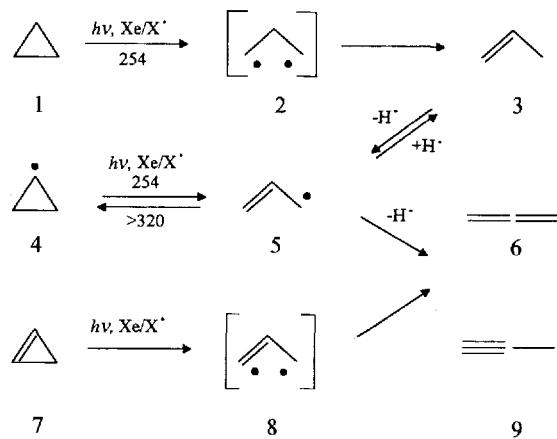


- [10] W. Hertzsch, G. Jähne (Hoechst AG), EP-A 448 006, 1990.
 [11] G. Jähne, M. Rösner, I. Winkler, M. Helsberg, T. Scholl (Hoechst AG), EP-A 452 680, 1990.
 [12] a) $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C, TMS): **2i**: $\delta = 8.65$ (s, 1 H; H-6), 8.38 (s, 1 H; H-8), 6.22 (s, 2 H; NH_2), 5.67 (s, 2 H; H-1'), 3.65 (m, 1 H; H-2'), 3.32 (m, 4 H; H-3'), 3.42 (m, 2 H; H-4'). 1.00 (q, 12 H; H-5'); b) 1e : $\delta = 8.59$ (s, 1 H; H-6), 8.16 (s, 1 H; H-8), 6.52 (s, 2 H; NH_2), 5.53 (s, 2 H; H-1'), 3.80 (m, 1 H; H-2'), 3.30 (m, 4 H; H-3'), 3.43 (m, 2 H; H-4'), 0.98 (d, 12 H; H-5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.93 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C, TMS): **2i**: $\delta = 162.74$ (C-4), 161.00 (C-2), 147.54 (C-6), 142.30 (C-8), 118.47 (C-5), 76.99 (C-2'), 74.52 (C-1'), 71.05 (C-4'), 67.45 (C-3'), 21.71 (C-5'); **1e**: $\delta = 160.63$ (C-2), 153.06 (C-4), 148.92 (C-6), 142.71 (C-8), 126.78 (C-5), 77.58 (C-2'), 71.41 (C-1'), 70.96 (C-4'), 67.36 (C-3'), 21.68 (C-5'); b) J. Kjellberg, N. G. Johansson, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6541–6544.
 [13] T. A. Krenitsky, W. W. Hall, P. de Miranda, L. M. Beauchamp, H. J. Schaeffer, P. D. Whiteman, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1984**, *81*, 3209–3213.
 [14] G. Gross, M. Helsberg, G. Jähne, M. Rösner, T. Scholl, I. Winkler, unveröffentlicht.
 [15] G. Gross, M. Helsberg, G. Jähne, T. Scholl, I. Winkler, unveröffentlicht.
 [16] a) E. Winckelmann, I. Winkler, H. Rolly, M. Rösner, G. Jähne, *Arzneim. Forsch.* **1988**, *38*, 1545–1548; b) I. Winkler, E. Winckelmann, T. Scholl, M. Rösner, G. Jähne, M. Helsberg, *Antiviral Res.* **1990**, *14*, 61–74.

das Allyl-Radikal **5**. Dieses spaltet ein zweites H-Atom unter Bildung von Allen **6** ab, welches dann zu Propin **9** isomerisiert (Schema 1). In **5** kann auch eine C-C-Bindung gespalten werden, woraus letztlich Acetylen und Methan (vermutlich über das Methyl-Radikal) resultieren.



Schema 1. 7 8 9

Ringöffnung von Cyclopropan bei 10 K **

Günther Maier* und Stefan Senger

Bestrahlung von Methylencyclopropan in einer Halogen-dotierten Xenon-Matrix führt, wie kürzlich von uns gezeigt^[1, 2], überraschenderweise zu Trimethylenmethan. Um das Potential dieser ungewöhnlichen C-C-Bindungsspaltung auszuloten, haben wir Cyclopropan **1** den gleichen Bedingungen unterworfen. Dieses Moleköl absorbiert im UV-Gebiet nicht, und bei der thermischen Ringöffnung muß eine beträchtliche Barriere^[3] überwunden werden. Trotzdem wird eine C-C-Bindung von **1** bei Anwendung der neuen Fragmentierungsmethode selbst bei 10 K glatt gebrochen.

Cyclopropan **1** ist gegenüber einer Bestrahlung mit 254-nm-Licht in einer Xenon-Matrix bei 10 K inert. Dies ändert sich drastisch, wenn der Xenon-Matrix Brom (Verhältnis Brom:Cyclopropan:Xenon ≈ 1:1.5:1000) beigemischt ist und durch Einstrahlen der 254-nm-Linie einer Quecksilber-Niederdrucklampe Bromatome erzeugt werden. Bereits nach 30 Minuten sind dann im IR-Spektrum die Banden von Propen **3** und dem Allyl-Radikal **5**^[4] erkennbar. Nach 24 Stunden Bestrahlung ist Cyclopropan **1** völlig umgesetzt, und im IR-Spektrum lassen sich neben den Banden von **3** und **5** noch diejenigen von Allen **6**, Propin **9** sowie von wenig Acetylen und Methan registrieren^[5]. Erwähnenswert ist, daß bei der Bestrahlung von **1** in einer Cl^\bullet -, Br^\bullet - oder I^\bullet -dotierten Xenon-Matrix mit Wellenlängen > 270 nm (Quecksilber-Hochdrucklampe, Kantenfilter) ausschließlich Propen **3** gefunden wird. Die weiteren Produkte werden erst gebildet, wenn man anschließend auf kürzerwelliges Licht (254 nm) überwechselt. Durch derartige Kontrollversuche (Auftreten und Verschwinden der betreffenden Signale in Abhängigkeit von der angewandten Wellenlänge und Belichtungsdauer) läßt sich zeigen, daß das erste beobachtbare Produkt immer Propen **3** ist. Daraus entsteht durch Abspaltung eines H-Atoms

Erzeugt man das Allyl-Radikal **5** durch Pyrolyse einer Allyl-Iodid/Xenon-Gasmischung bei 850 °C und schrekt die Produkte sofort auf 10 K ab, dann läßt sich **5** anschließend in der I^\bullet -dotierten Xenon-Matrix in Abhängigkeit von der Wellenlänge in unterschiedliche Produkte überführen. Mit 254-nm-Licht erhält man, wie in Gegenwart von Br^\bullet -Atomen, Allen **6**, Propin **9**, Acetylen, Methan und wider Erwarten durch Einfangen eines H-Atoms in Spuren auch Propen **3**.

Der Primärschritt der Umwandlung von Cyclopropan **1** sollte ein C-C-Bindungsbruch sein. Die Dissoziationsenergie der C-H-Bindung ist um rund 30 kcal mol⁻¹ höher, die Bildung des Cyclopropyl-Radikals **4** deshalb unwahrscheinlich. Trotzdem haben wir das Verhalten von **4** in einer Halogen-dotierten Matrix untersucht. Beim Einstrahlen in die langwellige Bande des Allyl-Radikals **5** ($\lambda_{\text{max}} = 408.5 \text{ nm}^{[4a]}$) entsteht das Cyclopropyl-Radikal **4**^[6]. Diese Isomerisierung tritt relativ rasch (1 Stunde) auch bei Bestrahlung von **5** in einer I^\bullet -dotierten Xenon-Matrix mit Wellenlängen > 320 nm (Quecksilber-Hochdrucklampe, Kantenfilter) ein. Wechselt man anschließend zu 254-nm-Licht, wird eine schnelle Rückreaktion **4** → **5** beobachtet. Trotzdem kann daraus nicht geschlossen werden, daß Propen **3** bei der Bestrahlung von **1** auf dem Weg **1** → **4** → **5** → **3** entsteht, denn die Menge an Propen **3** ist bei der Bestrahlung von Cyclopropan **1** viel größer als bei der als Kontrollversuch durchgeföhrten Bestrahlung des Allyl-Radikals **5**.

Neben Cyclopropan **1** wurde auch Cyclopropen **7** unter gleichen Bedingungen bestrahlt (Schema 1). **7** zeigt im Gaszustand ein UV-Absorptionsmaximum bei 190 nm^[7] und weist daher auch oberhalb von 200 nm noch eine merkliche Endabsorption auf. Als Folge davon ist **7** bei der Belichtung mit 254-nm-Licht in einer Argon-Matrix nicht photostabil und liefert Allen **6** und Propin **9**^[8]. Diese Photoisomerisierung verläuft in einer Xenon-Matrix wesentlich leichter. Wechselt man zu einer 313-nm-Bestrahlung, ist **7** dagegen photostabil. In einer Br^\bullet -dotierten Xenon-Matrix führt Licht beider Wellenlängen zu einer effektiven Isomerisierung **7** → **6** + **9**, wobei dieser Prozeß umso schneller abläuft, je kürzer die Wellenlänge ist. Bei Verwendung von Licht der Wellenlänge 254 nm ist die Reaktion nach 2.5 Stunden nahezu vollständig abgelaufen.

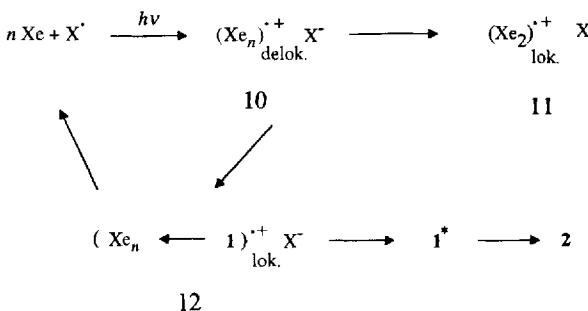
Wie ist der Mechanismus der Ringspaltung von Cyclopropan **1** – und damit auch von Cyclopropen **7** – zu verstehen? Unsere

* Prof. Dr. G. Maier, S. Senger

Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-35392 Gießen
Telefax: Int. + 641/702-5712

** Kleine Ringe, 81. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 80. Mitteilung: G. Maier, R. Wolf, H.-O. Kalinowski, *Chem. Ber.*, im Druck.

Arbeitshypothese ist folgende: Zunächst werden durch Anregung der in der Xenon-Matrix vorhandenen Halogenatome Exciplexe vom Typ **10** gebildet (Schema 2)^[1, 9]. Diese Spezies ist ein Loch/Anion-Paar, in welchem das Loch im Valenzband des Xenons delokalisiert und das Anion ortsfest ist. Wenn kein anderer Partner vorhanden ist, relaxiert **10** zu dem stabileren Exciplex **11**, in welchem nun durch Selbsteinfang auch das Loch in Form von Xe_2^{+} (als Partner des Ions X^-) lokalisiert ist. Die Bildung von **11** ist durch die entsprechende Emission nachzuweisen^[1, 9a, b]. Neu ist, daß mit dem delokalisierten Loch von **10**



Schema 2.

auch „Chemie“ gemacht werden kann. Wenn ein geeignetes Substratmolekül wie **1** vorhanden ist, kann das delokalisierte Loch im Valenzband von Xenon eine Einfangreaktion mit dem Donormolekül **1** eingehen. Der lokalisierte Charge-Transfer-Komplex ($\text{Xe}_n \leftarrow \text{1}\right)^{+}$ ist weit entfernt vom ortsfesten Ion X^- . Trotzdem kann eine Neutralisation zwischen dem Komplex ($\text{Xe}_n \leftarrow \text{1}\right)^{+}$ und X^- stattfinden, denn ein Elektronentransfer ist über große Distanzen möglich^[10]. Dabei wird die eingestrahlte Energie, die in der Ladungstrennung von Kationradikal und Anion gespeichert ist, frei. Diese in **12** enthaltene und bei der Neutralisation freiwerdende Energie reicht aus, um das Substratmolekül (**1** oder **7**) in einen so hohen Vibrationszustand anzuregen, daß es zu einem Bindungsbruch kommt. Für **1** ist eine Barriere von 65.0 kcal mol⁻¹^[3] zu überwinden. Dabei wird vermutlich das Diradikal **2**^[11] durchlaufen, ausgehend von Cyclopropen **7** das Diradikal (Vinylcarben) **8**^[11] (Aktivierungsenergie $E_A(7 \rightarrow 9) = 34.7$, $E_A(7 \rightarrow 6) = 43.4$ kcal mol⁻¹^[12]). Auf diese Weise kommt das paradox erscheinende Ergebnis zu stande, daß in **1** und **7** bei 10 K in einer „thermischen“ Reaktion unter Überwindung einer beträchtlichen Barriere eine C-C-Bindung gespalten wird. Je höher die Anregungsenergie, um so weiter werden in **10** Loch und Halogenid-Ion voneinander ge-

trennt und desto höher ist der gespeicherte Energiebetrag. Für diese Hypothese spricht der folgende Befund: Die Bildung der Exciplexe **10** bedingt charakteristische Absorptionsmaxima^[1] (Xe/I^- : $\lambda_{\text{max}} = 280$ nm; Xe/Br^- : $\lambda_{\text{max}} = 310$ nm; Xe/Cl^- : $\lambda_{\text{max}} = 354$ nm). Eigentlich sollte das Einstrahlen von Licht dieser Wellenlängen für die Spaltung von Cyclopropan **1** am effektivsten sein. Dies ist seltsamerweise jedoch nicht der Fall. Bei Photoanregung von **1** mit 313-nm-Licht (Quecksilber-Höchstdrucklampe, Monochromator) in einer Br⁻-dotierten Xenon-Matrix reagiert dieses überhaupt nicht, obwohl die eingesetzte Wellenlänge der Absorptionsbande optimal entspricht. Erst der Wechsel zu energiereicherer Strahlung (254 nm) induziert die Spaltung **1 → 2**.

Ein eingegangen am 2. Oktober 1993 [Z 6387]

- [1] G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Lanz, R. Troß, D. Jürgen, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 119–121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 74–76.
- [2] Die Dotierung mit Halogenatomen wurde entweder durch Bestrahlung der Halogenmoleküle in der Xenon-Matrix (bei Brom und Chlor) oder durch pyrolytische Erzeugung von X^- und sofortiges Abschrecken zusammen mit Xenon auf 10 K (bei Brom und Iod) durchgeführt. Inzwischen haben wir festgestellt, daß die für die Umwandlung von Methylenencyclopropan in Trimethylenmethan notwendige Halogendotierung auch durch Bestrahlung von Bromwasserstoff in der Xenon-Matrix erreicht werden kann. Das dabei gleichzeitig gebildete H-Atom bildet mit Xenon Ionen vom Typ Xe_2H^+ (H. Kunttu, J. Seetula, M. Räsänen, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5630–5635), die sich IR-spektroskopisch ebenso nachwischen lassen wie das gleichzeitig gebildete Hydrogendif bromid-Ion HBr_2^- (M. Räsänen, J. Seetula, H. Kunttu, *ibid.* **1993**, *98*, 3914–3918); G. Maier, D. Jürgen, unveröffentlicht.
- [3] T. S. Chambers, G. B. Kistiakowsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56*, 399–405.
- [4] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, B. Rohde, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 732–740; b) A. K. Mal'tsev, V. A. Korolev, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1982**, 2415; *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. Engl. Transl.* **1982**, *31*, 2131.
- [5] Lediglich eine einzige Bande bei 644 cm^{-1} konnte keinem plausiblen Produkt zugeordnet werden.
- [6] K. Holtzhauer, C. Cometta-Morini, J. F. M. Oth, *J. Phys. Org. Chem.* **1990**, *3*, 219–229.
- [7] M. B. Robin, H. Basch, N. A. Kuebler, K. B. Wiberg, G. B. Ellison, *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 45–52.
- [8] O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *40*, 511–523.
- [9] a) M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 5660–5681; b) *ibid.* **1988**, *89*, 4102–4123; c) *ibid.* **1988**, *89*, 4124–4136; d) I. Last, T. F. George, *ibid.* **1987**, *86*, 3787–3794; e) I. Last, T. F. George, M. E. Fajardo, V. A. Apkarian, *ibid.* **1987**, *87*, 5917–5927.
- [10] a) J. R. Miller, J. A. Peeples, M. J. Schmitt, G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6488–6493; b) L. T. Calcaterra, G. L. Closs, J. R. Miller, *ibid.* **1983**, *105*, 670–671.
- [11] Die Formelbilder für die primären Ringöffnungsprodukte **2** und **8** haben nur formalen Charakter. Da diese Spezies nicht direkt beobachtet werden können, läßt sich über ihre genaue Natur (Spinnmultiplizität, Zwischenprodukt oder Übergangszustand, Zahl der stationären Punkte auf der Reaktionskoordinate) nichts aussagen.
- [12] R. Walsh, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1976**, *72*, 2137–2138; I. M. Bailey, R. Walsh, *ibid.* **1978**, *74*, 1146–1158.