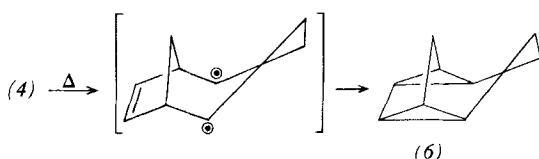


Die hohe Spannungsenergie von (1) zeigt sich in der im Vergleich zu 3,3-disubstituierten Cyclopropenen ungewöhnlichen Reaktivität. Die Cyclopropen-Doppelbindung ist wie erwartet äußerst reaktiv gegenüber Nucleophilen; z. B. addiert (1) in Gegenwart von KOtBu leicht *tert*-Butylalkohol zur Spiro-Verbindung (3)^[5]. Anders als 3,3-Dimethylcyclopropen^[8] reagiert Spiropenten (1) schon bei 0 °C schnell und quantitativ mit Cyclopentadien und Furan, ausschließlich^[9] zum *endo*-Addukt (4)^[5] bzw. zu den beiden Addukten (5a)^[5] und (5b) (1:3)^[10]. Für die Strukturzuordnungen sprechen die ¹H-NMR-Spektren: Deutliche Kopplungen zwischen den Brückenkopf- und den benachbarten Cyclopropylprotonen werden wie erwartet nur für die *endo*-konfigurierten Addukte erhalten^[10]; für diese ist auch eine stärkere Abschirmung der olefinischen Protonen als bei den *exo*-Addukten charakteristisch.



Die Thermolyse von (4) und (5) führt nicht zurück nach (1) (Retro-Diels-Alder-Reaktion), sondern im Falle von (5) zu mehreren nicht identifizierten Produkten. Aus (4) entsteht sowohl in der Gasphase bei 500 °C als auch in kondensierter Phase bei 180 °C nur Verbindung (6), die nach dem Massenspektrum ein Isomer von (4) sein muß; das ¹H-NMR-Spektrum von (6) weist nur Multiplets zwischen δ=0.1 und 2.0 auf. Der Kohlenwasserstoff (6) könnte über ein stabilisiertes 1,3-Diradikal entstanden sein; derartige Umlagerungen wurden an analogen Systemen schon früher beobachtet^[11].

Eingegangen am 16. Januar 1980 [Z 607]

- [1] J. Kao, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 760 (1978).
- [2] a) W. M. Jones, M. E. Stowe, E. E. Wells, Jr., E. W. Lester, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 1849 (1968); b) J. P. Zahra, B. Waegell, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2537.
- [3] A. A. Formanovskii, I. G. Bolesov, *Zh. Org. Khim.* 14, 884 (1978).
- [4] J. M. Denis, R. Niamouya, M. Vata, A. Lablache-Combier, *Tetrahedron Lett.* 1980, 515.
- [5] Spektroskopische Daten der neuen Verbindungen: (1): IR (CDCl₃) 3060, 1635, 1010 cm⁻¹; ¹H-NMR (CDCl₃): δ=7.10 (br. q, 2H, J=1.5 Hz), 0.58 (br. q, 4H, J=1.5 Hz); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ=114.7 (C2, C3), 16.8 (C1), 4.1 (C4, C5). (3): ¹H-NMR (CCl₄): δ=3.32 (m, 1H), 1.18 (s, 9H), 0.72-1.05 (m, 6H). (4): ¹H-NMR (CCl₄): δ=5.83 (t, 2H), 2.78 (m, 2H), 1.6-1.9 (m, 4H), 0.1-0.9 (m, 4H). (5a): ¹H-NMR (CCl₄): δ=6.05 (br. s, 2H), 4.76 (m, 2H), 2.12 (m, 2H), 0.35-1.05 (m, 4H). (5b): ¹H-NMR (CCl₄): δ=6.46 (br. s, 2H), 4.58 (br. s, 2H), 1.38 (s, 2H), 0.35-1.05 (m, 4H).
- [6] J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. Academic Press, New York 1972, S. 336.
- [7] W. A. Bennett, *J. Chem. Educ.* 45, 17 (1967).
- [8] G. L. Closs, *Adv. Alicyclic Chem.* 1, 77 (1966).

[9] Ein zweites Produkt, das jedoch nicht abgetrennt werden konnte, entstand in weniger als 5% Ausbeute. Die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen (δ=6.35) deutet allerdings auf das *exo*-Addukt hin.

[10] Cyclopropen gibt mit Furan zwei Addukte im Verhältnis 1:1; siehe R. W. La Rochelle, B. M. Trost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 1353.

[11] R. Bloch, F. Leyendecker, N. Toshima, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1025.

Untersuchung cyclischer Oligomere aus Propellanen und überbrückten Annulenen mit Bis(triazolinidionen) durch ²⁵²Cf-Plasmadesorptions-Massenspektrometrie^[**]

Von P. Ashkenazi, R. D. Macfarlane, W. A. Oertling, Heinrich Wamhoff, K. M. Wald und David Ginsburg^[+]
Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Wir studieren seit mehreren Jahren die Umsetzung ungesättigter Propellane wie (1) und überbrückter [10]Annulene mit 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen und haben dabei recht überzeugende Beweise für die Annahme gefunden, daß *syn*-Angriff (bezogen auf den Heteroring) des Dienophils (2) stattfindet, weil sekundäre Orbitalwechselwirkungen zwischen den π*-Carbonylorbitalen von (1) (LUMO) und der anti-symmetrischen n_-Kombination von lone-pair-Orbitalen am Stickstoff in (2) (HOMO) existieren^[11].

Die vielleicht interessanteste zusätzliche Stütze für diese Vorstellung ergab sich aus der Idee (von H. W.), die Propellan-Substrate mit Bis(triazolinidionen) (3)^[2] umzusetzen, und zwar in der Hoffnung, daß sich cyclische [2+2]-Oligomere bilden. Diese Hoffnung erfüllte sich bei einigen 1,6-überbrückten [10]Annulenen. Wie bei den einfacheren Reaktionen mit (2) findet wegen sterischer Hindernis durch die Brücke ausschließlich *anti*-Angriff statt, und es bilden sich [2+2]-Oligomere (4), die einen langgestreckten Hohlraum enthalten.

Mit (1) konnten jedoch keine [2+2]-Oligomere beobachtet werden. Der Hohlraum in solchen Produkten ist anscheinend nicht groß genug, um die peripheren Gruppen aufzunehmen. Im Prinzip erfüllte sich unsere Hoffnung aber auch bei (1): Manche der Substrate bildeten Oligomere vom Typ [3+3] bis [6+6] (Tabelle 1). Ein Beispiel ist Struktur (5). Beim Bestrahlen von (5) und den analogen Produkten aus Tabelle 1 in Lösung verschwanden alle Doppelbindungen; die Signale der vinylischen Protonen von (5) wurden durch die der Cyclobutanprotonen von (6) ersetzt. Wir müssen allerdings zugeben, daß wir die Konformation von (5) und (6) noch nicht eindeutig feststellen konnten, da es noch nicht gelang geeignete Kristalle für die Röntgen-Strukturanalyse zu züchten.

Bei zwei 2:1-Addukten (Tabelle 1) ließ sich das Molekulargewicht nach Rast bestimmen (z. B. in Campher, Borneol oder Bornylamin), bei den übrigen gelang dies aus Temperatur- oder Löslichkeitsgründen nicht. Die einzige Methode,

[+] Dr. P. Ashkenazi, Prof. Dr. D. Ginsburg^[+]

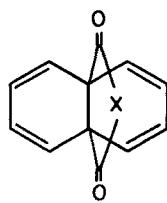
Department of Chemistry, Israel Institute of Technology
Haifa (Israel)

Prof. Dr. R. D. Macfarlane, Dr. W. A. Oertling
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

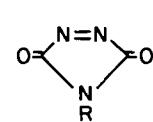
Prof. Dr. H. Wamhoff, Dr. K. M. Wald
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[+] Korrespondenzautor.

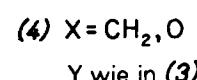
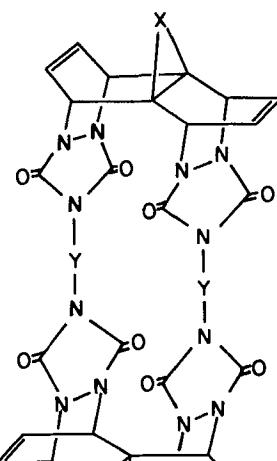
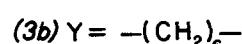
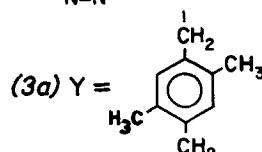
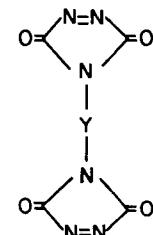
[**] Propellane, 60. Mitteilung. Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation unterstützt (R. D. M. und W. A. O.); ohne die Publikation dieser Befunde wären die hier mitgeteilten Resultate nicht zustandekommen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Bayer AG (H. W. und K. M. W.) unterstützt. Wir danken (P. A. und D. G.) Prof. Dr. A. Mandelbaum, der uns auf die ²⁵²Cf-Plasmadesorptions-Massenspektrometrie aufmerksam machte; Prof. Dr. E. Vogel danken wir für Proben der überbrückten Annulen und für Diskussionsbeiträge. – 59. Mitteilung: M. Landheer, D. Ginsburg, Heterocycles, im Druck.



- (1) a X = O
b X = NH
c X = NMe
d X = NPh



(2) R = Me, Ph



syn-Stellung zum Heteroring von (1) anzugreifen. Bei der Kombination (3a) + (1d) handelt es sich um zwölf Gelegenheiten – sechs oder acht sind aber auch schon eindrucksvoll genug. Rechnungen von Gleiter^[4] zeigen, daß die Anziehung bei der relevanten sekundären Orbitalwechselwirkung ca. 4–6 kcal/mol beträgt, d.h. in der gleichen Größenordnung wie bei einer Wasserstoffbrücke liegt. Die experimentellen Resultate der Photocyclisierung (siehe ^[5]) sind jedoch eine starke Stütze dafür, daß die sekundäre Orbitalwechselwirkung den *syn*-Angriff kontrolliert.

Tabelle 2. Umsetzung der durch 2:1-Addition gewonnenen Diene (siehe Tabelle 1) mit Dienophilen im Molverhältnis Dien:Dienophil = 1:1.

Dien	Dieno- phil	Produkt	Fp [°C]	Mol.-Gew. ber.	Mol.-Gew. gef.
[2 (1c) + (3a)]	(3b)	[4 + 4] [a]	273	2070	2091 (+ Na)
[2 (1c) + (3b)]	(3a)	[4 + 4] [a]	273–275	2070	2072
[2 (1c) + (3b)]	(3b)	[4 + 4] [a]	263–265	1974	1975
		[6 + 6] [a]		2961	2963
[2 (1d) + (3b)]	(3a)	[4 + 4]	255 (Z.)	2318	2320

[a] Photocyclisierung zu Cyclobutan-Derivaten.

Die interessanteste Folgerung aus Tabelle 2 ist vermutlich, daß der Hohlraum in einem [2 + 2]-Oligomer [aus (1)] nicht groß genug ist, um die Struktur aufrechtzuerhalten, und die Reaktanden daher weiterreagieren – zum [4 + 4]-Stadium oder noch weiter. Formel (7) zeigt die allgemeine Struktur eines [2 + 1]-Addukts, wie es aus Propellanen, aber nicht aus überbrückten [10]Annulen erhältlich ist (einfachere Fälle siehe in ^[5,6]).

Tabelle 1. Umsetzung von Dienen und Dienophilen im Molverhältnis 1:1 und 2:1.

Dien	Dieno- phil	Verhältnis 1:1		Mol.-Gew. ber.	Mol.-Gew. gef.	Verhältnis 2:1		Mol.-Gew. ber.	Mol.-Gew. gef.
		Produkt	Fp [°C]			Produkt	Fp [°C]		
(1a)	(3a)					[2 + 1]	150–160 200 (Z.)	729	729
(1b)	(3a)	[3 + 3]	>290	1582	1582	[2 + 1]	245–247	727	726
(1c)	(3a)	[3 + 3] [a, d]	250 (Z.)	1624	1624	[2 + 1]	238–240	755	755
(1d)	(3a)	[3 + 3] [d]	268–270	1812	1812	[2 + 1]	212–214	879	881
(1c)	(3b)	[3 + 3] [d]	250	1480	1482	[2 + 1]	235–236	707	708
		[4 + 4] [d]		1973	1974				
(1d)	(3b)					[2 + 1]	220 (Z.)	829	833, 834
1,6-Oxa-[10]annulen	(3a)	[2 + 2]	180	945	944				
		[3 + 3]		1417	1417				
1,6-Methano-[10]annulen	(3a)	[2 + 2] [b]	187–190	941	941				
1,6-Methano-[10]annulen	(3b)	[2 + 2]	268–270	845	844				
		[4 + 4] [c]		1689	1689				

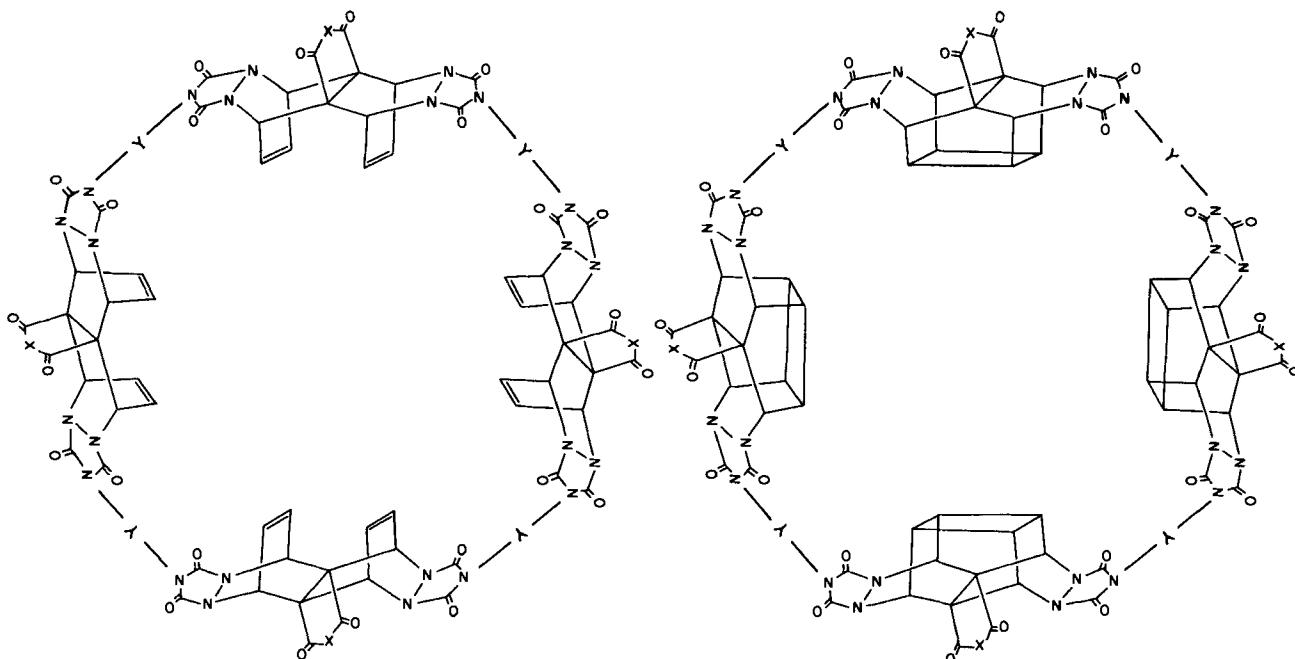
[a] In länger aufbewahrten Ansätzen zeigten sich auch [4 + 4]-, [5 + 5]- und [6 + 6]-Signale. [b] Spur [3 + 3]-Produkt. [c] Kein [3 + 3]-Signal. [d] Photocyclisierung zu Cyclobutan-Derivaten.

die die Interpretation unserer Befunde ermöglichte, war die ²⁵²Cf-Plasmadesorptions-Massenspektrometrie^[3]. Andere massenspektrometrische Methoden einschließlich der Felddesorption ergaben wegen der geringen thermischen Stabilität der Produkte höchstens Fragmente, die aus Retro-Diels-Alder-Reaktionen stammen.

Wir möchten hervorheben, daß das chemische Resultat die Photocyclisierung von Verbindungen wie (5) → (6) ist, bei denen sich schrittweise ein [4 + 4]-Oligomer bildet, doch in der Folge von schnellen Reaktionen, die dazu führt (sofort bei Raumtemperatur), hat die Bis-Verbindung (3) genügend Unterscheidungskraft, um (bei allen acht Gelegenheiten!) in

Der zentrale Teil in (7) stammt vom Bis(triazolindion) (3a) oder (3b) (abgekürzt T_a bzw. T_b), die seitlichen Teile vom jeweiligen Propellan-tetraen (abgekürzt P); (7) kann demnach z. B. als P—T_a—P oder P—T_b—P geschrieben werden (jede P-Einheit enthält noch einen Cyclohexadienring, der mit T_a oder T_b reagieren kann).

Die Umsetzung von P—T—P mit T könnte zu cyclischen Oligomeren vom Typ (8) führen, d. h. einem [2 + 2]-Oligomer; wie Tabelle 2 zeigt, werden aber häufiger Produkte vom Typ (9) erhalten. Verbindung (5) ist ein Beispiel. Das bedeutet, daß die Reaktionen von P—T_a—P mit T_a (oder T_b) oder P—T_b—P mit T_b (oder T_a) immer Kopf-(P-)Schwanz-(T-)



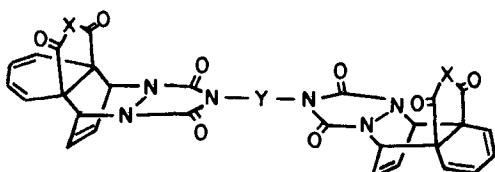
(5) X wie in (1)

Y wie in (3)

(6) X wie in (1)

Y wie in (3)

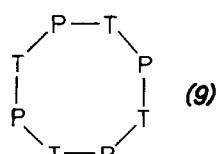
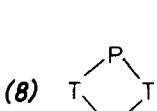
-Reaktionen sein müssen, selbst wenn sich drei P—T—P-Moleküle mit drei T-Molekülen zum Dodecamer verknüpfen (siehe Tabelle 1 und 2). Außerdem zeigt die Photoreaktion [siehe z. B. (5)→(6)], daß bei diesen Molekülen die sekundäre Orbitalwechselwirkung eine Rolle spielt, da ausschließlich *syn*-Angriff stattfindet.



(7) X wie in (1)

Y wie in (3)

Die überbrückten Annulene vom „Kölner“ Typ, die mit Dienophilen vom Typ T in *anti,anti*-Stellung zur Brücke reagieren, sind die einzigen Substrate, die stabile [2+2]-Adduk-



te mit langgestrecktem Hohlraum bilden [Typ (4)], doch können sie sich auch zu [3+3]- und [4+4]-Oligomeren umsetzen.

Eingegangen am 2. Juni 1980 [Z 612 a]

- [1] R. Gleiter, D. Ginsburg, Pure Appl. Chem. 51, 1301 (1979), zit. Lit.
- [2] K. Wald, H. Wamhoff, Chem. Ber. 111, 3519 (1978); K. B. Wagener, S. R. Turner, G. B. Butler, J. Polym. Sci. Polym. Lett. 10, 805 (1972).
- [3] R. D. Macfarlane, D. F. Torgerson, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 21, 81 (1976); Science 191, 920 (1976).
- [4] M. C. Böhm, R. Gleiter, persönliche Mitteilung; Tetrahedron, im Druck.
- [5] M. Korat, D. Tatarsky, D. Ginsburg, Tetrahedron 28, 2315 (1972).
- [6] P. Ashkenazi, E. Vogel, D. Ginsburg, Tetrahedron 33, 1169 (1977).

[*] Dr. P. Ashkenazi, Prof. Dr. D. Ginsburg [+]
Department of Chemistry, Israel Institute of Technology
Haifa (Israel)

Prof. Dr. R. D. Macfarlane, Dr. W. A. Oertling
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

Prof. Dr. H. Wamhoff, Dr. K. M. Wald
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn

[+] Korrespondenzautor.

[**] Propellane, 61. Mitteilung. Die massenspektroskopischen Untersuchungen wurden von der National Science Foundation und der Robert A. Welch Foundation unterstützt (R. D. M. und W. A. O.); ohne die Publikation dieser Befunde wären die hier mitgeteilten Resultate nicht zustandegekommen. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Bayer AG (H. W. und K. M. W.) unterstützt. Wir (P. A. und D. G.) danken Prof. Dr. A. Mandelbaum, der uns auf die ^{252}Cf -Plasmadesorptions-Massenspektrometrie aufmerksam machte; Prof. Dr. E. Vogel danken wir für Proben der überbrückten Annulene und für Diskussionsbeiträge. – 60. Mitteilung: P. Ashkenazi, R. D. Macfarlane, W. A. Oertling, H. Wamhoff, K. M. Wald, D. Ginsburg, Angew. Chem. 92, 970 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 11 (1980).