

Eine spontane Fragmentierung – vom Criegee-Zwitterion zur „eingeschnürten“ Möbius-Aromatizität**

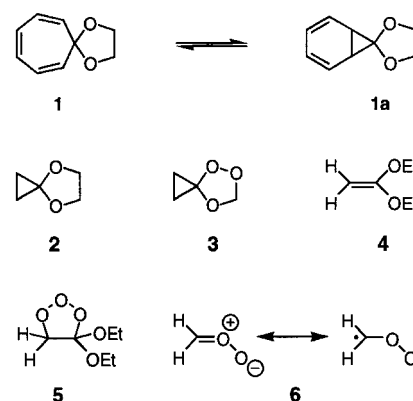
Christian Berger, Christian Bresler, Ulrich Dilger, Daniel Geuenich, Rainer Herges,* Herbert Röttele und Gerhard Schröder*

Professor William von E. Doering
zum 80. Geburtstag gewidmet

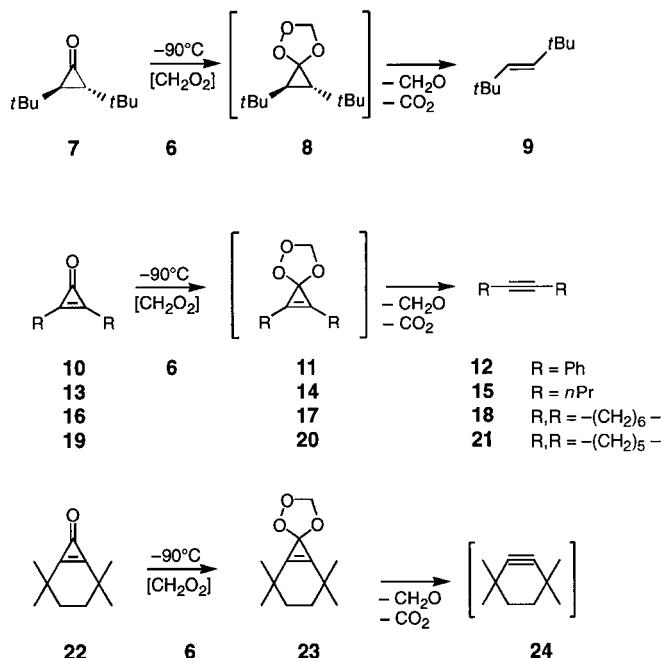
Reaktionen mit eingeschnürtem (engl. coarctate) Übergangszustand^[1] sind definiert als Reaktionen, bei denen an mindestens einem Atom zwei Bindungen gleichzeitig gebrochen und geknüpft werden. Sie bilden neben den pericyclischen Reaktionen eine unabhängige und zusammenhängende Klasse konzentrierter Reaktionen. Ähnlich wie die Woodward-Hoffmann-Regeln für pericyclische Reaktionen, gelten auch für diese Reaktionsklasse Regeln für den stereochemischen Verlauf der Reaktion.^[1] Wir beschreiben hier eine ungewöhnliche Fragmentierung, die mit diesen Regeln im Einklang steht und die Berechnungen zufolge auch über einen solchen eingeschnürten Übergangszustand verläuft.

Das Tropon-Ethylenacetal **1** steht mit dem Norcaradienderivat **1a** im Gleichgewicht. Es geht bei Temperaturen $\geq 100^\circ\text{C}$ sigmatrope Umlagerungen ein ($E_a = 23.9 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[2] Darüber hinaus zerfällt **1** ab $\geq 110^\circ\text{C}$ über **1a** in Kohlendioxid, Benzol und Ethen ($E_a = 31.6 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[2] Die Fragmentierung von **1a** wird als cheletrope Cycloreversion gedeutet, die zu Benzol und 2-Carbena-1,3-dioxolan führt. Die Autoren spekulieren, daß möglicherweise der Zerfall des 2-Carbena-1,3-dioxolans konzentriert in die cheletrope Cycloreversion einbezogen ist.^[2] Das entscheidende Strukturelement bei der Fragmentierung von **1a** ist das 4,7-Dioxa-spiro[2.4]heptan **2**. Wird in **2** eine C-O-Einheit durch eine O-O-Einheit ersetzt (**3**), muß bei einer konzentrierten Fragmentierung die Aktivierungsbarriere gegenüber der von **1** oder **2** deutlich abgesenkt werden. Die Bindungsenergie einer C-O-Bindung beträgt ca. 85 kcal mol^{-1} ,^[3] die einer O-O-Bindung nur ca. 40 kcal mol^{-1} .^[4]

Derivate von **3** sind durch 1,3-Dipolare Cycloaddition von Formaldehyd-O-oxid **6** an Dreiringketone unter ozonfreien Bedingungen zugänglich.^[5a] Die Verbindung **6** wird aus dem Primärozonid **5** erhalten, das aus Ozon und Ketendiethylacetal **4** bei -110°C hergestellt wird. Die Verbindung **5** zerfällt zwischen -90 und -80°C in einer [3+2]-Cycloreversion zu **6** und inertem Kohlendäurediethylester ($E_a = 12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 11.5 \text{ kcal mol}^{-1}$).^[5b]



Die Dreiringketone **7**, **10**, **13**, **16**, **19** und **22** sind bekannt. Sie werden bei -110°C zum Primärozonid **5** gegeben, das ^1H -NMR-spektroskopisch bei -110°C anhand des Signals der Methylengruppen des 1,2,3-Trioxolanrings bei $\delta = 4.35$ (s, 2H, in $[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan), 3.9 (in $[\text{D}_{14}]$ Methylcyclohexan/ $[\text{D}_8]$ Toluol = 2:1) und 4.68 (in $[\text{D}_{10}]$ Diethylether) nachweisbar ist. Die ab -90°C einsetzende [3+2]-Cycloreversion von **5** kann über die Abnahme dieses Signals verfolgt werden. **6** bildet mit **7**, **10**, **13**, **16**, **19** und **22** – wie wir meinen –^[6] die Spiroozonide **8**, **11**, **14**, **17**, **20** bzw. **23**, die außer **23** (siehe unten) spontan in Kohlendioxid, Formaldehyd und das Alken **9** sowie die Alkine **12**, **15**, **18** bzw. **21** fragmentieren. Kohlendioxid läßt sich aus der Reaktionslösung ab ca. -60°C durch einen N_2 -Strom austragen und durch Einleiten in eine Bariumhydroxidlösung als Bariumcarbonat ausfällen. Formaldehyd ist ^1H -NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar.^[7] Die Charakterisierung der Produkte **9**, **12**, **15**, **18** und **21** ist



[*] Prof. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. D. Geuenich
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Fax: (+49) 531-391-5388
E-mail: r.herges@tu-bs.de

Prof. Dr. G. Schröder, Dr. C. Berger, Dipl.-Chem. C. Bresler,
Dr. U. Dilger, Dr. H. Röttele
Institut für Organische Chemie der Universität
Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-608-4825

[**] Wir danken Prof. H. J. Schäfer und Dipl.-Chem. M. Letzel, Universität Münster, für hilfreiche Unterstützung bei der Kolbe-Elektrolyse zur Synthese von **22**.

unter Experimentelles beschrieben. Die Reaktionen von **7**, **10**, **13** und **22** mit aus **5** gebildetem **6** wurden durch Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektroskopie verfolgt. Im folgenden werden Details im Temperaturbereich von -90 bis -80°C vorgestellt.

Bei der Reaktion von **7** mit **6** in $[D_{14}]$ Methylcyclohexan^[8] entspricht die Abnahme des Methylenprotonensignals von **5** bei $\delta = 4.35$ (s, 2H) der Zunahme des Olefinprotonensignals bei $\delta = 5.3$ (s, 2H) von *trans*-Di-*tert*-butylethen **9**.

Ganz analog geht bei der Umsetzung von **10** mit **6** in $[D_{10}]$ Diethylether/ CD_2Cl_2 (8/1) die Intensitätsabnahme des Signals der *o,o'*-Protonen von **10** bei $\delta = 8.05$ (sym. m, 4H) mit der Zunahme des *o,o'*-Protonensignals des Tolans **12** bei $\delta = 7.53$ (sym. m, 4H) einher.

Bei der Reaktion von **13** mit **6** in $[D_{10}]$ Diethylether ist der Reaktionsverlauf über die Signale der α -Methylengruppen der *n*-Propylreste im Edukt **13** ($\delta = 2.62$ (t, 4H)) und im Produkt **15** ($\delta = 2.1$ (t, 4H)) klar zu verfolgen. Abnahme und Zunahme dieser Absorptionen entsprechen einander.

Wird **22** mit **6** in $[D_{14}]$ Methylcyclohexan/ $[D_8]$ Toluol (2/1) umgesetzt, können wir zwischen -90 und $-80^\circ C$ dem Produkt 3,3,6,6-Tetramethylcyclohex-1-in **24** keine 1H -NMR-Signale zuordnen. Dies ist mit Literaturangaben im Einklang.^[9] Das Verhalten von **24** unter unseren Reaktionsbedingungen (Anwesenheit von Peroxid) wurde nicht untersucht. In Gegenwart von Tetraphenylcyclopentadienon entsteht kein Diels-Alder-Addukt. Wir fanden heraus, daß ab $-90^\circ C$ das Methylensignal von **5** bei $\delta = 3.9$ (s, 2H) ab- und ein Signal bei $\delta = 4.88$ (s, 2H) zunimmt. Nach ca. 15 Minuten wird bei $-85^\circ C$ ein relatives Intensitätsmaximum erreicht (ca. 15 %, bezogen auf die vier Methylenprotonen des Kohlensäurediethylesters bei $20^\circ C$). Bei $-80^\circ C$ nimmt die Intensität des Signals bei $\delta = 4.88$ schneller ab als die des Signals von **5** bei $\delta = 3.9$. Wir deuten das Signal bei $\delta = 4.88$ als klaren Beleg für die Existenz des Spiroozonides **23**. Bei dessen Fragmentierung entsteht das stark gespannte Alkin **24**. Daher ist **23** stabiler als die Spiroozonide **8**, **11** und **14**.

Die erwartete drastische Minderung der thermischen Stabilität von **3** gegenüber **2** hat sich vollauf bestätigt. Die Spiroozonide **8**, **11**, **14**, **17** und **20** mit den Strukturelementen eines 4,5,7-Trioxaspiro[2.4]heptans **3** und eines 4,5,7-Trioxaspiro[2.4]hept-1-ens fragmentieren zwischen -90 und $-80^\circ C$ spontan.^[10]

Die Fragmentierung der Spiroozonide erfüllt die formalen Kriterien für Reaktionen mit eingeschnürtem Übergangszustand. Am zentralen Spiro-C-Atom werden im Verlauf der Reaktion zwei C-C-Bindungen im Dreiring gebrochen und zwei C-O-Bindungen gebildet, wobei CO_2 entsteht. An der Reaktion sind acht Elektronen beteiligt (man kann den Mechanismus formal mit vier Elektronenverschiebungspfeilen beschreiben). Laut topologischer Analyse handelt es sich um eine Reaktion dessen Übergangszustand durch eingeschnürte Möbius-Aromatizität konjugativ stabilisiert ist. Nach den Regeln für den stereochemischen Verlauf eingeschnürter Reaktionen müssen deshalb die beiden π -Systeme der Terminatoren im Übergangszustand senkrecht zueinander stehen (Abb. 1). In den Spiroanordnungen der Drei- und Fünfringe der Spiroozonide **8**, **11**, **14**, **17**, **20** und **23** ist dies in idealer Weise erfüllt. Nach unserer Nomenklatur^[11] ist die Fragmentierung eine eingeschnürte $[\pi^2 + \chi^2 + \pi^4]$ -Reaktion.

Homolog zur Fragmentierung des Cyclopropanonspiroozonids **3** (4,5,7-Trioxaspiro[2.4]heptan) ist die des Cyclopent-3-en-1-onspi-roozonids (1,2,4-Trioxaspiro[4.4]non-7-en). Die-

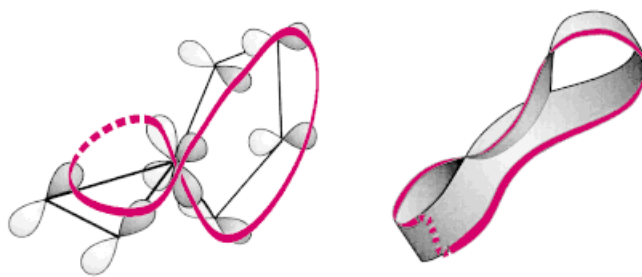


Abb. 1. Orbitalbasis (links) und Topologie (rechts) des Übergangszustandes der Spiroozonid-Fragmentierung. Die Orbitalbasis enthält acht Elektronen in acht Orbitalen. Das Spiro-C-Atom (eingeschnürtes Zentrum) ist mit zwei Basisorbitalen beteiligt, da hier zwei Bindungen gleichzeitig geknüpft und gebrochen werden. Die Topologie der Orbitalüberlappung entspricht der eines eingeschnürten Möbius-Bandes. Zu den sich daraus ergebenden Konsequenzen für den stereochemischen Verlauf der Reaktion siehe Text.

se Reaktion muß nach den Regeln für den stereochemischen Verlauf eingeschnürter Reaktionen mit zehn beteiligten Elektronen über einen flachen Übergangszustand verlaufen, der aber im Spirosystem nicht realisiert werden kann, und tatsächlich wird in diesem System auch keine eingeschnürte Fragmentierung beobachtet.^[10]

Wir haben quantenmechanische Rechnungen mit semiempirischen, Ab-initio- und Dichtefunktionaltheorie-Methoden^[12] (PM3,^[13] QCISD/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31 + G*^[14, 15]) an den beiden Stammsystemen der bei der hier vorgestellten Reaktion eingesetzten Verbindungen durchgeführt. Tatsächlich ergaben die Rechnungen auf allen Niveaus jeweils einen derartigen Übergangszustand. Diese Übergangszustände sind Frequenzrechnungen zufolge stationäre Punkte erster Ordnung (eine imaginäre Frequenz pro Übergangszustand). IRC-Rechnungen (IRC = intrinsic reaction coordinate) bestätigten diese als Übergangszustände konzentrierter Fragmentierungen. In Abbildung 2 sind die Strukturen der beiden Übergangszustände gezeigt, und in Tabelle 1 sind die Energien der beiden Edukte, Übergangszustände und Produkte für das höchste und zuverlässigste theoretische Niveau der Rechnungen aufgeführt. Der Übergangszustand ist nicht symmetrisch. Bindungsbruch und -bildung sind nicht gleich weit fortgeschritten. Der berechnete Reaktionsweg ist also nicht synchron, sondern konzertiert.^[16] Für die Aktivie-

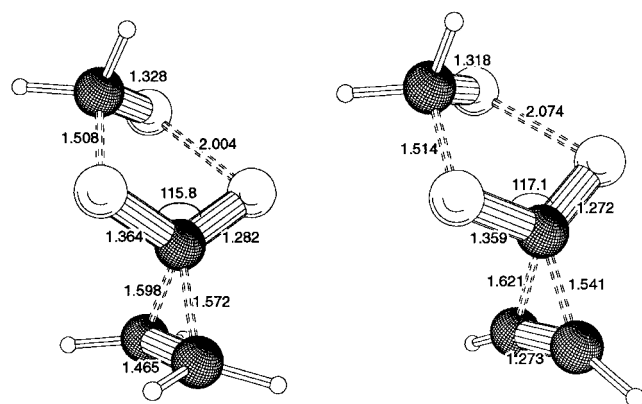
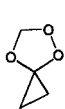
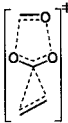
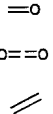
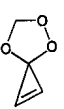
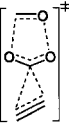
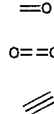


Abb. 2. Auf dem B3LYP/6-31 + G*-Niveau berechnete Strukturen der Übergangszustände der beiden Stammsysteme der Spiroozonid-Fragmentierung nebst Bindungslängen [Å] und -winkeln in $^\circ$.

Tabelle 1. Auf dem B3LYP/6-31 + G*-Niveau berechnete Energien der Edukte, Übergangszustände und Produkte der Fragmentierung der beiden Stammsysteme der Spiroozonid-Fragmentierung.^[a]

						
E_{abs}	−381.56811	−381.54647	−381.69250	−380.30805	−380.27665	−380.43233
ZPE	0.100789	0.09079	0.089423	0.076021	0.070694	0.065092
N_{imag}	0	1	0	0	1	0
$\tilde{\nu}$	—	−397.5	—	—	−440.1	—
E_{rel}	0.0	11.3	−85.2	0.0	16.4	−84.8

[a] E_{abs} = absolute Energie [a.u.], ZPE (zero point energy, Nullpunktenergie) [a.u.], N_{imag} = Zahl der imaginären Frequenzen aus einer Normalkoordinatenanalyse, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der imaginären Frequenz [cm^{−1}], E_{rel} = relative Energie [kcal mol^{−1}] bezogen auf die Edukte.

rungsbarriere der Fragmentierung des Spirocyclopropan wurde ein Wert von $\Delta H^\ddagger = 11.3$ kcal mol^{−1} und für die des Spirocyclopropens ein Wert von $\Delta H^\ddagger = 16.4$ kcal mol^{−1} berechnet. Die Reaktionen sind mit Enthalpien von $\Delta H^\circ = -85.2$ bzw. -84.8 kcal mol^{−1} wie erwartet außerordentlich exotherm.

Eine mögliche Alternative zum konzertierten Mechanismus ist eine zweistufige Reaktion, bei der zunächst das Olefin oder das Alkin abgespalten wird und in einer Folgereaktion das dabei gebildete 3-Carbena-1,2,4-trioxolan zu CO₂ und CH₂O fragmentiert. Mit keiner der oben genannten Rechenmethoden erhielten wir einen stationären Punkt, der dem Carben entspricht. Strukturen dieser Art fragmentieren ohne Barriere zu CO₂ und CH₂O. Diesen Mechanismus kann man daher mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ausschließen.

Die Rückreaktion der spontanen Fragmentierung ist eine termolekulare [$\pi^2 + \chi^2 + \pi^4$]-Reaktion. Versuche mit geeigneten Drei- und Zwei-atombausteinen unter hohem Druck in Abhängigkeit von der Temperatur erscheinen angezeigt.

Experimentelles

Durchführung der Tieftemperatur-¹H-NMR-Messungen: Eine Lösung von **4** wird in einem NMR-Probenröhrchen bei -110°C über eine Kapillare erschöpfend ozonisiert. Der vorgekühlte Gasstrom wird so eingestellt, daß nur einzelne Gasblasen durch die Lösung perlen. Anschließend wird ein vorgekühlter N₂-Strom durch das NMR-Röhrchen geleitet, bis angefeuchtetes KI-Stärke-Papier farblos bleibt. Ein auf -110°C vorgekühltes Vorratsgefäß mit einer Lösung des Dreiringketons wird auf den Schliff des NMR-Probenröhrchens gesetzt. Mit N₂-Druck wird der Inhalt in das Reaktionsgefäß überführt. Danach wird das Probenröhrchen schnell in die gekühlte ¹H-NMR-Meßzelle eingeführt.

7 + 6: 14.1 mg (0.121 mmol) **4** in 0.5 mL [D₁₄]Methylcyclohexan, 7.4 mg (0.044 mmol) **7** in 0.4 mL [D₁₄]Methylcyclohexan; **10 + 6**: 20.8 mg (0.171 mmol) **4** in 0.45 mL [D₁₀]Diethylether, 7.4 mg (0.036 mmol) **10** in 0.35 mL [D₁₀]Diethylether und 0.1 mL CD₂Cl₂; **13 + 6**: 23.5 mg (0.20 mmol) **4** in 0.45 mL [D₁₀]Diethylether, 7.0 mg (0.05 mmol) **13** in 0.45 mL [D₁₀]Diethylether; **22 + 6**: 18.2 mg (0.157 mmol) **4** in 0.45 mL [D₁₄]Methylcyclohexan, 8.2 mg (0.05 mmol) **22** in 0.12 mL [D₁₄]Methylcyclohexan und 0.33 mL [D₈]Toluol.

Die präparative Durchführung der [3+2]-Cycloaddition von **6** mit den Dreiringketonen folgt grundsätzlich den Angaben für die Tieftemperatur-¹H-NMR-Messungen. Als Ozonolysegefäße werden Kühlfallen in Reagenzglasgröße mit seitlichem Zusatzgefäß verwendet.^[5] Durch die Lösung von **4** wird bei -110°C ein gekühlter Ozonstrom bis zur Blaufärbung geleitet. Überschüssiges Ozon wird durch einen gekühlten N₂-Strom

vertrieben, bis feuchtes KI-Stärke-Papier farblos bleibt. Die Lösung des Dreiringketons wird in das seitliche Zusatzgefäß pipettiert. Man wartet den Temperatursausgleich ab (ca. 5 min) und treibt die gekühlte Lösung mit N₂ in das Hauptgefäß. Beim nachfolgenden Erwärmen wird ab -65°C durch die Reaktionslösung ein schwacher N₂-Strom geleitet. In allen Fällen beobachtet man ab -60°C eine wenig und ab -50°C eine stark ausgeprägte Fällung von Bariumcarbonat in der nachgeschalteten wäßrigen Bariumhydroxidlösung.

7 + 6: 132.4 mg (1.14 mmol) **4** in 7 mL Pentan, 63.0 mg (0.37 mmol) **7** in 7 mL Pentan. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer bei 20°C und 200 mbar verdampft. Der Rückstand wird chromatographiert (SiO₂; Pentan/Diethylether, 20/1), und es wurden 13.6 mg (0.1 mmol; 26 %) *trans*-Di-*tert*-butylethen **9** erhalten. Die ¹H-NMR-Daten entsprechen Literaturangaben.^[17] Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute im Rohprodukt mit Benzol als Standard betrug 51 %.

10 + 6: 132.9 mg (1.14 mmol) **4** in 6 mL Diethylether, 47.2 mg (0.23 mmol) **10** in 5 mL Diethylether und 3 mL CH₂Cl₂. Aufarbeitung siehe oben, der Druck wird bis auf ca. 1 mbar verringert. Der Rückstand wird chromatographiert (SiO₂; CH₂Cl₂). Man erhält farblose Kristalle (23.6 mg, 0.13 mmol; 58 %) des Tolans **12**. Schmp. 63°C (Methanol). Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute im Rohprodukt mit Toluol als Standard betrug 76 %.

13 + 6: 149.0 mg (1.28 mmol) **4** in 7 mL Diethylether, 42.4 mg (0.31 mmol) **13** in 5 mL Diethylether. Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute im Rohprodukt mit Benzol als Standard betrug 67 %. Die ¹H-NMR-Daten von **15** stimmen mit denen einer authentischen Probe überein.

16 + 6: 165.3 mg (1.42 mmol) **4** in 6 mL Diethylether, 63.0 mg (0.46 mmol) **16** in 6 mL Diethylether. Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute im Rohprodukt mit Benzol als Standard betrug 83 %. Die ¹H-NMR-Daten von **18** stimmen mit den Literaturangaben überein.^[18]

16 + 6 + Tetraphenylcyclopentadienon: 192.0 mg (1.65 mmol) **4** in 13 mL Pentan, 72.9 mg (0.54 mmol) **16** in 6 mL Pentan und 2.5 mL Toluol. Bei 20°C werden 205.9 mg (0.54 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon in 8 mL CH₂Cl₂ zugetropft und 48 h gerührt. Man arbeitet wie gewohnt auf und chromatographiert (Al₂O₃, Aktivitätsstufe I; Petrolether (Sdp. 100–140 °C)/Benzol, 7/3); farblose Kristalle, 166 mg (0.36 mmol, 67 %), Schmp. $222-223^\circ\text{C}$ (Pentan/Diethylether, 2/1; $224-225^\circ\text{C}$ ^[19]). Die ¹H-NMR-Daten des Cyclooctanotetraphenylbenzols stimmen mit den Literaturangaben überein.^[19]

19 + 6: 241.0 mg (2.07 mmol) **4** in 14 mL Pentan werden bei -110°C ozonisiert. Dazu gibt man 62.7 mg (0.51 mmol) **19** in 2 mL Pentan und 6 mL Toluol und überführt das Ozonolysegefäß in ein Kältebad (-78°C). Nach 15 min werden aus dem Zusatzgefäß unter N₂ 200 mg (0.52 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon in 8 mL CH₂Cl₂ übergetrieben. Man läßt 48 h bei -78°C stehen, arbeitet wie gewohnt auf und chromatographiert wie oben angegeben. Man erhält farblose Kristalle (120 mg, 0.27 mmol; 52 %). Schmp. $221-222^\circ\text{C}$ (Petrolether; $222-223^\circ\text{C}$ ^[20a]). Die ¹H-NMR-Daten des Cycloheptanotetraphenylbenzols stimmen mit den Literaturangaben überein.^[20b]

22 + 6: 214 mg (1.83 mmol) **4** in 8 mL Pentan, 75.3 mg (0.46 mmol) **22** in 2 mL Pentan und 6 mL Toluol. Relevante ¹H-NMR-Daten von 3,3,6,6-Tetramethyl-1-(3,3,6-trimethyl-hept-6-en-1-ynyl)-cyclohexan (Isomer des Dimers von **24**)^[21] sind im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes nicht erkennbar.

22 + 6 + Tetraphenylcyclopentadienon: 239.5 mg (2.06 mmol) **4** in 8 mL Pentan, 84.4 mg (0.51 mmol) **22** und 202.4 mg (0.53 mmol) Tetraphenylcyclopentadienon in 2 mL Pentan und 6 mL Toluol. Man läßt 15 min bei -78°C stehen und arbeitet wie gewohnt auf. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes ist kein Diels-Alder-Addukt nachweisbar. Ein Kontrollversuch ergibt, daß sich Tetraphenylcyclopentadienon gegenüber **6** nahezu inert verhält.

Eingegangen am 30. Mai 1997,
ergänzte Fassung am 12. März 1998 [Z10494]

Stichwörter: Aromatizität • Fragmentierungen • Ozonolyse • Spiroverbindungen • Übergangszustände

- [1] R. Herges, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 261–283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 255–276.
- [2] T. Fukunaga, T. Mukai, Y. Akasaki, R. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2975–2978.
- [3] T. L. Cottrell, *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, London, 2. Aufl., **1958**; L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [4] R. D. Bach, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12758–12765.
- [5] a) R. Reiser, C. Siling, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2493–2501; b) C. Siling, Dissertation, Technische Universität, Karlsruhe, **1992**.
- [6] Unter den gleichen Reaktionsbedingungen bilden sich aus **6** und Tropon sowie in 2-mono- und 2,7-disubstituierten Troponen glatt die entsprechenden Spiroozonide, die durch Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie (ca. –80 °C) eindeutig charakterisierbar sind. Es ist daher plausibel, den Dreiringketonen gegenüber **6** ebenfalls ein dipolarophiles Verhalten zuzusprechen. Die Fragmentierungstemperaturen der Spiroozonide der Tropon liegen im Bereich von ca. –60 bis +50 °C. Die Halbwertszeiten sind informativ: C. Berger, S. Dietrich, U. Dilger, D. Geuenich, H. Helios, R. Herges, P. Kirchmer, H. Röttele, G. Schröder, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1954–1957; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1854–1856.
- [7] Das Spiroozonid aus 2,7-Di-*tert*-butyltropon und **6** ist kristallin. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ in CD₃OD bei 25 °C beträgt 35 min. Für eine spontane Fragmentierung ist formal das valenzisomere Norcaradienderivat erforderlich. Abgestimmt auf die entstehenden ¹H-NMR-Signale von *o*-Di-*tert*-butylbenzol erscheint ein Singulett bei $\delta = 4.6$, das den Methylenprotonen des Halbacetals CD₃OCH₂OD(H) entspricht.^[6b]
- [8] Eine [3+2]-Cycloaddition von **6** und **7** gelingt nur in unpolaren Lösungsmitteln.
- [9] W. Sander, O. L. Chapman, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 402–403; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 398–399.
- [10] Wir haben die Spiroozonide 1,2,4-Trioxa-spiro[4.4]non-7-en und 1,2,4-Trioxa-spiro[4.6]undeca-7,9-dien aus Cyclopent-3-en-1-on bzw. Cyclohepta-3,5-dien-1-on und **6** hergestellt. Deren Halbwertszeiten in [D₁₄]Methylcyclohexan betragen bei 98 °C 26 bzw. 23 min. Im ersten Fall bildet sich überwiegend Cyclopent-3-en-1-on, im zweiten liegt ein komplexes Produktgemisch vor. Kohlendioxid und Butadien bzw. Hexa-1,3,5-trien wurden nicht erhalten.
- [11] R. Herges, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *43*, 91–106; die Epoxidierung von Alkenen mit Persäuren ist nach dieser Nomenklatur ebenfalls eine $[\pi^2 + \chi^2 + \pi^4]$ -Reaktion.
- [12] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974–12980.
- [13] J. J. Stewart, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–221.
- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [15] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [16] Ein synchroner Mechanismus ist auch nicht zu erwarten, da auch die Edukte keine Symmetrie aufweisen. In diesen sind die Trioxolanringe nicht flach, und die Dreiringbindungen sind nicht gleich lang.
- [17] T. W. Wallace, I. Wardell, K.-D. Li, P. Leeming, A. D. Redhouse, S. R. Challand, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1995**, 2293–2308.
- [18] P. Caubere, G. Coudert, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 3067–3070.
- [19] E. V. Dehmlow, M. Lissel, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1–13.
- [20] a) G. Wittig, J. Meske-Schüller, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, 711, 65–75; b) H. Dürr, G. Scheppers, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 734, 141–154.
- [21] C. N. Bush, D. E. Applequist, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1076–1079.

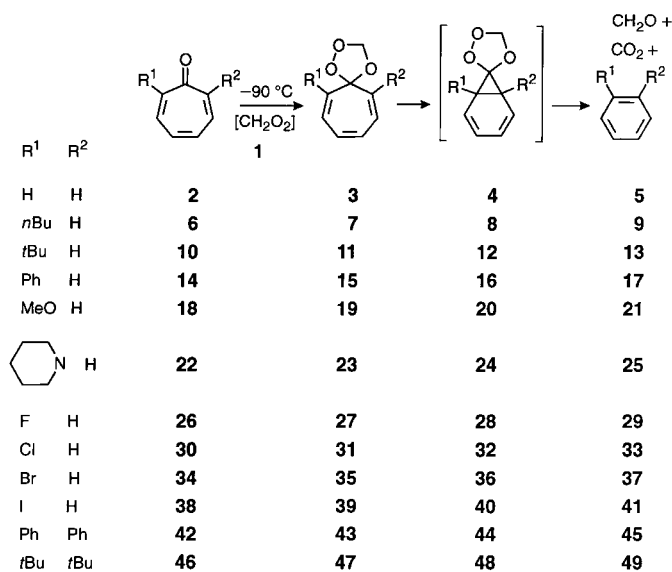
Das thermische Verhalten der Spiroozonide aus Formaldehyd-*O*-oxid und Troponderivaten: eine eingeschnürte Reaktion

Christian Berger, Stefan Dieterich, Ulrich Dilger, Daniel Geuenich, Heike Helios, Rainer Herges,* Peter Kirchmer, Herbert Röttele und Gerhard Schröder*

In memoriam Rudolf Criegee

Spiroozonide aus Cyclopropanon- und Cyclopropenonderivaten zerfallen bereits bei Temperaturen unterhalb von –80 °C zu Alkenen bzw. Alkinen, Kohlendioxid und Formaldehyd.^[1] Grund für den glatten Verlauf der Fragmentierung ist die Stabilisierung des Übergangszustandes durch „eingeschnürte“ Möbius-Aromatizität.^[2, 3] Die Spirogeometrie der Edukte und Übergangszustände steht im Einklang mit den Regeln des stereochemischen Verlaufs von Reaktionen über eingeschnürte Übergangszustände. Wir haben das thermische Verhalten der Spiroozonide aus Troponderivaten und **1** ebenfalls in unsere Untersuchungen über Reaktionen dieses Typs aufgenommen. Die valenzisomeren Spiroozonide mit einer Norcaradienstruktur müssen – analog zu den Cyclopropanderivaten –^[1] eine spontane Fragmentierung mit einem Produktspektrum aus Kohlendioxid, Formaldehyd und Benzolderivaten eingehen. Die treibende Kraft der Reaktion ist gegenüber der beim Stammsystem durch Bildung des aromatischen Rings erhöht.

Unter ozonfreien Bedingungen^[1, 4] sind die Spiroozonide durch [3+2]-Cycloaddition von Formaldehyd-*O*-oxid **1** und Troponderivaten zugänglich (Schema 1). Die Spiroozonide **3**,



Schema 1. [3+2]-Cycloaddition von **1** und Troponderivaten.

[*] Prof. Dr. R. Herges, Dipl.-Chem. D. Geuenich
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig
Fax: (+49) 531-391-5388
E-mail: r.herges@tu-bs.de

Prof. Dr. G. Schröder, Dr. C. Berger, Dipl.-Chem. S. Dieterich,
Dr. U. Dilger, H. Helios, Dr. P. Kirchmer, Dr. H. Röttele
Institut für Organische Chemie der Universität
Kaiserstraße 12, D-76128 Karlsruhe
Fax: (+49) 721-608-4825