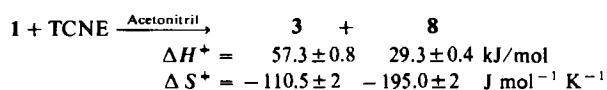


Schema 1.

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 CH_2Cl_2 , wird die Reaktionsgeschwindigkeit der $[\sigma_2 + \pi_2]$ -Cycloaddition in Acetonitril überhaupt erst meßbar. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt hier beim Übergang von CH_2Cl_2 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 ($\Delta S^+ = -134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ^[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 konzertierten Mechanismus. Auch der geringe Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist in Einklang mit einer konzertierten $[(\sigma_2 + \pi_2) + \pi_2]$ -Cycloaddition. Die mit steigender Lösungsmittelpolarität sogar etwas steigende Aktivierungsenergie macht den Verlauf über eine polare Zwischenstufe sehr unwahrscheinlich.

Die meisten Vinylcyclopropansysteme 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 Cyclopropanrings^[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.

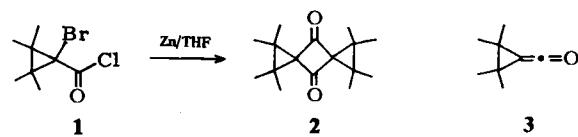
- [3] J. B. Hendrickson, *Angew. Chem.* **86** (1974) 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 47.
- [4] J. Bauer, *Dissertation*, Technische Universität München 1981; J. Bauer, I. Ugi, *J. Chem. Res. (S)* **11** (1982) 298; *(M)* (1982) 3101, 3102; J. Bauer, R. Herges, E. Fontain, I. Ugi, *Chimia* **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. Pischmidt, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1971**, 935.
- [7] S. Sarel, E. Breuer, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 6522.
- [8] M. Christl, E. Brunn, F. Lanzendorfer, *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. Mieler, *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. Sänger, *Angew. Chem.* **87** (1975) 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 816; B. König, D. Kaufmann, R. Náder, 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[2.1.2.1]octan-4,8-dionen durch Dehalogenierung von 1-Bromcyclopropancarbonsäurechloriden mit Zink in Tetrahydrofuran (THF), z. B. **1** → **2**^[1].

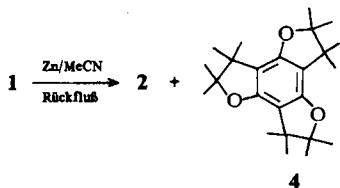
Inzwischen haben wir andere 1-Bromcyclopropancarbonsäurechloride untersucht sowie neben Zink auch Magnesium als Reduktionsmittel und neben THF auch Acetonitril als Lösungsmittel eingesetzt. Wurde z. B. Magnesium zu **1** in THF gegeben und nach 5 min das IR-Spektrum der Reaktionslösung aufgenommen, waren 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.



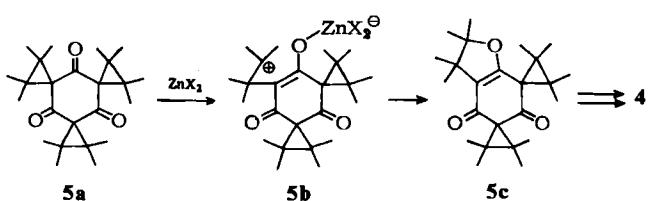
Mit Zink und in wasserfreiem Acetonitril entstand neben **2** auch Dodecamethylhexahydrobenzo[1,2-b:3,4-b':5,6-b'']trifuran **4** ($\mathbf{2} : \mathbf{4} = 77 : 23$; 56% kombinierte Ausbeute)^[4].

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

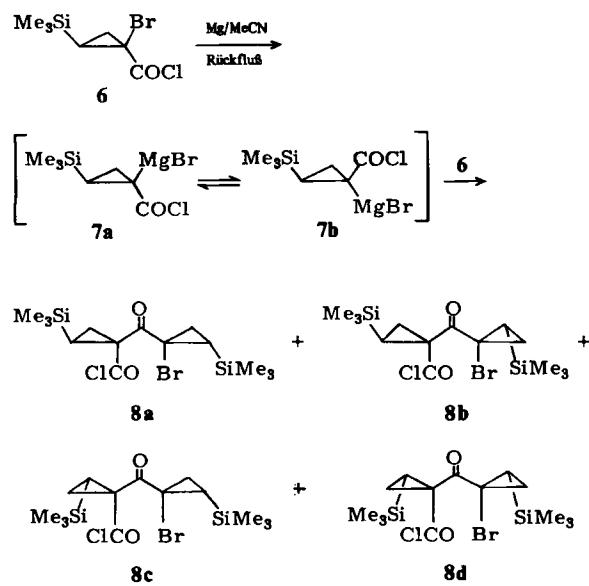
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Ein rationeller Vorläufer von 4 ist die neuartige Trispironeroverbindung 5a, welche beim Kontakt mit dem während der Reaktion erzeugten Zinkhalogenid über das tertiäre Homoallylkation in 5b schließlich das Aren 4 bilden sollte.

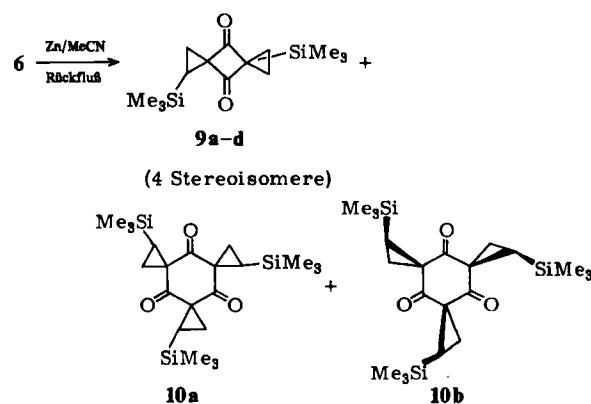


Da 1,3,5-Trihydroxybenzol (Phloroglucin) ketonähnliche Eigenschaften aufweist, schien es denkbar, daß Trispironerotriketone, anders als die hypothetische permethylierte Verbindung 5a, isoliert werden könnten. Überraschenderweise lieferte die Dehalogenierung von 6^[4] mit Magnesium in Acetonitril die β -Ketosäurechloride 8a-d als Gemisch von vier Stereoisomeren. Dimere vom Dispiro[2.1.2.1]octan-4,8-dion-Typ (vgl. 9a-d) wurden nur in Spuren (GC) gebildet. Versuche, 8 mit Zink in THF und Acetonitril zu 9 zu cyclisieren, schlugen fehl.



Jedoch ergab die Dehalogenierung von 6 mit Zink in siedendem Acetonitril vier stereoisomere Dimere 9a-d^[5] und zwei stereoisomere Trimere 10a, b (60% kombinierte Ausbeute; 9 : 10 = 88 : 12; 10a : 10b = 2 : 1). Nach Sublimation der Dimere 9a-d wurde die restliche Trimerfraktion durch Chromatographie abgetrennt (basisches Al₂O₃, Pentan/Ether 10 : 1).

Das in geringeren Anteilen gebildete cyclische Trimer konnte klar als 10b aufgrund seiner C₃-Achse identifiziert werden. In den 90- und 260 MHz ¹H-NMR-Spektren zeigte 10b nur ein Me₃Si-Signal bei δ = 0.09 und nur ein ABM-System^[4].



Das Haupttrimer 10a^[4] zeigte ein dem von 10b identisches IR-Spektrum, unter anderem eine Carbonylbande bei 1670 cm⁻¹.

Während kaum Zweifel bestehen, daß freie Carbonylcyclopropane bei der Reaktion mit Magnesium in THF auftreten (vgl. 3), ist die Bildung von Kupplungsprodukten wie 8a-d in Acetonitril eher im Einklang mit einer Organometall-Zwischenstufe wie die 1-Chlorformylcyclopropyl-Grignard-Verbindungen 7a, b. Da weiterhin die Bildung cyclischer Trimere vom 1,3,5-Cyclohexantrion-Typ (vgl. 10a, b) in der herkömmlichen Ketenchemie unbekannt ist^[6], schlagen wir vor, daß eine entsprechende Organozink-Zwischenstufe bei der Cyclotrimerisierung auftritt. Die hypothetischen 1-Chlorformylcyclopropylmetall-Verbindungen sollten sowohl nucleophil als auch elektrophil sein und auf diese Weise multiple Kupplungen, einschließlich der Polymerisation, eingehen. Ihre begrenzte Existenz kann mehreren Faktoren zugeschrieben werden, z. B. der Kovalenz der Cyclopropyl-Metallbindung, mangelnder Solvation des Metallatoms und Hinderung der Enolatresonanz aufgrund der sich entwickelnden Methylencyclopropan- und Carbonylcyclopropanringspannung.

Eingegangen am 1. April 1985 [Z 1248]

- [1] H. M. R. Hoffmann, J. M. Wulff, A. Kütz, R. Wartchow, *Angew. Chem.* 94 (1982) 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 83; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 17.
- [2] Carbonylcyclopropan zeigt IR-Banden bei 2125 und 2145 cm⁻¹ [3a]. 6-Carbonylcyclo[3.1.0]hexan zeigt eine IR-Bande bei 2126 cm⁻¹: C. Wentrup, G. Gross, A. Maquestau, R. Flammang, *Angew. Chem.* 95 (1983) 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 542.
- [3] a) G. J. Baxter, R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4283; J. L. Ripoll, *Tetrahedron* 33 (1977) 389; b) die viel größere kinetische Stabilität von Di-*t*-butylketen gegenüber dem Stammketen CH₂CO ist dokumentiert: M. S. Newman, A. Arkell, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 2498.
- [4] 4 hat C_{3h}-Symmetrie: IR (KBr): 2980 (m), 2960 (m), 2930 (m), 2870 (w), 1640 (s, C=C), 1430 (s), 1390 (w), 1375 (w), 1365 (m), 1245 (m), 1225 (w), 1170 (m), 1145 (w), 1130 (w), 1065 (vs), 960 (m), 940 (w), 850 (w), 830 (m). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.19 (s, 18 H, 6CH₃), 1.26 (s, 18 H, 6CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.05 (q, CH₃), 23.17 (q, CH₃), 44.95 (s, Me₂C=C), 91.45 (s, Me₂C=O), 111.08 (s, C=O), 153.48 (s, C=O). - Herstellung von 6: 5.44 g (20 mmol) 1,1-Dibrom-2-trimethylsilylcyclopropan (hergestellt durch Addition von Dibromcarben an Trimethylvinylsilan) wurden in 100 mL THF, 20 mL Et₂O und 20 mL Pentan gelöst. Nach Zugabe von 12.5 mL einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium (20 mmol) bei -125°C während 15 min wurde die Mischung 30 min bei -110°C gerührt und durch Behandlung mit zerstoßenem CO₂ im Überschuß carboxyliert. Die Aufarbeitung ergab eine Mischung (40 : 60, GC) an *exo*- und *endo*-Bromcarbonsäuren (1.65 g, 35%). Nach Umkristallisieren aus Ether/Pentan wurde 1-Brom-2-trimethylsilylcyclopropancarbonsäure (Brom *cis* zur Me₃Si-Gruppe) als weißer Festkörper, Fp = 135°C, isoliert. Behandlung mit SOCl₂ ergab 6. - 10b: 90- und 270 MHz ¹H-NMR, ABM-System zentriert auf δ = 1.50, 2.03 und 2.23 mit $J(AB)$ = 1, $J(AM)$ = 10.5 und $J(BM)$ = 11.5 Hz. ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 203.6 (s, C=O), 45.8 (s, spiro-C), 38.9 (m, CH₂), 32.7 (m, CH), -0.8 (q, SiMe₃). - 10a: ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.075, 0.079, 0.081 (3s, 27 H, 3 SiMe₃), 1.44, 1.49, 1.56 (M-Teil eines ABM-Systems, 3H), 1.94, 1.99, 2.06 (A-Teil eines ABM-Systems).

stems, 3 H), 2.11, 2.19, 2.29 (B-Teil eines ABM-Systems, 3 H); $J(AB) = 1$, $J(AM) = 10.5$, $J(BM) = 11.5$ Hz. Aufgrund teilweiser Überlappung wurden nur 12 der erwarteten 15 Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum beobachtet: $\delta = 203.6, 203.5$ (2 s, C=O, nur 2 Signale), 45.9, 45.7, 45.6 (3 s, spiro-C), 38.0, 37.1, 36.7 (3 m, CH_3), 33.3, 32.7 (2 m, CH, nur 2 Signale), -0.7, -0.8 (2 s, SiMe_3 , nur 2 Signale).

- [24, SiMe₃, nur 2 Signale].

[5] Das weniger gehinderte Dimer (Me₂Si-Gruppen „anti“, *trans*) wurde bevorzugt (57%) gebildet, das sterisch meistgehinderte Trimer (Me₂Si-Gruppen „syn“, *cis*) in geringster Ausbeute (3.1%).

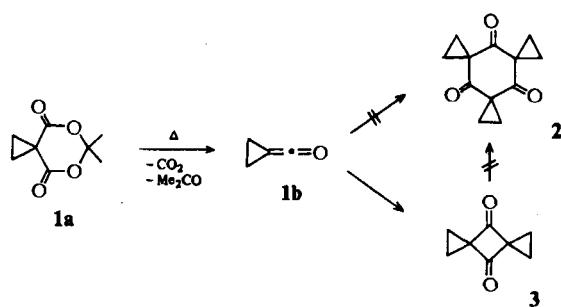
[6] S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Part 1, 2, Wiley, Chichester 1980; D. Seebach in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 4/4, Thieme, Stuttgart 1971, S. 174; W. T. Brady, *Tetrahedron* 37 (1981) 2949.

Trispiro[2.1.2.1.2.1]dodecan-4,8,12-trion**

Von H. M. R. Hoffmann*, Angela Walenta, Ulrike Eggert und Dietmar Schomburg

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

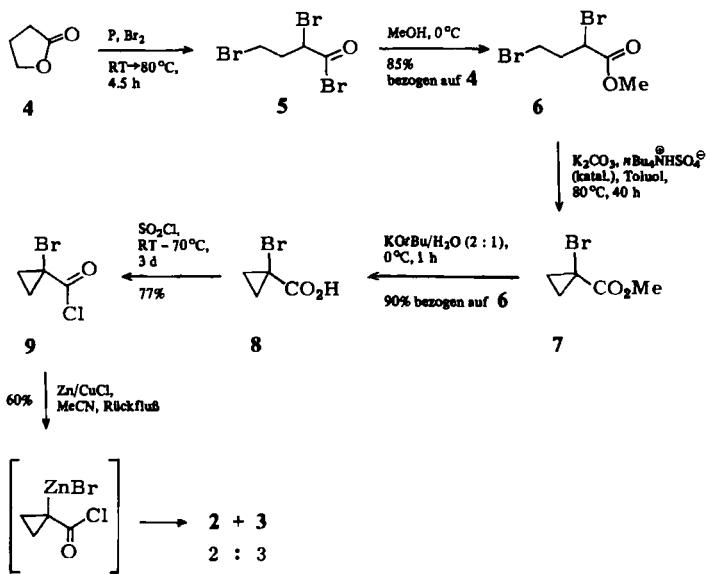
Die Titelverbindung **2** ist ein neues, einfaches und potentiell hochsymmetrisches D_{3h} -Molekül, welches präparatives und theoretisches Interesse verdient. *Freies* Carbonylcyclopropan **1b**, das nach *Brown et al.*^[1] durch Blitzthermolyse aus **1a** hergestellt wurde, cyclodimerisiert zum Di-spiroketon **3**. Hinweise auf die Bildung von **2** gibt es nicht^[2a]. Auch konnte **2** nicht durch Behandlung von **3** mit Basen erhalten werden^[3].



Wir vermuten, daß die neuartige Bildung substituierter 1,3,5-Cyclohexantrione aus potentiellen Ketenvorläufern nicht über herkömmliche Ketene abläuft, sondern daß Organometall-Zwischenstufen, wahrscheinlich 1-Chlorformylcyclopropylzink-Verbindungen, auftreten^[2b]. Damit war der Versuch einer direkten dehalogenierenden Cyclo-trimerisierung von 1-Bromcyclopropancarbonsäurechlorid 9 von Interesse.

Die Herstellung von 1-Bromcyclopropancarbonsäure **8** durch α -Bromierung von Cyclopropancarbonsäure war nicht erfolgreich^[4]; jedoch kann **8** leicht aus γ -Butyrolacton **4** gewonnen werden. Alle Reaktionen im Schema 1 sind einfach und verlaufen in hoher Ausbeute. So wurden **8** ($F_p = 78-80^\circ\text{C}$)^[5] und **9** ($K_p = 80^\circ\text{C}/\approx 15 \text{ Torr}$) in Mengen von 83 bzw. 60 g pro Ansatz hergestellt.

In vorangehenden Experimenten ergab die Dehalogenierung von Derivaten von **9** mit Zink oder Magnesium in Tetrahydrofuran unter vielfach abgewandelten Bedingungen höchstens Spuren (< 1%, GC) cyclischer Trimere^[2b]. Interessanterweise lieferte die Dehalogenierung mit Zink-



Schema 1.

Kupfer-Paar in trockenem, siedendem Acetonitril **2** und **3** in 61% Ausbeute im Molverhältnis 2:3. Wir isolierten 1.9 g **2** ($F_p = 143-145^\circ\text{C}$) und 1.9 g **3** nach Flüssig-Flüssig-Extraktion der Mutterlauge mit Pentan^[6,7]. **2** ist vergleichsweise lipophil und leicht löslich in CHCl_3 , während **3** polärer ist und z. B. durch Sublimation abgetrennt werden kann.

Unser Verfahren zur Herstellung von 2 ist einfach und effizient. Ähnlich wie 2 ist 3 leicht in Gramm-Mengen erhältlich.

Die Röntgen-Strukturanalyse von **2^[8]** zeigt, daß die Ge-
genwart des Trispirocyclopropansystems eine drastische
Abflachung des sechsgliedrigen Rings bedingt, wie man an
den sechs Ringtorsionswinkeln (-10.9 , 14.0 , -5.0 , -7.3 ,
 19.4 , -1.1°) und deren Absolutsumme von 48.7° erkennt.

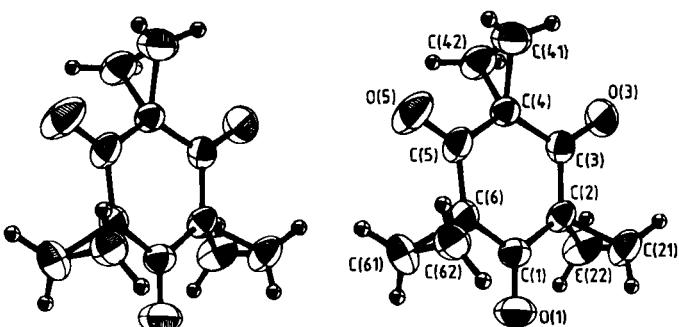


Abb. 1. Stereobild der Struktur von **2** im Kristall. Ausgewählte mittlere Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$], Bereich in Klammern: C—C (intern) 147.5 (146.9–148.2), C—C (Cyclopropyl, vicinal) 153.2 (151.1–154.4), C—C (Cyclopropyl, distal) 144.6 (143.7–145.1), C—O 121.5 (121.4–121.8), C—H 92–99; C—C(O) 118.6 (118.4–118.9), C(O)—C—C(O) 120.7 (120.4–120.9), C(H₂)—C—C(H₂) 56.3 (56.3–56.4), Standardabweichungen der Bindungslängen 0.2–0.4 pm, der Bindungswinkel 0.2°.

Das Triketon 10 und das Diketon 11 haben ganz andere Strukturen. Im bootähnlichen 10 beträgt die Summe der Ringtorsionswinkel 192° ^[9] und im sesselähnlichen 11 272.5° ^[10]. Die sechs Ringtorsionswinkel in Cyclohexan, welches leicht abgeflacht ist, addieren sich zu 336° ^[11] verglichen mit 360° für „ideales“ Cyclohexan. Die höchste Abweichung von der besten Ebene durch den sechsgliedrigen Ring in 2 beträgt nur 8.6 pm; O(5) liegt praktisch in, O(1) und O(3) liegen nur 14 bzw. 26 pm unterhalb bzw.

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

Dr. D. Schomburg [†]
Gesellschaft für Biotechnologische Forschung
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig

[+] Röntgen-Strukturanalyse

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