

Umlagerung von **1** (41 und 42%) oder von **2** (39 und 44%) resultiert.

Die Thermolysen von **1** und **2** wurden durch Messung der Intensitätsabnahme charakteristischer ¹H-NMR-Signale gegen einen inneren Standard verfolgt^[5a]. Die Konzentrationsabnahme von **1** und **2** gehorcht dem Zeitgesetz für irreversible Reaktionen 1. Ordnung. Die Temperaturabhängigkeit der für **1** und **2** zwischen 30.25 und 60.95°C bzw. 30.25 und 61.4°C bei sieben bzw. sechs Temperaturen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lässt sich mit Arrhenius-Parametern beschreiben. Daß die Bildung der Zwischenstufe **3** in den Reaktionen von **1** und **2** der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, zeigen die Umsetzungen mit unterschiedlichen Konzentrationen (1.2 und 4 M) an *N*-Phenylmaleinsäureimid (NPMSI) bei 52.2°C. Die Reaktionsgeschwindigkeiten stimmen jeweils mit denen der Umsetzungen ohne NPMSI überein. Das Diels-Alder-Addukt **7**, das durch Addition von NPMSI an C-1 und C-4 von **3** entsteht, hat *endo*-Konformation^[4]. Mit der Bildung von **7** konkurriert die En-Reaktion zu **6** (7:6 = ca. 2:1 aus **1** oder **2**).

CAS-Registry-Nummern:

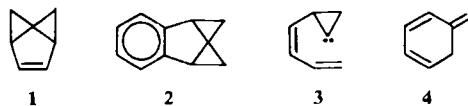
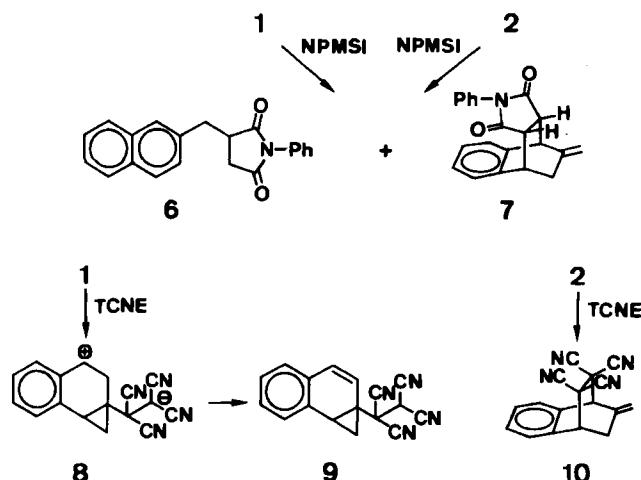
1: 74410-87-0 / 2: 74410-89-2 / 4: 91-57-6 / 5a: 87482-58-4 / 5b: 87482-59-5 / 6: 87482-60-8 / 7: 87482-61-9 / 9: 87482-62-0 / 10: 87482-63-1 / NPMSI: 83-25-0 / TCNE: 670-54-2.

- [1] a) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978; b) A. de Meijere, *Angew. Chem.* 91 (1979) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 809; c) S. R. Landor, H. Hopf, T. L. Jacobs in S. R. Landor: *The Chemistry of Allenes*, Bd. 2, Academic Press, New York 1982; d) J. J. Gajewski: *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York 1981.
- [2] U. H. Brinker, J. Streu, *Angew. Chem.* 91 (1980) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 631.
- [4] a) R. B. Woodward, R. Hoffmann: *Die Erhaltung der Orbitalssymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970; b) I. Fleming: *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1979; *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London 1976.
- [5] a) Thermolysen in abgeschmolzenen NMR-Röhrchen im Thermostaten ($\pm 0.05^\circ\text{C}$), Registrierung der ¹H-NMR-Spektren bei ca. 0°C; b) Standardabweichungen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.
- [6] 5-Methylen-1,3-cyclohexadien, das in **3** als strukturelle Untereinheit enthalten ist, geht bei RT mit TCNE die En-Reaktion ein: D. Hasselmann, K. Loos, *Angew. Chem.* 90 (1978) 641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 606.

Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-ene als Zwischenstufen**

Von *Udo H. Brinker*, Klaus Gomann und Ruth Zorn*

Von den Isomeren des Toluols beansprucht Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en **1** besonderes Interesse. Die mögliche Wechselwirkung der Spiropentaneinheit mit der Doppelbindung sollte sich unter anderem im thermischen Verhalten von **1** spiegeln. Das für stabiler erachtete benzoanellierte Analogon **2** lagert sich bereits bei 30°C irreversibel um^[1].



Das Allen **2** geht mit dem reaktiveren Dienophil Tetracyanethylen (TCNE) in THF bei 60°C die Dien-Synthese zu **10** ein. Ein **10** entsprechendes En-Addukt^[6] konnte ¹H-NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

Die Reaktion des Tricyclus **1** mit TCNE in THF verläuft völlig anders. Bereits bei Raumtemperatur tritt spontane Reaktion ($t_{1/2} < 15$ min) unter Bildung von **9** ein. Offenbar noch bevor die Umlagerung zu **3** stattfinden kann (1: $t_{1/2}(25^\circ\text{C}) \approx 51$ h), greift TCNE das zentrale C-Atom im gespannten Spiropentanteil an. Das Zwitterion **8** stabilisiert sich durch Übertragung eines H-Atoms zu **9**.

Die Aktivierungsparameter der Umlagerung von **2** sprechen für eine konzertierte Elektrocyclisierung zu **3**. Dagegen kann sich der Tricyclus **1** über eine Retro-Diels-Alder-Reaktion oder über Diradikale als Zwischenstufen umgelagert haben. Die Umwandlung zu **3** dürfte durch Bruch der Bindungen C2–C3 und/oder C1–C6 eingeleitet werden.

Die Hydrierung (Pt/C, Pentan) von **1** ergibt in 55 bzw. 25% Ausbeute 4- und 5-Methyl-2,3-benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en, wobei die Bindungen C1–C2 und C2–C3 eines Dreirings der Spiropentaneinheit gebrochen werden.

1 wurde als Zwischenstufe der Reaktion von *cis*-(1,3-Buadienyl)cyclopropyliden **3** zu 5-Methylen-1,3-cyclohexadien **4** diskutiert^[2]. Durch intramolekulare Addition an die terminale Doppelbindung in **3** kann **1** entstehen und sich in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion oder über Diradikale zu **4** umwandeln^[2b]. Markierungsexperimente sind aber auch mit einem Verlauf über *cis*-1,2,4,6-Heptatetraen in Einklang^[2b]. **4** aromatisiert basekatalysiert zu Toluol.

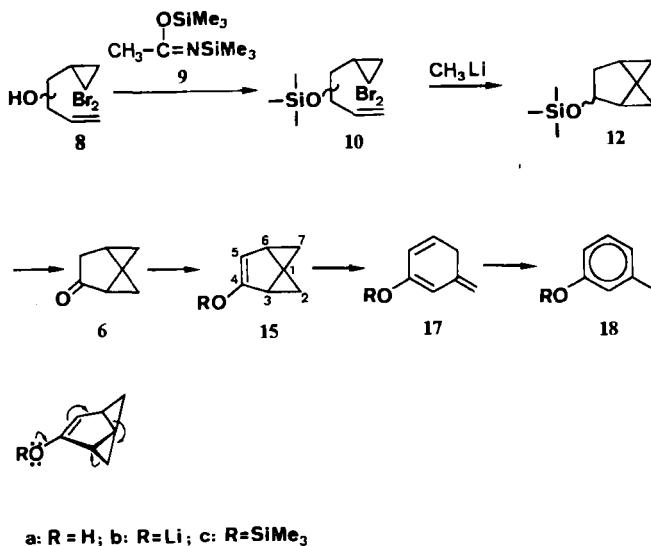
Ein unabhängiger Zugang zu **1** sah das Keton **6** als Edukt vor, das bereits über das [4.1.0.0^{1,3}]-Gerüst verfügt. **6** ließ sich aus 1,5-Hexadien-3-ol in vierstufiger Reaktion herstellen. Durch Addition von Dibromcarben wurde das Gemisch der isomeren Alkohole **8** gewonnen (Ausb. 30%) und mit *N*-(Trimethylsilyl)acetimid-säure-trimethylsilyl-ester **9** in die Silylether **10** umgewandelt (Ausb. 86%). Die Umsetzung von **10** mit Methylolithium (–80 bis –100°C) ergab 63% eines Silylethergemisches, das die tricyclischen Silylether **12** zu 13% enthielt. Auch bei den angewendeten Temperaturen dominiert die Cyclopropyliden(Carbenoid)-Allen-Umlagerung^[8] zu Allenylsilylethern gegenüber der konkurrierenden intramolekularen Addition zu **12**^[8]. Etherspaltung und Oxidation zu **6** gelangen in einem Schritt mit Pyridiniumchlorochromat (Ausb. 64%). Die ge-

[*] Priv.-Doz. Dr. U. H. Brinker, K. Gomann, R. Zorn
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

[**] Carben-Umlagerungen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für Hilfe bei der Lösung von GC-Problemen danken wir Dr. F. Scheidl. – 14. Mitteilung: [2b].

Eingegangen am 6. Juni,
in veränderter Fassung am 14. September 1983 [Z 410]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1228–1240

ringe thermische Stabilität von **6** [$t_{1/2}$ (40°C in CCl_4) ca. 11 h] erforderte, die Umwandlung **6** → **1** unterhalb 25°C zu versuchen. Nach der Methode von Ireland et al.^[14a] wurde **6** sukzessive mit Lithiumdiisopropylamid (−78°C), Chlорodiethylphosphat und Lithium in Ammoniak umgesetzt. Neben Toluol wurde 1-Methyl-1,4-cyclohexadien, das Produkt der Birch-Reduktion von Toluol isoliert. Für die Toluolbildung bleibt die Reihenfolge von Substitution, Umlagerung



a: R = H; b: R = Li; c: R = SiMe_3

gerung, Reduktion und Aromatisierung offen. Zusatz von Wasser bei −20°C zum Enolat **15b** oder zum bereits umgelagerten **17b** ergab *m*-Kresol **18a**. Durch Umsetzung von **6** mit Triethylamin bei 0°C und Zugabe von Trifluormethansulfonsäure-trimethylsilylether gelang es, den bereits umgelagerten Silylether **17c** ^1H -NMR-spektroskopisch nachzuweisen; dabei ließ sich die zeitliche Abnahme von **17c** auf Kosten des durch Aromatisierung entstehenden **18c** verfolgen. Die Bildung von **18a** und **18c** ist im Einklang mit einer Retro-Diels-Alder-Reaktion^[19] von **15a** bzw. **15c** oder mit deren Zerfall über Diradikale als Zwischenstufen unter Bruch der Bindungen C2–C3 und/oder C1–C6. *p*-Kresol bzw. *p*-Kresol-trimethylsilylether konnten nicht nachgewiesen werden. Diese Verbindungen sollten durch Bruch der Bindungen C1–C3 und/oder C6–C7 in **15a** bzw. **15c** und nachfolgende Aromatisierung entstehen.

Die alleinige Bildung von **18a** bzw. **18c** kann durch Wechselwirkung zwischen der Bindung C2–C3 und der OR-Funktion bedingt sein. Ebenso könnte sich **15** in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion ausschließlich in das thermodynamisch stabilere **17** umlagern, aus dem **18** entsteht.

Eingegangen am 6. Juni,
in veränderter Fassung am 14. September 1983 [Z 411]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1241–1255

- [1] U. H. Brinker, G. Wilk, K. Gomann, *Angew. Chem.* **95** (1983) 892; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) Nr. 11; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1228.
- [2] a) U. H. Brinker, I. Fleischhauer, *Angew. Chem.* **91** (1979) 424; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 396; b) I. Fleischhauer, U. H. Brinker, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 3205.
- [8] a) W. Kirmse: *Carbene Chemistry*. 2. Aufl., Academic Press, New York 1971; b) W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*, Bd. I, Academic Press, New York 1977.
- [14] a) R. E. Ireland, G. Pfister, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2145.
- [19] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **92** (1980) 773; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 779.

Reaktionssteuerung durch Katalysatoren mit einstellbarer Spezifität:

Stabiles Palladium-phthalocyanin als Hydrierkatalysator mit drei Katalysemustern**

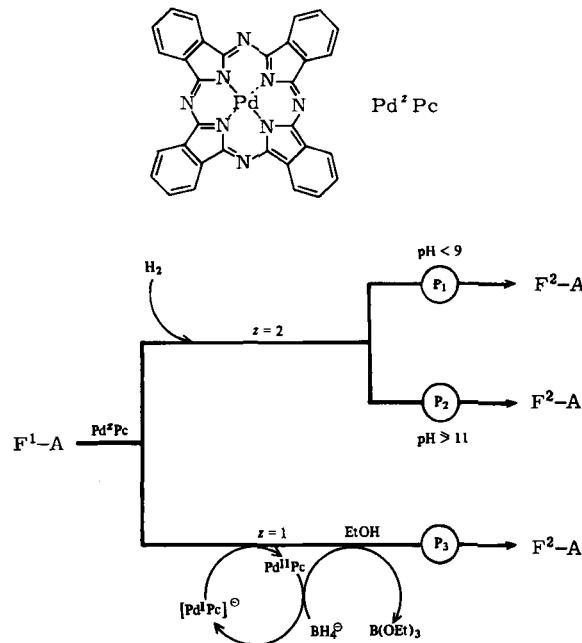
Von Heiner Eckert*, Gudrun Fabry, Yvonne Kiesel, Gabriele Raudaschl und Christoph Seidel

Der Wunsch der Chemiker, Reaktionen gezielt steuern zu können^[1], ließe sich durch einen Katalysator mit einstellbarer Spezifität erfüllen. Die Spezifität eines Metallkomplex-Katalysators ist von inneren und äußereren Parametern (Metall und dessen Wertigkeit z, Art des Ligandenfeldes etc.^[3] bzw. Trägermaterial, Reaktionsmedium und -bedingungen, Verweilzeit etc.) des Katalysators sowie vom spezifischen Katalysemuster P_i abhängig. Die üblichen Methoden zur Erzielung einer bestimmten Spezifität sind entweder irreversibel (z. B. "Modifizierung" des Katalysators durch partielle Giftung oder spezielle Trägermaterialien) oder führen zu keinem signifikanten Katalysemuster (z. B. die kinetische Steuerung über die Verweilzeit)^[2]; in beiden Fällen kann nur ein ganz bestimmter Reaktions- typ katalysiert werden.

Ist dagegen die Variation der inneren und äußereren Parameter reversibel und verursacht diese Variation spezifische Katalysemuster (P_1 , P_2 , P_3 ... P_n), so können mit einem Katalysator verschiedene Reaktionen katalysiert werden, eventuell sogar mehrere sukzessive Schritte einer mehrstufigen Reaktion.

Beim thermisch, chemisch und photochemisch stabilen Palladium-phthalocyanin $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pc}$ können drei Katalysemuster eingestellt werden (Schema 1 und Tabelle 1).

Nach Katalysemuster P_1 lassen sich mit H_2 am blauen $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pc}$ ($z=2$) bei $\text{pH} < 9$ CC- und CN-Doppelbindungen sowie aromatische Aldehyde und Nitroverbindungen hy-



Schema 1. Reaktionssteuerung durch gezielte Einstellung der Spezifität des Katalysators $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Pc}$ mit den Katalysemustern P_1 – P_3 . F = funktionelle Gruppe, A = Alkyl- oder Arylrest (siehe auch Tabelle 1).

[*] Dr. H. Eckert, G. Fabry, G. Raudaschl, C. Seidel, Y. Kiesel
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] 3. Mitteilung über Metall-phthalocyanin-Katalysatoren. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 2. Mitteilung: [3a].