

8

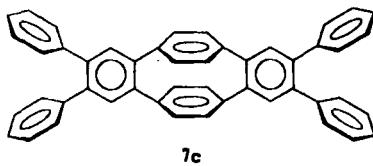
Gemäß den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind die Doppelbindungen in den Seitenketten von **6c-f** durchweg *trans*-konfiguriert ($^3J = 15.2\text{--}15.6$ Hz). Durch Erhitzen mit Palladium/Aktivkohle unter Luftzutritt oder durch Erhitzen mit Schwefel trat bei allen Derivaten **6**, mit Ausnahme von **6e**, glatt 6π -Elektrocyclisierung und Aromatisierung zu den bisbenzoanellierten Produkten **7** ein (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Palladiumkatalysierte Vierfachkupplung von **3** zu Tetraalkenyl[2.2]paracyclophandenien **6** [6] und deren Cyclisierung + Dehydrierung zu **7** [6].

R	6		7	
	Bedingungen	Ausb. [%]	Bedingungen	Ausb. [%]
a H	100°C (3 d)	— [a]	Pd/C (150°C)	14 [b]
b SiMe ₃	40°C (3 d)	—	Pd/C (150°C)	12 [b, c]
c C ₆ H ₅	70°C (2 d)	50	S (150°C)	55
d p-F-C ₆ H ₄	70°C (2 d)	—	S (150°C)	22 [b]
e CHO	40°C (2 d)	32	Pd/C (150°C)	0
f CO ₂ Me	70°C (2 d)	40	S (150°C)	45

[a] Nicht isoliert. [b] Ausbeute bezogen auf eingesetztes **3**. [c] Produkt enthielt nur noch 5% der ursprünglich vier Trimethylsilylgruppen pro Molekül.

Besonders interessant ist das Tetraphenylderivat **7c**, das acht orthogonale Biphenyleinheiten enthält. Vier davon sind durch das Molekülgerüst starr vorgegeben, die vier anderen sind in den auf beiden Seiten ankondensierten *o*-Terphenyleinheiten enthalten, in denen die zueinander *o*-ständigen Phenylringe – wie bei *o*-Terphenylyl-Derivaten zu erwarten^[10] – zum gerüstanellierten Ring senkrecht oder



fast senkrecht stehen. Dies wird belegt durch die Größe der $^6\text{J}_{\text{C},\text{F}}$ -Fernkopplung^[11] des *p*-Fluorderivats **7d** von ≤ 0.5 Hz und durch das UV-Spektrum von **7c**, in dem das längstwellige Maximum mit $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon_{\text{max}}) = 249$ nm (44200) deutlich hypsochrom verschoben ist gegenüber dem des 4',5'-Diphenylderivats^[5] mit $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon_{\text{max}}) = 257$ nm (56600).

Infolge der ungewöhnlichen Struktur von **7c** und analogen Derivaten von **7a** ist von ihren durch Reduktion mit Alkalimetallen zugänglichen Anionen eine interessante Chemie zu erwarten^[12].

Der hier vorgestellten doppelten Heck-Kupplung von Alkenen mit vicinalen Dibromalkenen kommt allgemeine Bedeutung für den Aufbau von (*E,Z,E*)-1,3,5-Hexatrienen und die Anellierung von Sechsringen zu^[13].

Eingegangen am 26. Juni 1987 [Z 2313]

[1] Systematischer Name: 1,2:9,10-Dibenz[2.2]paracyclophandien.

[2] C. W. Chan, H. N. C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4790.

[3] Struktur von **7a**: H. N. C. Wong, C. W. Chan, T. C. W. Mak, *Acta Crystallogr. Sect. C* **42** (1986) 703; ESR-Daten des Radikalions von **7a**: F. Gerson, W. B. Martin, H. N. C. Wong, C. W. Chan, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 79; PE-Spektrum von **7a**: Z.-z. Yang, B. Kovac, E. Heilbronner, J. Lecoultr, C. W. Chan, H. N. C. Wong, H. Hopf, F. Vögtle, *ibid.* **70** (1987) 299.

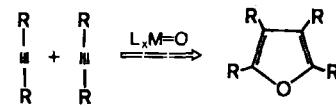
[4] K. C. Dewhurst, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3115.

- [5] M. Stöbbeck, O. Reiser, R. Näder, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1667.
- [6] Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und zum Teil $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sowie Massenspektren ausreichend charakterisiert und ergaben befriedigende Elementaranalysen.
- [7] H. Dieck, R. R. Heck, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 1083.
- [8] T. Jeffery, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 2667.
- [9] Vgl. Übersicht: H.-U. Reißeck, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **34** (1986) 1066.
- [10] Vgl. H. A. Staab: *Einführung in die theoretische organische Chemie*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1962, S. 374; S. Ozasa, Y. Fujioka, M. Okada, H. Izumi, E. Ibuki, *Chem. Pharm. Bull.* **29** (1981) 370.
- [11] Vgl. D. Vikić-Topic, Z. Meic, *J. Mol. Struct.* **142** (1986) 371.
- [12] Vgl. dazu [3].
- [13] Vgl. A. J. Ashe, F. J. Drone, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 1879; O. Reiser, A. Lansky, A. de Meijere, unveröffentlicht.

Alkinkomplexe von Rhenium in mittleren Oxidationsstufen; Synthesen und Molekülstruktur eines Rhenium(v)-allylidien-Komplexes**

Von Wolfgang A. Herrmann*, Roland A. Fischer und Eberhardt Herdtweck

Mit dem Organorheniumoxid $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$ lassen sich Alkine nach Schema 1 in Furan-Derivate überführen^[1]. Eine katalytische Realisierung dieser neuartigen, möglicherweise auch zur Synthese von Thiophenen und Pyrrolen nutzbaren oxidativen Kupplung zweier Alkine scheiterte bisher insbesondere am Mangel an mechanistischen Detailkenntnissen. Es gibt Hinweise, wonach die beiden O–C-Bindungen vor der C–C-Bindung geknüpft werden^[1], und offenbar erfolgen sämtliche Schritte an Rheniumzentren in mittleren Oxidationsstufen. Seit sich mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$ verwandte Organorheniumoxide als Katalysatoren für die Metathese offenkettiger Alkene wie auch für die metathetische Ringöffnungspolymerisation von Cycloalkenen zu Polyalkenameren mit Elastomer-eigenschaften erwiesen haben^[2], sind wir um ein besseres mechanistisches Verständnis dieser Alkin-Reaktionen bemüht. Wir berichten nachfolgend über Synthesen und Strukturen relevanter Modellverbindungen.



Schema 1. $\text{L}_x\text{M}=\text{O} = [(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]/\text{PPh}_3/\text{I}_2$.

Die aus $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReO}_3]$ ^[3] durch reduktive Halogenierung erhältlichen Re^V-Derivate

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReX}_4]$ **1a**, X = Cl; **1b**, X = Br

lassen sich mit HgX_2 -aktiviertem Aluminiumgrieß in Gegenwart von Alkinen zu Re^{III}-Komplexen des Typs $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReX}_2(\eta^2\text{-RC}\equiv\text{CR})]$ **5** reduzieren. In Abwesenheit koordinierender Liganden führt die Reduktion von **1a** dagegen zunächst selektiv zum zweikernigen Re^{IV}-Komplex **2**, welcher weiter zum chlorärmeren Re^{III}-Derivat

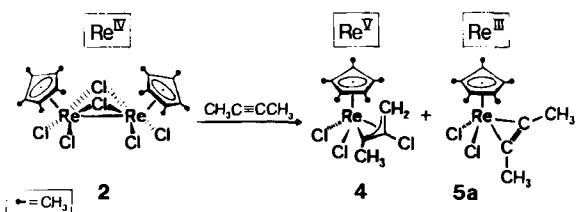
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Re}_2\text{Cl}_4]$ **3**

[*] Prof. Dr. W. A. Herrmann, R. A. Fischer, Dr. E. Herdtweck
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, 51. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 50. Mitteilung: [2].

mit einer ReRe-Doppelbindung zwischen zwei Cl-Brücken reduziert wird. Die beiden diamagnetischen Verbindungen wurden röntgenstrukturanalytisch charakterisiert^[4]. Während sich der Komplex 3 als weniger reaktiv erwies, ist das Re^{IV}-Derivat 2 ein vorzügliches Startmaterial für eine Vielfalt einkerniger Produkte. So führt seine Umsetzung mit 2-Butin bei strengem Ausschluß von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Disproportionierung nach Schema 2 mit je 50% Ausbeute zum Re^{III}-Komplex 5a und zum neuartigen Rhenium(v)-allylidien-Komplex 4 (Tabelle 1), dessen unerwartete Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse^[5] aufgeklärt wurde (Abb. 1).

Die Struktur der vom 2-Butin-Komplex 5a durch Säulenchromatographie an silanisiertem Kieselgel (-10°C) abtrennbaren Verbindung 4 besteht aus einer $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReCl}_2]$ -Einheit, die mit dem von 2-Butin abgeleiteten Liganden eine nichtebene Vierringgeometrie bildet (Abb. 1). Aus einer der beiden Methylgruppen des Alkins



Schema 2.

Tabelle 1. IR- und NMR-Daten ausgewählter neuer Verbindungen.

Verbindung	IR (KBr) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR (270 MHz) [δ-Werte]	¹³ C-NMR (68 MHz) [δ-Werte]
4	$\nu(\text{Re}-\text{Cl})$: 325, 290	4.31 (dq, 1 H; $J=3.29$ Hz, $J=0.32$ Hz), 3.27 (dq, 1 H; $J=3.29$ Hz, $J=1.93$ Hz), 2.76 (dd, 3 H; $J=1.93$ Hz, $J=0.32$ Hz), 1.99 (s, 15 H) [a]	265.2, 102.6, 102.4, 51.5, 27.1, 10.9 [c]
5a	$\nu(\text{Re}-\text{Cl})$: 335	3.42 (s, 6 H), 1.98 (s, 15 H) [b]	217.3, 107.3, 19.4, 11.7 [b]
5c	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1665	3.42 (s, 6 H), 2.06 (s, 15 H) [c]	216.3, 106.1, 20.8, 11.9 [c]
7	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1665 $\nu(\text{C}=\text{C})$: 1607 $\nu(\text{Re}-\text{Cl})$: 345	8.77 (m, 2 H), 8.16 (m, 1 H), 7.73 (m, 2 H), 3.17 (s, 6 H), 1.87 (s, 15 H) [c]	220.3, 141.3, 127.2, 127.1, 108.9, 19.4, 10.7 [c]
8b	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1774	3.23 (s, 6 H), 2.86 (s, 6 H), 1.96 (s, 15 H) [d]	176.4, 166.4, 111.7, 17.6, 15.0, 10.7 [d]
8c	$\nu(\text{C}=\text{C})$: 1780	3.52 (q, 2 H), 3.43 (q, 2 H), 3.21 (s, 3 H), 2.86 (s, 3 H), 1.96 (s, 15 H), 1.43 (t, 3 H), 1.07 (t, 3 H) [d]	178.8, 176.9, 169.2, 166.7, 111.9, 26.7, 23.8, 17.8, 15.2, 14.2, 13.9, 10.8

[a] 400 MHz, CDCl_3 , 20°C . [b] CD_2Cl_2 , 30°C . [c] CDCl_3 , 20°C . [d] CDCl_3 , -20°C ; beim Erwärmen beobachtet man Koaleszenz der Methylgruppensignale der Butin-Liganden in 8b bei ca. 30°C , $\Delta G^{\ddagger} = 60 \pm 5 \text{ kJ/mol}$; weiteres Erwärmen auf 50°C : δ = 3.06 (s, 6 H), 1.99 (s, 15 H); ähnliches Verhalten zeigt 8c.

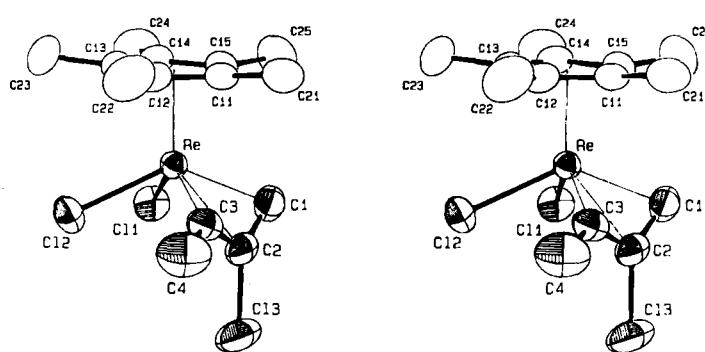
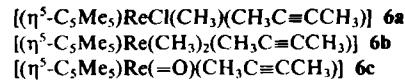


Abb. 1. Stereobild (ORTEP-Darstellung) der Struktur von 4 im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthalts wahrscheinlichkeit. – Ausgewählte Bindungsängen [pm] und -winkel [$^{\circ}$]: Re-Cl 219.2(3), Re-C2 224.2(2), Re-C3 196.7(3), C1-C2 141.0(4), C2-C3 136.3(4), C3-C4 147.7(5), Cl3-C2 178.8(3), Re-C11 239.1(1), Re-C12 241.9(1); C1,C2,C3 117.3(3), C2,C3,C4 131.9(3), Cl3,C2,C1 121.7(3), Cl3,C2,C3 119.7(3), Cl1,Re,C12 82.27(3), C1,Re,C3 69.2(1). Der C_5Me_5 -Ligand ist dezentral metallkoordiniert (Re-C_{Ring} 220.4–237.5 pm). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52602, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

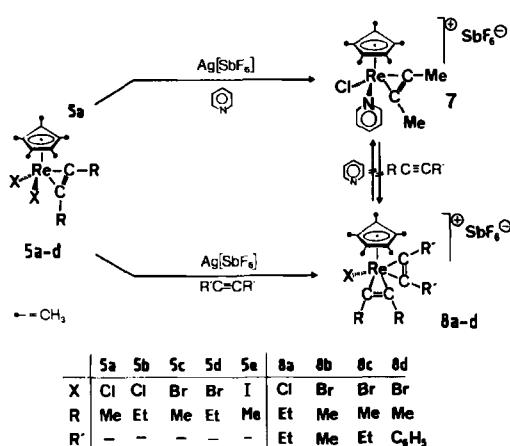
wurde ein H-Atom abgespalten. Darüber hinaus ist ein ursprünglich metallständiges Cl-Atom an C2 des Alkins gewandert. Der aus dem Alkin resultierende C_4 -Ligand lässt sich am treffendsten als substituiertes Allylsystem beschreiben, zu dessen Metallfixierung eine Carben/Olefins-Resonanzstruktur (C3 bzw. C1,C2) beiträgt. Die grundsätzlich denkbare Alternativstruktur – ein Metallacyclobuten^[6] – scheidet schon wegen der Nichtplanarität der ReC_3 -Partialstruktur aus (vgl. Abb. 1). So unterscheiden sich die Re-Cl- und Re-C2-Abstände (219.2(3) bzw. 224.2(3) pm) nicht wesentlich von den Bindungsängen in verwandten Allylkomplexen wie in der Re^{IV}-Verbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReBr}_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]$ ^[7]. Der Re-C3-Abstand ist hingegen erheblich kürzer und lässt mit 196.7(3) pm auf einen Doppelbindungsanteil schließen (Re-C-Abstände in Carben-Komplexen des Rheniums betragen 192–197 pm). Das System wählt offenbar einen Kompromiß zwischen der für einen reinen Allyl- bzw. reinen Carben-Liganden zu erwartenden Koordinationsgeometrie. Dies zeigt sich deutlich in den Winkel- und Abstandsdeformationen der entsprechenden Baugruppen. Auch die Lage des Rheniumatoms 130 pm über der durch C1,C2,C3 und 70 pm über der durch C2,C3,C4 definierten Ebenen (Interplanarwinkel 21.0°) entspricht dieser Auffassung^[7,8].

Die in den Komplexen 5a–5d als 4e-Liganden mit erheblichen ReC-Mehrsachbindungsanteilen π -gebundenen Alkinliganden sind vom Metallatom nicht ohne weiteres abspaltbar, doch erlauben die Rhenium-Halogen-Bindungen vielfältige Folgereaktionen. So sind mit Natriumiodid in Aceton glatt die entsprechenden Diiodo-Derivate erhältlich, für welche der Komplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{ReI}_2(\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3)]$ 5e ein Beispiel ist. Auch stufenweise Alkylierungs- und Hydrolysereaktionen unter Bildung der Komplexe



sind möglich. Nach Schema 3 gelangt man durch Reaktion von 5a–5d mit $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ zu kationischen Spezies, die durch σ - oder π -Liganden stabilisiert sind. Die nicht inein-

ander überführbaren Pyridin- und Alkinkomplexe **7** bzw. **8** belegen die Leistungsfähigkeit dieses einfachen Syntheseprinzips.



Schema 3.

Der Diamagnetismus der Bis(π -alkin)-Komplexe **8** und die Hochfeldverschiebung der ¹³C-NMR-Signale ihrer Alkin-C-Atome gegenüber den entsprechenden der Mono(π -alkin)-Komplexen **5** sind nur verständlich, wenn diese beiden Liganden insgesamt sechs Elektronen in die Bindungen zum Zentralmetall einbringen. Temperaturabhängige NMR-Untersuchungen an den 3-Hexin- und 2-Butin-Komplexen **8a** bzw. **8b** belegen die chemische Äquivalenz der Alkinliganden und schließen unterschiedliche Bindungsmechanismen oder Elektronenbilanzen aus. Die besonders einfach zugänglichen Bis(π -alkin)-Komplexe **8** gehören zu den wenigen bisher bekannten Systemen dieses Typs^[9], welche sich als Modellverbindungen für Zwischenstufen der rheniumzentrierten Furan-Synthese von Schema 1 anbieten.

Arbeitsvorschriften

4: 410 mg (0.5 mmol) **2** werden in 10.0 mL Dichlormethan und 3.0 mL trockenem 2-Butin gelöst und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Danach entfernt man die flüchtigen Komponenten im Vakuum und säulenchromatographiert den grünen Rückstand an silanisiertem Kieselgel/n-Hexan (*J* = 40 cm; *d* = 1.5 cm; -10°C). Mit *n*-Hexan/Dichlormethan (10+1 Vol.-Teile) eluiert man **4** als lindgrüne breite Zone. **5a** folgt als goldgelbe Zone mit *n*-Hexan/Dichlormethan (10+3 Vol.-Teile). Ausb. nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan: 170 mg **4** (Zers. bei 145°C) sowie 140 mg **5a** (Zers. bei 75°C). - **5a** ist besser in Analogie zur Vorschrift für **5c** zugänglich (Ausb. 90%).

5c: 1.5 g (2.3 mmol) **1b** werden in 12 mL THF und 8.0 mL 2-Butin suspendiert und mit 400 mg Al-Grieß versetzt. Nach Zugabe einer katalytischen Menge HgBr₂ wird bei Raumtemperatur 60 min intensiv gerührt. Sodann filtriert man die rotorator Lösung von unumgesetztem Al ab und dampft im Vakuum ein. Den Rückstand extrahiert man wiederholt mit jeweils 20 mL *n*-Hexan/Dichlormethan (4+1 Vol.-Teile). Die vereinigten Extrakte werden im Vakuum eingeeignet und bei -25°C der Kristallisation überlassen. Ausb. 1.10 g (90%) **5c** (Zers. bei 85°C).

8b: 110 mg (0.2 mmol) **5c** und 0.5 mL trockenes 2-Butin werden bei -78°C in 5 mL Dichlormethan gelöst und unter Lichtausschluß mit einer Lösung von 60 mg (0.18 mmol) Ag[SbF₆] in 1 mL Dichlormethan versetzt. Beim allmäßlichen Erwärmen auf Raumtemperatur verändert sich die Lösungsfarbe von rotbraun nach leuchtend orange. Man filtriert vom AgBr-Niederschlag ab, trocknet das Filtrat im Vakuum und wäscht den Rückstand wiederholt mit jeweils 10 mL Diethylether. Nach Umkristallisation aus *n*-Hexan/Dichlormethan (1+1 Vol.-Teile) erhält man 120 mg (80%) **8b** (Zers. bei 165°C).

Eingegangen am 22. Juli 1987 [Z 2370]

[I] E. J. M. de Boer, J. de With, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 8271.

[2] W. A. Herrmann, J. Kuchler, W. Wagner, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **100** (1988) und *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988), im Druck.

[3] Zusammenfassungen: a) W. A. Herrmann, E. Herdtweck, M. Flöel, J. Kulpe, U. Küsthadt, J. Okuda, *Polyhedron* **6** (1987) 1165; b) J. Okuda, W. A. Herrmann, *J. Mol. Catal.* **41** (1987) 109; c) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **300** (1986) 111.

[4] a) W. A. Herrmann, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, A. Schäfer, J. Okuda, *Angew. Chem.* **99** (1987) 466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 466; b) J. K. Felixberger, unveröffentlichte Ergebnisse; c) W. A. Herrmann, R. A. Fischer, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **329** (1987) C1.

[5] Aus *n*-Hexan/Dichlormethan (-35°C) grünbraune Prismen; Kristallabmessungen: 0.42 × 0.17 × 0.10 mm³; triklin, *P*1 (Int. Tab. Nr. 2); *a* = 791.41, *b* = 879.7(1), *c* = 1219.2(4) pm, α = 88.63(2), β = 84.69(2), γ = 71.42(1)°; *V* = 801 × 10⁶ pm³; Summenformel: C₁₄H₂₀Cl₂Re; *Z* = 2; *F*(000) = 460; ρ_{rec} = 1.993 g cm⁻³; *λ* = 71.073 pm (Mo_{Kα}-Strahlung); keine systematischen Auslösungen; *T* = 24 ± 1°C; Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer; Meßbereich: 2.0° < θ < 25.0°; ω -Scan; Scan-Breite: (1.10 + 0.30 · tg θ)° ± 25% vor und nach jedem Reflex zur Untergundbestimmung; *t*(max) = 60 s; 5588 gemessene Reflexe (\pm *h*, \pm *k, \pm *l*), 2796 unabhängige Reflexe, 75 Reflexe mit *I* > 0.5 $\sigma(I)$ unterdrückt; 230 Parameter Vollmatrix-verfeinert; R = $\Sigma(|F_0| - |F_c|)/\Sigma|F_0|$: 0.021; R_w = [$\sum w(|F_0| - |F_c|)^2/\sum w|F_0|^2$]^{1/2}: 0.022 mit $w = 1/\sigma^2(F_0)$, GOF = [$\sum w(|F_0| - |F_c|)^2/(NO - NV)$]^{1/2}: 3.024. Die Strukturlösung erfolgte nach Patterson-Methoden. Numerische Absorptionskorrektur: μ = 81.8 cm⁻¹ (acht Flächen). Korrektur auf Zersetzung (103 h: -8.7%). Die Wasserstoffatome wurden sukzessive aus Differenzfouriersynthesen entnommen und mit (pro C-Atom kollektiven) individuellen isotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Shift/Err < 0.00 im letzten Verfeinerungszyklus; Restelektronendichthe: +1.16 e/Å³; 92 pm neben dem Schweratom.*

[6] Beispiele: a) F. N. Tebbe, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6149; b) R. J. McKinney, T. H. Tulip, D. L. Thorn, T. S. Coolbaugh, F. N. Tebbe, *ibid.* **103** (1981) 5584.

[7] E. Herdtweck, M. Flöel, W. A. Herrmann, unveröffentlichte Ergebnisse 1986/1987. Abstände Re-C1,C2,C3 223.5(6), 212.1(5) pm; Re-Ebene C1,C2,C3 183 pm.

[8] F. R. Kreißl, P. Friedrich, *Angew. Chem.* **89** (1977) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 545 (planare Partialstruktur Re=CR¹, R²).

[9] Vgl. J. M. Mayer, T. H. Tulip, J. C. Calabrese, E. Valencia, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 157.

Reaktionen von 2,2,4,4-Tetramethyl-3-methylen-cyclobutyliden; thermische Umlagerungen eines 2-Methylenbicyclo[2.1.0]pentans**

Von *Udo H. Brinker** und *Wolfgang Erdle*

Professor Emanuel Vogel zum 60. Geburtstag gewidmet

Kleinringcarbene sind wichtige reaktive Bausteine für die Synthese hochgespannter, polycyclischer Verbindungen^[1]. Cyclobutylidene reagieren bevorzugt unter Ringkontraktion zu Methylenecyclopropanen^[2]. Wir haben die Frage, inwieweit in Cyclobutylidenen mögliche Wechselwirkungen zwischen Carbenzentrum und einer *exo*-Methylengruppe in 2-[³] oder 3-Position Einfluß auf das Umlagerungsverhalten ausüben, am 2,2,4,4-Tetramethyl-3-methylen-cyclobutyliden **4** überprüft. Neben der Ringkontraktion zu **7** stehen **4** weitere intramolekulare Reaktionen offen, z.B. Insertion in eine C-H-Bindung der benachbarten CH₃-Gruppen unter Bildung des gespannten 2-Methylenbicyclo[2.1.0]pentans **6**. Durch eine spektakuläre Addition des Carbens **4** oder der Diazogruppe in **3** an die *exo*-Dop-

[*] Prof. Dr. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. W. Erdle
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum-Querenburg

[**] Carben-Umlagerungen, 23. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Br 667/6) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. W. E. dankt dem Land Nordrhein-Westfalen für die Gewährung eines Graduierten-Stipendiums. Dr. W. Dietrich danken wir für die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren von **6** und Prof. Dr. W. R. Roth, Bochum, für Diskussionen. - 22. Mitteilung: I. Fleischhauer, U. H. Brinker, *Chem. Ber.* **120** (1987) 501.