

- [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**: δ = 8.65 (s, 1H; H-6), 8.38 (s, 1H; H-8), 6.22 (s, 2H; NH_2), 5.67 (s, 2H; H-1'), 3.65 (m, 1H; H-2'), 3.32 (m, 4H; H-3'), 3.42 (m, 2H; H-4'), 1.00 (q, 12H; H-5'); **1e**: δ = 8.59 (s, 1H; H-6), 8.16 (s, 1H; H-8), 6.52 (s, 2H; NH_2), 5.53 (s, 2H; H-1'), 3.80 (m, 1H; H-2'), 3.30 (m, 4H; H-3'), 3.43 (m, 2H; H-4'), 0.98 (d, 12H; H-5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (67.93 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 25 °C, TMS): **2i**: δ = 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**: δ = 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. Winkelmann, I. Winkler, H. Rolly, M. Rösner, G. Jähne, *Arzneim. Forsch.* **1988**, 38, 1545–1548; b) I. Winkler, E. Winkelmann, T. Scholl, M. Rösner, G. Jähne, M. Helsberg, *Antiviral Res.* **1990**, 14, 61–74.

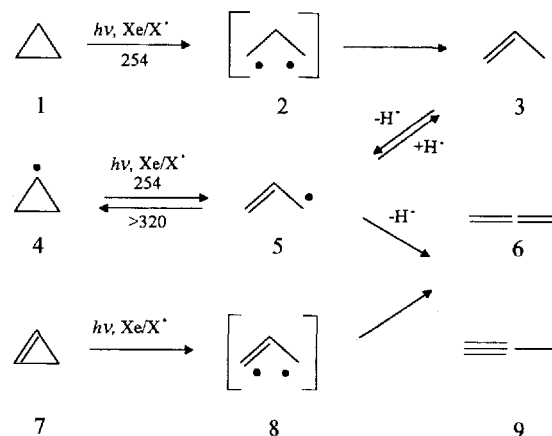
Ringöffnung von Cyclopropan bei 10 K **

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 Molekül 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 \approx 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^- , Br^- oder I^- -dotierten Xenon-Matrix mit Wellenlängen > 270 nm (Quecksilber-Höchstdrucklampe, 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

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.

Erzeugt man das Allyl-Radikal **5** durch Pyrolyse einer Allyl-iodid/Xenon-Gasmischung bei 850 °C und schreckt die Produkte sofort auf 10 K ab, dann läßt sich **5** anschließend in der I^- -dotierten Xenon-Matrix in Abhängigkeit von der Wellenlänge in unterschiedliche Produkte überführen. Mit 254-nm-Licht erhält man, wie in Gegenwart von Br^- -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** ($\lambda_{\text{max}} = 408.5$ nm^[4a]) entsteht das Cyclopropyl-Radikal **4**^[6]. Diese Isomerisierung tritt relativ rasch (1 Stunde) auch bei Bestrahlung von **5** in einer I^- -dotierten Xenon-Matrix mit Wellenlängen, > 320 nm (Quecksilber-Höchstdrucklampe, Kantenfilter) ein. Wechselt man anschließend zu 254-nm-Licht, wird eine schnelle Rückreaktion **4** \rightarrow **5** beobachtet. Trotzdem kann daraus nicht geschlossen werden, daß Propen **3** bei der Bestrahlung von **1** auf dem Weg **1** \rightarrow **4** \rightarrow **5** \rightarrow **3** entsteht, denn die Menge an Propen **3** ist bei der Bestrahlung von Cyclopropan **1** viel größer als bei der als Kontrollversuch durchgeführten 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^- -dotierten Xenon-Matrix führt Licht beider Wellenlängen zu einer effektiven Isomerisierung **7** \rightarrow **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.

