

(„ON“) Kennlinienteil (Punkt B) auftritt. Erniedrigt man jetzt die Spannung, so bleibt der Werkstoff niederohmig. Das reversible Rückschalten zum Kennlinienpunkt D des hochohmigen („OFF“) Zustandes erfolgt, sobald der Punkt C im niederohmigen Kennlinienteil erreicht wird.

Zur Untersuchung des Schaltverhaltens wurden die Proben mit Einzelrechtecksimpulsen der Dauer t_s und der Amplitude U_s bei einem Schutzwiderstand R_s in Reihe geschaltet und Strom sowie Spannung speicheroszillographisch erfaßt. Die Schalteigenschaften hängen ab von der Zusammensetzung der Gläser (Ag/Si-Verhältnis), den Formierungsbedingungen (R_F , t_F) und den Schaltparametern (t_s , U_s , R_s). Als am besten schaltbar erwiesen sich mit $R_F=1\text{ M}\Omega$ und $t_F=0.5\text{ s}$ formierte Proben der Zusammensetzung Ag/Si=4.

Der Mechanismus des Schaltvorganges ist noch nicht im einzelnen geklärt. Vermutlich sind „Silbercluster“ von Bedeutung, wie sie in den kristallisierten Silber(I)-silicaten mit Röntgenbeugungsmethoden nachgewiesen worden sind^[1a,2] und mit hoher Wahrscheinlichkeit auch in den untersuchten Gläsern vorliegen. Solche silberreiche Zonen neben silberarmen Bereichen wurden auch bei der Deutung des vergleichbaren Schaltverhaltens von Silbermetaphosphatgläsern^[4] diskutiert. Da der jeweils eingestellte Speicherzustand ohne Haltestrom bestehen bleibt, müssen während des Schaltvorganges Strukturänderungen stattfinden. Besonders aufschlußreich erscheint daher ein Vergleich der Strukturen des Werkstoffs in den beiden Schaltzuständen (ON/OFF); entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Experimentelles

Zur Herstellung der Gläser wurden intensiv vermahlene (Achatkugelmühle) Gemenge von Ag_2O (p.a., Merck) und SiO_2 (T-Quarz, Riedel-deHaen) in Korundfingertiegeln unter einem Sauerstoffdruck $\geq 1800\text{ bar}$ bei 600°C geschmolzen (Ag/Si-Verhältnisse: 1, 2, 3, 4, 6 und 8). Die erkalteten Tiegel wurden mit dem glasartig erstarrten Inhalt in Scheiben von ca. 1 mm Dicke geschnitten (Diamantscheibe) und

- [1] a) M. Jansen, Acta Crystallogr. B 33, 3584 (1977); b) noch unveröffentlicht; c) M. Jansen, H.-L. Keller, Angew. Chem. 91, 500 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 464 (1979).
[2] M. Jansen, Habilitationsschrift, Universität Gießen 1978; J. Less-Common Met; im Druck.
[3] H. H. Käs, W. Platzer, J. Tille, Glastechn. Ber. 52, 25 (1979).
[4] H. H. Käs, Naturwissenschaften 64, 434 (1977); H. H. Käs, H. Herwig, Sci. Electr. 24, 124 (1978).

Drei Variationen der [2+2]-Cycloaddition von Bicyclopropylyden^[**]

Von Walter Weber, Ihsan Erden und Armin de Meijere^[*]
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Bicyclopropylyden (1), über dessen [2+2]- und [2+4]-Cycloadditionen an konjugierte Diene früher berichtet wurde^[1], ist neuerdings relativ gut zugänglich^[2] und kann als Synthone zur Darstellung von Verbindungen genutzt werden, die die Bicyclopropylgruppierung als Teil eines Dispirosystems enthalten. Wie wir jetzt fanden, reagiert (1) nicht mit elektronenreichen Olefinen, sehr glatt dagegen mit einer Reihe elektronendefizienter Doppelbindungssysteme.

So ergibt (1) mit Trichlorethylen die Trichlor-dispiroverbindung (2) (siehe Tabelle 1), und mit Acrylnitril bildet sich in 2 h bei 180°C mit mehr als 90% Ausbeute das Cyanderivat (3). Vermutlich verläuft die Addition zweistufig über ein 1,4-Diradikal oder im zweiten Falle auch ein 1,4-Zwitterion^[3], denn mit Fumarsäuredinitril entsteht analog ein Gemisch von 78% *trans*- (4) und 22% *cis*-Dispiro[2.0.2]octan-7,8-dicarbonitril (5). Dabei ist der Ringschluß der Zwischenstufe reversibel; gaschromatographisch gereinigtes (4) isome-

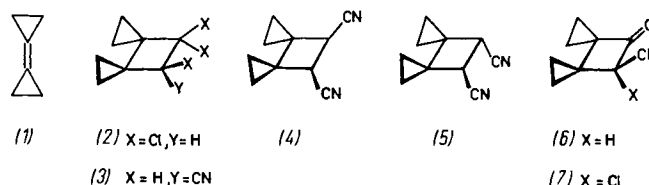


Tabelle 1. Cycloadditionen an Bicyclopropylyden und charakteristische Daten der Produkte [a].

Reaktionsbedingungen	Ausb. [%]	Produkt	(Fp $^\circ\text{C}$)	$^1\text{H-NMR}$ - (δ -Werte) und IR-Daten ($\bar{\nu}$ [cm^{-1}])
4 d, 180°C	18	(2)	(—)	0.29–1.27 (m, 8 H), 5.02 (s, 1 H); 3080, 3000 ($\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ cyclopropyl.)
2 h, 180°C	90	(3)	(32)	0.18–0.82 (m, 8 H), 3.25 (AB-Teil eines ABX, 1 H), 2.40–2.58 (dd, 2 H); 2230 ($\nu_{\text{C-N}}$)
2 h, 180°C	56	{ 78% (4) 22% (5)	(88–90)	0.15–0.89 (m, 8 H), 3.53 (s, 2 H); 2240 ($\nu_{\text{C-N}}$) 0.17–0.89 (m, 8 H), 3.40 (s, 2 H); 2240 ($\nu_{\text{C-N}}$)
17 h, 34°C , Et_2O	63	(6)	(30)	0.58 (m, 2 H), 0.73 (m, 2 H), 0.92 (m, 1 H), 1.00 (m, 1 H), 1.38 (m, 3 H); 1790 ($\nu_{\text{C=O}}$)
17.5 h, 34°C , Et_2O	59	(7)	(74)	0.79 (m, 2 H), 1.02 (m, 2 H), 1.32 (m, 2 H), 1.56 (m, 2 H); 1800 ($\nu_{\text{C=O}}$)
20 min, -78°C , dann 2 h, 25°C	65	15% (9b)	(120)	0.59 (m, 2 H), 0.73 (m, 2 H), 0.93 (m, 2 H), 1.23 (m, 2 H), 5.83 (br. s, 1 H); 3220 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$)
CH_2Cl_2 , Hydrolyse	85%	(10b)	(87)	1.02 (m, 2 H), 1.49 (m, 2 H), 4.16 (m, 2 H), 4.56 (m, 1 H), 4.77 (m, 1 H), 6.90 (br. s, 1 H); 3210 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1695 ($\nu_{\text{C=O}}$)
10 min, 0°C , CHCl_3	83	(12)	(228–230)	0.80 (m, 4 H), 2.25 (dd, 2 H), 3.18 (dd, 2 H, $^3J=7.8, 8.6\text{ Hz}$), 7.48 (m, 5 H); 1760 ($\nu_{\text{C=O}}$)
0.5 h, 60°C , C_6H_6	80	{ 56% (14) 22% (15) 22% (16)	{ (192) (140–145)	1.30 (m, 2 H), 1.57 (m, 2 H), 3.51 (m, 2 H), 4.81 (m, 1 H), 5.09 (m, 1 H); 2260 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1660 ($\nu_{\text{C=C}}$) 0.85 (m, 4 H), 1.20 (m, 4 H); 2260 ($\nu_{\text{C=N}}$) 0.67 (m, 2 H), 1.41 (m, 2 H), 2.39 (m, 2 H), 2.64 (m, 2 H); 2260 ($\nu_{\text{C-N}}$)
12 d, 20°C , CD_3CN	57	(17)	(92)	0.80 (m, 2 H), 1.00 (m, 2 H), 1.29 (m, 4 H); 2250 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1672 ($\nu_{\text{C=N}}$)
2 d, 100°C , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	60	(19)	(99–102)	1.15 (m, 2 H), 1.64 (m, 2 H), 1.82 (s, 6 H), 4.40 (m, 2 H), 5.56 (m, 1 H), 5.63 (m, 1 H); 2250 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1640 ($\nu_{\text{C=C}}$)

[a] Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysenwerte und/oder massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewichte.

planparallel auf 0.4 mm Dicke abgeschliffen. – Beim Formieren und Schalten liegen die so vorbereiteten Proben zwischen zwei federnden, halbkugelförmigen Elektroden aus Gold.

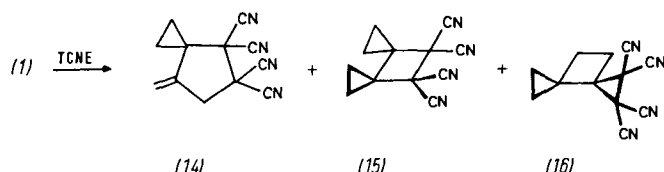
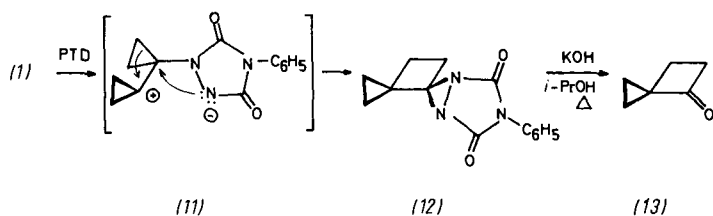
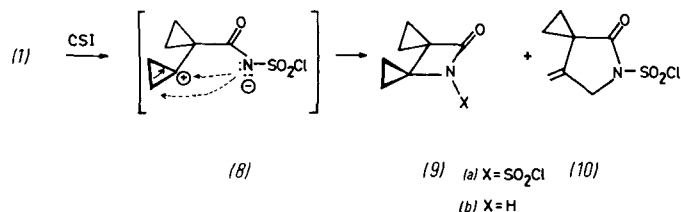
Eingegangen am 26. Oktober 1979 [Z 443]

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. W. Weber, Dr. I. Erden
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

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

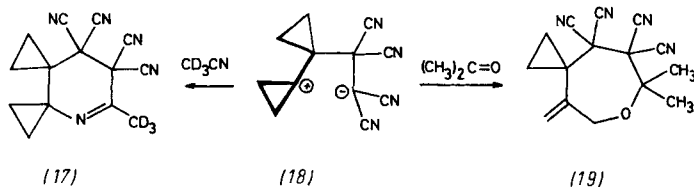
riert unter den Reaktionsbedingungen wieder zu einem Gemisch von $78 \pm 3\%$ (4) und $22 \pm 3\%$ (5). Auch Chlor- und Dichlorketen^[4] reagieren in dieser Weise zu den [2+2]-Cycloaddukten (6) bzw. (7) (siehe Tabelle 1).

Das für [2+2]-Cycloadditionen an Olefine bekannte Chlorsulfonylisocyanat (CSI)^[5] ergibt mit (1) bei -78 bis $+20^\circ\text{C}$ dagegen nur wenig (15%) β -Lactam (9a); Hauptprodukt (85%) ist das γ -Lactam (10a) (siehe Tabelle 1). Dieser Befund ist am besten mit der Annahme eines intermediären 1,4-Zwitterions (8) zu erklären, das vorwiegend unter Cyclopropyl-Allyl-Öffnung des kationischen Endes cyclisiert. Auch 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion^[6] (PTD) reagiert mit (1) schnell bei 0°C , überraschenderweise jedoch anders als



CSI: Als einziges Produkt wird das Diaziridinderivat (12) isoliert (83%). Offenbar findet hier die Cyclisierung der Zwischenstufe (11) erst nach oder gleichzeitig mit einer Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Ringerweiterung statt. Bei der alkalischen Hydrolyse bildet (12) nicht das zu erwartende Diaziridin, sondern unter Abspaltung der gesamten Urazolgruppe das Spiro[2.3]hexan-4-on (13)^[7].

Mit Tetracyanethylen (TCNE) in Benzol setzt sich (1) zwar nur unter Sauerstoffausschluß um, doch wurden mit diesem Reagens alle drei Additionstypen realisiert, wie die isolierten Produkte (14) (56%), (15) (22%) und (16) (22%) zeigen. Das dabei offenbar auftretende 1,4-Zwitterion (18) ließ sich mit CD_3CN zu (17) abfangen^[8], das ein Dispirosystem mit einem Sechsring und einer unumgelagerten Bicyclopropylgruppierung enthält; mit Aceton dagegen wurde das Abfangprodukt (19) mit siebengliedrigem Ring gebildet. Noyori et al.^[9] haben dagegen bei der Cycloaddition von TCNE an



ein Methylencyclopropan wegen des sehr geringen Lösungsmiteinflusses eine 1,4-zwitterionische Zwischenstufe für unwahrscheinlich gehalten.

Eingegangen am 30. Oktober 1979 [Z 444]

- [1] D. Kaufmann, A. de Meijere, Angew. Chem. 85, 151 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 159 (1973).
- [2] a) A. H. Schmidt, U. Schirmer, J.-M. Conia, Chem. Ber. 109, 2588 (1976); b) W. Weber, A. de Meijere, Synthesis, im Druck.
- [3] Der Einfluß von Lösungsmitteln auf den sterischen Verlauf und die Geschwindigkeit der Reaktion wurde bisher nicht untersucht.
- [4] Erzeugt aus Dichlor- bzw. Trichloracetylchlorid und Zink nach D. A. Bak, W. T. Brady, J. Org. Chem. 44, 107 (1979).
- [5] R. Graf, Angew. Chem. 80, 179 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 172 (1968).
- [6] R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, I. D. R. Stevens, Tetrahedron Lett. 1962, 615.
- [7] J. M. Denis, P. L. Percec, J. M. Conia, Tetrahedron 33, 399 (1977).
- [8] Zum Abfangen von 1,4-Zwitterionen vgl. R. Schug, R. Huisgen, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 60.
- [9] R. Noyori, H. Hayashi, M. Katô, J. Am. Chem. Soc. 93, 4949 (1971).

Cyclophane als Dienkomponenten in Diels-Alder-Reaktionen^[1]

Von Aboul Fetouh Murad, Jürgen Kleinschroth und Henning Hopf^[1*]

Professor Virgil Boekelheide zum 60. Geburtstag gewidmet

Nichtanellierte Arene gehen normalerweise keine Cycloadditionsreaktionen ein; beispielsweise beteiligen sie sich in Diels-Alder-Additionen nicht als Dienkomponenten. Um die Reaktionsträgheit zu überwinden, die den „aromatischen Charakter“^[2] dieser Kohlenwasserstoffe widerspiegelt, muß die Gesamtreaktion aktiviert werden. Das kann auf der Dienophil-Seite durch besonders reaktive Dienophile, erhöhte Temperatur und/oder Lewisäure-Katalysatoren^[3] geschehen, auf der Dien-Seite durch den Einbau überbrückender Strukturelemente in die Arene^[3,4].

Im vorliegenden ersten Vergleich des chemischen Verhaltens von [2_n]Cyclophanen zeigen wir, daß sich die Cycloadditionsfreudigkeit benzoider Arene durch Verklammerung so stark steigern läßt, daß sie diejenigen von Polyolefinen zu gleichen beginnt: Formal verhalten sich derartige Moleküle wie Cyclohexatrien-Derivate.

Zur Bestimmung ihrer Dienaktivität wurden die Phane (1)–(5) in Benzol (innerer Standard) mit den unterschiedlich reaktiven Dienophilen (6)–(11) umgesetzt (Tabelle 1).

Wie die Reaktion der Phane (1), (2) und (3) mit dem Dienophil (6) lehrt, sind Additionsneigung und Verklammerungsgrad einander proportional, vorausgesetzt, das Phan enthält mindestens ein Paar *p*-ständiger Wasserstoffatome. Daß die Isomere (4) und (5), die sich in ihrer Spannungsenergie von (3) kaum unterscheiden dürften, unter vergleichbaren Bedingungen nicht cycloaddieren, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß das Dienophil die Phane von „außen“ angreifen muß und die Substituenten an den Kohlenstoffatomen der Benzolringe beim Übergang von der sp^2 - zur

[*] Prof. Dr. H. Hopf, Dipl.-Chem. J. Kleinschroth, A. F. Murad, M. Sc. Institut für Organische Chemie der Universität Am Hubland, D-8700 Würzburg
Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig