

- [1] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
 [2] $a = 1113.1(2)$, $b = 1756.3(3)$, $c = 873.5(1)$ pm, $\beta = 121.45(2)$ °, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$; 1771 symmetrieeunabhängige Strukturamplituden; $R = 0.055$. Messung im Bereich $9\text{--}22$ ° an einem Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer (Hilger & Watts) mit monochromatisierter $Mo_K\alpha$ -Strahlung. Lösung Direktmethoden (Multan).
 [3] D. O. Harris, H. W. Harrington, A. C. Luntz, W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **44**, 3467 (1966).
 [4] C. D. Shirell, D. E. Williams, *Acta Crystallogr. B* **29**, 2128 (1973); V. Bertolasi, G. Gilli, *ibid.* **34**, 3403 (1978).
 [5] R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* **10**, 117 (1977).
 [6] F. Effenberger, P. Fischer, G. Prosser, G. Kiefer, *Chem. Ber.* **104**, 1987 (1971).
 [7] R. Huisgen, R. Schug, G. Steiner, *Angew. Chem.* **86**, 48 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, 81 (1974).
 [8] Vgl. E. Schaumann, J. Ehlers, *Chem. Ber.* **112**, 1000 (1979); H. M. Frey, N. S. Isaacs, *J. Chem. Soc. B* **1970**, 830.
 [9] N. D. Epiotis, R. L. Yates, D. Carlberg, F. Bernardi, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 453 (1976).

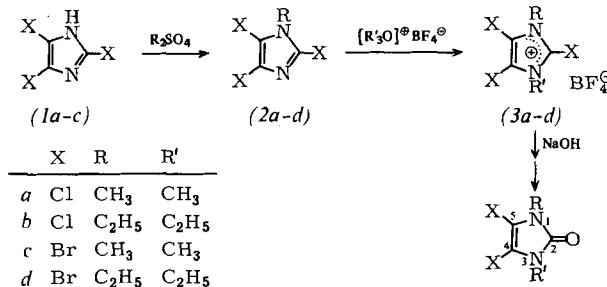
Einfache Synthese von 1,3-Dialkyl-4,5-dihalogen-2(3H)-imidazolonen^{**}

Von Heinrich Wamhoff, Wolfgang Kleimann, Gerhard Kunz und Christoph H. Theis[†]

Professor Rolf Appel zum 60. Geburtstag gewidmet

Nachdem Maleinsäureanhydride und -imide^[2a] sowie Vinylencarbonate^[2b] und deren Dihalogenderivate^[1,3], 4-Oxazolin-2-one^[4a], 1,3-Dioxole und 1,4-Dioxen^[4b] als cyclophile Moleküle untersucht worden sind, fehlte noch eine ergiebige Synthese der potentiell cyclophilen 4,5-Dihalogen-2(3H)-imidazolone^[5].

Wir fanden einen einfachen Zugang zu den Titelverbindungen (4). Trichlor- (1a)^[6] oder Tribromimidazol (1c)^[7] werden mit Dialkylsulfat zu den Alkylimidazolen (2a-d) alkyliert und sodann mit Trialkyloxonium-tetrafluoroborat in hohen Ausbeuten zu den kristallinen, stabilen, hochschmelzenden Imidazoliumsalzen (3a-d) quaternisiert. Die in Dimethylformamid gut löslichen Salze (3a-d) tauschen in verdünntem Natriumhydroxid den 2-Halogensubstituenten selektiv und nahezu quantitativ gegen die Hydroxygruppe aus. Die intermediären 2-Hydroxyimidazoliumsalze spalten mit NaOH sogleich $NaBF_4$ ab und ergeben die 4,5-Dihalogen-2(3H)-imidazolone (4a-d) (siehe Tabelle 1)^[8]. Während die Chlorderivate (4a, b) stabil sind, zerset-



[*] Prof. Dr. H. Wamhoff, Dipl.-Chem. W. Kleimann, Dipl.-Chem. G. Kunz, Dr. C. H. Theis[†]
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Photochemie von Heterocyclen, 12. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 11. Mitteilung: G. Szilagyi, H. Wamhoff, *Angew. Chem. und Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

[***] Neue Anschrift: Dynamit Nobel AG, Hauptabteilung Forschung und Entwicklung, D-5210 Troisdorf

Tabelle 1. Einige spektroskopische Daten der Verbindungen (3a-d), (4a-d) und (8). ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren mit TMS als innerem Standard, δ -Werte, Kopplungskonstanten [Hz]; IR-Spektren [cm⁻¹].

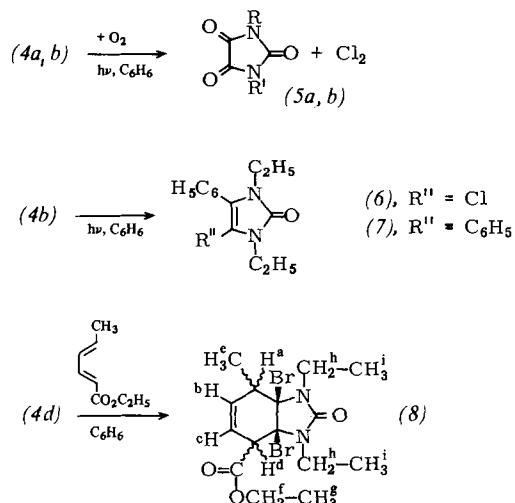
- (3a), ¹H-NMR [a]: 3.95 (s, CH₃); ¹³C-NMR [b]: 135.2 (C-2), 119.1 (C-4,5), 34.9 (CH₃)
 (3b), ¹H-NMR [a]: 4.39 (q, CH₂), 1.46 (t, CH₃, $J = 6$); ¹³C-NMR [b]: 132.5 (C-2), 120.7 (C-4,5), 45.5 (CH₂), 13.5 (CH₃)
 (3c), ¹H-NMR [a]: 3.86 (s, CH₃); ¹³C-NMR [b]: 124.8 (C-2), 112.4 (C-4,5), 38.1 (CH₃)
 (3d), ¹H-NMR [a]: 4.30 (q, CH₂), 1.39 (t, CH₃, $J = 6$); ¹³C-NMR [b]: 121.7 (C-2), 111.6 (C-4,5), 48.0 (CH₂), 13.9 (CH₃)
 (4a), ¹H-NMR [c]: 3.29 (s, CH₃); ¹³C-NMR [d]: 150.5 (C-2), 106.7 (C-4,5), 47.48 (CH₃); IR (KBr): 1720 (C=O)
 (4b), ¹H-NMR [c]: 3.75 (q, CH₂), 1.20 (t, CH₃, $J = 7.0$); ¹³C-NMR [d]: 150.4 (C-2), 106.2 (C-4,5), 37.0 (CH₂), 14.6 (CH₃); IR (KBr): 1700 (C=O), 1605 (C=C)
 (4c), ¹H-NMR [c]: 3.24 (s, CH₃); ¹³C-NMR [d]: 151.7 (C-2), 96.4 (C-4,5), 29.4 (CH₃); IR [e]: 1690 (C=O), 1580 (C=C)
 (4d), ¹H-NMR [c]: 3.75 (q, CH₂), 1.22 (t, CH₃, $J = 7.5$); ¹³C-NMR [d]: 151.0 (C-2), 96.0 (C-4,5), 38.5 (CH₂), 14.6 (CH₃); IR [e]: 1740, 1795 (C=O)
 (8), ¹H-NMR [c]: 7.29 (dd, H^a), 6.38 (dd, H^b, $J_{ab} = 14.1$), 6.14 (dd, H^b, $J_{bc} = 14.1$), 5.81 (d, H^d, $J_{cd} = 7.5$), 4.20 (q, 2H^f, $J_{fg} = 7.5$), 3.79 (q, 4H^g, $J_{gh} = 7.5$), 1.84 (d, 3H^e, $J_{ae} = 6.0$), 1.18–1.36 (m, 9H, H^{h,i})

Solventien: [a] [D₆]Aceton, [b] CD₃OD/CD₂Cl₂ 1:1, [c] CDCl₃, [d] [D₆]Benzol, [e] CHCl₃.

zen sich die Bromderivate (4c, d) bereits in Gegenwart geringster Feuchtigkeitsspuren sowie bei Lichteinwirkung.

UV-Bestrahlung (Benzol, Filter $\lambda = 350$ nm) von (4a, b) ohne Luftausschluß (oder wesentlich schneller bei Durchleiten von O₂) führt in hohen Ausbeuten zu den Dialkylparabansäuren (5a, b)^[9a], vermutlich über die intermediären Endoperoxyde^[10], die spontan Chlor eliminieren. Bei völligem Sauerstoffausschluß unter Argon wird (4b) photoaryliert (Benzol, Filter $\lambda = 320$ nm); massenspektroskopisch lassen sich (6) und (7) nachweisen (je 3% Ausbeute).

Das einzige isolierbare Diels-Alder-Addukt (8) von (4d) entsteht mit Sorbinsäureethylester durch 8 h Erhitzen in Benzol unter Inertgas. Bei vorsichtigem Aufarbeiten resultieren Kristalle, die sich rasch zersetzen. (8) wird spektroskopisch charakterisiert (siehe Tabelle 1); im Massenspektrum weist es bei $m/e = 436$ ein intensitätsschwaches Molekülion (Triplet) auf.



Arbeitsvorschrift

(2a-d): In einer Lösung von 100 mmol (1a, c) in 300 cm³ wasserfreiem Aceton suspendiert man 110 mmol wasserfreies Kaliumcarbonat, fügt 100 mmol Dialkylsulfat hinzu und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Man filtriert, dampft ein, nimmt in Ethanol auf und fällt (2a-d) mit Wasser aus. Aus-

beute/Fp (Kp): (2a): 78%/79 °C; Lit.^[6] 75 °C. (2b): 83%/56 °C/0.07 Torr; Lit.^[6] 53 °C/0.05 Torr. (2c): 75%/93 °C; Lit.^[9b] 93–94 °C. (2d): 87%/61–62 °C; Lit.^[9b] 61–62 °C.

(3a–d): 60 mmol (2a–d) werden in 50 cm³ wasserfreiem CH₂Cl₂ suspendiert. Nach Zugabe von 60 mmol Trialkyloxonium-tetrafluoroborat wird kurz zum Sieden erhitzt. Die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle werden aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausbeute/Fp: (3a): 84%/305 °C. (3b): 81%/268 °C. (3c): 76%/293–296 °C (Zers.). (3d): 81%/285–288 °C (Zers.).

(4a–d): 10 mmol (3a–d) werden in 40 cm³ Dimethylformamid gelöst und in 40 cm³ 2 N NaOH eingerührt. Das Reaktionsgemisch wird sogleich mit *n*-Hexan extrahiert und über Natriumsulfat filtriert. Man isoliert (4a–d) durch Eindampfen im Inertgasstrom. Ausbeute/Fp: (4a): 88%/88–91 °C. (4b): 82%/35–37 °C. (4c): 93%/87–88 °C (Zers.). (4d): 94%/105–106 °C (Zers.).

Eingegangen am 7. August 1980 [Z 777]

- [1] G. Szilágyi, H. Wamhoff, *Angew. Chem.* 92, 1066 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 1026 (1980).
- [2] a) D. Bryce-Smith, *Pure Appl. Chem.* 16, 47 (1968); 34, 193 (1973); D. Bryce-Smith, R. R. Deshpande, A. Gilbert, *Tetrahedron Lett.* 1975, 1627; W. Hartmann, H. G. Heine, L. Schrader, *ibid.* 1974, 883, 3101; b) W. Hartmann, R. Steinmetz, *Chem. Ber.* 100, 217 (1967); W. Hartmann, *ibid.* 101, 1643 (1968); J. Tancrède, M. Rosenblum, *Synthesis* 1971, 219; R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6693 (1970).
- [3] H. D. Scharf, *Angew. Chem.* 86, 567 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 520 (1974); H. D. Scharf, F. Korte, *Chem. Ber.* 98, 764, 3672 (1965); 99, 1289 (1966); *Angew. Chem.* 77, 452 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 429 (1965); G. Szilágyi, H. Wamhoff, P. Schör, *Chem. Ber.* 107, 1265 (1974); H. Wamhoff, H. J. Hupe, *ibid.* 111, 2677 (1978); K. M. Wald, A. A. Nada, G. Szilágyi, H. Wamhoff, *ibid.* 113, 2884 (1980).
- [4] a) K. H. Scholz, H. G. Heine, W. Hartmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1319; 1977, 2027; *Tetrahedron Lett.* 1978, 1467; b) J. Mattay, H. Leismann, H. D. Scharf, *Chem. Ber.* 112, 577 (1979).
- [5] Photoreaktionen der 1,3-Diacetyl- und 1,3-Diphenyl-4-imidazolin-2-one: G. Steffan, G. O. Schenck, *Chem. Ber.* 100, 3961 (1967); G. Steffan, *ibid.* 101, 3688 (1968); Bromierung/Dehydrobromierung von 1,3-Diacetyl-4-imidazolin-2-onen: W. Thünker, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1977; H. D. Scharf, persönliche Mitteilung.
- [6] K. H. Büchel, H. Erdmann, *Chem. Ber.* 109, 1625, 1637 (1976); A. W. Lutz, S. Lorenzo, *J. Heterocycl. Chem.* 4, 399 (1967).
- [7] I. E. Balaban, F. L. Pyman, *J. Chem. Soc.* 1922, 947.
- [8] 2-Chlorbenzothiazolium-tetrafluoroborat ist zu ähnlich glattem Cl/OH-Austausch befähigt: H. Balli, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 647, 11 (1961); quaternisierte 2-Aryl-4,5-dichlorimidazoline sind extrem baseempfindlich und zersetzt: D. Günther, D. Bosse, *Angew. Chem.* 92, 138 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 130 (1980).
- [9] a) (5a): 50% Ausbeute, Fp=152–153 °C; (5b): 71% Ausbeute, Fp=50–52 °C; H. Biltz, E. Topp, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 46, 1387 (1913): 154 bzw. 49–51 °C; b) O. Wallach, *ibid.* 15, 644 (1882); 16, 543 (1883).
- [10] Anmerkung bei der Korrektur: Ähnliche Endoperoxide entstehen auch bei UV-Bestrahlung von 4,5-Diaryl-4-oxazolin-2-onen, vgl. dazu F. S. Guziec Jr., E. T. Tewes, *J. Heterocycl. Chem.* 17, 1807 (1980).

Nichtplanare Doppelbindungen und erhöhte Reaktivität in spannungsarmen Olefinen

Von Ulrich Burkert^[*]

In hochgespannten Olefinen treten häufig nichtplanare Doppelbindungen erhöhte Reaktivität auf^[1]. Dabei sind Deplanarisierungen von Doppelbindungen infolge von Torsion wie im Tetra-*tert*-butylethylen^[2] und infolge von Knicken aus der Ebene (*out of plane bending*) wie in „9,9',10,10'-Tetrahydrodianthracen“^[3] zu unterscheiden. Die Doppelbindung in wenig gespannten Olefinen wird als planar angesehen. Wir fanden nun mittels Kraftfeldberechnungen (*molecular mechanics*)^[4], daß reine Torsionsspannungen bei im übrigen spannungsarmen Olefinen eine

Deplanarisierung von Doppelbindungen verursachen können.

Nach ab-initio-Berechnungen von *Wipff* und *Morokuma* (Geometrieeoptimierung mit STO-3G-Basisatz) haben Norbornen (1) und Norbornadien (2) nichtplanare Doppelbindungen mit den olefinischen Wasserstoffatomen auf der *endo*-Seite des Moleküls^[5]. In der berechneten Struktur von (1) ist der Winkel der Ebene C1—C7—C4 mit der Ebene der Olefinbrücke (C1—C2—C3—C4) größer als der Winkel mit der gesättigten Brücke (C1—C6—C5—C4); damit schien die Deplanarisierung der Doppelbindung durch die Abstoßung zwischen Methylenbrücke und π_{2s} -Orbital erklärt^[5]. Experimentelle Untersuchungen ermöglichen bisher keine sichere Aussage über die Planarität dieser Doppelbindungen^[6]. In Anbetracht der Tendenz von STO-3G-Rechnungen zur Unterschätzung von Bindungswinkeln und damit Vortäuschung nichtplanarer Geometrien an trigonalen Atomen^[7] wurden nun die Ergebnisse der ab-initio-Rechnung mit der Kraftfeldmethode überprüft, da mit dieser Kohlenwasserstoffgeometrien sehr genau berechnet werden können.

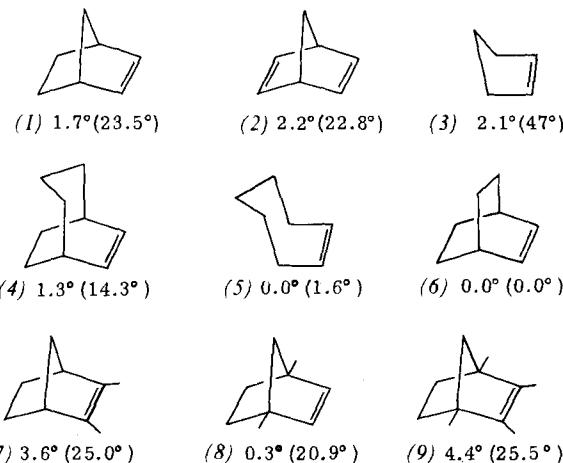


Abb. 1. Nichtplanare Olefine: Abweichung $\Delta\omega$ der CCCH-Torsionswinkel von 180° und (in Klammern) Größe von ω^* . (Cycloheptenring von (4) in Sesselkonformation. Bootkonformation ist um 1.16 kcal/mol energiereicher [4b].)

Die mit der Kraftfeldmethode^[4b] und der ab-initio-Methode^[5] erhaltenen sowie die durch Elektronenbeugung^[6a] bestimmten Geometrien von (1) und (2) stimmen weitgehend überein^[8]. Die Doppelbindungen in (1) und (2) sind auch nach der Kraftfeldrechnung nichtplanar; die Abknickung der olefinischen Wasserstoffatome zur *endo*-Seite um 1.7° in (1) und 2.2° in (2) sind bei der hohen Genauigkeit des Verfahrens signifikant. Nach beiden Rechenmethoden werden auch gleiche Winkel zwischen den drei Brückenebenen erhalten. Damit entfallen die Argumente für die Deplanarisierung der Doppelbindung als Folge primär von Orbitalabstößen, da diese im Formalismus der Kraftfeldrechnungen nicht existieren. Eine eingehende Analyse der einzelnen Wechselwirkungsterme zeigt, daß durch die Abknickung der olefinischen H-Atome deren Torsionswinkel ω^* mit den Brückenkopf-H-Atomen (an C1 und C4) vergrößert und damit eine ungünstige Torsionsspannung mit den Brückenkopf-H-Atomen gemildert wird (Abb. 2). Diese Torsionsspannung wurde zwar früher im Zusammenhang mit der erhöhten Reaktivität von *exo*-gegenüber *endo*-Norbornyl-Derivaten^[9] und der bevorzugten *exo*-Orientierung der Cycloaddition an (1) und (2) diskutiert^[10]; jedoch wurde ihr Effekt auf die Geometrie von (1) und (2) (oder des Norbornylkations, das ebenfalls dieser Torsionsspannung ausweicht) nicht untersucht.

[*] Dr. U. Burkert

Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz