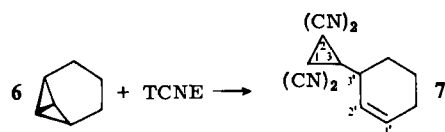


bekannten Diels-Alder-Addukt **4a**^[7] weiterreagierten. Es ist jedoch auch ein Radikationenpaar aus **1a** und TCNE als Vorstufe für Cycloheptatrien nicht ausgeschlossen.



Bei dem vorgeschlagenen Mechanismus der Bildung von **3** ist die Doppelbindung von **1** nicht essentiell; sie stabilisiert lediglich das kationische Zentrum. Deshalb reagiert das Dihydroderivat von **1**, Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan **6**^[6a,8], mit TCNE in Acetonitril bei 20°C mit 38% Ausbeute zu **7**, dem Analogon von **3**, als einziger einheitlicher Verbindung.

Reagieren Benzvalen und Homobenzvalen mit TCNE auf den in ^[1a] bzw. in dieser Arbeit vorgeschlagenen Wegen zu den umgelagerten Produkten, so fällt der unterschiedliche Angriffsort des Elektrophils an den beiden Substraten auf. Dies wäre nach der Addition von Thiophenol, bei der Radikalkettenprozesse ablaufen^[9], ein weiterer Fall, in dem die Regiochemie durch die Lokalisierung der HOMOs^[5] bestimmt wird.

Eingegangen am 25. Februar,
ergänzt am 9. April 1985 [Z 1189]

- [1] a) M. Christl, E. Brunn, F. Lanzendörfer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 373; b) zur Reaktion von Vinylcyclopropanen mit TCNE vgl. [12] in [1a] sowie B. König, D. Kaufmann, R. Näder, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 771.
[2] M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2320.
[3] a) Hergestellt durch Umsetzung von 4,5-Dibromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en mit Methylolithium und anschließende Reduktion mit Na in *tert*-Butylalkohol; b) Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51268, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[4] G. H. Wahl, Jr., *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2158.
[5] R. Gleiter, *Top. Curr. Chem.* 86 (1979) 197.
[6] Vgl. Reaktionen von Bicyclo[1.1.0]butanen mit nichtradikalischen Elektrophilen: a) W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2019; b) K. B. Wiberg, G. Szeimies, *ibid.* 92 (1970) 571; c) M. Christl, *Angew. Chem.* 93 (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 529.
[7] N. W. Jordan, I. W. Elliott, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 1445.
[8] P. G. Gassman, G. D. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2090.
[9] M. Christl, R. Lang, R. Herbert, G. Freitag, *Angew. Chem.* 92 (1980) 465; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 457.

Synthese siebengliedriger Ringe durch [($\sigma^2 + \pi^2$) + π^2]-Cycloadditionen an Homodiene**

Von Rainer Herges und Ivar Ugi*

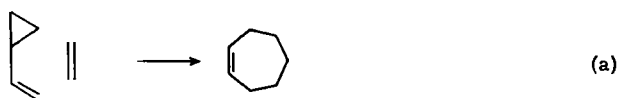
Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Die meisten der thermisch erlaubten pericyclischen Reaktionen, wie die Diels-Alder-Reaktion, die electrocyclische Reaktion von Hexatrienen, die 1,5-sigmatrope Verschiebung und die Cope-Umlagerung, verlaufen über einen aromatischen Sechszentren-Übergangszustand^[1,2]. Von den zwölf möglichen Reaktionstypen^[3] mit sechs Kohlenstoffatomen als Reaktionszentren ist nach unseren

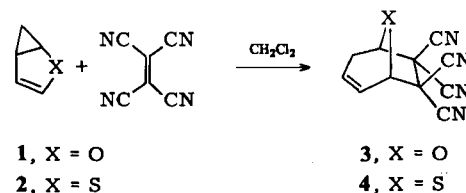
[*] Prof. Dr. I. Ugi
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Dr. R. Herges
Hydrocarbon Research Institute, University of Southern California
Los Angeles, CA 90089 (USA)

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

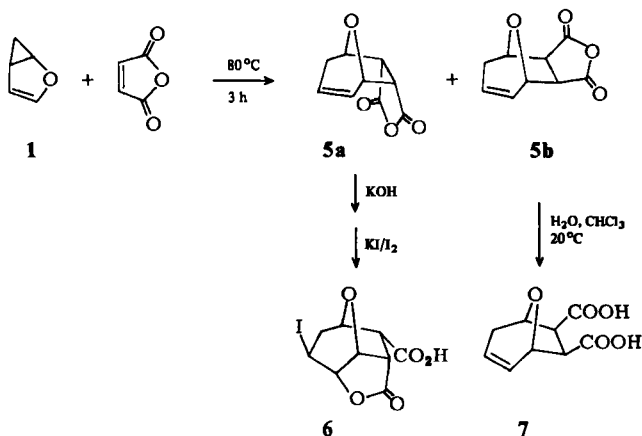
Untersuchungen mit dem artificial-intelligence-Programm IGOR^[4] von den experimentell realisierbaren nur die [($\sigma^2 + \pi^2$) + π^2]-Cycloaddition [Reaktion (a)] kaum studiert; lediglich vier Beispiele sind bekannt^[5-8], von denen allerdings eines^[7] von anderen Autoren auch mit starken Dienophilen nicht reproduziert werden konnte^[9-11]. Die Reaktion ist mit der Diels-Alder-Reaktion verwandt; eine der Doppelbindungen des Diens ist durch eine Einfachbindung ersetzt. Die bekannteste analoge Reaktion, allerdings mit einem Wasserstoffatom in der Vierzentren-Komponente, ist die En-Reaktion.



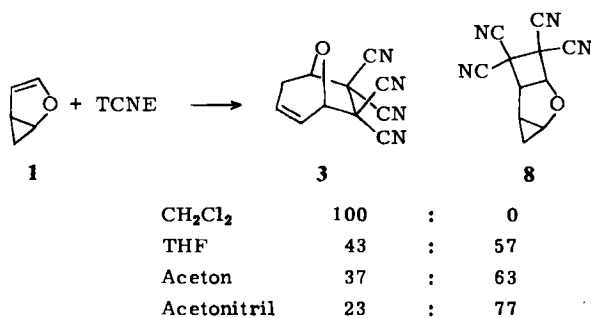
Als geeignete Homodiene haben sich Homofuran **1** und Homothiophen **2** erwiesen, die gegenüber Dienophilen fast ebenso reaktiv sind wie Furan. Sie reagieren mit Tetracyanethylen (TCNE) bei 20°C quantitativ in wenigen Minuten zu den entsprechenden [3.2.1]Bicyclen **3** bzw. **4** (Aktivierungsparameter der Reaktion von **3**: $\Delta H^\ddagger = 54.0 \pm 0.81$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = 110.9 \pm 1.7$ J mol⁻¹ K⁻¹). Der Verlauf der Reaktion läßt sich gut anhand der Abnahme der Farbe des Reaktionsgemisches verfolgen; der primär gebildete Charge-Transfer-Komplex ist beim Homofuran tiefrot, beim Homothiophen blau.



Mit Maleinsäureanhydrid reagiert Homofuran (wie Furan^[12]) zum *endo*- und *exo*-Cycloaddukt **5a** bzw. **5b** (50:50), die sich nach Hydrolyse zu **6** bzw. **7** leicht trennen lassen. Die Aktivierungsparameter der Cycloaddition, die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt wurden, betragen: $\Delta H^\ddagger = 58.6 \pm 3$ kJ/mol, $\Delta S^\ddagger = -165.3 \pm 37$ J mol⁻¹ K⁻¹. Nur das *exo*-Isomer **5b** reagiert mit Wasser zur Dicarbonsäure **7**. Das *endo*-Isomer **5a** ergibt nach Hydrolyse und Iodlactonisierung **6**^[13].

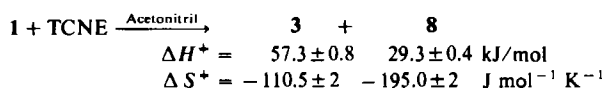


In polaren Lösungsmitteln reagiert Homofuran mit TCNE nicht nur zu **3**, sondern auch zum [($\pi^2 + \pi^2$)-Cycloaddukt **8**. Das Produktverhältnis ist sehr stark lösungsmittelabhängig^[14] (Schema 1).



Schema 1.

Da es sich um zwei in erster Näherung irreversible Parallelreaktionen handelt, können Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsparameter für beide Reaktionen getrennt bestimmt werden. Während die Aktivierungsenergie der $[(\sigma 2 + \pi 2) + \pi 2]$ -Cycloaddition auch im sehr stark polaren Acetonitril fast die gleiche ist, wie in CH₂Cl₂, wird die Reaktionsgeschwindigkeit der $[\pi 2 + \pi 2]$ -Cycloaddition in Acetonitril überhaupt erst meßbar. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt hier beim Übergang von CH₂Cl₂ zu Acetonitril um mindestens das 1000fache.



Ähnliche Verhältnisse herrschen bei der Addition von TCNE an Homothiophen. In Chloroform bildet sich ausschließlich das $[4+2]$ -Cycloaddukt, in Acetonitril in 83% Ausbeute das $[2+2]$ -Cycloaddukt. Die unterschiedlichen Ausbeuten sind auch hier nur auf die Änderung der Geschwindigkeit der $[2+2]$ -Cycloaddition zurückzuführen, die $[4+2]$ -Cycloaddition wird durch die Lösungsmittelpolarität nicht beeinflusst. Die Aktivierungsentropie der $[(\sigma 2 + \pi 2) + \pi 2]$ -Cycloaddition von TCNE ($-54 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) und Maleinsäureanhydrid ($-165 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) an Homofuran liegt ungefähr in der Größenordnung derjenigen von anderen pericyclischen bimolekularen Reaktionen, z. B. der En-Reaktion ($\Delta S^\ddagger = -134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [15]), der Diels-Alder-Reaktion ($-146 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [16]) und der 1,3-dipolaren Cycloaddition (-105 bis $-150 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [17]). Die stark negative Aktivierungsentropie spricht für einen geordneten Übergangszustand und zumindest nicht gegen einen konzentrierten Mechanismus. Auch der geringe Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Einklang mit einer konzentrierten $[(\sigma 2 + \pi 2) + \pi 2]$ -Cycloaddition. Die mit steigender Lösungsmittelpolarität sogar etwas steigende Aktivierungsenergie macht den Verlauf über eine polare Zwischenstufe sehr unwahrscheinlich.

Die meisten Vinylcyclopropanssysteme reagieren mit starken Dienophilen unter Bildung des $[2+2]$ -Cycloadduktes, Umlagerung des primär gebildeten Dipols [18] oder dessen Reaktion mit dem Lösungsmittel [19]. Zum Gelingen der $[(\sigma 2 + \pi 2) + \pi 2]$ -Cycloaddition scheint eine zusätzliche Spannung des Cyclopropanringes [6, 8] oder eine Aktivierung der Cyclopropanbindung durch ein Heteroatom notwendig zu sein.

Eingegangen am 27. Februar,
in veränderter Fassung am 30. April 1985 [Z 1195]

- [1] M. G. Evans, E. Warhurst, *Trans. Faraday Soc.* 34 (1938) 614; 35 (1939) 824.
[2] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* 83 (1971) 859; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 761.

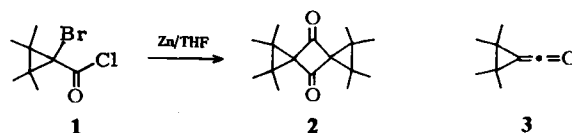
- [3] J. B. Hendrickson, *Angew. Chem.* 86 (1974) 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 47.
[4] J. Bauer, *Dissertation*, Technische Universität München 1981; J. Bauer, I. Ugi, *J. Chem. Res. (S)* 11 (1982) 298; (*M*) (1982) 3101, 3102; J. Bauer, R. Herges, E. Fontain, I. Ugi, *Chimia* 39 (1985) 43.
[5] F. W. Fowler, *Angew. Chem.* 83 (1971) 148; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10 (1971) 135.
[6] J. E. Baldwin, R. K. Pinschmidt, Jr., *Tetrahedron Lett.* 1971, 935.
[7] S. Sarel, E. Breuer, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 6522.
[8] M. Christl, E. Brunn, F. Lanzendörfer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 373.
[9] D. J. Pasto, J. K. Borchardt, T. P. Fehlner, H. Baney, M. E. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 526.
[10] H. Yamaoka, *J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A: Phys. Chem.* 44 (1980) 171.
[11] H. Yamaoka, Y. Yamada, S. Ono, T. Hanafusa, *Chem. Lett.* 1979, 523.
[12] O. Diels, K. Alder, *Chem. Ber.* 62 (1929) 554.
[13] H. Stockmann, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 2025.
[14] R. Huisgen, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 117.
[15] B. Franzus, *J. Org. Chem.* 28 (1963) 2954.
[16] J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3183.
[17] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 75 (1963) 604, 742; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2 (1963) 565, 633.
[18] Übersicht: T. Tsuji, S. Nishida, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 56; siehe auch S. Sarel, A. Felzenstein, Jr., J. Yovell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 753; A. Felzenstein, S. Sarel, J. Yovell, *ibid.* 1975, 918; S. Sarel, L. Langbeheim, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1219.
[19] D. Kaufmann, A. de Meijere, B. Hingerty, W. Sängler, *Angew. Chem.* 87 (1975) 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 816; B. König, D. Kaufmann, R. Näder, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 771.

Neuartige Carbonylcyclopropan-Dimere und -Trimere – freie Ketene oder Organometall-Zwischenstufen?*

Von Jan-Michael Wulff und H. M. R. Hoffmann*

Wir berichteten bereits über die Herstellung von Dispiro[2.1.2]octan-4,8-dionen durch Dehalogenierung von 1-Bromcyclopropan-carbonsäurechloriden mit Zink in Tetrahydrofuran (THF), z. B. $1 \rightarrow 2$ [1].

Inzwischen haben wir andere 1-Bromcyclopropan-carbonsäurechloride untersucht sowie neben Zink auch Magnesium als Reduktionsmittel und neben THF auch Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt. Wurde z. B. Magnesium zu 1 in THF gegeben und nach 5 min das IR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen, waren die Banden von 1 (1780 cm⁻¹) und von 2 (1708 cm⁻¹) im Verhältnis 1:1 sichtbar. Zusätzlich erschien eine neue Absorptionsbande bei 2115 cm⁻¹, welche wir den cumulierten Doppelbindungen im freien Carbonylcyclopropan 3 [2] zuordnen. Diese Bande hatte ca. 10% der Intensität der dominierenden Säurechloridbande und war nach etwa 10 min verschwunden. Somit ist das permethylierte 3 beträchtlich längerlebig als Carbonylcyclopropan, welches nur bei $T \leq -196^\circ\text{C}$ monomer bleibt [3]. Magnesium und THF sind auch zur Herstellung des cyclischen Dimers 2 (70–75% isolierte Ausbeute) aus 1 optimal.



Mit Zink und in wasserfreiem Acetonitril entstand neben 2 auch Dodecamethylhexahydrobenzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trifuran 4 (2:4 = 77:23; 56% kombinierte Ausbeute) [4].

[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. J.-M. Wulff
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.