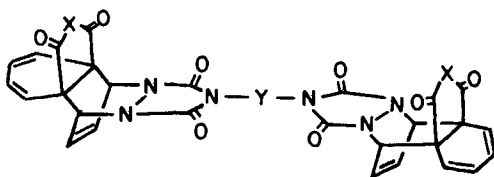


(5) X wie in (1)
Y wie in (3)

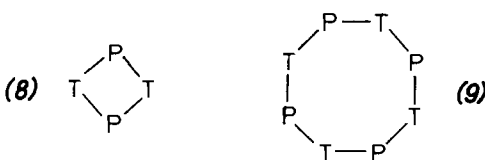
(6) X wie in (1)
Y wie in (3)

-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 612a]

- [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).

Untersuchung gemischter Oligomere aus Propellanen und überbrückten Annulenen mit Bis(maleinimiden) und Bis(triazolindionen) 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

Bei Anwendung von Propellanen als stereochemischen Modellen in mehreren Reaktionstypen fanden wir, daß Propellan-tetraene von einfachen substituierten Maleinimiden aus sterischen Gründen in *anti*-Stellung zum Heteroring angegriffen werden^[1]. Im Unterschied zu Maleinimiden enthalten substituierte Triazolindione Stickstoffatome, deren antisymmetrische *n*₂-Kombination von lone-pair-Orbitalen (HOMO) sekundäre Orbitalwechselwirkungen mit den π^* -Orbitalen der CO-Gruppen im Heteroring der Propellane ermöglicht, so daß es zum *syn*-Angriff kommt^[2].

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

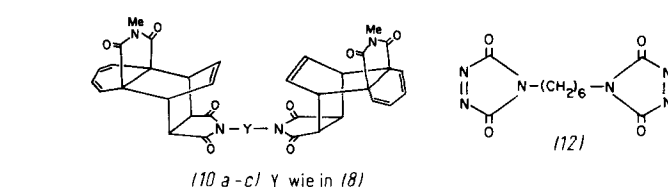
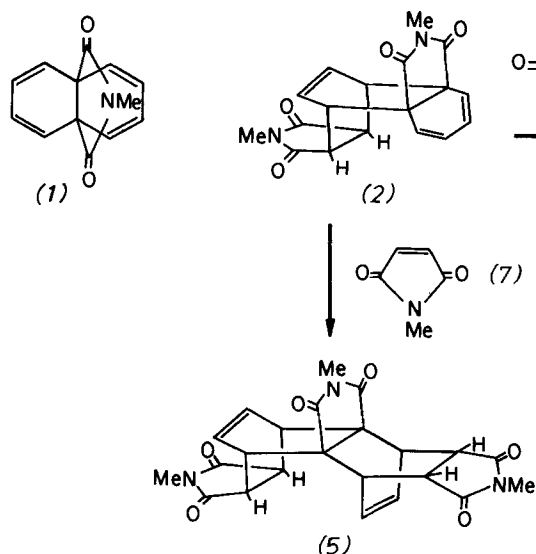
Prof. Dr. R. D. Macfarlane, Dr. W. A. Oertling
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

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

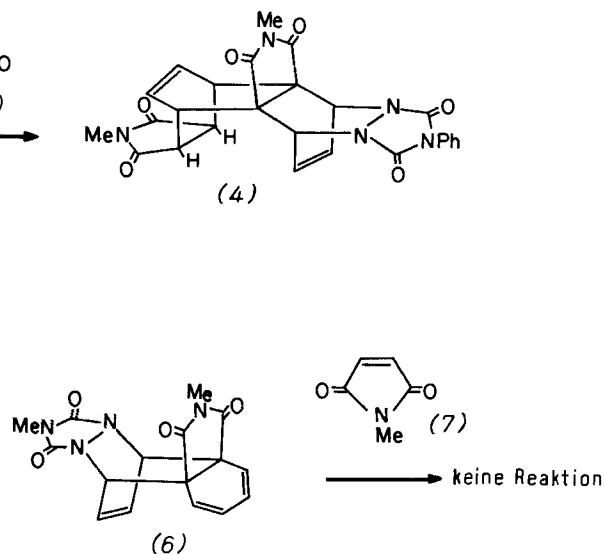
[⁺] Korrespondenzautor.

[**] 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 zustande gekommen. 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 ²⁵²Cf-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).

Zu Beginn unserer Arbeiten war bekannt, daß ein Mono-Diels-Alder-Addukt wie (2) aus einem Propellan-tetraen und einem substituierten Maleinimid mit einem einfachen Triazolindion wie (3) zu (4) reagiert und mit weiterem Maleinimid ein *anti-syn*-Bisaddukt vom gleichen Typ (4) ergibt. Das Monoaddukt (6) setzt sich dagegen mit dem substituierten Maleinimid (7) nicht einmal unter verschärften Bedingungen zu einem Bisaddukt um^[6]. Bei der folgenden Diskussion gehen wir davon aus, wenn auch ohne strengen Beweis, daß die Bis-Dienophile sich ähnlich wie die monofunktionellen Dienophile verhalten.



In Tabelle 1 sind 2:1-Addukte (10) aus dem Propellan-tetraen (1) und den Bis(maleinimiden) (8a-c) sowie das 2:1-Addukt (11) aus 1,6-Methano[10]annulen (9) und (8b) zu-



Im Hinblick auf die Resultate im vorstehenden Beitrag^[3] und auf die Existenz von Bis(maleinimiden)^[4] befaßten wir uns mit gemischten Oligomeren aus Propellan-tetraenen und überbrückten Annulen sowohl mit Bis(maleinimiden) (8) als auch mit Bis(triazolindionen) (12)^[3,5].

sammengestellt. Die Produkte (10a) und (10b) (Tabelle 1) ergaben mit (12) die Verbindungen (13a) bzw. (13b) (Tabelle 2). Neben (13a) entstand das 1:1-Addukt aus (10a) und (12) (Mol.-Gew. ber. 983, gef. 984), während (13b) stattdessen von einem Produkt begleitet war, das acht (1)-, vier (8b)- und

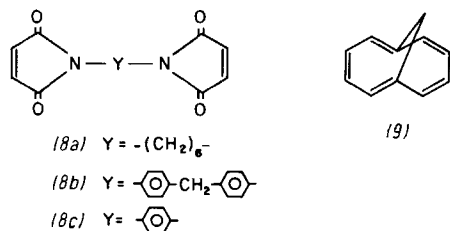


Tabelle 1. Umsetzung der Diene (1) und (9) mit Dienophilen (8) im Molverhältnis 2:1.

Dien	Dienophil	Produkt	Fp [°C]	Mol.-Gew. ber.	Mol.-Gew. gef.
(1)	(8a)	(10a)	195	703	704
(1)	(8b)	(10b)	200	785	786
(1)	(8c)	(10c)	216	695	696
(9)	(8b)	(11)	232	643	644

Tabelle 2. Umsetzung der Diene (10) mit dem Dienophil (12) im Molverhältnis 1:1.

Dien	Dienophil	Produkt	Fp [°C]	Mol.-Gew. ber.	Mol.-Gew. gef.
(10a)	(12)	(13a)	258-259	1966	1967
(10b)	(12)	(13b)	277-278	2130	2135

