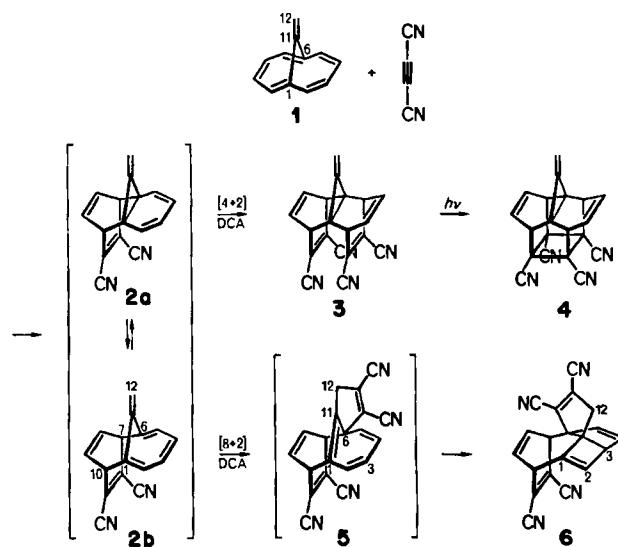


- [1] Vgl. V. J. Nowlan, T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 252, zit. Lit.
- [2] Vgl. Übersicht: A. de Meijere, *Angew. Chem.* 91 (1979) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 809, zit. Lit.
- [3] a) Dies drückt sich allerdings nicht in einer gesteigerten Gesamtreaktionsgeschwindigkeit 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. Tijer, *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. Krepki, *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 (Fp = 158°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 (δ = 73.9, 32°C) eine Mittelstellung zwischen symmetrisch substituierten Methylencyclopropanen (z. B. 3: δ (C-1,6) = 39.9)^[5] und Heptafulven ein (δ (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 Cyclopropabenzo-
zolen^[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-Rik-
kert-Spaltung erscheinen. 1 zeigt im Unterschied zum
Kohlenwasserstoff ohne Methylenegruppe 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, [D ₆]Aceton, ¹ H-breitbandenkoppelt, 32°C): δ = 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, CD ₃ CN): δ = 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, [D ₆]Aceton): δ = 39.0 (s, C-1, 6); 50.2 (d, C-2, 5, 7, 10); 59.4 (s, –C≡N); 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, [D ₆]Aceton): δ = 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, [D ₆]Aceton): δ = 42.6 (d, C-10; J(C=H) = 146.9 Hz); 43.1 (t, C-12; J(C=H) = 137.3 Hz); 45.8 (d, C-7; J(C=H) = 139.5 Hz); 61.2 (d, C-3; J(C=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(C=H) = 167.9 Hz); 131.5 (d, C-8; J(C=H) = 174.6 Hz); 132.1 (d, C-9; J(C=H) = 176.8 Hz); 135.3 (d, C-2; J(C=H) = 178.8 Hz); 135.9 (d, C-4; J(C=H) = 166.3 Hz); 140.0 (s, C-1)
Dihydro-6: ¹³ C-NMR (100.6 MHz, [D ₆]Aceton): δ = 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 12-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.

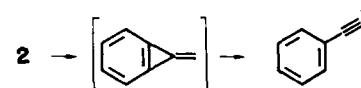
zu **2** liegt das DCA-Addukt von 1,6-Methano[10]annulen ($\delta(\text{C}-1,6)=38.1$) als eingefrorenes Norcaradien, das heißt als **2a** mit >CH_2 statt >C=CH_2 , vor^[1a]. Die energetische Nivellierung von **2a** und **2b** ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die Spannungsenergie des Methylencyclopropan-Strukturelements^[7], die um 13.4 kcal/mol höher als die von Cyclopropan ist, den Klammereffekt der 1,6-Brücke zu kompensieren vermag. **2b** zeigt keinen ausgeprägten Heptafulven-Charakter, was verständlich ist, da die Konjugation der Methylengruppe mit dem Cycloheptatrien-System sterisch stark behindert ist.

Setzt man **1** mit DCA unter hohem Druck um (7000 bar, 80°C, Toluol, 4 h), dann erhält man zwei durch fraktionierende Kristallisation trennbare 2:1-Addukte im $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Verhältnis 1:4 [Ausbeuten der isolierten Addukte: 11 bzw. 16%; $\text{Fp}=223^\circ\text{C}$ (Zers.) bzw. 242°C].

Das in geringerem Umfang gebildete Hochdruckprodukt erwies sich aufgrund seiner spektralen und chemischen Eigenschaften als das symmetrische 2:1-Addukt **3**^[5]. Dieses Addukt ist sehr lichtempfindlich; es lagert sich beim Umkristallisieren am Tageslicht teilweise, bei kurzzeitiger Bestrahlung mit einer Sonnenlichtlampe quantitativ in die Käfigverbindung **4**^[5] um. Die photochemische Umwandlung von **3** in **4** beweist, daß die Dicyanvinylenbrücken in **3** *anti*-ständig zum Methylencyclopropanring angeordnet sind.

Die Strukturaufklärung des zweiten 2:1-Adduktes gestaltete sich schwieriger, zumal eine Röntgen-Strukturanalyse (vermutlich infolge kristallographischer Fehlordnung) zu keinem schlüssigen Resultat führte^[8]. Durch hochauflösende ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie unter Einsatz von homo- und heteronuclearen Entkopplungs- sowie von 2D-NMR-Experimenten gelang es jedoch, diesem Addukt die Struktur **6** zuzuordnen^[5], die in wesentlichen Teilbereichen mit der des Abfangproduktes von 1,6-Methano[10]annulen-11-yliden mit 1,3-Diphenylisobenzofuran übereinstimmt^[9]. Daß **6** vorliegt, ergibt sich außerdem aus der Reduktion mit $\text{HN}=\text{NH}$ zur Dihydroverbindung^[5] (Reduktion an C-1 und C-2, siehe Schema 1).

Das 1:1-Addukt **2** bildet sich durch Diels-Alder-Reaktion, bei der offen bleibt, ob das [10]Annulen **1** oder dessen Norcaradien-Valenztautomer als Dien fungiert. Die geringe, durch hohen Druck nicht zu steigernde Ausbeute an **2** ermöglichte es bisher nicht, dessen Thermolyse eingehend zu studieren. Nach orientierenden Versuchen fragmentiert **2** beim Erhitzen [130°C in Benzol (1 h) oder 400°C im Strömungssystem], doch entsteht außer Phthalonitril hauptsächlich Phenylacetylen, das wahrscheinlich Folgeprodukt von primär gebildetem Methylencyclopabenzol ist.



Um die Entstehungsweise der 2:1-Addukte **3** und **6** zu klären, wurde durch Umsetzung von isoliertem **2** mit DCA bei 7000 bar sichergestellt, daß beide Addukte aus **2** hervorgegangen sein können. Der Verlauf der Addition von DCA an **2** wird offensichtlich durch das Valenztautomerie-Gleichgewicht $2\text{a} \rightleftharpoons 2\text{b}$ gesteuert. **2a** nimmt DCA erwartungsgemäß im Sinne einer Diels-Alder-Reaktion auf, wobei **3** resultiert. Die Leichtigkeit, mit der **3** photochemisch zu **4** cyclisiert, ist Folge des geringen, nach Kraftfeldrechnungen von Ermer^[8] nur 2.98 Å betragenden Abstandes der Cyan-substituierten Doppelbindungen. Die

nicht vorherzusehende Bildung des unsymmetrischen 2:1-Adduktes **6** ist kaum anders zu erklären, als daß **2b** sich mit DCA über die Zwischenstufe **5** umsetzt. Der Primärschritt **2b** → **5** ist als eine vom Heptafulven-Stammsystem her bekannte [8+2]-Cycloaddition^[10] zu betrachten. Daß diese Cycloaddition beim geometrisch ungünstigen **2b** stattfindet, erscheint jedoch sehr überraschend. Nach Modellbetrachtungen weist bei **5** die Doppelbindung zwischen C-1 und C-11 eine Torsion von fast 90° auf (*anti*-Bredt-Verbindung). **5** hat demnach hohen Diradikal-Charakter und nutzt augenscheinlich die sterisch günstige Möglichkeit, sich durch eine Butadien-Cyclobuten-Isomerisierung, für die es bei *cis,cis,trans*-Cycloheptatrienen^[11] und verwandten, extrem gespannten Verbindungen^[12] Beispiele gibt, unter Bildung von **6** zu stabilisieren.

Die bei der Reaktion von **1** mit DCA unter hohem Druck bevorzugte Bildung der 2:1-Addukte **3** und **6** läßt sich auf unterschiedliche Aktivierungsvolumina der konkurrierenden Reaktionen von **2** zurückführen. Die bimolekularen [4+2]- und [8+2]-Cycloadditionen haben sicherlich wesentlich negativere Aktivierungsvolumina als die monomolekulare Alder-Rickert-Spaltung^[13], so daß durch Druckerhöhung die Assoziationsprozesse gegenüber der Dissoziation stark beschleunigt und damit dominierend werden. Das hier vorgestellte Beispiel macht den unterschiedlichen Effekt von Druck und Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich, der zu ungewöhnlichen, unter Normalbedingungen nicht zu beobachtenden Verbindungen führen kann.

Ein eingegangen am 16. Dezember 1985,
veränderte Fassung am 28. Januar 1986 [Z 1590]

- [1] a) E. Vogel, W. Grimmel, S. Korte, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3625; b) E. Vogel, S. Korte, W. Grimmel, H. Günther, *Angew. Chem. 80* (1968) 279; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7* (1968) 289; c) B. Halton, B. R. Dent, S. Böhm, D. L. Officer, H. Schmidkler, F. Schophoff, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 7175; d) Zusammenfassungen über Cyclopropabenzoate: B. Halton, *Chem. Rev.* 73 (1973) 113; W. E. Billups, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 245; B. Halton, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1980, 349.
- [2] a) E. Vogel, F. Weyres, H. Lepper, V. Rautenstrauch, *Angew. Chem. 78* (1966) 754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5* (1966) 732; b) R. R. Andréa, H. Cefontain, H. J. A. Lambrechts, J. N. Louwen, A. Oskam, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2531.
- [3] Derivate von Methylencyclopabenzol: B. Halton, C. J. Randall, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6108.
- [4] Zu Cycloadditionen an 1,6-Methano[10]annulen siehe: a) E. Vogel, *Spec. Publ. Chem. Soc.* 21 (1967) 113; b) P. Ashkenazi, E. Vogel, D. Ginsburg, *Tetrahedron* 33 (1977) 1169; 34 (1978) 2167; diese Arbeit wird von D. G. als 90. Mitteilung seiner Propellan-Reihe betrachtet; c) P. Ashkenazi, M. Peled, E. Vogel, D. Ginsburg, *ibid.* 35 (1979) 1321; d) P. Ashkenazi, M. Kaftory, D. Ginsburg, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 611; e) P. Ashkenazi, E. Vogel, D. Ginsburg, *ibid.* 66 (1983) 615.
- [5] Alle neuen Verbindungen wurden durch ihre Spektren ($^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, IR, UV, MS) charakterisiert. Tabelle 1 enthält ausgewählte Daten.
- [6] R. Hollenstein, A. Mooser, M. Neuenschwander, W. von Philipsborn, *Angew. Chem. 86* (1974) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13* (1974) 551.
- [7] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley, New York 1976, S. 273, 274.
- [8] Prof. Dr. O. Ermer und Dr. J. Lex danken wir für die Kristallstrukturuntersuchungen und die Kraftfeldrechnungen (O. E.).
- [9] J. Berkowitz Carlton, R. H. Levin, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6068.
- [10] W. von E. Doering, D. W. Wiley, *Tetrahedron* 11 (1960) 183.
- [11] W. R. Roth, F.-G. Klärner, W. Grimmel, H. G. Köser, R. Busch, B. Musculus, R. Breuckmann, B. P. Scholz, H.-W. Lennartz, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2717.
- [12] M. Christl, U. Heinemann, W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2299, zit. Lit.
- [13] Zur Diskussion der Aktivierungsvolumina von Retro-Diels-Alder-Reaktionen vgl. G. Jenner, M. Papadopoulos, J. Rimmelin, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 748.