

Abbildung 1 zeigt die mit einem semiempirischen quantenmechanischen Verfahren^[5] berechneten Bildungsenthalpien ΔH_f von *cis*-Cycloocten (1), Cyclooctin (2) und den drei *cis*-Cycloocteninen (3)–(5). Dabei wurde jeweils eine vollständige Geometrie-Optimierung vorgenommen^[6].

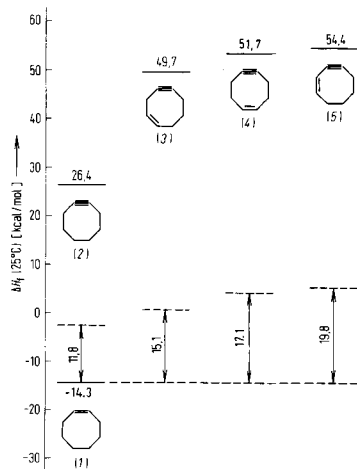
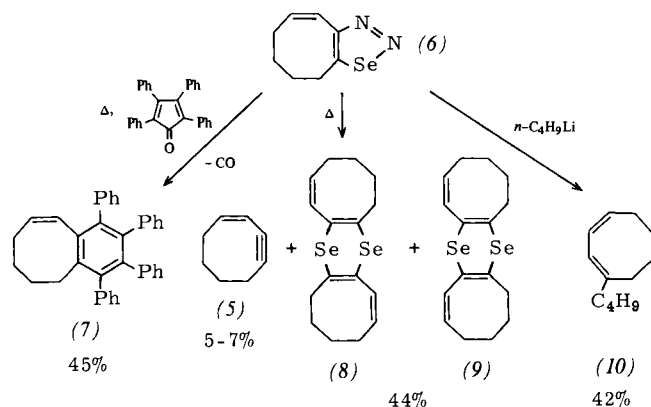


Abb. 1. Nach dem MINDO/2-Verfahren [5] berechnete Bildungsenthalpien ΔH_f und Spannungsenergien E (gestrichelte Niveaus) von (1)–(5).

Die ΔH_f -Werte beziehen sich auf die energieärmste Konformation [Symmetrie (Punktgruppe): (1), (3), (5) C_1 ; (2) C_2 ; (4) C_s]. Subtrahiert man von den Bildungswärmen der Enine (3)–(5) den nach MINDO/2 berechneten Wert für die Hydrierung einer ungespannten Dreifachbindung zur Einfachbindung (z. B. 2-Butin \rightarrow *n*-Butan) und subtrahiert man sinngemäß von der Bildungsenthalpie des Cyclooctins (2) den Wert für die Hydrierung zum *cis*-Olefin (z. B. 2-Butin \rightarrow *cis*-2-Buten), so erhält man die Überschuss-Enthalpien E (gestrichelte Niveaus). Sie sind ein direktes Maß für die Ringspannung. Da in erster Näherung die nicht-bindenden Wechselwirkungen in (1)–(5) gleich groß sind, entsprechen die Werte von E der geometrischen Spannung. Der Wert 11,8 kcal/mol für Cyclooctin steht in einem vernünftigen Verhältnis zum experimentell aus Hydrierungswärmen bestimmten Wert von 7–10 kcal/mol^[7] und den aus Kraftfeld-Rechnungen abgeleiteten Werten 12,7^[4] und 20,8 kcal/mol^[8, 9].

Verbindung (5) mit konjugiertem System ist das energiereichste *cis*-Cyclooctenin. Zur Darstellung hochgespannter Cycloalkine eignet sich besonders die Fragmentierung der entsprechenden 1,2,3-Selenadiazole. Wir synthetisierten aus *cis*-2-Cyclooctenon über das Semicarbazon mit Selenoxid das Selenadiazol (6) (Methode: ^[2d, 2f]). Bei der Thermolyse in Xylol (130–140°C) entstand (5), das in situ mit Tetraphenylcyclopentadienon (Tetracyclon) als Bicyclus (7) abgefangen wurde.



Die Thermolyse (170°C) in reiner Phase ermöglicht die Isolierung von (5), das sich bei 70 Torr am Kühlfinger der Apparatur niederschlägt. Aus dem Rückstand werden säulenchromatographisch die 1,4-Diselenine (8) und (9) erhalten. Die Fragmentierung von (6) mit *n*-Butyllithium bei –80°C führt ebenfalls zu (5), das Butyllithium addiert und durch Hydrolyse in (10) übergeht. – In ähnlichen Experimenten haben wir (3) und (4) mit Tetracyclon abgefangen.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Signale von Cyclododecin (11), Cyclooctin (2), *cis*-Cyclododecen-3-in (12) und *cis*-Cycloocten-3-in (5) (δ -Werte, CDCl_3 , TMS intern).

	$\text{---CH}_2\text{---}$ α	C= sp	C= sp	CH= sp^2	CH= sp^2	restliche C-Atome
(11)	18.4	81.5	—	—	—	24.5, 24.9, 25.7, 26.3
(2)	20.8	94.4	—	—	—	29.7, 34.5
(12)	19.6	95.4	78.6	111.1	142.3	23.9, 25.1, 25.3, 26.4, 26.6, 26.8, 27.2
(5)	21.6	114.5	94.5	111.8	149.1	25.3, 32.9, 35.5

Das hochreaktive (5) ist bei Raumtemperatur mäßig beständig. Von den Spektren sei hier lediglich das ^{13}C -NMR-Spektrum diskutiert (Tabelle 1). Der Vergleich der chemischen Verschiebungen von Cyclooctin (2) und dem ungespannten Cyclododecin (11) zeigt, daß die Ringspannung insgesamt eine Tieffeldverschiebung der Signale bewirkt. Am stärksten ist der Effekt bei den sp -Kohlenstoffatomen ($\Delta\delta = 12.9$).

Zum Vergleich mit (5) haben wir durch Thermolyse des entsprechenden 1,2,3-Selenadiazols das ungespannte *cis*-Cyclododecen-3-in (12) hergestellt. Auch bei (5) verursacht die Ringspannung eine Tieffeldverschiebung, wobei wiederum die sp -Kohlenstoffatome am stärksten betroffen sind ($\Delta\delta = 15.9$ und 19.1). Die $\Delta\delta$ -Werte können direkt als experimentelles Maß für die Ringspannung dienen^[2e].

Eingegangen am 30. März 1978 [Z 977]

- [1] H. Meier, *Synthesis* 1972, 235.
- [2] Beispiele: a) H. N. C. Wong, P. J. Garatt, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5604 (1974); b) E. Kloster-Jensen, J. Wirz, *Helv. Chim. Acta* 58, 162 (1975); c) A. Krebs, J. Odenthal, H. Kimling, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4663; d) H. Meier, M. Layer, W. Combrink, S. Schniepp, *Chem. Ber.* 109, 1650 (1976); e) H. Meier, H. Gugel, H. Kolshorn, *Z. Naturforsch.* B 31, 1270 (1976); f) H. Meier, H. Petersen, *Synthesis* 1978, im Druck.
- [3] A. T. Blomquist, L. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 2153 (1953).
- [4] H. Meier, Vortrag bei der Chemiedozententagung in Regensburg, 1976.
- [5] N. Boder, M. J. S. Dewar, A. Harget, E. Haselbach, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3884 (1970).
- [6] H. Kolshorn, H. Meier, noch unveröffentlicht.
- [7] R. B. Turner, A. D. Jarrett, P. Goebel, B. J. Mallon, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 790 (1973).
- [8] N. L. Allinger, A. Y. Meyer, *Tetrahedron* 31, 1807 (1975).
- [9] Zu beachten sind dabei auch die unterschiedlichen Definitionen der Spannungsenergie.

S_E -Reaktionen am C_3^+ -Ring: π -Angriff^[**]

Von Robert Weiss und Claus Priesner^[*]

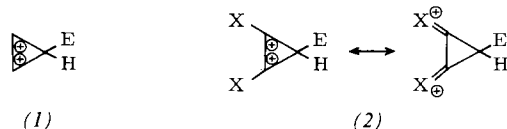
Bei allen bisher bekannten Substitutionen am aromatischen Cyclopropenylumion handelt es sich entweder um Varianten

[*] Doz. Dr. R. Weiss
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Dr. C. Priesner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 34, D-8000 München 2

[**] Funktionelle *cyclo*- C_3 -Derivate, 4. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – Als 3. Mitteilung gilt [2a].

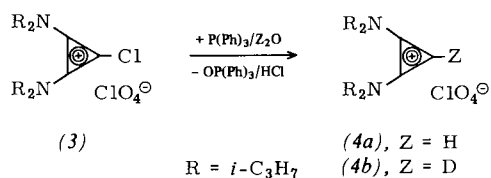
der klassischen nucleophilen Aromatensubstitution^[1] oder um 4z-Austauschreaktionen^[2]. Wir berichten über den ersten Nachweis einer elektrophilen Aromatensubstitution in diesem System.

Der hypothetische σ -Komplex (1) besitzt die ungewöhnliche Struktur eines α,β -Dicarbeniumions^[3], was a priori nahelegt, daß die elektrophile Substitution am C_3^+ -Ring der Mitwirkung zweier starker Donorgruppen gemäß (2) bedarf.



E^+ = Elektrophil, X = Donorsubstituent

Setzt man das gut zugängliche^[1] Cyclopropenyliumsalz (*3*) im Sinne einer Redoxhydrolyse mit $\text{P(Ph)}_3/\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{P(Ph)}_3/\text{D}_2\text{O}$ um, so läßt sich unter milden Bedingungen (CH_2Cl_2 , ca. 20°C) das Substitutionsprodukt (*4a*) bzw. (*4b*) praktisch quantitativ isolieren.



(4a) wurde offenbar schon von Yoshida et al. auf anderem Wege erhalten und mehrfach erwähnt^[4], ohne daß jedoch charakteristische Daten mitgeteilt worden wären. (4b) war bisher nicht bekannt.

Tabelle 1. Charakteristische Daten des Bis(diisopropylamino)cyclopropenylum-perchlorats (4a) und seines 3-Deuterioderivats (4b). Im UV-Spektrum (CH_2Cl_2) tritt nur Endabsorption auf.

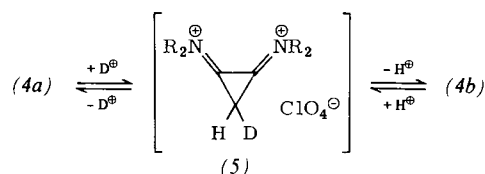
	Fp [°C]	IR (KBr) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [a] τ	¹³ C-NMR [a] δ
(4a)	201–203 (Zers.)	3105 (m) 2950 (m) 1895 (m) 1880 (m) 1570 (s)	2.7 (s, 1 H) 6.1 (mc, 4 H) 8.53/8.63 (d, J = 10 Hz)	C-1,2 133.7 C-3 99.0
(4b)	203–205 (Zers.)	2950 (m) 2350 (m) 1895 (m) 1880 (m) 1570 (s)	6.1 (mc, 4 H) 8.53/8.63 (d, J = 10 Hz)	

[a] In CDCl_3 , rel. TMS int.

Die unvergleichlich hohe Signallage des einzelnen Ringprotons im ^1H -NMR-Spektrum von (*4a*) (vgl. Tabelle 1) deutet an, daß C-3 nicht weit vom Zustand der Elektroneutralität entfernt sein kann. Die ^{13}C -Resonanzfrequenz dieses Ringatoms ($\delta = 99.0$) suggeriert sogar eine negative Überschußladung von -0.15 Ladungseinheiten^[5]. Daher erscheint ein elektrophiler Angriff an dieser Stelle des Rings möglich, wenn auch der Energieinhalt des entsprechenden σ -Komplexes als der entscheidende Parameter anzusehen ist. Als Modell für eine derartige Reaktion kam die Umwandlung von (*4a*) in saurer

Lösung zu (4b) in Frage. Bei Einwirkung von D₂O, CF₃CO₂D oder 50proz. D₂SO₄ konnte kein H/D-Austausch an (4a) beobachtet werden. Aus einer Lösung von (4a) in konz. D₂SO₄ ließ sich jedoch bereits nach wenigen Minuten durch Verdünnen mit D₂O und Extraktion mit CH₂Cl₂ reines Deuterierungsprodukt (4b) isolieren^[6]. Der umgekehrte Prozeß (4b) → (4a) erwies sich in entsprechender Weise als realisierbar und war auch im Massenspektrum von (4b) nachzuweisen^[2b, 10b].

Die Reaktionsbedingungen für diesen H/D-Austausch schließen einen Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus mit Cyclopropenyliden-Zwischenstufe^[7] aus und sind nur mit einem elektrophilen Angriff am Cyclopropenylum- π -System nach folgendem Schema^[8] vereinbar:



Der direkte spektroskopische Nachweis eines σ -Komplexes (5) gelang aber bisher nicht; die Stationärkonzentration einer solchen, vom noch unbekannten Cyclopropandion abgeleiteten Spezies sollte also bei den von uns gewählten Untersuchungsbedingungen sehr gering sein.

Sowohl die aus den NMR-Daten von (4a) zu entnehmende π -Elektronenverteilung als auch das diskutierte Reaktionsverhalten sind in Einklang mit einem ausgeprägten Vinamidiniumcharakter^[9] dieses Cyclopropenylumsystems. Wenn gleich im Prinzip zu erwarten^[10a], so ist doch das Ausmaß des Integritätsverlustes des 2π -aromatischen C_3^+ -Rings unter dem Störungseinfluß zweier starker Donorgruppen überraschend. Orientierende Versuche haben gezeigt^[2b, 10b], daß auch andere Elektrophile das H-Atom am Ring von (4a) zu substituieren vermögen. Die praktische Bedeutung solcher Reaktionen wird indes durch die Entwicklung von leistungsfähigeren Alternativmethoden geschmälert^[7].

Eingegangen am 16. Februar 1978 [Z 960a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Z. Yoshida, *Top. Curr. Chem.* **40**, 47 (1973).
- [2] a) R. Weiss, C. Schlierf, K. Schloter, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4668 (1976);
b) R. Weiss, *Habilitationschrift*, Universität München 1976.
- [3] G. A. Olah, J. L. Grant, R. J. Spear, J. M. Bollinger, A. Serianz, G. Sipos, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2501 (1976).
- [4] Z. Yoshida, *Abstr. 2. Int. Symp. Chemistry of Nonbenzenoid Aromatic Compounds*, Lindau 1974, S. 23; Z. Yoshida, H. Konishi, Y. Miura, H. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4319; Z. Yoshida, H. Konishi, S. Sawada, H. Ogoshi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 855.
- [5] Vgl. dazu H. Günther, *Chem. Unserer Zeit* **8**, 84 (1974). Es erscheint jedoch zweifelhaft, ob die für reine Kohlenwasserstoffsysteme abgeleitete Regressionsgleichung $\delta\delta = 160\Delta q_{\pi}$ ohne weiteres auf stark heteroatomgestörte Systeme angewendet werden darf. Das ^{13}C -NMR-Signal von unsubstituiertem C_3H_3^+ wird bei $\delta = 175$ beobachtet: G. A. Olah, G. D. Mateescu, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1430 (1970).
- [6] Anionenaustausch wurde dabei nicht beobachtet.
- [7] R. Weiss, C. Priesner, H. Wolf, *Angew. Chem.* **90**, 486 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, Nr. 6 (1978).
- [8] Zur Vereinfauchung wurden der an C-3 dideuterierte sowie der diprotonierte σ -Komplex im Formelschema nicht berücksichtigt.
- [9] Vgl. D. Lloyd, H. McNab, *Angew. Chem.* **88**, 496 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 459 (1976). Die Autoren werfen die Frage auf, ob Diaminocyclopropenylumsalze als spezielle Vinamidiniumsysteme aufzufassen seien.
- [10] a) R. Weiss, C. Schlierf, H. Kölbl, *J. Org. Chem.* **41**, 2258 (1976); b) C. Priesner, *Dissertation*, Universität München 1977.