 : 0 : 100. Der Umsatz hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab. Ein Kontrollexperiment zeigt, daß Styrol, die energieärmste C_8H_8 -Verbindung, hierbei kein Folgeprodukt von 1,2-Dihydrocyclobutabenzo[1,2-c]cycloocta[1,2-c]cyclopentadien-1,2-diene ist. Diese Isomerisierung vollzieht sich erst oberhalb von $800^\circ C$ ^[7].

1,2-Dihydropentalen 4 wurde unter anderem durch das 100.62 MHz-¹³C-NMR-Spektrum [$\delta = 23.1$ (C-1), 40.7 (C-2), 111.9 (C-6), 114.5 (C-4), 142.2 (C-3, C-5), 151.3, 153.9 (C-3a, C-6a)] identifiziert und charakterisiert. Um die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale abzusichern, wurden Doppelresonanzexperimente bei 400 MHz durchgeführt. Bei höchstem Feld treten H-1 ($\delta = 2.66$) und H-2 (3.10) auf. Die olefinischen Protonen H-6, H-4, H-3, H-5 geben hochaufgespaltene Multipletts bei $\delta = 5.95$, 6.21, 6.83 bzw. 6.90.

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dr. N. Hanold, T. Molz

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.

- [1] H. Meier, T. Echter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 67; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 91.

- [2] H. Meier, N. Hanold, H. Kolshorn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 66; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 85.

- [3] N. Hanold, Dissertation, Universität Tübingen 1982.

- [6] R. Kaiser, K. Hafner, *Angew. Chem.* 82 (1970) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1970) 892.

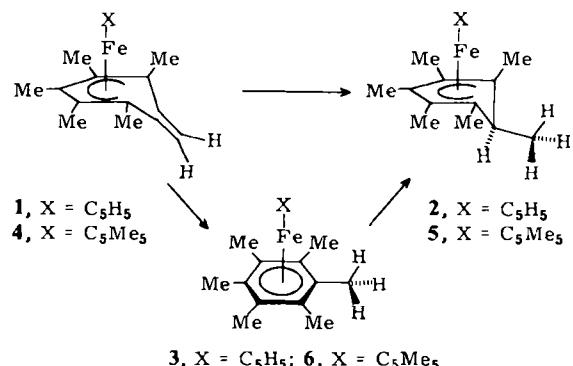
- [7] Vgl. W. J. Baron, M. R. DeCamp, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4225; M. P. Cava, A. A. Deana, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 4266.

Cyclopentadienyl(peralkylaren)eisen(I)-Komplexe als H-Atom-Reservoir: Isolierung von halbhydrierten Spezies bei der Pd/C-katalysierten Hydrierung von Cyclopentadienyleisen(II)-Komplexen exocyclischer Olefine**

Von Pascal Michaud und Didier Astruc*

Die heterogen-katalysierte Hydrierung von Olefinen verläuft nach allgemeiner Ansicht unter konzertierter Dihydrogen-Übertragung^[1a]. In einigen Fällen wurden jedoch halbhydrierte Spezies aufgrund der Stereochemie der Reduktionsprodukte als Zwischenstufen vorgeschlagen, konnten aber nicht isoliert oder spektroskopisch charakterisiert werden^[1b].

Wir fanden, daß schrittweise H-Übertragung stattfinden kann, wenn die halbhydrierten Spezies stabilisiert sind.



Der Fe^{II} -Komplex $CpFe^{II}(\eta^5-C_6Me_5CH_2)$ 1^[2], bei dem die C-Atome der olefinischen Doppelbindung nicht Metall-koordiniert sind, wird bei Raumtemperatur mit $H_2/Pd/C$ in 2 h zu 2 hydriert^[2b,c]. Die halbhydrierte Fe^{I} -Zwischenstufe 3^[3] sollte es ermöglichen, eine schrittweise Übertragung von zwei H-Atomen nachzuweisen, da sich ein Elektron in einem antibindenden Orbital relativ niedriger Energie befindet. 3 wird durch die Permethylierung

[*] Dr. D. Astruc

Laboratoire de Chimie des Organométalliques
ERA 477, Université de Rennes
F-35042 Rennes Cedex (Frankreich)

P. Michaud

Groupe de Physique et Chimie du Solide, ERA 682
F-72017 Le Mans Cedex (Frankreich)

[**] Wir danken Drs. J.-R. Hamon, C. Lapinte und J.-M. Basset für Diskussionsbeiträge sowie Dr. J.-P. Mariot und Prof. F. Varret für Hilfe bei den Mößbauer-Untersuchungen. Diese Arbeit wurde vom CNRS (ATP 9812) und vom DGRST (Stipendium für P. M.) unterstützt.

des Benzolrings stabilisiert. Bei der Hydrierung von **1** (5% Pd/C, Toluol, 20 °C, 1 bar H₂) erscheint nach 15 min die tiefgrüne Farbe von **3**; nach Filtration und Abziehen des Solvens im Vakuum verbleibt ein grünschwarzes Pulver. Das Massenspektrum (*m/z* 283.114 (M^+)) und das Dublett im Mößbauer-Spektrum (IS = 0.73 mm s⁻¹; QS = 0.50 mm s⁻¹) sind charakteristisch für **3**^[3]. Mit den Mößbauer-Absorptionsfaktoren^[4] für **1**, **2** und **3** lässt sich der Anteil an **3** in der Mischung zu 62.5% berechnen. Die Hydrierung wurde IR-spektroskopisch beobachtet (Abnahme der $\nu(C=C)$ -Bande von **1** bei 1600 cm⁻¹ und Zunahme der $\nu(exo-C-H)$ -Bande von **2** bei 2750 cm⁻¹ (Fig. 1). Der zweite Schritt **3** → **2** kann auch mit kristallinem **3**^[3b] unter den angegebenen Bedingungen durchgeführt werden. Der erste Schritt ist eine Reduktion Fe^{II} → Fe^I, der zweite eine Oxidation Fe^I → Fe^{II} durch H₂.

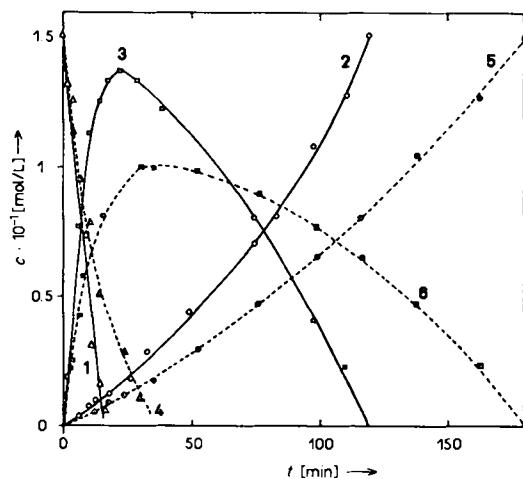
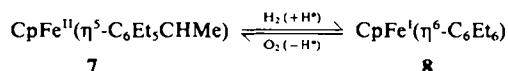


Fig. 1. Hydrierung von 1 via 3 zu 2 (—) und von 4 via 6 zu 5 (---) bei 20 °C; Konzentrationen c IR-spektroskopisch ermittelt.

Wie 1 verhält sich auch das Pentamethylcyclopentadienyl-Analogon 4^[2c], das über 6^[3b] zu 5^[2c] reduziert wird (Fig. 1). Schließlich reagiert auch die Ethylverbindung 7^[2c] (5% Pd/C, 20 °C, 1 bar H₂, $t_{1/2} = 8$ h) ausschließlich zum d⁷-Komplex 8^[3b] ($\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$).



H_2 kann bei der Hydrierung homolytisch oder heterolytisch gespalten werden^[5]; in allen bisher bekannten Fällen wurde das H-Atom jedoch auf ein Metallatom übertragen.

Die Komplexe **3**, **6** und **8** sind nicht nur Reservoire für Elektronen, sondern auch für H-Atome. – **3**, **6** und **8** bilden die exocyclischen Olefine **1**, **4** und **7** durch H-Atom-Abstraktion mit O_2 zurück.

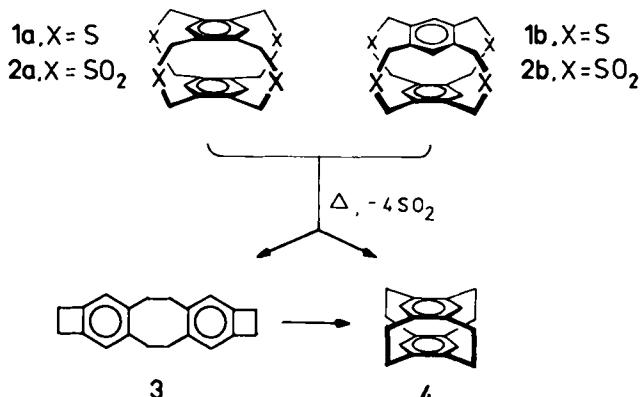
Eingegangen am 26. Juli,
in veränderter Fassung am 13. September 1982 [Z 104]

Neue einfache Synthese mehrfach *ortho*-verbrückter Phan-Kohlenwasserstoffe und von Dihydrocyclobutabenzenolen

Von *Brigitte Klieser* und *Fritz Vögtle**

Die kürzlich von uns ausgearbeitete Caesium-katalysierte Sulfid-Cyclisierung ermöglichte die Einstufen-Synthese mehrfach *ortho*-verbrückter Benzolringe^[1], z. B. von 1; darauf aufbauend gelang uns nun durch Sulfonpyrolyse die Synthese mehrfach 1,2-verklammerter Phan-Kohlenwasserstoffe in wenigen einfachen Schritten sowie – als überraschende Zugabe – von verketteten Dihydrocyclobutabenzenen. Mehrfach *ortho*-verbrückte Phane waren bisher nicht aus Sulfonen erhältlich^[2], wohl aber die *meta*-verbrückten Analoga^[3].

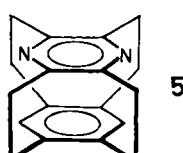
Das aus dem Gemisch der Tetrasulfide **1a**, **b**^[1] erhältliche Sulfon-Gemisch **2a**, **b** ergibt bei 600 °C/0.005 Torr (Sublimationstemperatur 550 °C) nicht das erwünschte vierfach verklammerte Phan **4**^[4], sondern das zweifach verbrückte 1,2-Dihydrocyclobutabenzol **3**. Die ¹H-NMR-Daten von **3**^[5] und **4**^[4] stimmen mit Literaturwerten überein.



Bei der Pyrolyse von **2** bei höherer Temperatur (750 °C/0.15 Torr; Sublimationstemperatur 700 °C) konnten wir jedoch in ca. 40% Ausbeute ein 1:2-Gemisch von **3** und **4** isolieren (¹H-NMR- und massenspektroskopisch identifiziert).

Unser experimenteller Befund, daß zunächst nicht das [2.2.2.2]Cyclophan **4**, sondern 1,2,4,5,7,8,10,11-Octahydro-biscyclobuta[4,5]benzo[1,2-*a*:1',2'-*e*]cycloocten **3** entsteht, ist deshalb interessant, weil **3** in der Vielstufensynthese von **4⁽⁵⁾** als Zwischenprodukt auftritt und **4** durch thermische Behandlung aus **3** bereits erhalten wurde.

Der neue Syntheseweg über eine „*ortho*-Sulfonylpyrolyse“ bietet nicht nur den Vorteil der geringen Stufenzahl sowie rascher und einfacher Schritte, sondern ermöglicht auch die Synthese von Dihydrocyclobutabenzol-Zwischenstufen wie **3**, die somit auch für andere Reaktionen bequem zur Verfügung stehen. Außerdem sollten analog nun zahlreiche unsymmetrische Phan-Kohlenwasserstoffe wie das Pyrazinophenzenophan **5** aus den unsymmetrischen Sulfonen



- [1] a) P. L. Rylander: *Catalytic Hydrogenations in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1979; b) vgl. [1a], Kap. 3, S. 31–63.
- [2] a) D. Astruc, E. Román, J.-R. Hamon, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2240; b) D. Astruc, J.-R. Hamon, E. Román, P. Michaud, *ibid.* **103** (1981) 7502; c) J.-R. Hamon, D. Astruc, E. Román, P. Batail, J. J. Mayerle, *ibid.* **103** (1981) 2431.
- [3] a) D. Astruc, J.-R. Hamon, G. Althoff, E. Román, P. Batail, P. Michaud, J. P. Mariot, F. Varret, D. Cozak, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5545; b) J.-R. Hamon, D. Astruc, P. Michaud, *ibid.* **103** (1981) 759.
- [4] Die Mössbauer-Absorptionsfaktoren für 1, 2 und 3 betragen 0.10 bei 293 K; a) J. P. Mariot, F. Varret, P. Lerochereuil, persönliche Mitteilung; b) P. Lerochereuil, Diplomarbeit, Le Mans.
- [5] M. B. Mooiman, J. M. Pratt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 33.

[*] Prof. Dr. F. Vögtle, B. Klieser
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1