

- [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.

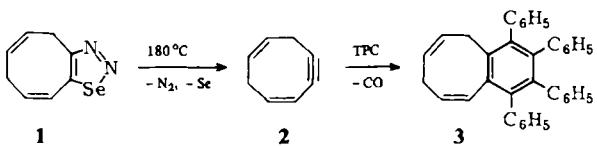
Eingegangen am 23. Juli,
in erweiterter Fassung am 1. Oktober 1982 [Z 103]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Anoew. Chem. Suppl. 1982, 2050-2055

- [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.

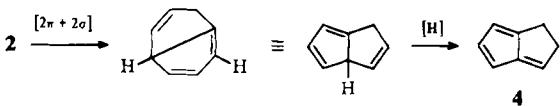
1,2-Dihydropentalen aus 1,6-Cyclooctadien-3-in**

Von Norbert Hanold, Thomas Molz und Herbert Meier*

Cyclooctadienine sind hochgespannte Kohlenwasserstoffe der C₈H₈-Reihe^[1]. Ihre kinetische Stabilität wird weitgehend durch thermische Isomerisierungen auf der C₈H₈-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 Absangprodukt 3 ($F_p = 217^\circ C$). Die Herstellung von reinem 2 scheitert an der raschen Isomerisierung zu 1,2-Dihydrocyclobutabenzo[*l*] und Styrol (22 : 78). Unter Blitzthermolysebedingungen ($450\text{--}640^\circ C$, 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-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 C₈H₈-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

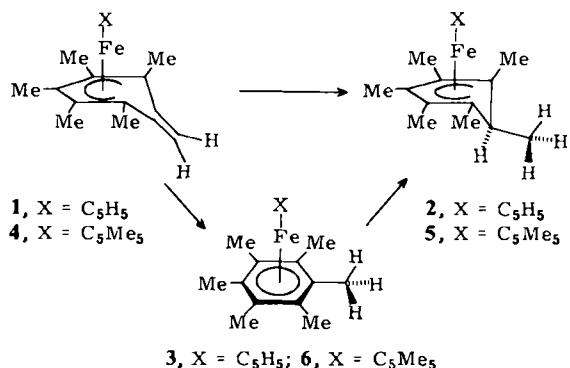
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

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}(η⁵-C₅Me₅CH₂) 1^[2], bei dem die C-Atome der olefinischen Doppelbindung nicht Metall-koordiniert sind, wird bei Raumtemperatur mit H₂/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
 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.