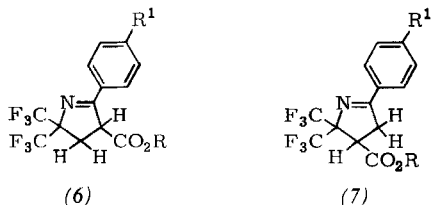


Bei mehrstündiger Belichtung von (1) in benzolischer Lösung mit einer Quarzlampe (Hanovia 450 Watt) erfolgt Cycloeliminierung von Isocyanid. Die dabei entstehenden Nitril-ylide (2) können mit Alkoholen als *N*-(Hexafluor-isopropyl)-benzimidzäureester (3), mit Acetylendicarbon-säure-dimethylester als 2*H*-Pyrrole (4) und mit Malein-säure- oder Fumarsäure-dimethylester als 1-Pyrroline (5) abgefangen werden (Tabelle 1).



Verwendet man Acrylsäureester als Dipolarophil, so entstehen mit (2) die Isomeren (6) und (7). Tabelle 2 gibt die NMR-spektroskopisch ermittelten Isomerenverhältnisse wieder. Die Werte sind mit den früher bei der Thermolyse und Photolyse von 4,5-Dihydro-1,3,5λ⁵-oxazaphospholen in Gegenwart von Acrylsäureestern gefundenen^[1] ver-gleichbar.

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen vom Typ (3), (4) und (5).

Verb.	R ¹	R ²	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]	t [Std.] [a]	IR [cm ⁻¹]
(3a)	H	CH ₃	78/12	40	21	1655[b]
(3b)	CH ₃	CH ₃	44/0.2	35	24	1655[b]
(3c)	Cl	CH ₃	35/0.1	40	21	1655[b]
(3d)	F	CH ₃	79/12	33	30	1655[b]
(3e)	H	C ₂ H ₅	86/12	44	20	1660[b]
(3f)	Cl	C ₂ H ₅	41/0.1	43	25.5	1655[b]
(4a)	H	—	97	25	41	1730, 1715, 1615[c]
(4b)	CH ₃	—	58	23	24	1740, 1725, 1625[c]
(5a)	H	—	75	35	26.5	1730, 1615[c]
(5b)	CH ₃	—	92	40	25	1735, 1615[c]

[a] t = Belichtungszeit.

[b] Aufnahmen als Film,

[c] in KBr mit dem Perkin-Elmer-Gerät Infracord.

Gleiche Reaktionsprodukte und nahezu übereinstimmende Isomerenverhältnisse sprechen für das Durchlaufen der gleichen Zwischenstufe bei der Photolyse von 1-Azetinen (1) und bei der Thermolyse sowie der Photolyse von 4,5-Dihydro-1,3,5λ⁵-oxazaphospholen.

Tabelle 2. Isomerenverhältnisse bei der Reaktion von (2) mit Acryl-säureestern.

(6) + (7)	R ¹	R	(6) : (7)
(a)	H	CH ₃	58:42
(b)	CH ₃	CH ₃	63:37
(c)	Cl	CH ₃	56:44
(d)	H	C ₂ H ₅	57:43
(e)	CH ₃	C ₂ H ₅	65:35
(f)	Cl	C ₂ H ₅	63:37

Die Reaktionsprodukte schließen eine electrocyclic Ringöffnung (Bruch der Bindung zwischen C-3 und C-4), wie sie für Cyclobutenone gefunden wurde^[5], aus. Eine

Ringöffnung zwischen C-2 und C-3 und anschließender Zerfall in Nitril-ylid und Isocyanid sollte – besäße die Zwischenstufe längere Lebensdauer – mit Alkohol andere Abfangprodukte sowie andere Isomerenverhältnisse bei der Addition geben. Damit wird ein simultaner oder nahezu synchroner Bindungsbruch zwischen C-2 und C-3 sowie C-3 und C-4 wahrscheinlich, was nach der Klassifizierung von Woodward und Hoffmann^[6] einer cheletropen [3+1]-Cycloeliminierung entspricht.

N-(Hexafluorisopropyl)-*p*-chlorbenzimidzäure-äthylester (3f)

7.9 g (20 mmol) 2-(*p*-Chlorphenyl)-3-cyclohexylimino-4,4-bis(trifluormethyl)-1-azetin^[4] und 50 ml wasserfreies Äthanol werden in 250 ml wasserfreiem Benzol 25.5 Std. mit einer Quarzlampe (Hanovia 450 Watt) bestrahlt. Nach dem Abdestillieren des überschüssigen Alkohols, des Lösungsmittels und des entstandenen Cyclohexylisocyanids wird zweimal über eine kleine Kolonne fraktioniert; Aus-beute 2.8 g (43%) (3f).

Eingegangen am 9. November 1972 [Z 750]

[1] Nitril-ylide siehe K. Burger u. J. Fehn, Chem. Ber., 105, 3814 (1972).

[2] K. Burger, J. Fehn u. E. Moll, Chem. Ber. 104, 1826 (1971).

[3] K. Burger u. J. Fehn, Angew. Chem. 84, 35 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 47 (1972).

[4] K. Burger, J. Fehn u. E. Müller, Chem. Ber., 106 (1973), im Druck.

[5] J. E. Baldwin u. M. C. McDaniel, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6118 (1968).

[6] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

Kristallstruktur der Allendicarbonsäure^[***]

Von Leslie Leiserowitz und Franz Nader^[*]

Das Interesse an der Stereochemie und den chemischen Reaktionen von Kumulen ließ eine systematische Röntgen-Strukturuntersuchung dieser Klasse von Verbindungen wünschenswert erscheinen. Bekannt ist nur die Röntgen-Strukturuntersuchung des Tetraphenyl-hexapentaens^[1], die wegen der zweidimensionalen Daten keine Rückschlüsse auf strukturelle Parameter zuließ. Dagegen sind mehrere Elektronenbeugungsuntersuchungen des Allens^[2] sowie des Butatriens^[3] unternommen worden.

Wir haben zunächst die Struktur eines Derivates des einfachsten Vertreters dieser Verbindungsklasse, des Allens, untersucht. Die Allendicarbonsäure (Glutinsäure) bot sich wegen ihrer einfachen Darstellungsweise^[4] sowie wegen der zu erwartenden relativ geringen thermischen Molekülschwingungen an.

[*] Dr. L. Leiserowitz und Dr. F. Nader
(Stipendiat der Stiftung Volkswagenwerk) [**]
Department of Structural Chemistry
Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

[**] Gegenwärtige Anschrift:
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld

[***] Kumelene, 1. Mitteilung.

[****] In Äthanol oder Wasser tritt bei Raumtemperatur partielle Decarboxylierung (vermutlich unter Dimerisierung) ein. Man erhält Kristalle der Raumgruppe P 2₁/c. Aus d_{exp} = 1.38 g · cm⁻³ berechnet sich das Molgewicht zu ca. 172. Bei -15°C unterbleibt diese Reaktion, und man kann auch aus Äthanol Einkristalle der Allendicarbonsäure erhalten.

Einkristalle wurden durch langsames Verdampfen von Eisessiglösungen gezüchtet^[****]. Kristallographische Daten: Orthorhombisch; $a = 15.108$, $b = 8.214$, $c = 4.527$ Å; Raumgruppe $Pna2_1$, $Z = 4$; $d_{\text{exp}} = 1.53$, $d_{\text{ber}} = 1.514$ g · cm⁻³. Die Struktur wurde nach der direkten Methode^[5] gelöst, wobei das „multi-solution“-Prinzip^[6] Anwendung fand. Nachdem die Positionen der Wasserstoffatome aus der Differenzkarte bestimmt waren, ergab die Verfeinerung mit 764 unabhängigen Reflexen (davon 150 unbeobachtet) einen R-Faktor von 4.0%.

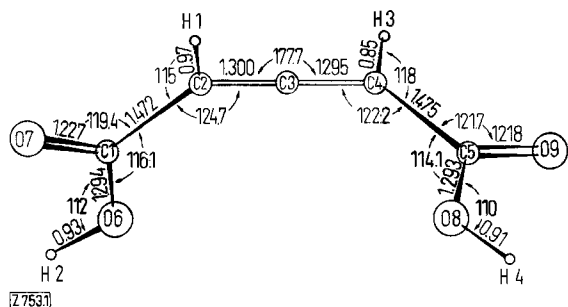


Abb. 1. Geometrische Parameter der Allendicarbonsäure.

Die Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 1 zu finden. Die Doppelbindungen des Kumulensystems sind ohne Zweifel kürzer als isolierte oder konjugierte Kohlenstoff-Doppelbindungen (ca. 1.34 Å). Darin besteht Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Elektronenbeugung des Allens^[2b], wenn auch die gefundene Bindungslänge hier etwas kürzer ist (1.298 Å gegenüber 1.311). Zwischen Carbonylgruppen und Doppelbindungen besteht Konjugation, was sich in der Kürze der Kohlenstoff-Einfachbindung (1.474 Å) äußert. Während die Bindungslängen in beiden Molekülhälften sehr gut übereinstimmen, weisen die Bindungswinkel merkbare Unterschiede auf, die außerhalb der Fehlergrenze (0.3°) liegen.

Das Allenbindungssystem ist nicht vollständig linear, sondern leicht aufgeweitet (2.3°), vermutlich um die sterische Wechselwirkung zwischen Carboxygruppen und mittelständigem Allenkohlenstoffatom (C-3) zu verringern. Die Ebenen der beiden Carboxygruppen stehen – wie erwartet – senkrecht aufeinander, sind aber leicht aus der Ebene des Allenbindungssystems herausgedreht (ca. 2°).

Etwas überraschend ist der Befund, daß die Carbonylgruppen in *anti*-planarer Anordnung zu den Allendoppelbindungen stehen. Für α,β -ungesättigte Carbonsäuren und deren Derivate wird gewöhnlich eine *syn*-planare Anordnung gefunden^[7,8].

Eingegangen am 6. November 1972 [Z 753]

[1] M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. 6, 838 (1953).

[2] a) L. Pauling u. L. O. Brockway, J. Amer. Chem. Soc. 59, 1223 (1937); R. Wierl, Ann. Phys. 8, 52 (1931); b) A. Almennigen, O. Bastiansen u. M. Trätteberg, Acta Chem. Scand. 13, 1699 (1959).

[3] A. Almennigen, O. Bastiansen u. M. Trätteberg, Acta Chem. Scand. 15, 1557 (1961).

[4] J. M. van der Zanden, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 54, 289 (1935).

[5] H. Hauptmann u. J. Karle, Acta Crystallogr. 9, 45 (1956).

[6] G. Germain u. M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. B24, 91 (1968); siehe auch H. W. Kaufman u. L. Leiserowitz, ibid. B26, 442 (1970).

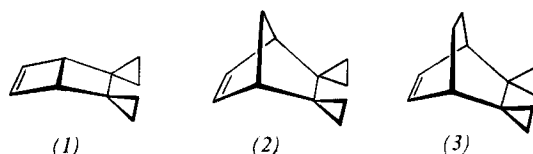
[7] L. Leiserowitz u. G. M. J. Schmidt, Acta Crystallogr. 18, 1058 (1965).

[8] J. D. Dunitz u. P. Strickler in A. Rich u. N. Davidson: Structural Chemistry and Molecular Biology, Freeman, San Francisco 1968, S. 595.

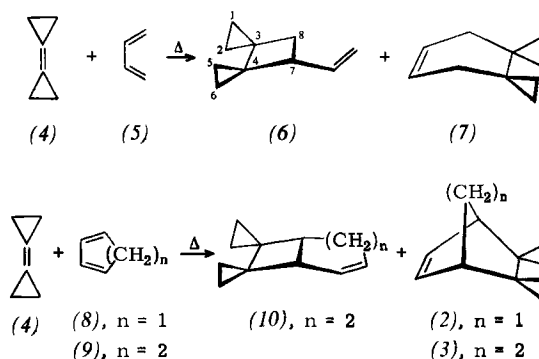
[2 + 2]- und [2 + 4]-Cycloadditionen des Bicyclopropylidens^[**]

Von Dieter Kaufmann und Armin de Meijere^[*]

Methylcyclopropan^[1] und substituierte Methylcyclopropane^[2,3] dimerisieren thermisch analog Fluoralkenen zu Cyclobutan-Derivaten. Dichlormethylcyclopropan reagiert auch mit 1,3-Butadien ausschließlich unter [2 + 2]-Cycloaddition^[4]. Potentielle [2 + 4]-Cycloaddukte wie (1), (2) und (3) des Bicyclopropylidens (4) an cyclische 1,3-Diene verdienen besonderes Interesse im Hinblick auf die mögliche elektronische Wechselwirkung zwischen den Walsh-Orbitalen^[5] der Cyclopropanringe und den π -Elektronen der Doppelbindungen durch den Raum. Wir haben daher untersucht, ob bei der thermischen Umsetzung von (4) mit 1,3-Dienen [2 + 4]-Cycloaddukte gebildet werden.



Bicyclopropyliden (4)^[6] wurde jeweils mit einem 4- bis 8-fachen molaren Überschuß 1,3-Butadien (5), Cyclopentadien (8) oder 1,3-Cyclohexadien (9) unter Zusatz einer Spur Hydrochinon in abgeschmolzenen Glasampullen auf 150–180°C erhitzt. Die Rohproduktgemische wurden gaschromatographisch analysiert; mit Hilfe der Kombination Gaschromatograph-Massenspektrometer (GC-MS) wurden zunächst die Komponenten mit den für die jeweiligen Cycloaddukte von (4) zu erwartenden Molekulargewichten identifiziert. Die einzelnen Komponenten wurden dann durch präparative Gaschromatographie rein isoliert; ihre



Strukturzuordnung gründete sich vorwiegend auf NMR-spektroskopische Befunde^[7]. Die Reaktionsbedingungen und die relativen Ausbeuten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Cyclopentadien (8) ergab nur ein Produkt der Massenzahl 146, mit der GC-MS-Kombination konnte im Rohgemisch keine weitere Komponente der gleichen Massenzahl nachgewiesen werden. Das NMR-Spektrum (CCl₄) dieses Produktes zeigte Multipletts zentriert bei $\tau = 9.88$ (8 Cyclopropylprotonen), $\tau = 7.88$ (2 Brückenkopfprotonen) und

[*] Dipl.-Chem. D. Kaufmann und Doz. Dr. A. de Meijere
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Gefördert mit Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen und durch Sachspenden der Firmen Deutsche Solvay-Werke, Rheinberg Rhld. und Degussa, Frankfurt/M.