

## Radikalische Eninallen-Tandemcyclisierung bei niedriger Temperatur: effiziente Synthese von 2,3-Dihydroindenen aus einfachen Endiinen\*\*

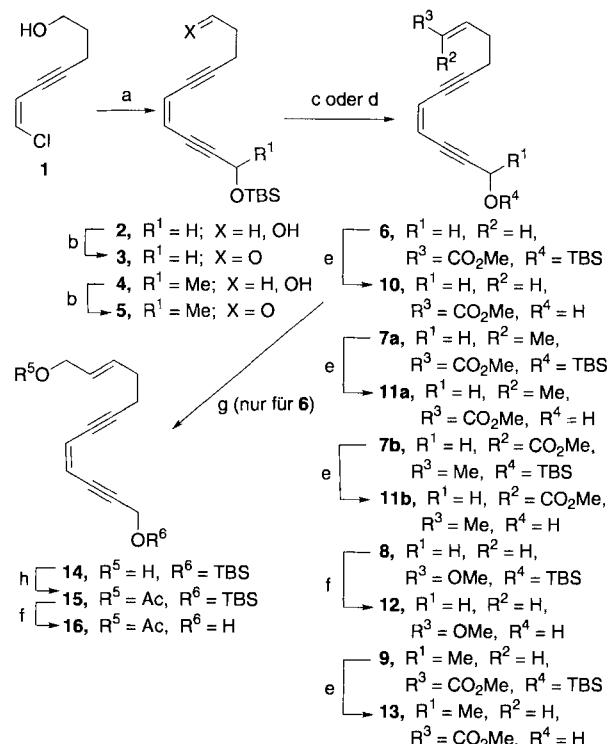
Janet W. Grissom\* und Dahai Huang

In den vergangenen Jahren ist das Interesse an Endiin-Antitumorantibiotica<sup>[1]</sup> stetig gestiegen. Dies ist einerseits auf deren einzigartigen Mechanismus, nach dem sie DNA spalten, zurückzuführen und andererseits mit den ungewöhnlichen Molekülstrukturen zu erklären, die eine Herausforderung für die chemische Synthesen sind. Die Bildung und Cyclisierung einfacherer Modellsubstanzen vom Endiin-<sup>[2, 3]</sup>, Eninallen-<sup>[4, 5]</sup> oder Eninketotyp<sup>[6]</sup> sind bereits untersucht worden. Dabei hat man sich intensiv mit der Synthese und den DNA-Spaltungseigenschaften der Endiine und Eninallene<sup>[1–5]</sup> beschäftigt. Das Interesse an Afsangreaktionen der intermediären Diradikale in weiteren radikalischen Cyclisierungen<sup>[7–10]</sup> war im Vergleich dazu nicht so groß.

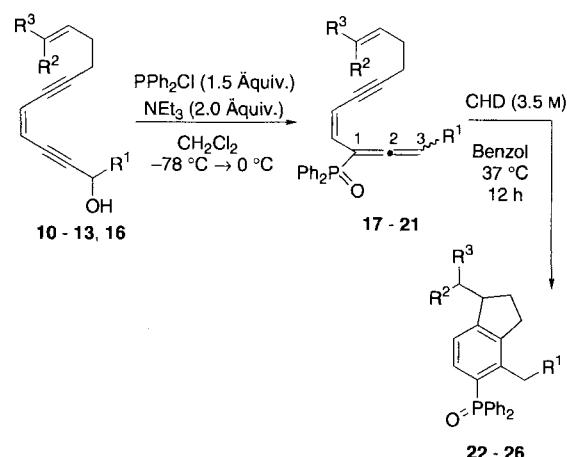
Vor einiger Zeit berichteten wir über die Synthese von Benzinden in ausgezeichneten Ausbeuten durch eine radikalische Endiin-Tandemcyclisierung von aromatischen Endiinen<sup>[8a–f]</sup>. Die entsprechenden nichtaromatischen Endiine cyclisieren analog zu Indenderivaten<sup>[8g]</sup>, allerdings sind die Ausbeuten hier nur mäßig. In beiden Fällen sind hohe Reaktionstemperaturen (ca. 170–230 °C) erforderlich. Dagegen verläuft die von uns kürzlich für die Synthese von 2,3-Dihydrobenz[e]inden entwinkelte radikalische Eninallen-Tandemcyclisierung<sup>[9]</sup> bei tieferer Temperatur (ca. 75 °C) und liefert die Produkte in sehr guten Ausbeuten; allerdings sind für die Synthese der Cyclisierungsvorstufen 8–9 Stufen erforderlich. Als Ergebnis unserer Bemühungen, die Reaktionstemperatur zu senken, die Cyclisierungsbedingungen bei nichtaromatischen Systemen zu verbessern und die Synthese der Cyclisierungsvorstufen zu vereinfachen, berichten wir hier über die Synthese von 2,3-Dihydroindenen durch eine radikalische Eninallen-Tandemcyclisierung, die bei 37 °C abläuft.

Die Endiine **10–13** sind leicht in vier Stufen aus dem Chlorinen **1** zugänglich, das aus im Handel erhältlichem *cis*-Dichlorethylen hergestellt werden kann<sup>[8g]</sup> (Schema 1). Durch zwei aufeinanderfolgende Pd<sup>0</sup>-katalysierte Kupplungsreaktionen unter modifizierten Castro-Stephens-Bedingungen<sup>[11]</sup> und Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) wurden die Aldehyde **3** und **5** hergestellt<sup>[8g]</sup>. Eine anschließende Horner-Emmons- oder Wittig-Reaktion lieferte nach Desilylierung die Verbindungen **10–13** in ausgezeichneten Ausbeuten. Das Endiin **16** wurde durch Reduktion von **6** mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL) und nachfolgende Acetylierung sowie Desilylierung erhalten<sup>[8g]</sup>.

Da  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ester bekanntermaßen in radikalischen Endiin- oder Eninallen-Tandemcyclisierungen als Radikalacceptoren fungieren<sup>[8, 9]</sup>, untersuchten wir zunächst das Eninallen **17** (Tabelle 1). Dieses entsteht durch [2,3]-sigmatrope Umlagerung<sup>[5a, b, j]</sup> aus dem Endiin **10** nach Umsetzung mit  $\text{PPh}_3\text{Cl}$  und  $\text{NEt}_3$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (–78 °C → 0 °C). Da sich **17** an Kieselgel und Aluminiumoxid zerstört, konnten nur ca. 10% chromatogra-



Schema 1. a) 3-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)propin oder 3-(*tert*-Butyldimethylsiloxy)-butin (1.2 Äquiv.),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.017 Äquiv.),  $\text{CuI}$  (0.04 Äquiv.),  $n\text{BuNH}_2$  (1.7 Äquiv.), Benzol, 50 °C (85 % für **2**, 79 % für **4**); b) PCC,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (75 % für **3**, 77 % für **5**); c) Trimethylphosphonatoacetat oder Trimethyl(2-methyl)phosphonatoacetat (1.5 Äquiv.),  $\text{LiCl}$  (2.0 Äquiv.), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (1.5 Äquiv.),  $\text{CH}_3\text{CN}$ , Raumtemperatur (86 % für **6**, 82 % für **7a** und **7b**,  $E/Z = 8:1$ , 92 % für **9**); d) (Methoxymethyl)triphenylphosphoniumchlorid (2.5 Äquiv.),  $t\text{BuOK}$  (2.5 Äquiv.),  $\text{THF}$ , –78 °C (62 % für **8**,  $E/Z = 6:1$ ; e)  $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur (86 % für **10**, 80 % für **11a**, 82 % für **11b**, 84 % für **13**); f) Tetrabutylammoniumfluorid,  $\text{THF}$ , Raumtemperatur (88 % für **12**,  $E/Z = 6:1$ , 83 % für **16**); g) DIBAL,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0 °C (78 %); h)  $\text{Ac}_2\text{O}$ ,  $\text{NEt}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (95 %). TBS = *tert*-Butyldimethylsilyl.



graphisch isoliert werden. Daher verzichteten wir für die anschließende Cyclisierung auf eine Reinigung von **17**. So wurde durch Erwärmen des rohen Eninallens **17** in wasserfreiem Benzol auf 37 °C in Gegenwart von 3.5 M 1,4-Cyclohexadien (1,4-CHD) nach 12 h das 2,3-Dihydroinden **22** in 68 % Gesamtausbeute bezogen auf **10** erhalten. Es ist bemerkenswert, daß **22** durch eine radikalische Eninallen-Tandemcyclisierung schon bei

[\*] Prof. Dr. J. W. Grissom, D. Huang

Department of Chemistry, University of Utah  
Salt Lake City, UT 84112 (USA)  
Telefax: Int. + 801/581-8433  
E-mail: GrissomJ@Chemistry.Utah.Edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der University of Utah, den University of Utah Biomedical Research Grants (SO7RR07092 und 2807RR0792-26) sowie University of Utah Research Committee Grant, von der American Cancer Society (IRG-178A), vom Petroleum Research Fund (PRF 24681-61) und von den National Institutes of Health (GM 49991-01) unterstützt.

Tabelle 1. Radikalische Eninallen-Tandemcyclisierung.

Endiin	Eninallen	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Produkt	Ausb. [%] [a]
10	17	H	H	CO <sub>2</sub> Me	22	68
11a	18a	H	Me	CO <sub>2</sub> Me	23a, b [b]	70
11b	18b	H	CO <sub>2</sub> Me	Me	23a, b [b]	67
12 [c]	19	H	H	OMe	24	55
16	20	H	H	CH <sub>2</sub> OAc	25	62
13	21	Me	H	CO <sub>2</sub> Me	26	52

[a] Gesamtausbeute über zwei Stufen. [b] 3.5:1-Diastereomerengemisch. [c] E:Z = 6:1.

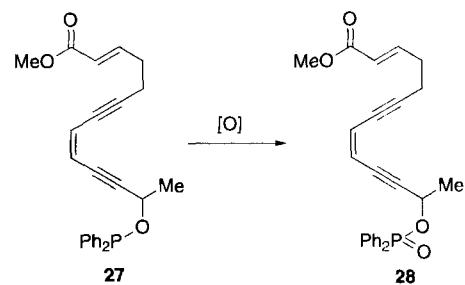
37 °C in sehr guter Ausbeute gebildet wird, während die Synthese ähnlicher Verbindungen durch radikalische Endiin-Tandemcyclisierung viel höhere Temperaturen (ca. 170–230 °C) benötigt und schlechtere Ausbeuten liefert<sup>[8g]</sup>.

Durch den Erfolg der radikalischen Eninallen-Tandemcyclisierung von 17 ermutigt, thermolysierten wir das durch eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung von 11a erhaltene Eninallen 18a bei 37 °C in Gegenwart von 3.5 M 1,4-CHD und erhielten die 2,3-Dihydroindene 23a und 23b als 3.5:1-Diastereomerengemisch in 70 % Gesamtausbeute bezogen auf 11a. Ausgehend von 11b wurden die Diastereomere im gleichen Verhältnis in 67 % Gesamtausbeute gebildet. Da die bei beiden Reaktionen festgestellten Diastereoselektivitäten früher erhaltenen Resultaten bei radikalischen Endiin-Tandemcyclisierungen und bei ähnlichen radikalischen Cyclisierungen mit Tributylzinnhydrid<sup>[8b]</sup> entsprechen, ist davon auszugehen, daß eine radikalische Zwischenstufe durchlaufen wird. Dabei hat die Konfiguration der Doppelbindung des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esters weder einen Einfluß auf die Diastereoselektivität noch auf die Ausbeute der radikalischen Cyclisierung.

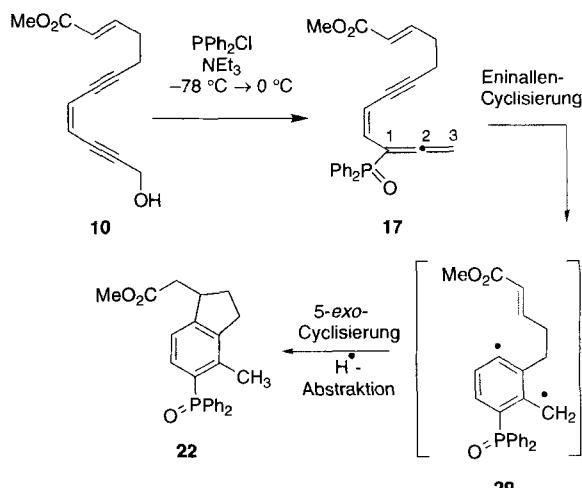
Um unsere Methode auch mit anderen Radikalacceptoren zu prüfen und die Anwendungsbreite der Reaktion zu bestimmen, setzten wir den Vinylether 12 und das Allylacetat 16 unter Standardbedingungen um. Durch die Reaktionen von 12 bzw. 16 mit PPh<sub>3</sub>Cl und die Thermolysen der gebildeten Eninallene 19 bzw. 20 bei 37 °C in Gegenwart von 3.5 M 1,4-CHD entstanden die 2,3-Dihydroindene 24 und 25 in 55 bzw. 62 % Gesamtausbeute. Hervorzuheben ist, daß die radikalische Eninallen-Tandemcyclisierung von 19, das eine Methylvinylethereinheit in der Seitenkette enthält, bei 37 °C glatt verläuft, während die Vinylethergruppe eines nichtaromatischen Endiins wie 12 die radikalische Endiin-Tandemcyclisierung bei hoher Temperatur<sup>[8f, g]</sup> nicht übersteht.

Schließlich untersuchten wir das Endiin 13, um zu sehen, wie ein einfacher Alkylsubstituent an C-3 des entsprechenden Allens die Eninallen-Cyclisierung beeinflußt<sup>[4]</sup>. Die Reaktion von 13 mit PPh<sub>3</sub>Cl und NEt<sub>3</sub>, anfangs bei –78 °C, dann bei 0 °C, lieferte das Eninallen 21 als Hauptprodukt sowie ein Nebenprodukt in ca. 15 % Ausbeute (<sup>1</sup>H-NMR). Durch Thermolyse des Rohprodukts bei 37 °C in Gegenwart von 3.5 M 1,4-CHD wurde das 2,3-Dihydroinden 26 in 52 % Gesamtausbeute bezogen auf 13 erhalten, und das unveränderte Nebenprodukt aus der [2,3]-sigmatropen Umlagerung wurde in 12 % Ausbeute isoliert. Nach NMR-Befunden handelt es sich bei dem Nebenprodukt um das Phosphinat 28, das durch Oxidation des Phosphinit 27 entstanden sein könnte.

Der Mechanismus der Gesamtreaktion ist in Schema 2 skizziert: Das durch eine [2,3]-sigmatrope Umlagerung aus dem Endiin 10 gebildete Eninallen 17 reagiert unter Eninallen-Cyclisierung zum Diradikal 29. Durch radikalische 5-exo-Cyclisierung und anschließende H<sup>+</sup>-Abstraktion von 1,4-CHD entsteht das 2,3-Dihydroinden 22.



Wir konnten also die radikalische Eninallen-Tandemcyclisierung auf die Bildung von 2,3-Dihydroindenen ausdehnen. Die Vorstufen für die Cyclisierungen lassen sich leicht aus im Handel erhältlichen Ausgangsverbindungen herstellen. Während die radikalische Endiin-Tandemcyclisierung nur bei hohen Temperaturen (ca. 170–230 °C) abläuft und die Produkte in mäßigen Ausbeuten entstehen<sup>[8g]</sup>, liefert die radikalische Eninallen-Tan-



Schema 2. Mechanismus der radikalischen Eninallen-Tandemcyclisierung.

demcyclisierung von nichtaromatischen Eninallenen bei physiologischer Temperatur (ca. 37 °C) die entsprechenden 2,3-Dihydroindene in guten bis sehr guten Gesamtausbeuten. Wegen der milden Reaktionsbedingungen sollten viele unterschiedliche funktionelle Gruppen diese Cyclisierungen unbeschadet überstehen. Der Einsatz weiterer Radikalacceptoren und die Anwendung der Methode zur Synthese von Naturstoffen werden gegenwärtig untersucht.

Eingegangen am 1. April 1995 [Z 7860]

**Stichworte:** Cyclisierungen · Dihydroindene · Eninallene · Radikale

[1] Übersichtsartikel zur Endiinchemie: a) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1387; b) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 497; c) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, S.-C. Tsay, V. A. Estevez, W. Wrasidlo, *Science* **1992**, *256*, 1172; d) K. C. Nicolaou, A. L. Smith, E. W. Yue, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1993**, *90*, 5881; e) M. E. Maier, *Synlett* **1995**, 13.

[2] a) R. G. Bergman, R. R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660; b) T. P. Lockhart, C. B. Mallon, R. G. Bergman, *ibid.* **1980**, *102*, 5976; c) R. G. Bergman, T. P. Lockhart, P. B. Comita, *ibid.* **1981**, *103*, 4082; d) T. P. Lockhart, R. G. Bergman, *ibid.* **1981**, *103*, 4091; e) K. N. Bharucha, R. M. Marsh, R. E.

Minto, R. G. Bergman, *ibid.* **1992**, *114*, 3120; f) R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25; g) G. C. Johnson, J. J. Stofko, T. P. Lockhart, D. W. Brown, R. G. Bergman, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4215.

[3] Weitere präparative Endiin-Cyclisierungen: a) K. C. Nicolaou, P. Maligres, T. Z. Suzuki, S. V. Wendeborn, W.-M. Dai, R. K. Chadhi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8909; b) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *ibid.* **1992**, *114*, 8908; c) K. C. Nicolaou, A. Liu, Z. Zeng, S. McComb, *ibid.* **1992**, *114*, 9279; d) P. A. Magriatis, K. D. Kim, *ibid.* **1993**, *115*, 2972; e) M. F. Semmelhack, T. Neu, F. Foubelo, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3277; f) D. L. Boger, J. Zhou, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3018; g) M. F. Semmelhack, J. J. Gallagher, *ibid.* **1994**, *59*, 4357; h) W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1765.

[4] a) A. G. Myers, E. Y. Kuo, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8057; b) A. G. Myers, P. S. Dragovich, *ibid.* **1989**, *111*, 9130; c) A. G. Myers, P. S. Dragovich, E. Y. Kuo, *ibid.* **1992**, *114*, 9369.

[5] Weitere Eninallen-Cyclisierungen: a) I. Saito, R. Nagata, H. Yamanaka, E. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4995; b) I. Saito, R. Nagata, H. Yamanaka, E. Murahashi, *ibid.* **1990**, *31*, 2907; c) M. Hirama, K. Fujiwara, A. Kurisaki, *ibid.* **1990**, *31*, 4329; d) K. Toshima, K. Ohta, T. Ohtake, K. Tatsuka, *ibid.* **1991**, *32*, 391; e) P. A. Wender, M. Tebbe, *ibid.* **1991**, *32*, 4863; f) M. Shibuya, Y. Sakai, Y. Bando, K. Shishido, *ibid.* **1992**, *33*, 957; g) M. Hirama, M. Tokuda, K. Fujiwara, T. Gomibuchi, M. Uesugi, Y. Sugiura, *ibid.* **1993**, *34*, 669; h) M.-J. Wu, C.-F. Lin, J.-S. Wu, H.-T. Chen, *ibid.* **1994**, *35*, 1879; i) M. Hirama, K. Fujiwara, K. Shigematsu, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4120; j) K. C. Nicolaou, P. Maligres, J. Shin, E. de Leon, D. Rideout, *ibid.* **1990**, *112*, 7825; k) K. Morokuma, N. Koga, *ibid.* **1991**, *113*, 1907; l) M. Hirama, T. Gomibuchi, K. Fujiwara, *ibid.* **1991**, *113*, 9851; m) R. R. Squires, P. G. Wenthold, S. G. Wierschke, J. J. Nash, *ibid.* **1993**, *115*, 12611; n) K. Fujiwara, H. Sakai, M. Hirama, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1688; o) K. K. Wang, Z. Wang, *ibid.* **1994**, *59*, 4738; p) K. Toshima, K. Ohta, A. Ohashi, A. Ohtsuka, M. Nakata, K. Tatsuta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1306; q) K. Toshima, K. Ohta, T. Kano, T. Nakamura, M. Nakata, S. Matsumura, *ibid.* **1994**, 2295; r) M. Hirama, M. Tokuda, K. Fujiwara, *Synlett* **1991**, 651; s) P. A. Wender, M. J. Tebbe, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1419; t) M. Hirama, K. Fujiwara, H. Sakai, T. Tanaka, *Chem. Lett.* **1994**, 457.

[6] Eninketen-Cyclisierungen: a) I. Saito, K. Nakatani, S. Ise, S. Maekawa, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 605; b) H. W. Moore, R. W. Sullivan, V. M. Coghlan, S. A. Munk, M. W. Reed, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2276.

[7] a) A. Padwa, D. J. Austin, U. Chiacchio, J. M. Kassir, A. Rescifina, S. L. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5923; b) S. L. Xu, M. Taing, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6104; c) H. W. Moore, S. L. Xu, *ibid.* **1992**, *57*, 326; d) H. W. Moore, H. Xia, *ibid.* **1992**, *57*, 3765; e) H. W. Moore, J. E. Ezcurra, C. Pham, *ibid.* **1992**, *57*, 4787; f) K. K. Wang, Y. W. Andemichael, Y. G. Gu, *ibid.* **1992**, *57*, 794; g) K. K. Wang, Y. W. Andemichael, Y. Huang, *ibid.* **1993**, *58*, 1651.

[8] a) J. W. Grissom, T. L. Calkins, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2315; b) J. W. Grissom, T. L. Calkins, M. L. Egan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11744; c) J. W. Grissom, T. L. Calkins, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5422; d) J. W. Grissom, D. Klingberg, *ibid.* **1993**, *58*, 6559; e) J. W. Grissom, T. L. Calkins, H. A. McMillen, Y. Jiang, *ibid.* **1994**, *59*, 5833; f) J. W. Grissom, T. L. Calkins, D. Huang, H. A. McMillen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4635; g) J. W. Grissom, T. L. Calkins, H. A. McMillen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6556.

[9] a) J. W. Grissom, D. Huang, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5114; b) J. W. Grissom, B. J. Slattery, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5137.

[10] J. W. Grissom, D. Klingberg, S. Meyenburg, B. L. Stallman, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7876.

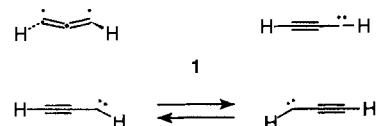
[11] a) D. Guillerm, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3811; b) C. Crévy, J.-M. Beau, *ibid.* **1991**, *32*, 3171.

## Auto- und Isomerisierungen im System Propinyliden ( $\text{HCCCH}$ ), Propadienyliden ( $\text{H}_2\text{CCC}$ ) und Cyclopropenyliden ( $c\text{-C}_3\text{H}_2$ )\*\*

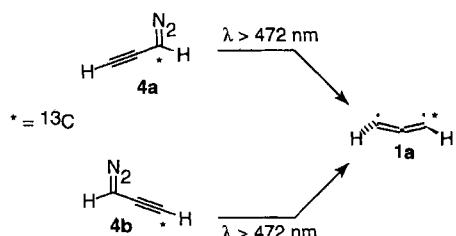
Randal A. Seburg und Robert J. McMahon\*

Die Struktur und die Umlagerungen von Triplett-Propinyliden **1** (Propargylen) und seinen Derivaten sind schon lange und immer noch von großem Interesse<sup>[1–8]</sup>. Trotz beträchtlicher experimenteller und theoretischer Bemühungen in den vergangenen 35 Jahren konnte erst kürzlich eine genauere Kenntnis der Struktur von **1** erlangt werden. Experimentelle<sup>[11]</sup> und theoretische Untersuchungen<sup>[12]</sup> implizieren eher eine  $C_2$ -symmetrische, 1,3-Diradikal-artige Struktur für **1** statt der aus früheren Experimenten<sup>[13]</sup> abgeleiteten linearen Struktur oder der aus anderen theoretischen Untersuchungen vorhergesagten abgewinkelten  $C_s$ -Struktur<sup>[4, 5]</sup> (Schema 1). Unsere  $^{13}\text{C}$ -Markierungsexperimente beweisen nun nicht nur die Struktur von Propinyliden **1**<sup>[11]</sup>, sondern bieten zudem eine Sonde für die photochemischen Umlagerungen auf der  $\text{C}_3\text{H}_2$ -Energiehyperfläche<sup>[4a]</sup>. Die  $^{13}\text{C}$ -Markierung bricht die Symmetrie des Systems, wodurch eine Vielzahl von Umlagerungswegen erkennbar wird, die in vorangegangenen Untersuchungen nicht nachweisbar waren. Wir beschreiben nun diese Umlagerungen, die zu einer Verteilung der  $^{13}\text{C}$ -Markierung in den isomeren  $\text{C}_3\text{H}_2$ -Carbenen führen. Die Automerisierung von Propadienyliden **2** kann mit einem Mechanismus erklärt werden, bei dem Cyclopropin als Intermediat oder Übergangszustand auftritt. Während Maier et al. erst kürzlich über Hinweise auf Silacyclopropin als Intermediat auf der  $\text{C}_2\text{SiH}_2$ -Energiehyperfläche berichteten<sup>[16]</sup>, liefern unsere Untersuchungen keinen direkten spektroskopischen Beleg für eine entsprechende Cyclopropinzwischenstufe auf der  $\text{C}_3\text{H}_2$ -Energiehyperfläche.

Die Photolyse ( $\lambda > 472$  nm) von in einer Argonmatrix bei 8 K isoliertem  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Diazopropin **4a** oder  $[3\text{-}^{13}\text{C}]$ Diazopropin **4b** ergibt ausschließlich  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Propinyliden **1a**<sup>[11]</sup>. Anschließende



Schema 1. In der Vergangenheit diskutierte und jüngst akzeptierte Strukturen von Triplett-Propinyliden **1**.



Bestrahlung von **1a** mit  $\lambda > 237$  nm (15.4 h) führt zu einer Abnahme seiner Konzentration und zum Auftreten von IR-Signalen, die von  $[3\text{-}^{13}\text{C}]$ Propinyliden **1b**, drei  $^{13}\text{C}$ -Isotopomeren von Propadienyliden, **2a–c**, und zwei  $^{13}\text{C}$ -Isotopomeren von Cyclopropenyliden, **3a, b**, stammen (Schema 2). Die Photopro-

[\*] Prof. Dr. R. J. McMahon, R. A. Seburg  
Department of Chemistry  
University of Wisconsin-Madison  
Madison, WI 53706-1396 (USA)  
Telefax: Int. + 608/265-4534

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Die Autoren danken Eric V. Patterson für die Durchführung der QCISD/6-31G\*-Rechnungen von Triplett-Propinyliden.