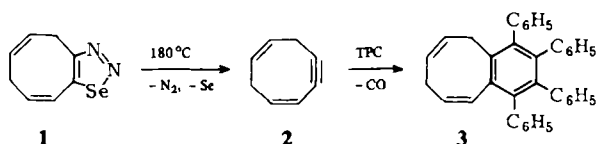


- [5] H. Dürr, F. Werndorff, *Angew. Chem.* 86 (1974) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 483.
 [6] R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 58.
 [7] R. A. Moss, C. B. Mallon, C. T. Ho, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4105.
 [13] B. Giese, W. B. Lee, *Angew. Chem.* 92 (1980) 864; *Angew. Chem.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

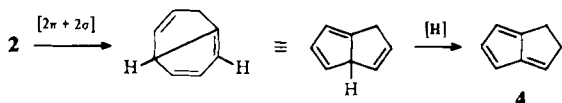
1,2-Dihydropentalen aus 1,6-Cyclooctadien-3-in**

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 Kontrollexperiment 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- ^{13}C -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

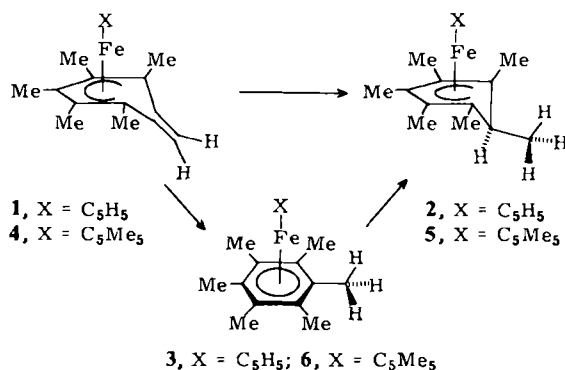
- [1] H. Meier, T. Echter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 67; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 91.
 [2] H. Meier, N. Hanold, H. Kolshorn, *Angew. Chem.* 94 (1982) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 66; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 85.
 [3] N. Hanold, Dissertation, 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-kordiniert 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.