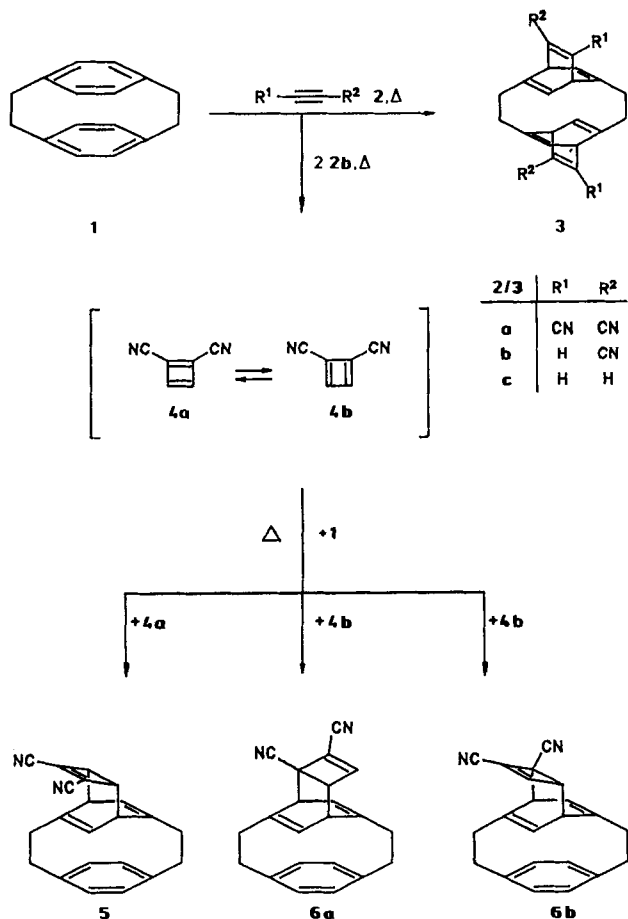


aktion werden kann. Die im Vergleich zu der von Cyclopropan um ca. 14 kcal mol⁻¹ höhere Spannungsenergie von Methylencyclopropan^[11], die bei der Bildung des Cyclopropylen-imidazolidins **2** aus dem Zwitterion **4** aufgebracht werden muß, verzögert spezifisch diese Rückspaltung und ermöglicht so erst den Nachweis des Zweistufen-Mechanismus. Dagegen wirkt sich die Cyclopropylgruppe in erster Näherung nicht auf die Differenz der Aktivierungsenergien von konzertierter und zweistufiger Cycloaddition aus. Man darf deshalb wohl davon ausgehen, daß Diels-Alder-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf von Ketenacetalen, zumindest von Keten-*N,N*-acetalen, mit Tetrazinen in der Regel zweistufig verlaufen. Damit gibt es eine neue Grundlage für die Diskussion bisher nicht erklärbarer Phänomene, z. B. die Sonderstellung der Keten-*N,N*-acetale bezüglich der Regioelektivität und deren Lösungsmittelabhängigkeit^[9].

Eingegangen am 19. April 1989 [Z 3301]

- [1] D. L. Boger, *Chem. Rev.* 86 (1986) 781–793; *Tetrahedron* 39 (1983) 2869–2939.
 [2] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* 92 (1980) 773–801; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 779–814; R. Sustmann, *Pure Appl. Chem.* 40 (1974) 569–593.
 [3] U. Gruseck, M. Heuschmann, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 6027–6030.
 [4] **4**: ¹H-NMR (80 MHz, CD₂Cl₂, 10 °C): δ = 0.83, 1.47 (2 m, cPr); 3.09 (s, 2 N-Me); 3.56 (s, 2 N-CH₂); 6.8–7.7 (m, 2 Ph).
 [5] U. Gruseck, M. Heuschmann, *Chem. Ber.* 120 (1987) 2053–2064.
 [6] **5**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.08, 1.25 (2 m, cPr); 2.32 (s, 2 N-Me); 3.05 (s, 2 N-CH₂); 7.2–8.1 (m, 2 Ph). ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 11.2 (t, cPr); 36.5 (q, N-Me); 52.5 (t, N-CH₂); 21.9, 75.2, 160.8, 169.8 (4s, Dihydropyridazin); 127.7, 127.9, 128.9, 129.0, 129.1 (6d, *o*-, *m*-, *p*Ph); 135.3, 140.1 (2s, *i*Ph).
 [7] A. Counotte-Potman, H. C. van der Plas, B. van Heldhuizen, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3805–3810.
 [8] **6**: ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃, –16 °C): δ = 1.31, 1.52 (2 m, cPr); 3.08 (s, 2 N-Me); 3.78 (m, 2 N-CH₂); 7.1–7.7 (m, 2 Ph). ¹³C-NMR (**4** + 1.1 Äquiv. CD₃CO₂D, 20 MHz, CD₂Cl₂, –19 °C): δ = 11.4 (t, cPr); 22.7 (s, cPr); 35.3 (q, N-Me); 49.9 (t, N-CH₂); 80.8, 154.8 (2s, Dihydropyridazin); 123.4, 127.8, 128.1, 128.1, 128.5, 129.6 (6d, *o*-, *m*-, *p*Ph); 134.5, 136.9 (2s, *i*Ph); 167.4 (s, Imidazolium-C-2). ¹³C-NMR (**4** + 2.1 Äquiv. CD₃CO₂D, 20 MHz, CD₂Cl₂, –16 °C): δ = 11.4; 21.5; 35.0; 49.9; 77.0, 153.2; 124.5, 127.4, 128.3, 128.6, 129.0, 130.0; 132.0, 133.4; 165.4.
 [9] a) B. Burg, W. Dittmar, R. Reim, A. Steigel, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2897–2900; b) K. Müller, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2541–2544.
 [10] Persönliche Mitteilung von Prof. Dr. J. Sauer, Regensburg.
 [11] A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978, S. 66 und 94; N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *J. Phys. Chem.* 50 (1969) 1262–1274.

gehen unter viel milderen Reaktionsbedingungen [2 + 4]-Cycloadditionen ein als Benzol und dessen Methyllderivate^[11]. Bereits 1967 fand Ciganek^[12], daß **1** in Benzol bei 130 °C mit Dicyanacetylen **2a** zu einem 1:2-Cycloaddukt reagiert, dem er die Struktur **3a** zuordnete^[13]. Da **3a** ein Tetracarbonitril-Derivat eines bislang unbekannten C₂₀H₂₀-Kohlenwasserstoffs ist (**3c**, „Doppelbarrelen“), von dem möglicherweise interessante Umlagerungsreaktionen zu erwarten sind (Zugang zu anderen C₂₀H₂₀-Isomeren wie Dodecahedran^[4] oder Pagodan^[5]), haben wir uns erneut mit der Reaktion von **1** mit Cyanacetylen beschäftigt, dieses Mal jedoch – um die Zahl später erforderlicher Abbauschritte (**3b** → **3c**) möglichst klein zu halten – statt **2a** das Mononitril **2b** eingesetzt (Schema 1).



Schema 1.

Dimerisiert Cyanacetylen beim Erhitzen zu 1,3-Cyclobutadien-1,2-dicarbonitril?*

Von Bernhard Witulski, Ludger Ernst, Peter G. Jones und Henning Hopf*

Professor Virgil Boekelheide zum 70. Geburtstag gewidmet

Gespannte aromatische Verbindungen wie [2.2]Paracyclophan **1** und seine mehrfach verklammerten Homologen

- [*] Prof. Dr. H. Hopf, B. Witulski
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
 Hagenring 30, D-3300 Braunschweig
 Prof. Dr. L. Ernst
 NMR-Laboratorium der Chemischen Institute
 der Technischen Universität Braunschweig
 Prof. Dr. P. G. Jones
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

- [**] Cyclophane, 31. Mitteilung. – 30. Mitteilung: Z. Pechlivanidis, P. G. Jones, H. Hopf, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.

Zu unserer Überraschung erhielten wir jedoch nicht die Ciganeks Addukt analogen Verbindungen **3b** (Isomerenmisch), sondern 2:1-Addukte völlig anderen Typs. [2.2]Paracyclophan **1** reagiert bei 160 °C in Benzol (zugeschmolzene Ampulle) mit **2b** im Überschuß innerhalb 22 h zu einem komplexen Produktgemisch, aus dem sich durch Säulenchromatographie (Kieselgel/Dichlormethan) und Umkristallisation (Chloroform/Pentan) neben 47% Edukt zwei Hauptfraktionen in 6% bzw. 21% Ausbeute isolieren lassen, wobei die zweite Fraktion laut ¹H-NMR-Spektrum aus zwei Isomeren im Verhältnis 2.5:1 besteht. Durch weiteres Umkristallisieren (Chloroform/Pentan) lassen sich zwei der drei Addukte analysenrein gewinnen. Laut Röntgenstrukturanalyse und spektroskopischen Daten handelt es sich dabei um die Verbindungen **5** (6%) und **6a** (15%), von denen aus Platzgründen nur eine Zusammenfassung der kristallographischen (Abb. 1) sowie ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 1) vorgestellt werden soll^[16].

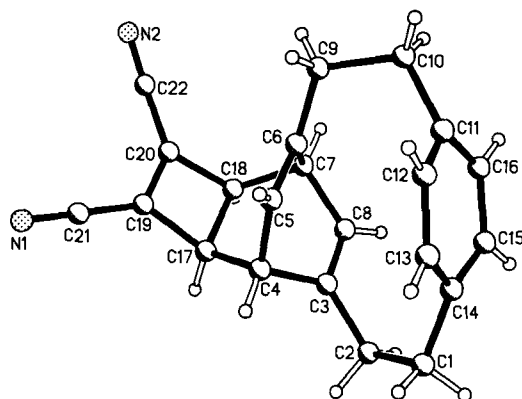


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (Atomradien willkürlich). Kristalldaten für **5**: $C_{22}H_{18}N_2$, $M_r = 310.4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 779.2(3)$, $b = 760.3(3)$, $c = 1402.2(6)$ pm, $\beta = 96.13(3)^\circ$, $V = 0.8259$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.25$ Mg m⁻³, $\lambda = 71.069$ pm (MoK α), $\mu = 0.07$ mm⁻¹, $F(000) = 328$. Farblose Tafel, $0.8 \times 0.7 \times 0.15$ mm. Nicolet-R3-Diffraktometer, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$, 3946 Intensitäten, 3800 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.009$), $3518 > 4\sigma(F)$. Orientierungsmatrix verfeinert anhand von 50 Reflexen im Bereich $2\theta = 20\text{--}23^\circ$. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Verfeinert auf $R = 0.036$ für 216 Parameter (Wasserstoffe geometrisch positioniert und mit Riding-Modell verfeinert). – Die Kristalle von **6a** waren von mäßiger Qualität (dünne, schwach streuende Plättchen mit breiten, unregelmäßigen Reflexprofilen). Dennoch konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden, wobei die Konnektivität des Moleküls bestätigt wurde. Angesichts der Ungenauigkeit werden nur die Kristalldaten angegeben. Kristalldaten für **6a**: orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 1432.4(3)$, $b = 1235.4(5)$, $c = 1857.4(6)$ pm, $V = 3.287$ nm³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1.25$ Mg m⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.07$ mm⁻¹, $F(000) = 1312$. $R = 0.105$ für 1466 Reflexe. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53941, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Entstehung der Cycloaddukte **5** und **6a, b** läßt sich am einfachsten erklären, wenn man die Titelfrage bejaht. Danach würde sich durch Kopf-Kopf-Verknüpfung zweier Mo-

Tabelle 1. ¹³C- und ¹H-NMR-Daten von **5** [a].

Position	$\delta(C)$	$\delta(H)$ [b]	Position	$\delta(C)$	$\delta(H)$
1	33.1	2.86, 2.75	12	132.5	6.92
2	33.8	2.23, 2.53	13	128.6	6.86
3	141.0	–	14	138.9	–
4	43.91	2.84	15	132.3	6.90
5	127.7	5.10	16	128.4	6.85
6	136.9	–	17	47.0	2.68
7	43.87	2.83	18	46.6	2.65
8	131.5	5.43		132.8	–
9	34.1	2.56, 2.12	19, 20	132.6	–
10	33.1	2.77, 2.87		111.0	–
11	139.5	–	21, 22	110.8	–

[a] Bei 400.1 bzw. 100.6 MHz in CDCl₃/TMS. Atombezeichnung wie in Abb. 1. Der erstgenannte $\delta(H)$ -Wert bei CH₂-Gruppen bezieht sich auf das zu H-4 *cis*-ständige Proton am Ring C-1–C-6, C-9–C-14–C-1. [b] H,H-Kopplungskonstanten: $J(H-12,13) = J(H-15,16) = 7.8$, $J(H-12,16) = 1.9$, $J(H-13,15) = 1.8$, $J(H-4,5) = J(H-7,8) = 6.3$, $J(H-5,9c) = J(H-2t,8) = 1.5$ Hz (c, t rel. zu H-4); restliche $J(HH)$ nicht zuzuordnen oder an Spinsystemen höherer Ordnung beteiligt. – Die ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren von **5** und **6a** [8] wurden mit ¹H¹H-NOE-Differenzspektren, Entkopplungsexperimenten und zweidimensionalen Techniken (H,H- und C,H-COSY sowie C,H-COLOC) [9] zugeordnet. Bei den ¹³C-Daten fällt auf, daß die aromatischen Kohlenstoffatome C-12 und C-15, die sich unterhalb der sp²-hybridisierten Atome C-5 bzw. C-8 befinden, ähnliche Verschiebungen wie in **1** ($\delta = 133.1$) aufweisen, während C-13 und C-16 unter den sp³-hybridisierten Brückenköpfen C-4 bzw. C-7 relativ dazu um etwa 4 ppm abgeschirmt sind. Eine Korrelation der Interring-C-C-Abstände in **1** (309 pm) [10], **5** [$1/2(r_{5,12} + r_{8,15}) = 303$ pm, $1/2(r_{4,13} + r_{7,16}) = 361$ pm] und in [3.3]Paracyclopphan (330 pm) [11] mit den chemischen Verschiebungen der entsprechenden Aren-Kohlenstoffatome in **1** ($\delta_C = 133.1$), in **5** [$1/2(\delta_{C-12} + \delta_{C-15}) = 132.4$, $1/2(\delta_{C-13} + \delta_{C-16}) = 128.5$] und in **7** ($\delta_C = 129.7$) legt nahe, daß diese Erscheinung eher auf die in **5** größeren nichtbindenden Abstände $r_{4,13}$ und $r_{7,16}$ als auf die geänderte Hybridisierung von C-4 und C-7 zurückzuführen ist. Im ¹³C-Spektrum von **6a** tritt der gleiche Effekt wie in dem von **5** auf.

leküle **2b** 1,3-Cyclobutadien-1,2-dicarbonitril bilden, das als Gleichgewicht der Valenztautomere **4a** und **4b** vorläge. Diese würden dann im Folgeschritt von **1** zu den [2 + 4]-Addukten abgefangen (Schema 1) – übrigens Derivaten des Nennitescu-Kohlenwasserstoffs. Während sich **6a, b** auch durch eine Diels-Alder-Addition von **2b** an **1** erklären ließen, an die sich eine [2 + 2]-Cycloaddition anschlosse, gibt es keinen analogen Weg für die Bildung von **5**. Wie immer sich der Reaktionsmechanismus schließlich auch erweisen wird – schon jetzt kann festgehalten werden, daß sich Cyanacetylen **2b** unter den obigen Bedingungen wie ein Äquivalent für die Cyclobutadiene **4** verhält [7].

Eingegangen am 10. Mai 1989 [Z 3331]

CAS-Registry-Nummern:

1, 1633-22-3; **2b**, 1070-71-9; **4**, 122212-79-7; **5**, 122212-80-0; **6a**, 122292-20-0; **6b**, 122212-78-6.

- [1] A. E. Mourad, J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* 92 (1980) 388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 389, zit. Lit.
- [2] E. Ciganek, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3321.
- [3] In der gezeigten Struktur **3a** sind die beiden Dicyanethen-Brücken parallel zueinander angeordnet. Außer diesem Addukt ist ein Isomer mit gekreuzten Brücken denkbar. Der bevorzugte Additionsmodus wurde seinerzeit nicht bestimmt [2], jedoch ist die zweite Alternative wahrscheinlicher, da *N*-Phenylmaleimid, wie durch Röntgenstrukturanalyse gezeigt wurde, zu einem gekreuzten 2:1-Produkt reagiert: K. Matsumoto, T. Okamoto, A. Sera, K. Itoh, K. Hameda, *Chem. Lett.* 1987, 805.
- [4] Zusammenfassung: L. Paquette in T. Lindberg (Hrsg.): *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, Orlando 1984, S. 175 ff.
- [5] R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 319; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 310 und voranstehende Arbeiten, zit. Lit.
- [6] **5**: $F_p = 163\text{--}164^\circ\text{C}$; **6a**: $F_p = 212^\circ\text{C}$. Auch die anderen spektroskopischen Daten und die Elementaranalyse stehen in Einklang mit den obigen Strukturvorschlägen für **5** und **6a**. Die Wiederholung des Versuchs bei tieferen Temperaturen (130°C) liefert bei Rückgewinnung von 90% **1** das Addukt **5** in Spuren und die Mischung von **6a, b** in 4% Ausbeute. Hinweise auf die Bildung eines 1:1-Addukts von **1** und **2b** gibt es nicht.
- [7] Als Nebenprodukte der beschriebenen Cycloadditionen fallen stets auch wechselnde Anteile an 1,2,4- und 1,2,3-Tricyanobenzol an, was gleichfalls über Zwischenverbindungen des Typs **4** erklärt werden kann. Bereits in den sechziger Jahren beobachteten Viehe et al., daß *tert*-Butylfluoracetylen in Lösung in einer exothermen Reaktion zu Trimeren und Tetrameren oligomerisiert: H. G. Viehe, R. Merenyi, J. F. M. Oth, J. R. Senders, P. Valange, *Angew. Chem.* 76 (1964) 922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3 (1964) 755. Bei den Trimeren handelt es sich um Dewar-Benzol- und Benzvalen-Derivate, die sich möglicherweise auch über die entsprechenden Cyclobutadiene bilden. Abfangexperimente wurden seinerzeit zwar unternommen (vgl. H. G. Viehe, *ibid.* 77 (1965) 768 bzw. 4 (1965) 746) blieben jedoch erfolglos (persönliche Mitteilung von Prof. Viehe vom 27. Juni 1989). – Cyanacetylen **2b** gehört zu den hochungesättigten Verbindungen, die in neuerer Zeit im interstellaren Raum nachgewiesen wurden: G. Winnewisser, *Top. Curr. Chem.* 99 (1981) 39; unter Umständen sind auch Moleküle wie **4a, b** unter diesen Extrembedingungen beständig.
- [8] **6a**: ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃)/¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, TMS intern): $\delta_C/\delta_H = 155.4/6.68$, $51.7/2.84$ (CH im Vierring); 111.1 , 46.8 (C im Vierring); 118.8 , 118.7 (CN); $132.5/6.91$, $132.4/6.92$, $128.5/6.89$, $128.2/6.84$ (CH₂); 139.4 , 139.0 (C_{ar}); $133.2/5.61$, $127.5/5.15$, $47.2/3.03$, $44.8/2.81$ (CH im Cyclohexadien-Ring); 139.9 , 138.5 (C im Cyclohexadien-Ring); $34.4/2.67$, 2.33 und $34.1/2.46$, 1.99 (CH₂ neben C=C); $33.0/2.91$, 2.76 und $33.0/2.85$, 2.72 (CH₂ neben Aryl). Das Isomer **6b** konnte bislang nicht frei von **6a** gewonnen werden. Die im Schema angegebene Strukturzuordnung beruht vor allen Dingen auf der Ähnlichkeit der Kernresonanzspektren der beiden Addukte **6**. Die separat absorbierenden ¹H-NMR-Signale von **6b** im Gemisch **6a, b** weisen denselben Habitus und ähnliche Verschiebungen auf wie die entsprechenden Absorptionen von **6a**. **6b**: ¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, TMS intern): $\delta = 5.56$, 5.06 , 3.04 (drei der vier CH-Gruppierungen im Cyclohexadien-Ring), 2.25 , 2.16 (Teil von CH₂ neben C=C).
- [9] Zusammenstellung neuerer NMR-Techniken: a) J. K. M. Sanders, B. K. Hunter: *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford 1987; b) A. E. Derome: *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon Press, Oxford 1987.
- [10] H. Hope, J. Bernstein, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr. B* 28 (1972) 1733.
- [11] P. K. Gantzel, K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 958.