

[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).

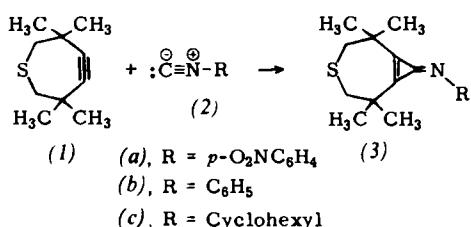


Tabelle 1. Zeit (t) für die Addition von (1) an (2a)–(2c) bei 25°C, Ausbeute und Eigenschaften von (3a)–(3c).

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.

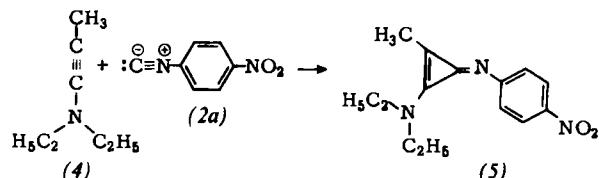
[*] Dr. A. Krebs und Dipl.-Chem. H. Kimling
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

[**] 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^[1] 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