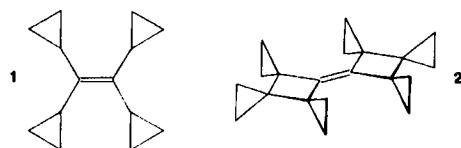


**10,10'-Bi(trispiro[2.0.2.0.2.1]decyliden):
Ein hochnucleophiler olefinischer Kohlenwasserstoff****

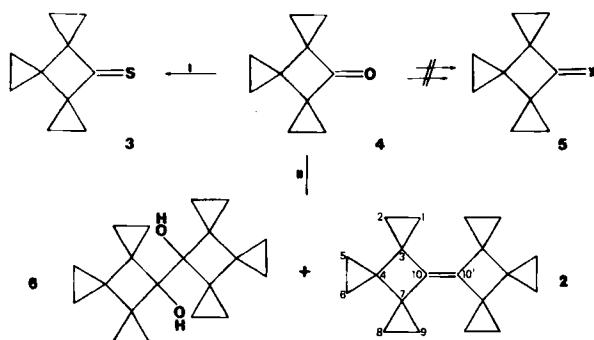
Von Horst Wenck, Armin de Meijere*, Fabian Gerson
und Rolf Gleiter

Professor Hans Musso zum 60. Geburtstag gewidmet

Kein anderer Substituent ohne Heteroatome vermag die Nucleophilie eines Olefins so zu steigern wie die Cyclopropylgruppe^[1] mit ihrer einzigartigen Donorfähigkeit gegenüber Elektronenmangelzentren^[2]. Tetracyclopropylethylen 1 war bisher das Alken mit der höchsten Zahl und demnach größtmöglichen Wirkung derartiger Substituenten^[3]. Da im Vierring wegen des kurzen Diagonalabstandes auch eine 1,3-Wechselwirkung möglich ist^[4], sollten in dem Bicyclobutyliden 2 nicht nur die vier α -, sondern auch die beiden β -ständigen Spirocyclopropylgruppen eine Donorwirkung auf die elektrophil angegriffene Doppelbindung ausüben können.



Unsere Synthesestrategie für 2 (Schema 1) ging von dem gut zugänglichen Trispiro[2.0.2.0.2.1]decanon 4^[5] aus. Zwar ließ sich 4 mit Lawessons Reagens^[6] problemlos in das Thionekton 3^[7] (85%) überführen, doch gelang es trotz Variation der Methoden nicht, die Diazoverbindung 5a zu isolieren. Das Hydrazon 5b neigte extrem stark zur Azinbildung, und die Bamford-Stevens-Reaktion des Tosylhydrazons 5c ergab wegen der Labilität von 5a lediglich dessen Thermolyseprodukte^[8]. Somit war der Weg zum 2,5-Dihydro-1,3,4-thiadiazol aus 3 und 5a versperrt, und die für Synthesen sterisch anspruchsvoll tetrasubstituierter Al-



Schema 1. 5a: X = N₂; 5b: X = NNH₂; 5c: X = NNHTos. I: Lawessons Reagens [6], Toluol, Rückfluß, 4 h; II: TiCl₃, LiAlH₄ (1:0.5), Tetrahydrofuran, Raumtemperatur, 3 d.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. H. Wenck
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Prof. Dr. F. Gerson
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel (Schweiz)

Prof. Dr. R. Gleiter
Institut für Organische Chemie der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Me 405/15-1) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. H. W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium und F. G. dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für Unterstützung.

kene vielfach erfolgreiche „doppelte Extrusion“^[9] ließ sich nicht anwenden.

Überraschend einfach – wenn auch mit niedrigen Ausbeuten – gelang jedoch die titaninduzierte reduktive Kupplung von 4^[10]. Bezogen auf 60% umgesetztes 4 wurde 2^[7] mit 8% Ausbeute isoliert; Hauptprodukt war das Pinakol 6. Die Konstitution von 2 ist durch spektroskopische und physikalische Daten (siehe Tabelle 1) gesichert.

Erwartungsgemäß lässt sich 2 außerordentlich leicht oxidierten; das ESR-Spektrum des Radikalkations 2⁺, das bei -80°C in CH₂Cl₂ mit nBu₄NClO₄ als Leitsalz elektrochemisch erzeugt wurde, zeigte drei Hyperfeinaufspaltungen mit $\alpha_H = 0.207, 0.048$ und 0.014 mT von acht äquivalenten Protonen. Eine der drei beruht auf der Kopplung mit den acht Protonen an den β -ständigen Spirocyclopropangruppen^[11].

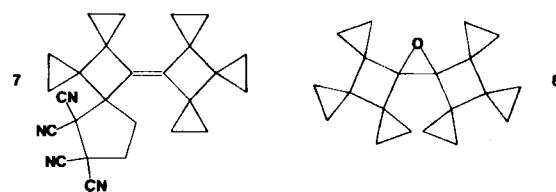
Tabelle 1. Spektroskopische und physikalische Daten von 2 und 8.

2: ¹ H-NMR (270 MHz, CDCl ₃): δ(TMS) = 0.10 (s, 5(6,5',6')-H ₂), 0.52 und 0.66 (AA'BB', 1(2,8,9,1',2',8',9')-H ₂). – ¹³ C-NMR (100.62 MHz, C ₆ D ₆): δ(TMS) = 5.32 (C-5(6,5',6')), 12.64 (C-1(2,8,9,1',2',8',9')), 29.77 (C-4(4')), 30.37 (C-3(7,3',7')), 136.22 (C-10(10')). – IR (KBr): ν = 3160, 3010, 2870, 1460, 1425, 1010 cm ⁻¹ . – Hochauflösungs-MS: Ber. für C ₂₀ H ₂₄ 264.1878, gef. 264.1883 (± 0.01). – Fp = 193°C
8: ¹ H-NMR (270 MHz, C ₆ D ₆): δ = -0.31 (mc, 2 H), -0.13 (mc, 4 H), 0.02 (mc, 2 H), 0.13 (mc, 4 H), 0.31 (mc, 4 H), 0.65 (mc, 2 H), 0.77 (mc, 4 H), 1.10 (mc, 2 H). – IR (KBr): ν = 3060, 2980, 2920, 2850, 1760, 1660, 1460, 1370, 1280, 1255, 1100, 1010, 1000, 985, 940, 920, 870, 800, 750, 610 cm ⁻¹ . – Hochauflösungs-MS: Ber. für C ₂₀ H ₂₄ O 280.1827, gef. 280.1747 (± 0.01)

Das Oxidationspotential von 2 ist mit 0.74 V (cyclovoltammetrisch gegen SCE) weitaus niedriger als das von 1 mit 1.13 V oder gar Vinylcyclopropan mit E^{0'} = 2.24 V^[13]. Dies kann nicht auf einer Verdrillung der Doppelbindung in 2 beruhen, denn das in dieser Beziehung vergleichbare 2,2,2',2',4,4,4',4'-Octamethylbicyclobutyliden und das stärker verdrillte 2,2,2',2',5,5,5',5'-Octamethylbicyclopentyliden haben E^{0'} = 1.81 bzw. 1.37 V (vs. SCE)^[14].

Das He(I)-Photoelektronen-Spektrum von 2 bestätigt die hohe Bildungstendenz von 2⁺. Das π -Ionisationspotential von 7.3 eV für 2 ist das bisher niedrigste für ein Monoolefin ohne Heteroatomsubstituenten gemessene^[15]; Tetracyclopropylethylen 1 hat IP(π) = 7.9 eV und Tricyclopropylethylen 7.48 eV^[16].

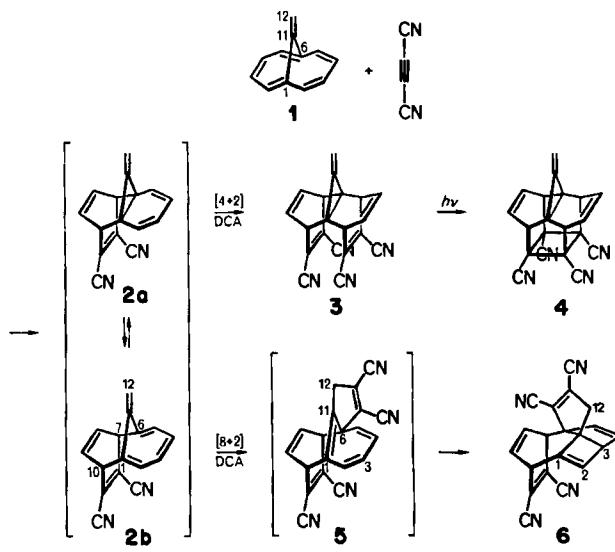
Dementsprechend reagiert 2 mit Tetracyanethylen in Acetonitril glatt bei Raumtemperatur. Offenbar aus sterischen Gründen reagiert dabei allerdings wie bei 1^[3b] vorwiegend eine der α -Cyclopropylgruppen, so daß 7 (64%) isoliert werden kann. Es ist offen, ob in geringem Maße auch Addition an die Doppelbindung oder einen β -Cyclopropanring eintritt.



Die Oxidation von 2 mit m-Chlorperbenzoësäure (CH₂Cl₂, NaHCO₃) liefert das Epoxid 8 (Tabelle 1) ohne Gerüstumlagerung. 2 wird zwar von Singuletsauerstoff (³O₂, hν, Tetraphenylporphyrin) angegriffen, jedoch trotz seines niedrigen Oxidationspotentials nicht von Tripletsauerstoff.

Eingegangen am 21. Oktober 1985,
ergänzte Fassung am 9. Januar 1986 [Z 1504]

- [1] Vgl. V. J. Nowlan, T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 252, zit. Lit.
- [2] Vgl. Übersicht: A. de Meijere, *Angew. Chem.* 91 (1979) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 809, zit. Lit.
- [3] a) Dies drückt sich allerdings nicht in einer gesteigerten Gesamtreaktionsgeschwindigkeit bei der Addition von Tetracyanethylen aus; vgl. S. Nishida, *Angew. Chem.* 84 (1972) 309; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 328; b) S. Nishida, I. Moritani, T. Teraji, *Chem. Commun.* 1971, 36.
- [4] Vgl. E. F. Kiefer, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 784; M. Simonetta, S. Carrà, *Tetrahedron Lett.* 1965, 913; D. Seebach in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Bd. IV/4, S. 5 und dort zit. Lit.
- [5] L. F. Tietz, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1047.
- [6] B. S. Pederson, F. Scheibe, N. H. Nielsson, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87 (1978) 223.
- [7] Alle neuen Verbindungen wurden anhand ihrer ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, IR- und Hochauflösungs-Massenspektren oder befriedigender C,H-Analysenwerte vollständig charakterisiert.
- [8] H. Wenck, A. de Meijere, unpubliziert.
- [9] D. H. R. Barton, F. S. Guziec, Jr., I. Shahak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 1794; T. G. Back, D. H. R. Barton, M. R. Britten-Kelly, F. S. Guziec, Jr., *ibid.* 1976, 2079; vgl. auch: A. Krebs, W. Rüger, B. Ziegenhagen, M. Hebold, I. Hardtke, R. Müller, M. Schütz, M. Wietzke, M. Wilke, *Chem. Ber.* 117 (1984) 277.
- [10] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krebs, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 3255; vgl. auch: R. Dams, M. Malinowski, I. Westdorp, H. Y. Geise, *ibid.* 47 (1982) 248, zit. Lit.
- [11] INDO-Rechnungen [12] zeigen für die Hyperfeinaufspaltungen einen deutlichen Trend, wonach die kleinste zu 1(1',2,2',8,8',9,9')-H¹³C, die größte zu 1(1',2,2',8,8',9,9')-H¹³C und die mittlere zu 5(5',6,6)-H gehört. Eine schlüssige Zuordnung erfordert weitere Experimente. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. G. Gescheidt für das ESR-Spektrum und Herrn Dipl.-Chem. S. Kirchmeyer für die INDO-Rechnungen.
- [12] Vgl. J. A. Pople, D. L. Beveridge, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4201, zit. Lit.
- [13] Wir danken Herrn Dr. D. Knittel, Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg, für die Cyclovoltammogramme.
- [14] A. Krebs, W. Rüger, W.-U. Nickel, M. Wilke, U. Burkert, *Chem. Ber.* 117 (1984) 310.
- [15] Vgl. R. Gleiter, *Top. Curr. Chem.* 89 (1979) 197.
- [16] S. Nishida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1114.



Schema 1. Die (unsystematische) Numerierung der Zentren dient lediglich zur Zuordnung der Spektren.

Bei Normaldruck liefert DCA mit 1 (60°C, Pentan, 24 h in einer abgeschmolzenen Glasampulle) neben Polymeren in 3–4% Ausbeute ein kristallines 1:1-Addukt ($F_p = 158^\circ\text{C}$), das aufgrund seiner spektralen Eigenschaften als 2 identifiziert werden konnte^[5]. Laut ¹³C-NMR-Spektrum (vgl. Tabelle 1) existiert 2 in Lösung als fluktuierendes Methylennorcaradien-Heptafulven-System 2a/2b mit ähnlicher Konzentration der Komponenten – unseres Wissens das erste seiner Art –, denn 2 nimmt bezüglich der chemischen Verschiebung von C-1,6 ($\delta = 73.9, 32^\circ\text{C}$) eine Mittelstellung zwischen symmetrisch substituierten Methylenzypropanen (z. B. 3: $\delta(\text{C}-1,6) = 39.9$)^[5] und Heptafulven ein ($\delta(\text{C}-1,6) = 138.3$)^[6]. Im Unterschied

Organische Reaktionen unter hohem Druck: Cycloadditionen von 11-Methylen-1,6-methano[10]annulen**

Von Frank-Gerrit Klärner*, Barbara M. J. Dogan,
Richard Weider, David Ginsburg und Emanuel Vogel

Die 1,6-Methano[10]annulen-Route zu Cyclopropabenzothenen^[1] lässt 11-Methylen-1,6-methano[10]annulen 1^[2] als geeignete Ausgangsverbindung für die Gewinnung des noch unbekannten Methylenyclopropabenzols^[3] durch Cycloaddition mit Dicyanacetylen (DCA) und Alder-Rikert-Spaltung erscheinen. 1 zeigt im Unterschied zum Kohlenwasserstoff ohne Methylenengruppe jedoch nur sehr geringe Bereitschaft zur Aufnahme von DCA^[4]. Deshalb wurde versucht, die Cycloaddition durch Druckerhöhung (bis 7000 bar) zu begünstigen. Wir berichten nun über die zum Teil unerwarteten Ergebnisse dieser Reaktion (Schema 1).

[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dr. B. M. J. Dogan
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Prof. Dr. E. Vogel, R. Weider
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

Prof. Dr. D. Ginsburg
Department of Chemistry, Israel Institute of Technology
Haifa 32000 (Israel)

[**] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Prof. Dr. H. Duddeck und Dr. M. Kaiser, Universität Bochum, danken wir für Aufnahme und Interpretationshilfe der hochauflösten NMR-Spektren.

Tabelle 1. Ausgewählte spektrale Daten der Verbindungen 2, 3, 4, 6 [a] und Dihydro-6 [b].

2:	¹³ C-NMR (20 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, ¹ H-breitbandenkoppelt, 32°C): $\delta = 73.9$ (C-1, 6); 48.2 (C-7, 10); 104.9 (C-12); 115.0 (=C≡N); 123.7 und 125.0 (C-2, 3, 4, 5); 134.1 (C-8, 9); 140.3 (=C-CN); 142.0 (C-11)
3:	¹³ C-NMR (100.6 MHz, $[\text{CD}_3\text{CN}]$): $\delta = 39.9$ (s, C-1, 6); 45.8 (d, C-2, 5, 7, 10); 108.0 (t, C-12); 115.3 (=C≡N); 136.1 (s, =C-CN); 138.3 (d, C-3, 4, 8, 9); 144.1 (s, C-11)
4:	¹³ C-NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 39.0$ (s, C-1, 6); 50.2 (d, C-2, 5, 7, 10); 59.4 (s, =C-CN); 125.0 (s, =C≡N); 128.3 (t, C-12); 129.6 (s, C-11); 139.7 (d, C-3, 4, 8, 9)
6:	¹ H-NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 3.22, 3.32$ (AB-Spektrum, 12,12'-H ₂ ; $J(12,12') = 19.3$ Hz); 3.59 (m, 3-H; $J(3,4) = 2.2$ Hz; $J(3,10) = 1$ Hz); 3.83 (dd, 7-H; $J(7,8) = 6.1$ Hz; $J(7,9) = 0.9$ Hz); 4.43 (d, breit; 10-H; $J(9,10) = 6.2$ Hz; $J(8,10) = 1.2$ Hz; $J(2,10) = 0.8$ Hz); 6.00 (d, breit; 2-H); 6.07 (d, 5-H; $J(4,5) = 5.6$ Hz); 6.14 (dd, 4-H); 6.62 (m, 9-H; $J(8,9) = 8.5$ Hz); 6.73 (m, 8-H). – ¹³ C-NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 42.6$ (d, C-10; $J(\text{C}-\text{H}) = 146.9$ Hz); 43.1 (t, C-12; $J(\text{C}-\text{H}) = 137.3$ Hz); 45.8 (d, C-7; $J(\text{C}-\text{H}) = 139.5$ Hz); 61.2 (d, C-3; $J(\text{C}-\text{H}) = 154.2$ Hz); 63.9 (s, C-11); 64.4 (s, C-6); 113.1; 113.9; 115.0; 116.2 (s, =C≡N); 126.2; 131.8; 132.3; 135.7 (s, =C-CN); 129.9 (d, C-5; $J(\text{C}-\text{H}) = 167.9$ Hz); 131.5 (d, C-8; $J(\text{C}-\text{H}) = 174.6$ Hz); 132.1 (d, C-9; $J(\text{C}-\text{H}) = 176.8$ Hz); 135.3 (d, C-2; $J(\text{C}-\text{H}) = 178.8$ Hz); 135.9 (d, C-4; $J(\text{C}-\text{H}) = 166.3$ Hz); 140.0 (s, C-1)
Dihydro-6:	¹³ C-NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 27.0$ (t, C-2); 36.9 (d, C-1); 43.0; 44.8 (d, C-7, 10); 51.0 (t, C-12); 51.2 (d, C-3); 55.5 (s, C-11); 66.3 (s, C-6); 112.7; 113.6; 115.8; 116.2 (s, =C≡N); 129.2; 131.0; 132.6; 134.7 (s, =C-CN); 129.0; 131.5; 133.1; 139.1 (d, C-4, 5, 8, 9).

[a] Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale wurde anhand eines COSY-2D-NMR-Spektrums getroffen. Die Kopplungskonstanten wurden mit Doppelresonanzexperimenten (Bestrahlung der Signale von 3-, 7- und 10-H mit einem zweiten RF-Feld) ermittelt. Durch ein NOESY-2D-NMR-Experiment konnten die räumliche Nähe der nicht miteinander koppelnden Atome 3-H, 2-H und 10-H (*endo*) und durch ¹³C,¹H-Verschiebungskorrelation die C,H-Konnektivitäten nachgewiesen werden. [b] Hydriert an den in 6 mit 1 und 2 bezeichneten Zentren.