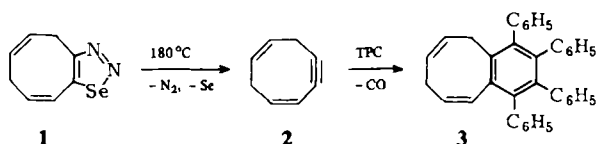


- [5] H. Dürr, F. Werndorff, *Angew. Chem.* 86 (1974) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 483.
 [6] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 58.
 [7] R. A. Moss, C. B. Mallon, C. T. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4105.
 [13] B. Giese, W. B. Lee, *Angew. Chem.* 92 (1980) 864; *Angew. Chem. 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.

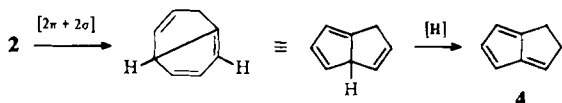
1,2-Dihydropentalen aus 1,6-Cyclooctadien-3-in**

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 (Fp = 217 °C). Die Herstellung von reinem 2 scheitert an der raschen Isomerisierung zu 1,2-Dihydrocyclobutabenzol und Styrol (22:78). Unter Blitzthermolysebedingungen (450–640 °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-Dihydrocyclobutabenzol und Styrol: 60:3:37, 0:9:91 bzw. 0:0:100. Der Umsatz hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab. Ein Kontrollversuch zeigt, daß Styrol, die energieärmste C_8H_8 -Verbindung, hierbei kein Folgeprodukt von 1,2-Dihydrocyclobutabenzol ist. Diese Isomerisierung vollzieht sich erst oberhalb von 800 °C^[7].

1,2-Dihydropentalen 4 wurde unter anderem durch das 100.62 MHz-¹³C-NMR-Spektrum [δ = 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 (δ = 2.66) und H-2 (3.10) auf. Die olefinischen Protonen H-6, H-4, H-3, H-5 geben hochaufgespaltene Multipletts bei δ = 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.

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

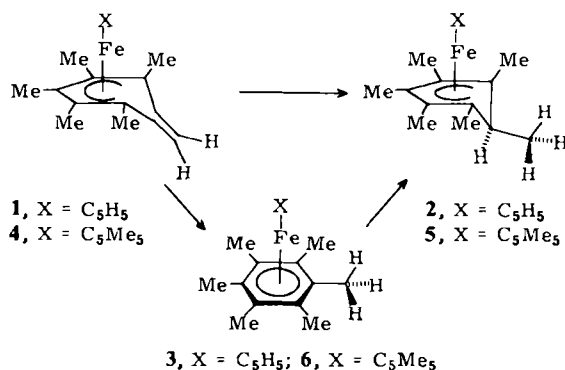
- [1] H. Meier, T. Echter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 67; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 91.
 [2] H. Meier, N. Hanold, H. Kolshorn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 66; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 85.
 [3] N. Hanold, Dissertation, 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(peralkylen)isen(II)-Komplexe als H-Atom-Reservoir: Isolierung von halbhydrierten Spezies bei der Pd/C-katalysierten Hydrierung von Cyclopentadienylisen(II)-Komplexen encyclischer Olefine**

Von Pascal Michaud und Didier Astruc*

Die heterogen-katalysierte Hydrierung von Olefinen verläuft nach allgemeiner Ansicht unter konzentrierter 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. Varet 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 ν(C=C)-Bande von **1** bei 1600 cm⁻¹ und Zunahme der ν(*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.

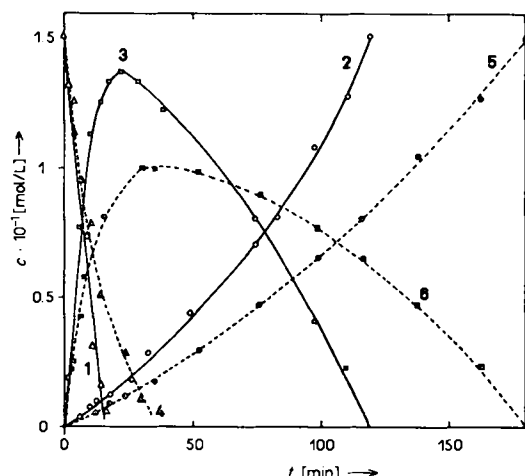
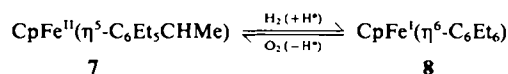


Fig. 1. Hydrierung von **1** via **3** zu **2** (—) und von **4** via **6** zu **5** (---) bei 20 °C; Konzentrationen *c* IR-spektroskopisch ermittelt.

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] (Cp = η⁵-C₅H₅).



H₂ 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 Reservoir für Elektronen, sondern auch für H-Atome. – **3**, **6** und **8** bilden die exocyclischen Olefine **1**, **4** und **7** durch H-Atom-Abstraktion mit O₂ zurück.

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

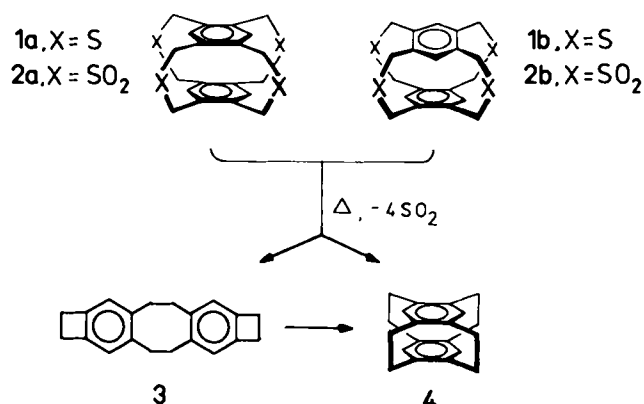
- [1] a) P. L. Rylander: *Catalytic Hydrogenations in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1979; b) vgl. [1a], Kap. 3, S. 31–63.
[2] a) D. Astruc, E. Román, J.-R. Hamon, P. Batail, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2240; b) D. Astruc, J.-R. Hamon, E. Román, P. Michaud, *ibid.* 103 (1981) 7502; c) 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. Lerchereuil, persönliche Mitteilung; b) P. Lerchereuil, Diplomarbeit, Le Mans.
[5] M. B. Mooiman, J. M. Pratt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 33.

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

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 Dihydrocyclobutabenzolen. Mehrfach *ortho*-verbrückte Phane waren bisher nicht aus Sulfonen erhältlich^[2], wohl aber die *meta*-verbrückten Analoga^[3].

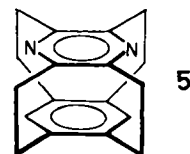
Das aus dem Gemisch der Tetrasulfide **1a**, **b**^[1] erhältliche Sulfon-Gemisch **2a**, **b** ergibt bei 600 °C/0.005 Torr (Sublimationstemperatur 550 °C) nicht das erwünschte vierfach verklammerte Phan **4**^[4], sondern das zweifach verbrückte 1,2-Dihydrocyclobutabenzol **3**. Die ¹H-NMR-Daten von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



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