

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%.

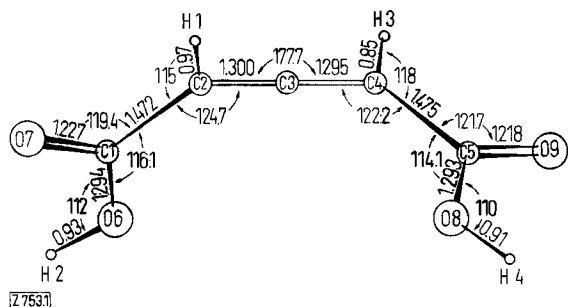


Abb. 1. Geometrische Parameter der Allendicarbonsäure.

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).

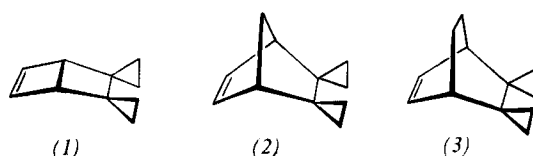
[7] L. Leiserowitz u. G. M. J. Schmidt, Acta Crystallogr. 18, 1058 (1965).

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

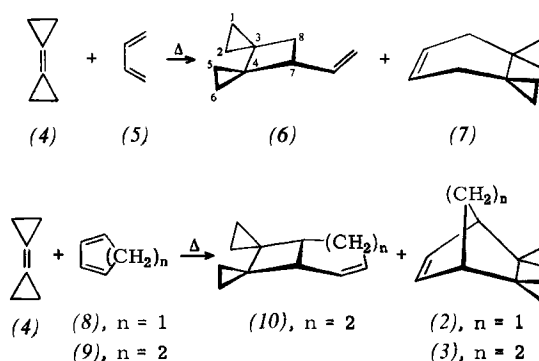
[2 + 2]- und [2 + 4]-Cycloadditionen des Bicyclopropylidens^[**]

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.

$\tau=3.80$ (2 Olefinprotonen) sowie ein AB-Liniensystem zentriert bei $\tau=8.20$ (2 Methylenprotonen); Zahl und Kopplungsaufspaltung der Signale sprechen für die Struktur des Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-5,6-dispirocyclopropan (2)^[17].

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der Umsetzung von (4) mit 1,3-Dienen.

Dien	Reaktionsbedingungen		Produkte, rel. Ausb.		Gesamtausbeute [b]
	T [°C]	t [h]	[2+2]-Addukt	[2+4]-Addukt	
(5)	180	12	(6) 92%	(7) 8%	54%
(8)	150	10	[a]	(2) >97%	16% [c]
(9)	170	11	(10) 78%	(3) 22%	50%

[a] Ein (10) entsprechendes Produkt mit $n=1$ konnte nicht nachgewiesen werden.

[b] Gesamtausbeute der gaschromatographisch isolierten Produkte.

[c] Bei dieser Reaktion war das Bicyclopropyliden (4) nicht vollständig umgesetzt.

Bei der Umsetzung von (4) mit 1,3-Cyclohexadien (9) entstanden außer dimerem Cyclohexadien (MG 160) zwei weitere Produkte der Massenzahl 160. Das NMR-Spektrum (CDCl_3) der einen Komponente zeigte Multipletts zentriert bei $\tau=9.95$ (8 Cyclopropylprotonen), $\tau=8.79$, 8.15 (je 2 Protonen der Äthanobrücke, *endo*- bzw. *exo*-ständig zur Doppelbindung), $\tau=8.47$ (2 Brückenkopfprotonen) und $\tau=3.66$ (2 Olefinprotonen); es war identisch mit demjenigen einer auf unabhängigem Wege synthetisierten Probe von Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-5,6-dispirocyclopropan (3)^[18]. Das Spektrum (CCl_4) der überwiegenden Komponente mit Multipletts bei $\tau=9.83$ (8 Cyclopropylprotonen), $\tau=8.47$, 7.98 (je 2 Methylenprotonen), $\tau=7.37$, 7.07 (je 1 Methinproton) und $\tau=4.48$, 4.11 (je 1 Olefinproton) ist nur mit der Struktur des Bicyclo[4.2.0]oct-2-en-7,8-dispirocyclopropan (10) vereinbar.

Das nicht *cis*-fixierte Dien 1,3-Butadien (5) ergab zwei Cycloaddukte des Molekulargewichts 134. Ein nur in 8% relativem Anteil gebildetes Produkt war nach NMR-Spektrum und GC-Retentionszeit identisch mit authentischem Dispiro[2.0.2.4]dec-8-en (7)^[11]. Dem Hauptprodukt kommt nach seinem NMR-Spektrum (CCl_4) mit Signalen bei $\tau=9.75$ (m, 8 Cyclopropylprotonen), $\tau=7.64$ (in Doubletts aufgespaltenes AB-Liniensystem, 2 Cyclobutyl-Methylenprotonen), $\tau=6.93$ (q, 1 Cyclobutyl-Methinproton), $\tau=5.21$, 5.07, 4.15 (ABC-Liniensystem, 3 Vinylprotonen) die Struktur des 7-Vinyldispiro[2.0.2.2]octans (6) zu.

Versuche zur Umsetzung von (4) mit in situ erzeugtem Cyclobutadien^[12] mit dem Ziel der Darstellung des Bicyclo[2.2.0]hex-2-en-5,6-dispirocyclopropan (1) verliefen bisher ohne Erfolg. Zwar konnte kein unumgesetztes (4) zurückgewonnen werden, jedoch ließ sich im Rohprodukt mit der GC-MS-Kombination auch keine Komponente mit dem zu erwartenden Molekulargewicht 132 auffinden.

Nach den vorliegenden Befunden verhält sich Bicyclopropyliden (4) bei der Reaktion mit konjugierten Dienen anders als Dichlormethylencyclopropan^[4]. Zwar addiert sich (4) offenbar auch bevorzugt nach einem Diradikal-Mechanismus, jedoch kann es ebenfalls über den Übergangszustand der synchronen Diels-Alder-Reaktion reagieren, wie das Auftreten des [2+4]-Addukts (7) an Butadien beweist^[13,14].

Die Frage der elektronischen Wechselwirkung zwischen Cyclopropanringen und Doppelbindungen durch den Raum in Verbindungen des Typs (2) und (3) wird zur Zeit mit Hilfe der Photoelektronen-Spektroskopie untersucht^[16].

Eingegangen am 23. November 1972 [Z 754]

[1] P. Binger, *Angew. Chem.* 84, 483 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 433 (1972).

[2] W. R. Dolbier jr., D. Lomas u. P. Tarrant, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 3594 (1968).

[3] P. Le Perche u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1587.

[4] P. D. Bartlett u. R. C. Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 2145 (1972).

[5] A. D. Walsh, *Trans. Faraday Soc.* 45, 179 (1949); vgl. R. Gleiter, E. Heilbronner u. A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 54, 1029 (1971); dort weitere Lit.

[6] Dargestellt aus Cyclopropan nach A. J. Schipperijn, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 90, 1110 (1971).

[7] Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende C,H-Analysenwerte und Molekulargewichte (massenspektrometrisch ermittelt).

[8] Dargestellt aus dem Diels-Alder-Addukt von Maleinsäureanhydrid an Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien[9] durch Hydrierung der Doppelbindung und anschließende oxidative Bisdecarboxylierung der Dicarbonsäure mit Bleitetraacetat [10].

[9] A. de Meijere, *Angew. Chem.* 82, 934 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 899 (1970).

[10] A. de Meijere u. D. Kaufmann, unveröffentlichte Ergebnisse.

[11] D. S. Magrill, J. Altmann u. D. Ginsburg, *Israel J. Chem.* 7, 479 (1969).

[12] L. A. Paquette u. J. C. Stowell, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5735 (1971).

[13] Vgl. P. D. Bartlett, *Pure Appl. Chem.* 16, 187 (1968).

[14] Es wurde sichergestellt, daß sich das [2+2]-Cycloaddukt (6) unter den Reaktionsbedingungen nicht in (7) umlagert [15].

[15] Vgl. J. J. Eisch u. G. R. Husk, *J. Org. Chem.* 31, 589 (1966).

[16] In Zusammenarbeit mit M. Klessinger u. K. Wilhelm, Münster.

[17] Anmerkung bei der Korrektur (11. Jan. 1973): (2) wurde auf unabhängigem Wege dargestellt aus dem Diels-Alder-Addukt von Äthylentetracarbonsäuredianhydrid an Cyclopentadien (J. Sauer, B. Schröder u. A. Mielerk, *Chem. Ber.* 100, 315 (1967)) analog der Synthese von (7) [11].