

[1+2]-Cycloadditionen von Isocyaniden an Alkine^{[1][**]}

Von Adolf Krebs und Horst Kimling^[*]

Wir berichten über die erste [1+2]-Cycloaddition von Isocyaniden an Alkine zu Cyclopropenimin. Diese wurden als Zwischenstufen bei Reaktionen von Isocyaniden mit „elektronenarmen“ Alkinen postuliert, konnten aber hierbei nie isoliert werden^[2-4]. Wir erhielten die Cyclopropenimine jetzt durch Umsetzung von gespannten cyclischen oder „elektronenreichen“ Alkinen mit Isocyaniden; in diesen Fällen wird das Cyclopropen-System nicht durch elektronenanziehende Substituenten an der C=C-Doppelbindung destabilisiert. So reagiert 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (1)^[5] in Benzol mit den Isocyaniden (2a)–(2c) zu (3a)–(3c); dabei nimmt die Additionsgeschwindigkeit in der Reihe (2a)>(2b)>(2c) stark ab (Tabelle 1).

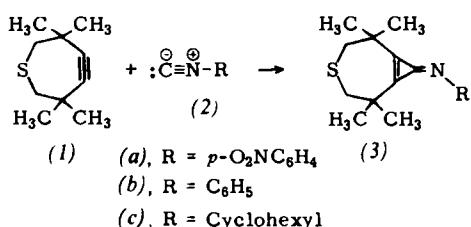


Tabelle 1. Zeit (t) für die Addition von (1) an (2a)–(2c) bei 25°C. Ausbeute und Eigenschaften von (3a)–(3c).

Verb.	t (Tage) [a]	Ausb. (%)	Fp (°C)	IR (KBr, cm ⁻¹)
(3a)	0.12	80	156–158	1835
(3b)	3	78	122–124	1825
(3c) [b]	14	36	146–148	1840

[a] Angegeben ist die Zeit, nach der 90% (1) (NMR-spektroskopisch best.) umgesetzt waren (Molverhältnis 1:1, 0.5 M Lösung).

[b] Aus (1) und (2c) entsteht neben (3c) noch mindestens ein weiteres Produkt.

Die Strukturen von (3a)–(3c) wurden durch Elementaranalysen, Massen-, ¹H-NMR- und IR-Spektren^[6,7] sowie die Hydrolyse zum Keton (Fp=182°C) bewiesen, das auch durch Dichlorcarben-Addition an (1) und anschließende Hydrolyse dargestellt wurde.

Die ¹H-NMR-Spektren von (3a)–(3c) sind temperaturabhängig; die Methylgruppen erscheinen bei tiefen Temperaturen als zwei Singulets, die bei höherer Temperatur koaleszieren. Aus den Koaleszenztemperaturen T_c, den Linienabständen Δv und den Halbwertsbreiten b_E bei

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten (60 MHz) und Freie Aktivierungsenthalpien ΔG_c^{*} für die syn-anti-Isomerisierung in (3a)–(3c).

Verb.	Δv (Hz)	T _c (±2, °C)	b _E (Hz)	ΔG _c [*] (±0.2, kcal/mol)
(3a) [a]	11.6	+ 8	2.5	14.7
(3b) [a]	8.8	+ 79	1.6	18.7
(3c) [b]	2.2	+ 145	1.6	23.8

[a] In [D₆]-Toluol. [b] In Diphenyläther.

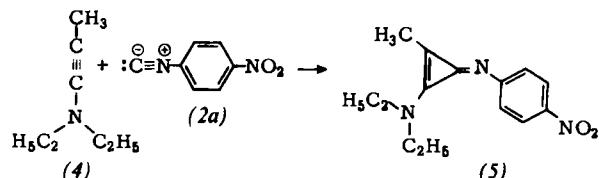
[*] Dr. A. Krebs und Dipl.-Chem. H. Kimling
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft
unterstützt.

tiefen Temperaturen wurden die Freien Aktivierungsenthalpien ΔG_c^{*} für die syn-anti-Isomerisierung berechnet (Tabelle 2).

Die ΔG_c^{*}-Werte und der Einfluß der N-Substituenten auf die Inversionsbarriere liegen demnach in der gleichen Größenordnung wie bei anderen Iminen^[8].

Diphenylacetylen, 2-Butin und Cyclooctin reagieren unter analogen Bedingungen mit den Isocyaniden (2a)–(2c) nicht zu Cyclopropenimin. 1-Diäthylamino-1-propin (4) dagegen addiert (2a) unter Bildung von (5) (12 Tage bei 25°C).



(5), Fp=90–91°C, Ausbeute 34%, wurde durch Elementaranalyse, Massen-, ¹H-NMR- und IR-Spektrum (1880 cm⁻¹) charakterisiert.

Wie bei den analogen Carbenen ist bei den Isocyaniden eine Einstufen- (cheletrope) oder Zweistufen-Addition möglich^[9]; Untersuchungen sind im Gange.

Eingegangen am 12. März 1971 [Z 384]

[1] Untersuchungen über gespannte cyclische Acetylene, 2. Mitteilung. – Als 1. Mitteilung gilt [5].

[2] E. Winterfeldt, Angew. Chem. 79, 389 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 423 (1967); E. Winterfeldt, D. Schumann u. H.J. Dillinger, Chem. Ber. 102, 1656 (1969).

[3] T. Takizawa, N. Obata, Y. Suzuki u. T. Yanagida, Tetrahedron Lett. 1969, 3407; Y. Suzuki, N. Obata u. T. Takizawa, ibid. 1970, 2667.

[4] T.R. Oakes, H.G. David u. F.J. Nagel, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4761 (1969).

[5] A. Krebs u. H. Kimling, Tetrahedron Lett. 1970, 761.

[6] T. Eicher u. G. Frenzel, Z. Naturforsch. 20b, 274 (1965).

[7] L.A. Paquette, T.J. Barton u. N. Horton, Tetrahedron Lett. 1967, 5039; R. Gompper, A. Studeneer u. W. Elser, ibid. 1968, 1019.

[8] Übersicht: H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970).

[9] Siehe hierzu R.B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969), und zwar S. 858–862; Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

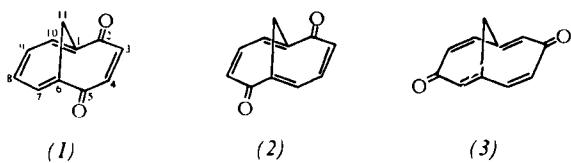
Dicarbonyl-Derivate 1,6-überbrückter [10]Annulene

Von Emanuel Vogel, Elmar Lohmar, Walter A. Böll, Bernd Söhngen, Klaus Müllen und Harald Günther^[*]

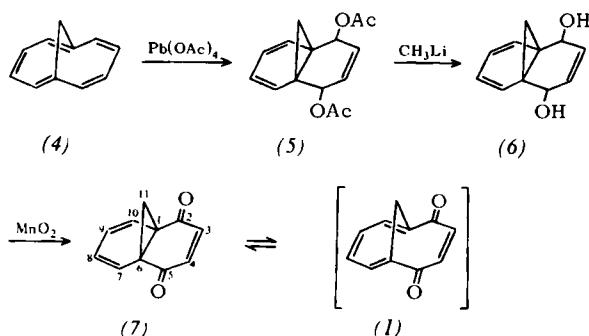
Die Klärung der Frage, ob Dicarbonyl-Derivate des 1,6-Methano-[10]annulens (4) als „Chinone“ angesprochen werden können, ist für einen systematischen Vergleich der überbrückten [10]Annulene^[11] mit den klassischen Aromaten Benzol und Naphthalin von erheblichem Interesse. Wie leicht einzusehen, leiten sich von (4) die gleiche Zahl und die gleichen Typen von „Chinonen“ ab wie vom Naphthalin. Als repräsentative Vertreter seien die Ver-

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. E. Lohmar, Dr. W.A. Böll, Dipl.-Chem. B. Söhngen, Dipl.-Chem. K. Müllen und Prof. Dr. H. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

bindungen Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion (1), Bicyclo[4.4.1]undeca-3,5,8,10-tetraen-2,7-dion (2)^[2] und Bicyclo[4.4.1]undeca-1,4,6,9-tetraen-3,8-dion (3) angeführt. Über Versuche zur Synthese von (1) wird nachstehend berichtet.



1,6-Methano-[10]annulen (4) liefert bei der Umsetzung mit Bleitetraacetat in Eisessig bei 60–80°C mit hoher Stereoselektivität das *cis*-1,4-Diacetat (5) vom *Fp*=145 bis 147°C (Ausb. 30%). Die Gegenwart des Norcaradien-Strukturelements in (5) sowie die *cis*-Stellung der Acetat-Gruppen folgen zwingend aus dem ¹H-NMR-Spektrum [(in [D₆]-Benzol) AA'BB'-System, zentriert bei τ =3.9 (4 H); Singulets bei 4.38 (2 H), 4.61 (2 H) und 8.27 (6 H); AB-System bei 7.48 und 9.82 mit J =6.2 Hz (2 H); J (¹³C-H) des Protons bei höchstem Feld: 159 Hz]. Ungeklärt bleibt vorläufig, welche Konfiguration die Acetat-Gruppen in Bezug auf den Cyclopropanring einnehmen. Wurde das Diacetat bei -50°C mit ätherischem Methylolithium behandelt, so entstand ein Diol vom *Fp*=151–152°C (Ausb. 74%), dem nach dem NMR-Spektrum Struktur (6) zukommt. Das Diol (6) läßt sich mit Mangandioxid in Benzol nahezu quantitativ zu einer unter Licht- und Sauerstoffausschluß stabilen gelben Dicarbonyl-Verbindung vom *Fp*=107–108°C oxidieren. Dieser muß aufgrund spektraler Befunde eindeutig die Norcaradien-Struktur (7) zugeordnet werden.



Das NMR-Spektrum (in [D₆]-Aceton) der Dicarbonyl-Verbindung zeigt ein bei τ =3.52 zentriertes AA'BB'-System (H⁷–H¹⁰), ein Singulett bei 3.49 (H³, H⁴) sowie ein AB-System bei 7.41 (*anti*-H¹¹)^[3] und 9.22 (*syn*-H¹¹) mit J =4.1 Hz. Als entscheidendes Argument für die Struktur (7) sind einerseits die Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen H⁷–H¹⁰^[4] (vgl. Tabelle 1) und andererseits die geminale Kopplung der CH₂-Protonen zu werten. Auch das Elektronen-Spektrum [(in Methanol) $\lambda_{\text{max}}=226$ ($\epsilon=15400$), 271 (2240), 324 (248), 405 nm (186)] stützt Struktur (7); das IR-Spektrum mit einer breiten Carbonylbande bei 1665 cm⁻¹ (in KBr) ist dagegen wenig aufschlußreich.

Eine Möglichkeit, die Gleichgewichtslage eines Norcaradien-Cycloheptatrien-Systems vom Typ (7) \rightleftharpoons (1) zugunsten des Cycloheptatrien-Isomeren zu verschieben, bietet der Austausch der beiden CH₂-Wasserstoffatome durch Fluoratome [(7) \rightleftharpoons (1) gegen (8) \rightleftharpoons (9)]; denn wie das

thermische Verhalten von Perfluorcyclopropanen lehrt, nimmt die Ringspannung im Cyclopropanring durch geminale Fluorosubstituenten beträchtlich zu^[5].

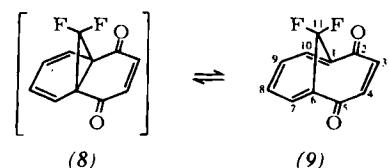
11,11-Difluor-1,6-methano-[10]annulen^[6] reagiert mit Bleitetraacetat in Eisessig ebenso wie (4), wenn auch

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen (τ -Werte in ppm) und H₂H-Kopplungskonstanten (Hz) der olefinischen Protonen in (7) und (9).

	H ⁷ , H ¹⁰	H ⁸ , H ⁹	H ³ , H ⁴	J _{7,8} = J _{9,10}	J _{8,9}	J _{7,9} = J _{8,10}	J _{7,10}
(7)	3.25 [a]	3.88 [a]	3.49	9.75	6.03	0.83	1.21
(9)	2.82	2.44	3.38	6.74	10.59	0.12	1.34

[a] Die Zuordnung von H⁷, H¹⁰ bzw. H⁸, H⁹ ist nicht gesichert.

weniger leicht (Rückfluß), unter Bildung eines symmetrischen *cis*-1,4-Diacetats (*Fp*=171–172°C, Ausb. 10%). Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung bestätigt die Erwartung, daß in diesem Falle ein Cycloheptatrien-Derivat vorliegt. Gleiches gilt für das aus dem Diacetat mit Methylolithium (–50°C) gewonnene Diol [*Fp*=175–176°C (mehrfaß aus Essigester); Rohausb. 78%]. Die Oxidation des rohen Diols mit Mangandioxid in Aceton ergab schließlich das gesuchte 11,11-Difluor-bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion (9) als lichtempfindliche gelbe Verbindung vom *Fp*=119–120°C (Ausb. 50%).



Struktur (9) wird durch die NMR-Spektren belegt. Im ¹H-NMR-Spektrum ([D₆]-Aceton) findet sich ein durch H,F-Kopplungen gestörtes AA'BB'-System (H⁷–H¹⁰), zentriert bei τ =2.62, sowie ein Singulett bei 3.38 (H³, H⁴),

[1] Zusammenfassungen: a) E. Vogel in: Aromaticity, Special Publication Nr. 21, Chem. Soc., London 1967, S. 113; b) E. Vogel, Chimia 22, 21 (1968); c) E. Vogel, Proc. Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research, XII. Organic Synthesis, Houston, Texas, 1968, S. 215.

[2] Zur Synthese von (2) siehe E. Vogel, W. A. Böll u. E. Lohmar, Angew. Chem. 83, 403 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, Nr. 6 (1971).

[3] *syn*- und *anti*-Stellung bezogen auf den Dien-Teil des Moleküls.

[4] H. Günther u. H.-H. Hinrichs, Liebigs Ann. Chem. 706, 1 (1967).

[5] R. A. Mitsch u. E. W. Newar, J. Phys. Chem. 70, 546 (1966).

[6] V. Rautenstrauch, H.-J. Scholl u. E. Vogel, Angew. Chem. 80, 278 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 288 (1968).

[7] Die Lage des AA'BB'-Systems der Protonen H⁷–H¹⁰ spiegelt eine starke Konjugation zwischen den beiden Molekülhälften wider, wie sie nur in der Cycloheptatrien-Struktur gegeben ist.

[8] Referenzen für ¹⁹F-NMR-Parameter von *gem*-Difluorcyclopropanen: a) R. A. Mitsch, J. Amer. Chem. Soc. 87, 758 (1965); b) W. D. Phillips, J. Chem. Phys. 25, 949 (1956).

[9] Die spektralen Daten von (7) und (9) schließen nicht aus, daß diese Verbindungen mit maximal 20% ihrer Cycloheptatrien- bzw. Norcaradien-Valenztautomeren [(1) bzw. (8)] in einem sich schnell einstellenden Gleichgewicht vorliegen. Nennenswerte Gleichgewichtskonzentrationen an (1) und (8) sollten sich durch temperatur-variable NMR-Spektren zu erkennen geben (Messungen im Gange).

[10] Die Aufnahme der ¹⁹F-NMR-Spektren verdanken wir Herrn Dr. P. Junkes.

[11] Die tricyclische Dicarbonyl-Verbindung (7) liefert mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid ein Semichinon, das nach seinem ESR-Spektrum bicyclische Struktur besitzt; G. A. Russell, T. Ku u. J. Lokengard, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3833 (1970).

während im ^{19}F -NMR-Spektrum [(CDCl_3); CCl_3F ext.] ein AB-System bei 103.5 und 110.8 ppm mit $J=238$ Hz auftritt. Die Präsenz eines Cycloheptatriens erschließt sich vor allem aus den Kopplungskonstanten der olefinischen Protonen H^7-H^{10} (Tabelle 1) sowie aus der Absorption dieser Protonen bei relativ niedriger Feldstärke^[7]. Aber auch die ^{19}F -NMR-Parameter weisen auf eine derartige Struktur hin. Befände sich nämlich die CF_2 -Gruppe in einem Cyclopropanring, so müßten die Fluoratome nicht nur bei wesentlich höherer Feldstärke absorbieren, sondern zudem eine geringere geminale Kopplung aufweisen^[8-10].

Das Elektronenspektrum der Verbindung [(in Methanol) $\lambda_{\text{max}}=210$ ($\epsilon=27900$), 236 (15350), 245 (15100, Sch), 318 (2600), 398 (325), 415 nm (300)] läßt im Sinne von Struktur (9) eine gegenüber dem Norcaradien (7) verstärkte Konjugation erkennen. Die IR-Carbonylabsorption [relativ scharfe Bande bei 1658 cm^{-1} (in KBr)] entspricht wie bei (7) der eines α,β -ungesättigten Ketons oder Chinons^[11].

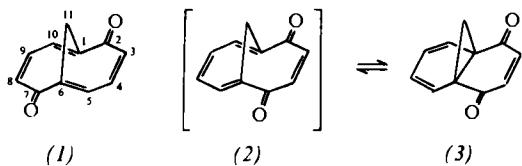
Chemische und physikalisch-chemische Untersuchungen an (7) und (9), die nähere Auskunft zur Frage der chinoiden Natur dieser Dicarbonyl-Verbindungen geben sollen, sind zur Zeit im Gange.

Eingegangen am 24. Dezember 1970 [Z 385a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

Bicyclo[4.4.1]undeca-3,5,8,10-tetraen-2,7-dion

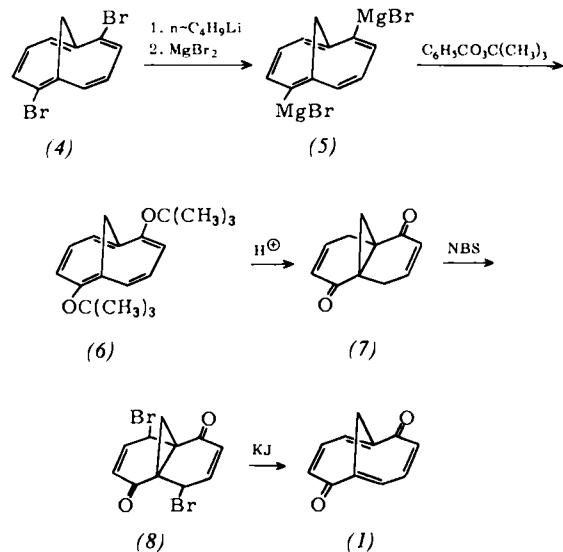
Von Emanuel Vogel, Walter A. Böll und Elmar Lohmar^{*}

Bicyclo[4.4.1]undeca-3,6,8,10-tetraen-2,5-dion (2), ein dem *p*-Benzochinon oder 1,4-Naphthochinon entsprechendes Diketoderivat des 1,6-Methano-[10]annulens, entzieht sich der Synthese, da es wider Erwarten eine höhere freie Energie besitzt als sein Valenzisomeres mit Norcaradien-Struktur (3)^[11]. Bei dem mit (2) isomeren Bicyclo[4.4.1]-undeca-3,5,8,10-tetraen-2,7-dion (1)^[12] ist ein Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht ausgeschlossen. Der Isolierung von (1) sollte somit allenfalls eine hohe Polymerisationsfreudigkeit der Verbindung im Wege stehen.



Einen Zugang zu (1) eröffnet das bekannte 2,7-Dibrom-1,6-methano-[10]annulen (4)^[3]. Zur Umwandlung von (4) in 2,7-Dihydroxy-1,6-methano-[10]annulen oder dessen Ketotautomere bediente man sich des bereits bei der Darstellung von 2-Hydroxy- aus 2-Brom-1,6-methano-[10]annulen^[4] bewährten Verfahrens, nach dem das betreffende Bromid in die Grignard-Verbindung übergeführt und diese mit Perbenzoësäure-tert.-butylester^[5] zu dem durch Säure leicht spaltbaren tert.-Butyläther umgesetzt wird. Das Dibromid (4) reagierte mit Magnesium zwar nicht in der gewünschten Weise, doch gelang es, die bifunktionelle Grignard-Verbindung (5) aus der in Äther

mit Butyllithium erzeugten Dilithium-Verbindung^[6] durch Metallaustausch mit wasserfreiem Magnesiumbromid zu gewinnen. Wurde (5) bei 0°C mit ätherischem Perbenzoësäure-tert.-butylester behandelt, so erhielt man nach Chromatographie an Aluminiumoxid und anschließender Destillation den Di-tert.-butyläther (6) als hellgelbe Flüssigkeit vom $K_p=108-110^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$ (Ausb. 50%) [NMR-Spektrum (in CCl_4): ABC-System bei $\tau=2.4$ bis 3.4 (6 H) und Singulett bei 8.69 (18 H) und 10.55 (2 H)]. Die mit einer katalytischen Menge *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol bei 80°C (10 min) durchgeführte Spaltung von (6) lieferte eine einheitliche farblose Substanz der Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ vom $F_p=138-140^\circ\text{C}$ (Ausb. 56%), bei der es sich nach den Spektren eindeutig um das Diketon (7) mit Cyclopropan-Struktur handelt [NMR (in CDCl_3): AB-System mit Triplett-Aufspaltung jeder Linie bei $\tau=3.1-4.2$ (4 H), Quartett bei 7.0 (4 H) und Singulett bei 8.33 (2 H); UV (in Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}=214$ ($\epsilon=20500$), 331 nm (150); IR (in KBr): Carbonylbande bei 1650 cm^{-1}]. Die Dehydrierung von (7) mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-*p*-benzochinon blieb erfolglos, weshalb versucht wurde, über das Dibromid (8) zu (1) zu gelangen. (7) ergab mit zwei mol *N*-Bromsuccinimid (NBS) in siedendem Tetrachlorkohlenstoff ein kristallines Dibrom-Substitutionsprodukt (Rohausb. ca. 80%). Offenbar war ein Gemisch der drei möglichen stereoisomeren Dibromide (8) entstanden, denn im NMR-Spektrum des Produkts traten für die Cyclopropanprotonen zwei Singulets sowie ein AB-System auf. Das Dibromid-Gemisch ließ sich mit Kaliumjodid^[7] in Aceton zum gesuchten Bicyclo[4.4.1]-undeca-3,5,8,10-tetraen-2,7-dion (1) enthalogenieren, das nach Chromatographie an Silicagel in gelb-orangen Kristallen (aus Aceton) vom $F_p=147-148^\circ\text{C}$ (Ausb. ca. 50%) erhalten wurde.



Der Strukturbeweis für (1) wird durch das NMR-Spektrum erbracht. Dieses zeigt lediglich ein den sechs vinylischen Protonen zugeordnetes ABC-System bei $\tau=3.0$ bis 3.8 [durch Analyse ermittelte chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten: $\tau_{3,8}=3.71$, $\tau_{4,9}=3.11$, $\tau_{5,10}=3.75$ bzw. $J_{3,4}=11.52\text{ Hz}$, $J_{3,5}=-0.06\text{ Hz}$, $J_{4,5}=5.22\text{ Hz}$ (Indices laut Formel (1))^[8]] sowie ein von den CH_2 -Brücke-Protonen herriührendes Singulett bei $\tau=6.83$ und besitzt somit den Habitus, den die C_2 -Symmetrie von (1) erwarten läßt. Mit Struktur (1) stehen außerdem das UV- und IR-Spektrum in Einklang [λ_{max} (in Cyclohexan)

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. W. A. Böll und Dr. E. Lohmar
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47