

seneinheiten umgerechnet und damit die Analysenzeit (Verdampfungszeit) verkürzt werden könnte.

Eine zweite Begrenzung liegt darin begründet, daß das Auflösungsvermögen des elektrostatischen Ablenkfeldes in den genannten kommerziellen Geräten relativ gering ist. Es dürfte bei max. 200–300 (10 % Tal) liegen. Es sind daher Schwierigkeiten bei der Bestimmung von (X–1)-Signalen bei größeren Ionen zu erwarten. Für übliche strukturanalytische Fragestellungen dürfte diese Einschränkung allerdings kein unüberwindbares Hindernis darstellen.

Als weitere Begrenzung der Methode ist zu vermerken, daß wir bei der verwendeten Geräte-Geometrie nur einen relativ kleinen Ausschnitt aus dem Leben der Ionen betrachten können. Bei einer Geschwindigkeit von rund $7 \cdot 10^4$ m/s durchfliegt nämlich ein Ion der Masse 100 die zweite feldfreie Strecke von etwa 0,25 m in nur ca. $3 \cdot 10^{-6}$ s. Wie wir früher sahen, beträgt die entsprechende totale Flugdauer rund 10^{-5} s. Mit den erwähnten Gerätetypen läßt sich somit höchstens etwa ein Viertel der Ionenflugdauer beobachten. Eine gewisse Ausdehnung des Beobachtungsraumes ist durch Erniedrigen des Beschleunigungspotentials U möglich. Nach Gl. (1) läßt sich dadurch die Ionengeschwindigkeit verkleinern und damit die Flugdauer verlängern, allerdings nur um einen Faktor \sqrt{U} . Eine weitergehende Vergrößerung des „Beobachtungsfensters“ wäre nur durch apparative Änderungen zu erreichen. Ein weiteres Problem ergibt sich aus der relativ beschränkten Empfindlichkeit. Eine Ionenquelle mit höherer Ionenausbeute dürfte hier eine willkommene Verbesserung bringen.

Immerhin darf abschließend gefolgert werden, daß uns mit der DADI-Massenspektrometrie ein weiteres wertvolles Hilfsmittel zur Strukturaufklärung von Verbindungen in die Hand gegeben ist.

Diese Arbeit wurde unterstützt vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.8850.73).

Eingegangen am 10. Mai 1974,
in gekürzter Form am 23. Dezember 1974 [A 71]

- [1] Vortrag der Arbeitsgemeinschaft K. H. Maurer, C. Brunnée, G. Kappus, K. Habfast, U. Schröder u. P. Schulze (Varian MAT, Bremen), 19th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Atlanta, Mai 1971.
- [2] J. H. Beynon u. R. G. Cooks, *Res./Dev.* 22, 26 (1971).
- [3] J. H. Beynon, *Anal. Chem.* 42, 97A (1970).
- [4] J. B. Hendrickson, D. J. Cram u. G. S. Hammond: *Organic Chemistry*, 3rd Ed. McGraw-Hill, New York 1970, S. 283ff.
- [5] U. P. Schlunegger, unveröffentlicht.
- [6] H. von Felten, Licentiatsarbeit, Universität Bern 1972.
- [7] U. P. Schlunegger, S. Leutwyler, F. Friedli u. R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* 58, 65 (1975).
- [8] W. J. Richter, J. G. Liehr u. P. Schulze, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4503.
- [9] J. G. Liehr, P. Schulze u. W. J. Richter, *Org. Mass Spectrom.* 7, 45 (1973).
- [10] W. J. Richter u. A. M. Braun, *Helv. Chim. Acta* 56, 569 (1973).
- [11] H. Heimgartner, P. A. Weibel u. M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* 57, 1510 (1974).
- [12] R. Scheffold u. J. Löliger, persönliche Mitteilung.
- [13] W. Wiegrebe, E. G. Herrmann, U. P. Schlunegger u. H. Budzikiewicz, *Helv. Chim. Acta* 57, 301 (1974).
- [14] W. Wiegrebe, L. Wehrhahn u. U. P. Schlunegger, *Pharm. Acta Helv.*, im Druck.
- [15] W. Wiegrebe, U. P. Schlunegger u. E. G. Herrmann, *Pharm. Acta Helv.* 49, 253 (1974).
- [16] D. Brent u. D. Rouse, Application Note No. 12, Varian MAT 1973.
- [17] D. H. Smith, C. Djerassi, K. H. Maurer u. U. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3482 (1974); U. Rapp, Vortrag, Tagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie GDCh, München/Martinsried, Juni 1973.
- [18] K. Levens, K. H. Wipf u. F. W. McLafferty, *Org. Mass Spectrom.* 8, 117 (1974).
- [19] U. P. Schlunegger, Vortrag, Tagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie GDCh, Marburg/Lahn, Oktober 1974.
- [20] U. P. Schlunegger, Vortrag, Tagung der Arbeitsgemeinschaft Massenspektrometrie GDCh, München/Martinsried, Juni 1973.

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorrangige Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

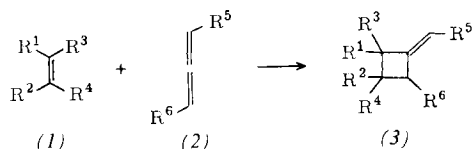
[2+2]-Cycloaddition von Allenen an Alkene^[**]

Von Joachim H. Lukas, Arjan P. Kouwenhoven und Frank Baardman^[*]

Zu den wenigen [2+2]-Cycloadditionen, die wahrscheinlich über Vinyl-Kationen^[1] verlaufen, gehören die Cyclodimerisierung von 2-Butin unter Addition von Cl_2 zu 3,4-Dichlor-tetramethylcyclobuten^[2], die Cyclodimerisierung von 1-Alkinen unter Addition von 2 mol HCl zu 1,3-Dichlor-1,3-dialkylcyclobutan^[3], die Cyclodimerisierung von Allen unter Addition von 2 mol HBr zu 1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan^[4] und die Cyclodimerisierung von 2-Butin mit AlCl_3 zum Tetramethylcyclobutadien-Aluminiumchlorid-Komplex^[5].

Wir haben gefunden, daß auch [2+2]-Cycloadditionen von Allenen (2) an Alkene (1) zu Methylencyclobutanen (3) unter dem katalytischen Einfluß von Lewis-Säuren möglich sind. Tabelle 1 zeigt Beispiele.

- [*] Dr. J. H. Lukas, A. P. Kouwenhoven und F. Baardman
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Shell Research B. V.)
Amsterdam, Badhuisweg 3 (Niederlande)
- [**] [2+2]-Cycloadditionen, 1. Mitteilung.



Sättigung (ca. 1 g/20 ml); 2, 2,3-Dimethyl-2-buten in äquimolarer Menge, 3. Äthylaluminiumdichlorid (gewöhnlich 4 M in n-Hexan) im Verhältnis 1: 50 zum Alken. Die leicht exotherme Reaktion wird unter 40°C gehalten. Nach 10 min wird die Reaktionslösung mit wenig Wasser geschüttelt, um den Kata-

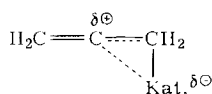
Tabelle 1. Beispiele für die [2+2]-Cycloaddition von Allenen (2) an Alkene oder Cycloalkene (1) zu Methylcyclobutanen (3). Alle Produkte wurden durch Elementaranalyse, Massenspektren, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren identifiziert. Äthylen, Propylen, Cyclohexen und 4,4-Dimethyl-2-penten reagierten nicht.

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	t [min]	Ausb. [%]
<i>cis</i> -(3a) [a]	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	15	40
<i>trans</i> -(3a) [b]	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	15	15
(3b)	C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	H	H	15	45
(3c)	CH ₃	C ₂ H ₅	H	H	H	H	15	55
(3d)	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	10	> 90
(3e)	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	< 10	> 90
(3f)	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CH ₃	CH ₃	H	H		
(3g)	-(CH ₂) ₃ -		H	H	H	H	15	50
(3h)	-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -		H	H	H	H	10	45
(3i)	CH ₃	CH ₃	H	H	H	CH ₃	20	90
(3j)	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃	15	5

[a] Dargestellt aus *cis*-2-Buten.

[b] Dargestellt aus *trans*-2-Buten.

Die katalytische Wirkung der Lewis-Säuren beruht wahrscheinlich auf einer Komplexbildung des Allens, die zur Polarisierung einer seiner Doppelbindungen in Richtung auf ein Vinylkation führt:



Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, lassen sich auf diese Weise Methylcyclobutane einfach darstellen. Zu den Faktoren, die die Wahl des Alkens einschränken, gehören:

1. Eine ausreichende Elektronendichte an der Doppelbindung; 1-Alkene reagieren nicht, während die Reaktionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge 1,2-Dialkyl- < 1,1,2-Trialkyl- < 1,1,2,2-Tetraalkyläthylen zunimmt (Cyclohexen reagiert nicht!).

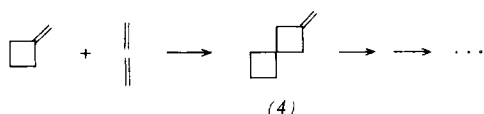
2. Sterische Hinderung; 4,4-Dimethyl-2-penten reagiert nicht.

3. Die Tendenz des Alkens zur kationischen Polymerisation.

Butadiene ergaben nur polymere Produkte, wie überhaupt die wichtigste Konkurrenzreaktion die Polymerisation des Alkens ist, die schließlich auch zur Inaktivierung des Katalysators führt. Während Methylallen noch mit Allen vergleichbar reagiert, erniedrigt weitere Alkylsubstitution die Ausbeuten.

Als Katalysatoren eignen sich die folgenden Lewis-Säuren: C₂H₅AlCl₂ (40), GaCl₃ (20), AlBr₃ (15), AlCl₃ (unbekannt), FeCl₃ (unbekannt). (In Klammern ist der Umsatz pro Katalysatormolekül für die Reaktion von Allen mit 2,3-Dimethyl-2-buten angegeben.)

Als Folgereaktion treten weitere Cycloadditionen auf, bei denen Spiroverbindungen (4) gebildet werden.



1,1,2,2-Tetramethyl-3-methylcyclobutan (3d)

In der nachstehenden Reihenfolge werden in Chlorbenzol unter Inertgas bei Raumtemperatur gelöst: 1. Allen bis zur

lysator zu zerstören, und vom Niederschlag abdekantiert. Die Lösung wird über Magnesiumsulfat getrocknet und (3d) durch fraktionierende Destillation isoliert; K_p = 118°C, Ausbeute: 90%.

Eingegangen am 20. Juni 1975 [Z 289]

CAS-Registry-Nummern:

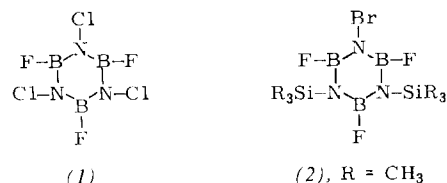
cis-(1a): 590-18-1 / *trans*-(1a): 624-64-6 / (1b): 109-68-2 / (1d): 563-79-1 / (1e): 565-77-5 / (1g): 142-29-0 / (1h): 628-41-1 / (2), (R⁵=R⁶=H): 463-49-0 / (2), (R⁵=H, R⁶=CH₃): 590-19-2 / (2), (R⁵=R⁶=CH₃): 59-96-8 / *cis*-(3a): 56391-07-2 / *trans*-(3a): 56391-68-3 / (3b): 54562-50-4 / (3c): 54562-51-5 / (3d): 54562-54-8 / (3e): 54562-57-1 / (3f): 54562-56-0 / (3g): 3642-22-6 / (3h): 36168-39-5 / (3i): 54562-53-7 / (3j): 56391-09-4.

- [1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- [2] R. Criegee u. A. Moschel, Chem. Ber. 92, 2181 (1959).
- [3] K. Griesbaum u. M. El-Abed, Chem. Ber. 106, 2001 (1973).
- [4] K. Griesbaum, J. Am. Chem. Soc. 86, 2301 (1964).
- [5] J. B. Koster, G. J. Timmermans u. H. van Bekkum, Synthesis 1972, 139.

N-Halogenborazine^[**]

Von Gernot Elter, Heinz-Jürgen Külps und Oskar Glemser^[*]

Bortrichlorid reagiert mit N-Chlor-bis(trimethylsilyl)amin unter Abspaltung von Trimethylchlorsilan zu Hexachlorborazin^[1], dem einzigen bisher bekannten N-Halogenderivat des Borazins^[2]. Während entsprechende Umsetzungen von BCl₃ oder BBr₃ mit N-Brom-bis(trimethylsilyl)amin nicht zum Borazinsystem führten^[1,3], konnten wir nun als Produkte der Reaktion von Bortrifluorid mit N-Halogensilylaminen zwei neue N-Halogenborazine isolieren:



[*] Prof. Dr. O. Glemser, Dr. G. Elter und Dipl.-Chem. H.-J. Külps
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 4

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.