

Chem. Ber. **114**, 2405 – 2414 (1981)Alicyclische Verbindungen, IV¹⁾**Carbenanlagerungen an [4]Radialen***Ludwig Trabert^a, Henning Hopf*^a und Dietmar Schomburg^b*Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig, undLehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 1. Dezember 1980

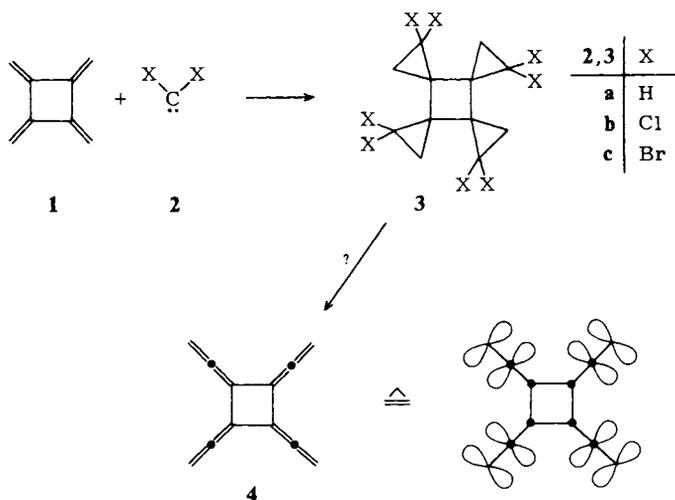
Die Bisaddukte **5b** und **7b** konnten als Primärprodukte der Addition von Dichlorcarben (**2b**) an [4]Radialen (**1**) isoliert werden. Erneute Reaktion mit **2b** verwandelt **5b** in das Trisaddukt **8b** und das Octachlor[4]rotan **9b**. Die Reaktion von **1** mit Dibromcarben (**2c**) bleibt hingegen auf der Stufe der Bisaddukte **5c** und **7c** stehen. Die Methylenierung von **1** mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid liefert ein kompliziertes Produkt-Gemisch, in dem sich spektroskopisch die Trispiroverbindung **8a** und [4]Rotan nachweisen lassen. Laut Röntgenstrukturanalyse ist der Vierring von **5b** planar, während er in **9b** gefaltet ist (Torsionswinkel 22 – 24°).

Alicyclic Compounds, IV¹⁾**Carbene Additions to [4]Radialene**

The bisadducts **5b** and **7b** have been isolated as the primary products of the addition of dichlorocarbene (**2b**) to [4]radialene (**1**). Renewed reaction with **2b** converts **5b** into the trisadduct **8b** as well as the octachloro[4]rotan **9b**. The reaction between **1** and dibromocarbene (**2c**), on the other hand, stops at the bisadduct stage **5c** and **7c**. Methylenation of **1** with diazomethane/cuprous chloride provides a complex reaction mixture, that has been shown by spectroscopic methods to contain the trispiro compound **8a** and [4]rotan. According to X-ray structural analysis the cyclobutane ring in **5b** is planar, whereas it is folded in **9b** (torsional angle 22 – 24°).

Vor kurzem berichteten wir über eine neue Methode zur Darstellung von [4]Radialen (**1**, Tetramethylencyclobutan)¹⁾. Obwohl **1** ein sehr reaktionsfreudiges Polyolefin ist, das beispielsweise in Substanz an der Luft zur Selbstentzündung neigt, gelang es, sein chemisches Verhalten auf vergleichsweise breiter Basis zu studieren (u. a. Durchführung ionischer Additionen, [2 + 4]Cycloadditionen, Pyrolyse), so daß dieser Kohlenwasserstoff von allen Radialenen^{2,3)} zur Zeit am besten untersucht ist. In Fortsetzung dieser Arbeiten interessierte das Verhalten von [4]Radialen gegenüber verschiedenen Carbenen. Durch Cyclopropanierung sollte sich **1** nicht nur in das elektronisch verwandte [4]Rotan (**3a**)^{4a,b)}, sondern – bei Verwendung von Dichlor- (**2b**) bzw. Dibromcarben (**2c**) – in die Addukte **3b** und **c** überführen lassen, die als Ausgangsmaterialien für Tetrakis(vinyliden)cyclobutan (**4**) dienen könnten.

Chem. Ber. **114** (1981)



Über Verbindungen vom Typ **4**, die formal aus zwei senkrecht zueinander stehenden Doppelbindungssystemen aufgebaut sind, ist sehr wenig bekannt^{5a-c}.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Addition von **2b** und **c** an **1** sowie, orientierend, über die Umsetzung von [4]Radialen mit Diazomethan/Kupfer(I)-chlorid (Anlagerung von **2a**).

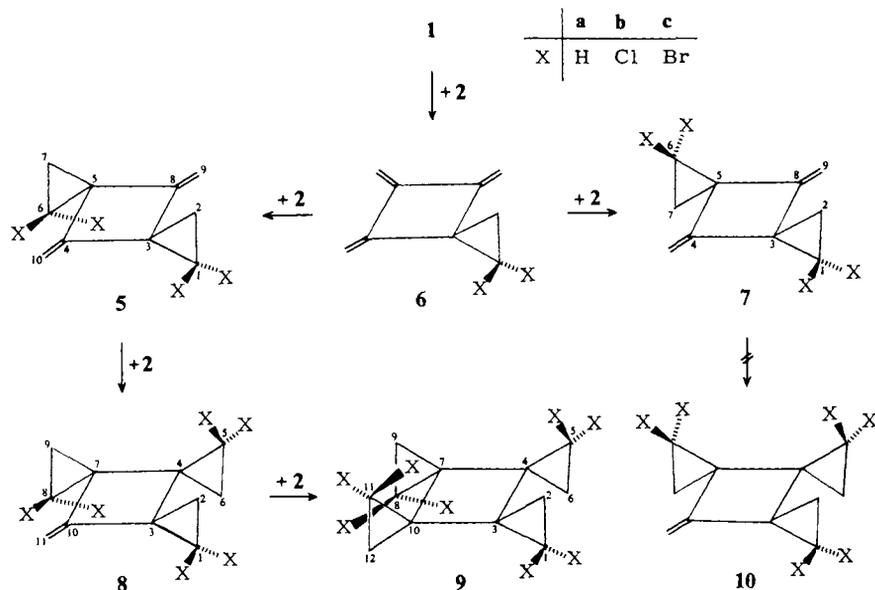
Addition von Dichlorcarben (**2b**) an **1**

Nach der *Makosza*-Methode⁶) aus Chloroform erzeugtes **2b** liefert mit **1** nach 2 Stunden bei Raumtemperatur in Pentan in 74proz. Ausbeute ein Produktgemisch, aus dem sich durch Schichtchromatographie und Umkristallisieren (Pentan) zwei in farblosen Prismen kristallisierende Feststoffe gewinnen lassen. Bei beiden Verbindungen, die mit 33 bzw. 41 % erhalten werden, handelt es sich laut Massenspektren um Bisaddukte. Beide Substanzen sind bei -30°C unbegrenzt haltbar, zersetzen sich jedoch bei Raumtemperatur langsam. Sie reagieren weder mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester, noch mit Maleinsäureanhydrid oder *N*-Phenyltriazolindion, die übriggebliebenen Doppelbindungen können also nicht vicinal zueinander angeordnet sein. Für eine „diagonale Biscyclopropanierung“ von **1** sprechen auch die sehr ähnlichen ¹H-Kernresonanzspektren der beiden Isomeren, die aus je zwei scharfen Singulettis gleicher Intensität bei $\delta = 5.08$ und 2.06 bzw. 5.03 und 2.00 bestehen.

Für den Fall zweifacher Cyclopropanierung benachbarter Exomethylengruppen wären kompliziertere Kernresonanzspektren zu erwarten. Insbesondere sollte der Olefinbereich Feinstruktur aufweisen, da die entsprechenden Protonen nicht länger identisch bzw. enantiotop sind. Als Modellschubstanz für ein vicinales Bisaddukt ist 6-Methylenspiro[2.3]hex-4-en geeignet, dessen exocyclische Olefinprotonen mit deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen registriert werden⁷).

Andererseits gestatten diese Daten, wie auch die sehr ähnlichen ¹³C-Kernresonanz-, Schwingungs- und Elektronenspektren (siehe Exp. Teil) der beiden Produkte keine Zu-

ordnung der relativen Orientierung der chlosubstituierten Kohlenstoffatome. Daß es sich bei dem bevorzugt entstandenen Addukt tatsächlich um das *syn*-Isomere **5b** handelt, wird erst durch die Röntgenstrukturanalyse bewiesen (s. u.). Für das andere Bisaddukt bleibt deshalb nur Struktur **7b** mit *anti*-ständigen Dichlormethylengruppen übrig.



Wird das **5b/7b**-Gemisch erneut überschüssigem **2b** ausgesetzt, so bilden sich das Trisaddukt **8b** (54%) und das Octachlor[4]rotan **9b** (30%). Das zu **8b** isomere **10b**, mit *syn*-ständiger Anordnung zweier benachbarter CCl_2 -Gruppen, wird bemerkenswerterweise nicht gebildet. Da vielmehr **7b** in guter Ausbeute (74%) zurückgewonnen wird (zur thermischen Instabilität von **5b/7b**: s. o. und Exp. Teil), darf angenommen werden, daß nur **5b** zu **8b** und dessen Folgeprodukt **9b** weiterreagieren kann.

Die Entscheidung für **8b** basiert auf dem ^1H -Kernresonanzspektrum, dessen Signalarumt für eine symmetrische Verbindung spricht: $\delta = 4.96$ (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 2.41 (s, 2H, zentraler Dreiring), 2.61 u. 1.83 (2d, $J_{\text{AB}} = 9.0$ Hz, $2 \times 2\text{H}$, verbleibende Cyclopropanprotonen). Die Alternative **10b** sollte im Cyclopropanbereich ein kompliziertes Aufspaltungsmuster aufweisen, das im Extremfall aus drei AB-Systemen mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten bestehen könnte. Die weiteren spektroskopischen Daten von **8b** findet man im Exp. Teil. Die Struktur **9b** für das Tetraaddukt, das im ^1H -Kernresonanzspektrum nur noch ein Singulett bei $\delta = 2.20$ zeigt, wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt (s. u.).

Insgesamt unterliegt der sterische Verlauf dieser Reaktion von **1** mit Dichlorcarben (**2b**) offenbar dem steuernden Einfluß der sterisch anspruchsvollen Dichlormethylengruppe. Primäraddukt sollte **6b** sein, das sich in seiner Reaktivität von **1** noch nicht wesentlich unterscheiden dürfte. Es reagiert deshalb gleich weiter, und zwar an der sterisch weniger gehinderten „diagonalen“ Doppelbindung. Wie das kaum von **1** abweichende **5b/7b**-Produktverhältnis zeigt, wirkt sich der erste Cyclopropanring auf den

Zweitangriff nicht signifikant aus. Für die dritte Addition bietet nur noch **5b** geeignete strukturelle Voraussetzungen, und bei **8b** ist die „Unterseite“ des Moleküls schon so stark durch Chlorsubstituenten abgeschirmt, daß der letzte Angriff nur von „oben“ erfolgen kann: Das all-*trans*-konfigurierte [4]Rotan **9b** ist das Resultat.

Addition von Dibromcarben (**2c**) und Methylen (**2a**) an **1**

Verglichen mit der Addition von **2b** an **1** verläuft die Anlagerung von Dibromcarben (**2c**) an [4]Radialen unter den obigen Phasentransfer-Bedingungen deutlich langsamer. Die Di- und Oligomerisierung von **1**¹⁾ läuft der gewünschten Reaktion deshalb den Rang ab, und sehr schlechte Ausbeuten sind die Folge. Bessere Resultate werden mit Kalium-*tert*-butylat/Bromoform in Pentan bei -20°C erzielt. Das nunmehr in 40proz. Ausbeute anfallende Produktgemisch läßt sich schichtchromatographisch in die beiden Komponenten **5c** (16%) und **7c** (24%) zerlegen. Die Strukturen dieser beiden Addukte, die sich bei Raumtemperatur an der Luft rasch braun färben, ergeben sich aus den spektroskopischen Daten (Exp. Teil), wobei für die Zuordnung der *syn*-(**5c**) bzw. *anti*-Konfiguration (**7c**) angenommen wird, daß wie bei **5b/7b** die Protonen des ersteren Isomeren bei höherem Feld absorbieren. Die bevorzugte Bildung von **7c** könnte sterischen Ursprungs sein, andererseits ist wegen der geringen Stabilität beider Addukte unklar, wie weit das beobachtete Produktverhältnis repräsentativ für die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten der Zweitaddition ist. Hingegen dürfte das Fehlen von Tris- und Tetraaddukten in diesem Fall auf den größeren Raumbedarf des angreifenden Carbens und die geringere sterische Zugänglichkeit der verbleibenden Doppelbindungen in **5c** zurückzuführen sein.

Die Addition von Methylcarben (**2a**) an **1** unter *Doering-Gaspar-Roth*-Bedingungen⁷⁾ wurde nur qualitativ untersucht, da es für mindestens zwei der zu erwartenden Kohlenwasserstoffe, **8a** und **9a**, bessere Herstellungsmöglichkeiten gibt⁴⁾. In der Tat werden beide Kohlenwasserstoffe bei der Methylierung in Pentan bei -10°C gebildet, wie der Vergleich des ¹H-Kernresonanzspektrums des Produktgemisches mit den Spektren der authentischen Substanzen zeigt^{4,8)}. Weitere Signale im Olefin- und Cyclopropanbereich werden wahrscheinlich durch **5a** und **6a** verursacht. Für die Bildung dieser Addukte spricht auch die GC/MS-Untersuchung, die in beiden Fällen die erwarteten Molekül- und Fragmentpeaks liefert. Eine Entscheidung zwischen den vicinal und diagonal cyclopropanierten Addukten kann aufgrund dieser begrenzten Information allerdings nicht getroffen werden.

Röntgenstrukturanalyse von **9b** und **5b**

Bindungslängen und -winkel des [4]Rotans **9b** sind in Tab. 1 mit der in Abb. 1 verwendeten Numerierung wiedergegeben; die Atomkoordinaten sind in Tab. 2 aufgelistet. Tabellen der Temperaturfaktoren, der Wasserstoffkoordinaten sowie der beobachteten und berechneten Temperaturfaktoren von **9b** und **5b** können bei einem der Autoren (D. S.) angefordert werden. Die ermittelten Bindungsparameter weisen beim Vergleich der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle von **9b** keine signifikanten Unterschiede auf.

Tab. 1. Bindungslängen (pm) und -winkel (°) von 9b

C (11) --- C (11) 175,9 (6)	C (21) --- C (12) 175,0 (6)	C (18) - C (17) - C (15) 117,4 (5)	C (18) - C (17) - C (1) 116,4 (5)
C (11) --- C (12) 176,4 (4)	C (21) --- C (12) 176,1 (5)	C (19) - C (17) - C (15) 118,2 (4)	C (19) - C (17) - C (18) 60,8 (3)
C (14) --- C (13) 174,8 (5)	C (24) --- C (23) 175,7 (6)	C (19) - C (18) - C (17) 60,3 (3)	C (17) - C (19) - C (16) 124,6 (3)
C (14) --- C (14) 176,3 (5)	C (24) --- C (24) 174,9 (4)	C (18) - C (19) - C (16) 135,9 (5)	C (18) - C (19) - C (17) 58,9 (3)
C (17) --- C (15) 176,2 (5)	C (27) --- C (25) 176,2 (4)	C (112) - C (19) - C (16) 87,8 (3)	C (112) - C (19) - C (17) 123,5 (2)
C (17) --- C (16) 175,5 (7)	C (27) --- C (26) 174,4 (5)	C (112) - C (19) - C (18) 131,3 (4)	C (118) - C (110) - C (17) 110,5 (2)
C (110) --- C (17) 176,6 (5)	C (210) --- C (27) 175,0 (4)	C (111) - C (110) - C (18) 118,7 (4)	C (111) - C (110) - C (17) 118,8 (4)
C (110) --- C (18) 176,5 (5)	C (210) --- C (28) 176,5 (6)	C (112) - C (110) - C (18) 118,9 (3)	C (112) - C (110) - C (17) 119,7 (4)
C (11) --- C (12) 147,5 (16)	C (21) --- C (22) 150,2 (8)	C (112) - C (110) - C (111) 60,4 (3)	C (112) - C (111) - C (110) 60,2 (3)
C (11) --- C (13) 151,4 (6)	C (21) --- C (23) 150,6 (5)	C (19) - C (112) - C (13) 87,6 (3)	C (110) - C (112) - C (13) 123,5 (4)
C (12) --- C (13) 151,0 (7)	C (22) --- C (23) 152,4 (16)	C (110) - C (112) - C (19) 123,8 (4)	C (111) - C (112) - C (13) 132,6 (4)
C (14) --- C (15) 150,5 (6)	C (24) --- C (25) 149,5 (7)	C (110) - C (112) - C (18) 133,2 (4)	C (111) - C (112) - C (110) 59,4 (3)
C (14) --- C (16) 151,2 (7)	C (24) --- C (26) 152,1 (7)	C (22) - C (21) - C (21) 111,7 (3)	C (22) - C (21) - C (1) 118,8 (4)
C (15) --- C (16) 151,4 (8)	C (25) --- C (26) 152,1 (7)	C (22) - C (21) - C (2) 118,4 (4)	C (23) - C (21) - C (1) 119,3 (4)
C (17) --- C (18) 148,4 (8)	C (27) --- C (28) 148,2 (16)	C (23) - C (21) - C (2) 118,3 (3)	C (23) - C (21) - C (22) 60,9 (3)
C (17) --- C (19) 150,4 (8)	C (27) --- C (29) 150,8 (7)	C (23) - C (22) - C (21) 59,7 (3)	C (22) - C (23) - C (21) 59,4 (3)
C (18) --- C (19) 151,2 (8)	C (28) --- C (29) 150,8 (16)	C (26) - C (23) - C (21) 124,1 (4)	C (26) - C (23) - C (22) 134,8 (4)
C (110) --- C (111) 148,9 (8)	C (210) --- C (211) 148,1 (8)	C (212) - C (23) - C (21) 124,6 (4)	C (212) - C (23) - C (22) 130,9 (4)
C (110) --- C (112) 150,1 (5)	C (210) --- C (212) 150,8 (16)	C (212) - C (23) - C (26) 87,0 (3)	C (1) (26) - C (27) - C (1) 111,4 (3)
C (11) --- C (112) 150,4 (8)	C (211) --- C (212) 152,0 (7)	C (28) - C (27) - C (1) 118,4 (3)	C (28) - C (27) - C (1) 119,5 (4)
C (13) --- C (16) 151,5 (7)	C (23) --- C (26) 151,8 (5)	C (29) - C (27) - C (1) 118,6 (3)	C (29) - C (27) - C (1) 126,0 (3)
C (16) --- (19) 152,3 (16)	C (26) --- C (29) 152,0 (16)	C (29) - C (27) - C (28) 60,6 (3)	C (29) - C (28) - C (27) 60,6 (3)
C (19) --- (112) 151,6 (7)	C (29) --- C (212) 151,0 (16)	C (28) - C (29) - C (27) 58,9 (3)	C (26) - C (29) - C (27) 124,3 (3)
C (13) --- (112) 153,3 (5)	C (23) --- C (212) 153,1 (16)	C (28) - C (29) - C (28) 132,2 (4)	C (212) - C (29) - C (28) 123,3 (4)
C (12) - C (11) - C (1) 111,0 (2)	C (12) - C (11) - C (1) 118,3 (4)	C (212) - C (29) - C (28) 133,6 (4)	C (212) - C (29) - C (26) 87,7 (3)
C (13) - C (11) - C (1) 119,7 (4)	C (13) - C (11) - C (1) 118,8 (4)	C (1) (24) - C (24) - C (1) (23) 111,8 (3)	C (25) - C (24) - C (1) (23) 118,3 (4)
C (13) - C (11) - C (12) 60,7 (3)	C (13) - C (11) - C (12) 60,7 (3)	C (25) - C (24) - C (1) (24) 119,3 (3)	C (26) - C (24) - C (1) (23) 118,4 (3)
C (13) - C (12) - C (11) 60,9 (3)	C (12) - C (13) - C (11) 58,4 (3)	C (26) - C (24) - C (1) (24) 119,3 (3)	C (26) - C (24) - C (25) 60,6 (3)
C (16) - C (13) - C (11) 124,0 (3)	C (16) - C (13) - C (12) 133,7 (4)	C (26) - C (25) - C (24) 60,6 (3)	C (28) - C (26) - C (23) 87,6 (3)
C (112) - C (13) - C (11) 124,2 (4)	C (112) - C (13) - C (12) 131,2 (4)	C (24) - C (26) - C (23) 133,5 (4)	C (24) - C (26) - C (29) 123,3 (3)
C (112) - C (13) - C (16) 87,8 (3)	C (1) (14) - C (14) - C (1) (13) 111,2 (2)	C (25) - C (26) - C (23) 134,3 (4)	C (25) - C (26) - C (29) 132,0 (4)
C (15) - C (14) - C (13) 120,7 (3)	C (15) - C (14) - C (1) (14) 116,9 (4)	C (29) - C (26) - C (24) 58,8 (3)	C (1) (28) - C (210) - C (1) (27) 111,6 (3)
C (16) - C (14) - C (13) 120,3 (4)	C (16) - C (14) - C (1) (14) 119,2 (3)	C (211) - C (210) - C (1) (28) 118,2 (4)	C (211) - C (210) - C (1) (27) 119,1 (5)
C (18) - C (14) - C (15) 60,2 (3)	C (16) - C (14) - C (1) (14) 119,2 (3)	C (212) - C (210) - C (1) (28) 119,0 (3)	C (212) - C (210) - C (1) (27) 119,5 (3)
C (14) - C (16) - C (13) 122,5 (4)	C (15) - C (16) - C (13) 132,4 (4)	C (212) - C (210) - C (211) 61,1 (3)	C (212) - C (211) - C (210) 60,3 (3)
C (15) - C (16) - C (14) 59,6 (3)	C (19) - C (16) - C (13) 87,6 (4)	C (29) - C (212) - C (23) 124,5 (3)	C (210) - C (212) - C (23) 124,4 (4)
C (19) - C (16) - C (14) 125,1 (4)	C (19) - C (16) - C (15) 132,4 (4)	C (211) - C (212) - C (29) 133,3 (5)	C (211) - C (212) - C (210) 56,6 (3)
C (16) - C (17) - C (15) 110,8 (3)	C (18) - C (17) - C (1) (16) 120,4 (4)		

Während die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsängen in Cyclobutanderivaten normalerweise zu den vergleichsweise längeren dieses Typs gehören (154 – 156 pm)⁹, wurden kürzlich bei der Stammsubstanz [4]Rotan (**9a**) sehr kurze Bindungsängen im viergliedrigen Ring gefunden (146.3 und 147.7 pm)¹⁰. Dieses Ergebnis stimmt mit photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen überein, in denen große Resonanzintegrale für 2p-Atomorbitale benachbarter Cyclopropanringe ermittelt wurden¹¹. Die Bindungssituation der vier zentralen Atome, die sich in **9a** in einer Ebene befinden, wurde mit der eines sp²-hybridisierten Atoms verglichen.

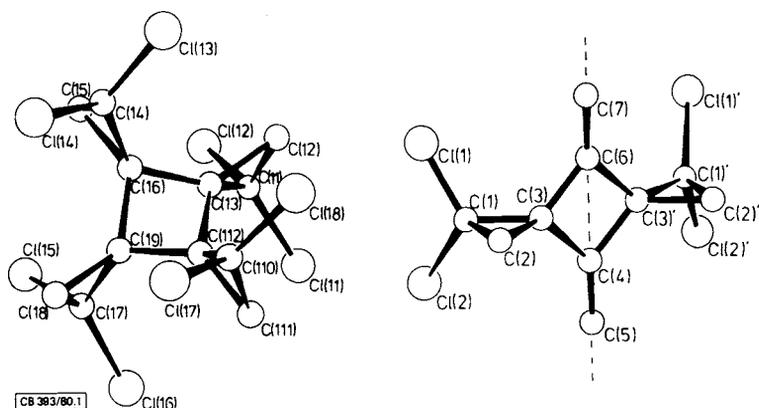


Abb. 1. Molekülstruktur und Atomnumerierung von **9b** (links) und **5b** (rechts)

Tab. 2. Lageparameter der Atome von **9b**

	X/A	Y/B	Z/C		X/A	Y/B	Z/C
C(12)	0,0820 (1)	0,1551 (1)	0,0462 (2)	C(21)	0,3861 (1)	1,0340 (1)	0,9388 (2)
C(11)	0,0517 (1)	0,3164 (1)	0,2316 (2)	C(22)	0,4012 (1)	1,1351 (1)	0,6516 (2)
C(13)	0,4137 (1)	0,2508 (1)	0,2556 (2)	C(25)	0,1274 (1)	1,0748 (1)	0,5087 (2)
C(14)	0,4469 (1)	0,3808 (1)	0,0097 (2)	C(26)	0,1165 (1)	0,9668 (1)	0,7896 (2)
C(16)	0,0968 (1)	0,5022 (1)	-0,0979 (2)	C(23)	0,3458 (1)	0,8407 (1)	0,2825 (2)
C(15)	0,1287 (1)	0,3495 (1)	-0,2973 (2)	C(24)	0,1443 (1)	0,7884 (1)	0,1697 (2)
C(18)	0,3789 (1)	0,4728 (1)	0,5230 (2)	C(28)	0,3334 (1)	0,6979 (1)	0,8656 (2)
C(17)	0,4130 (1)	0,6067 (1)	0,2817 (2)	C(27)	0,1320 (1)	0,6523 (1)	0,5528 (2)
C(11)	0,1351 (3)	0,2626 (3)	0,1936 (6)	C(21)	0,3843 (3)	1,0196 (3)	0,7326 (6)
C(12)	0,2186 (4)	0,2629 (4)	0,3309 (7)	C(22)	0,4261 (3)	0,9428 (4)	0,8798 (7)
C(13)	0,2288 (3)	0,3286 (3)	0,1967 (5)	C(23)	0,3212 (3)	0,8264 (3)	0,8205 (5)
C(14)	0,3623 (3)	0,3015 (3)	0,0794 (6)	C(27)	0,1227 (3)	0,9589 (3)	0,5884 (6)
C(15)	0,2757 (4)	0,2397 (4)	-0,0511 (8)	C(28)	0,0710 (3)	0,8656 (4)	0,4738 (7)
C(16)	0,2709 (3)	0,3255 (3)	0,0583 (5)	C(29)	0,1755 (3)	0,8925 (3)	0,5387 (5)
C(17)	0,1788 (4)	0,4428 (4)	-0,1251 (6)	C(24)	0,2468 (3)	0,8746 (3)	0,2928 (5)
C(18)	0,2768 (4)	0,5013 (4)	-0,0940 (7)	C(25)	0,2513 (4)	0,8837 (4)	0,3071 (7)
C(19)	0,2529 (3)	0,4272 (3)	0,0224 (5)	C(26)	0,2498 (3)	0,9266 (3)	0,4557 (5)
C(110)	0,3287 (3)	0,5146 (3)	0,3337 (6)	C(210)	0,2362 (3)	0,7405 (3)	0,6646 (6)
C(111)	0,2321 (4)	0,5232 (4)	0,2949 (7)	C(211)	0,2405 (5)	0,8003 (4)	0,8161 (7)
C(112)	0,2519 (3)	0,4427 (3)	0,1981 (5)	C(212)	0,2437 (3)	0,8507 (3)	0,6618 (5)

Unsere Untersuchung an einem substituierten Rotan sollte den Einfluß raumerfüllender Liganden auf diese spezielle Bindungssituation aufzeigen. Der auffallendste Effekt bei Ersatz der Wasserstoffatome durch Chlor ist die dadurch erzwungene Faltung des

Cyclobutanrings (Torsionswinkel ± 22.4 bis $\pm 24.2^\circ$), die durch den größeren Raumbedarf der Chloratome verursacht wird. Die Wasserstoffatome an den pseudoäquatorial stehenden Kohlenstoffatomen stehen etwa in der „Lücke“ zwischen den Wasserstoff- und den Chloratomen der benachbarten Cyclopropanringe, haben aber zu letzteren trotzdem noch sehr kurze nichtbindende Abstände ($275 - 301$ pm, vgl. Summe der van-der-Waals-Radien 300 pm¹²⁾). Die beträchtliche Spannung, die trotz der Verdrillung noch herrscht, wird auch an dem großen Unterschied der Bindungswinkel an den Cyclobutan-Ringatomen deutlich (z. B. $C_r - C_r - C(H_2)_{av}$ 132.8° , während $C_r - C_r - C(Cl)_2$ 124.0° beträgt).

Diese Verdrillung wird begleitet von einer signifikanten Verlängerung der endocyclischen Bindungslängen ($C - C_{av}$ im Cyclobutanring von **9b** 152.2 pm, verglichen mit 147.7 pm bei **9a**). Die bei dem unsubstituierten Produkt gegebene Möglichkeit der besonders günstigen $2p$ -Überlappung ist hier durch die Verdrillung anscheinend teilweise wieder aufgehoben.

Bei Verbindung **5b** (vgl. Abb. 1 und Tab. 3 bzw. 4 für Bindungslängen und -winkel bzw. Atomkoordinaten) ist der Cyclobutanring andererseits fast planar (Torsionswinkel $\pm 1.8^\circ$), offenbar sind die erwähnten Abstoßungskräfte hier nicht wirksam. Trotz des Wegfalls der Verdrillung unterscheiden sich die Bindungslängen jedoch im viergliedrigen Ring von **5b** ($C - C_{av}$ 151.2 pm) nur wenig von denen in **9b**, da hier die Spiro-Atome nicht benachbart sind.

Tab. 3. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$) von **5b**

C (2) - C (1)	148,8 (4)	C (3) - C (1)	151,1 (3)
C1 (1) - C (1)	175,5 (3)	C1 (2) - C (1)	175,6 (2)
C (3) - C (2)	152,9 (3)	C (4) - C (3)	152,0 (3)
C (6) - C (3)	150,3 (3)	C (5) - C (4)	130,6 (6)
C (7) - C (6)	129,6 (5)		
C (3) - C (1) - C (2)	61,3 (2)	C1 (1) - C (1) - C (2)	120,0 (2)
C1 (1) - C (1) - C (3)	119,5 (2)	C1 (2) - C (1) - C (2)	117,5 (2)
C1 (2) - C (1) - C (3)	119,3 (2)	C1 (2) - C (1) - C1 (1)	111,2 (1)
C (3) - C (2) - C (1)	80,1 (2)	C (2) - C (3) - C (1)	58,6 (2)
C (4) - C (3) - C (1)	128,9 (2)	C (4) - C (3) - C (2)	127,3 (2)
C (6) - C (3) - C (1)	128,7 (2)	C (6) - C (3) - C (2)	126,3 (2)
C (6) - C (3) - C (4)	90,7 (2)	C (3) - C (4) - C (3)'	88,9 (3)
C (3) - C (6) - C (5)'	89,7 (2)	C (5) - C (4) - C (3)	135,5 (1)
C (7) - C (6) - C (3)	135,0 (1)		

Tab. 4. Lageparameter der Atome von **5b**

	X/A	Y/B	Z/C		X/A	Y/B	Z/C
C (1)	0,0649 (2)	0,1100 (1)	0,4278 (4)	C (4)	0,0698 (3)	0,25	0,6220 (5)
C (2)	-0,0562 (3)	0,1143 (1)	0,5490 (5)	C (5)	0,1368 (6)	0,25	0,7919 (7)
C (3)	0,0120 (2)	0,1886 (1)	0,4832 (4)	C (6)	-0,0413 (3)	0,25	0,3425 (6)
C1 (1)	0,0609 (1)	0,0782 (0)	0,1706 (1)	C (7)	-0,1129 (5)	0,25	0,1793 (8)
C1 (2)	0,2029 (1)	0,0760 (0)	0,5539 (1)				

Daß auch in **5b** eine besondere Bindungssituation vorliegt, ist an dem unerwarteten Trend der endocyclischen Bindungswinkel erkennbar. Während z. B. in Cyclobutanen¹³⁾ und in 2,2,4,4-Tetramethyl-3-methylcyclobutanon¹⁴⁾ die endocyclischen

Bindungswinkel an den dreibindigen Kohlenstoffen erwartungsgemäß deutlich größer sind als an den vierbindigen (94.5° im Vergleich zu 85.5° ¹⁴⁾), wird in **5b** der umgekehrte Trend beobachtet. Wie in dem erwähnten Methylencyclobutanon-Derivat sind die C=C-Doppelbindungen in **5b** im Vergleich zu den normalerweise gefundenen Werten von ca. 134 pm außergewöhnlich kurz (C=C_{av} 130.1 pm).

Die in den Cyclopropanringen gefundenen, für C–C-Einfachbindungen relativ kleinen Bindungslängen sind denen des unsubstituierten Rotans und denen anderer Cyclopropanderivate¹⁵⁾ gut vergleichbar. Auch in den hier untersuchten Verbindungen wird beobachtet, daß die „außen“ liegende Bindung deutlich kürzer ist (C–C_{av} für **9b** 148.9, für **5b** 148.8 pm) als die innenstehenden (C–C_{av} für **9b** 151.2 pm). In Verbindung **5b** ist die Äquivalenz der beiden vom Spiroatom ausgehenden C–C-Bindungen im Gegensatz zu **9b** aufgehoben. Die Bindung zum chlortragenden Kohlenstoffatom ist 1.8 pm kürzer als die zum unsubstituierten. Die erwähnten Unterschiede der Bindungslängen in den Cyclopropanringen bedingen aus geometrischen Gründen natürlich gleichlaufende Trends der gegenüberliegenden endocyclischen Bindungswinkel.

Die Kohlenstoff-Chlor-Bindungslängen fallen bei **9b** und **5b** in den normalen Bereich¹⁶⁾. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungslängen liegen zwischen 86(5) und 114(5) pm (**9b**) bzw. 88(3) und 100(3) pm (**5b**).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit und den Herren Dr. L. Ernst, Dr. H. M. Schiebel und Dr. L. Witte (Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Braunschweig-Stöckheim) für Kernresonanz- bzw. Massenspektren.

Experimenteller Teil

NMR (CDCl₃, int. TMS, falls nicht anders vermerkt): Varian T 60. – EM 390, Bruker WH-90. – IR (KBr): Beckman Acculab 4, Perkin-Elmer 251. – UV (Ethanol): Cary-17. – Gaschromatographie (GC): Varian 920. – MS: Varian MAT CH 7. – Schichtchromatographie: Kieselsgel PF 254 (Merck). – Schmp.: Kofler-Heizmikroskop, unkorrt. – [4]Radialen (**1**) wurde nach Lit.¹⁾ hergestellt.

[3R-(3α,5α)- und [3R-(3α,5β)]-1,1,6,6-Tetrachlor-4,8-bis(methylen)dispiro[2.1.2.1]octan (**5b** und **7b**): Eine Mischung aus 0.20 g (1.92 mmol) **1**, 35 mg Benzyltriethylammoniumchlorid, 10 ml 50proz. Natronlauge, 5 ml Chloroform und 15 ml Pentan wurde bei Raumtemp. 2 h intensiv gerührt. Die braune Suspension wurde mit Wasser versetzt, mit Chloroform extrahiert, und die organische Phase über Kaliumcarbonat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Feststoff wurde in Pentan aufgenommen, unlösliche Bestandteile wurden abfiltriert, und das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wurde dickschichtchromatographisch (Cyclohexan) in **5b** [0.21 g, 41 %, farblose Prismen (Pentan), Schmp. 102–104 °C, Zers.] und **7b** [0.17 g, 33 %, farblose Prismen (Pentan), 129–130 °C, Zers.] zerlegt.

5b: ¹H-NMR siehe Hauptteil. – ¹³C-NMR: δ = 35.08 (C-2), 45.70 (C-3), 63.51 (C-1), 105.58 (C-10) u. 145.57 (C-4). – IR: 3080 (w), 2960 (w), 1655 (s), 1400 (m), 1260 (m), 1040 (s), 890 (s), 760 (s) u. 740 cm⁻¹ (s). – UV: Endabsorption. – MS (Molekülpeakbereich, relat. Int.): *m/e* = 276 (0.01), 274 (0.08), 272 (0.48), 270 (1) u. 268 (0.75).

C₁₀H₈Cl₄ (270.0) Ber. C 44.48 H 2.99 Cl 52.53 Gef. C 44.24 H 2.85 Cl 52.64

7b: ¹H-NMR siehe Hauptteil. – ¹³C-NMR: δ = 35.47 (C-2), 46.48 (C-3), 63.93 (C-1), 105.58 (C-10) u. 145.83 (C-4). – IR: 3080 (w), 2960 (w), 1655 (s), 1400 (m), 1250 (m), 1040 (s), 890 (s) u.

760 cm^{-1} (s). – UV: Endabsorption. – MS (Molekülpeakbereich, relat. Int.): $m/e = 276$ (0.01), 274 (0.08), 272 (0.48), 270 (1) u. 268 (0.75).

Die Addukte **5b** und **7b** reagieren bei Raumtemp. in Methylenchlorid nicht (24 h) mit Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder 4-Phenyl- Δ^1 -1,2,4-triazolin-3,5-dion.

[3 R-(3 α , 4 β , 7 α)]-1,1,5,5,8,8-Hexachlor-10-methylentrispiro[2.0.2.0.2.1]decan (**8b**) und [3 R-(3 α , 4 β , 7 α , 10 β)]-1,1,5,5,8,8,11,11-Octachlortetraspiro[2.0.2.0.2.0.2.0]dodecan (**9b**, Octachlor-[4]rotan): Zu 0.20 g (0.74 mmol) des obigen **5b/7b**-Gemischs in 10 ml Chloroform wurden 35 mg Benzyltriethylammoniumchlorid und 10 ml 50proz. Natronlauge gegeben. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. und Versetzen der braunen Reaktionsmischung mit Wasser wurde dreimal mit Chloroform extrahiert und die organische Phase über Kaliumcarbonat getrocknet. Man entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nahm mit Pentan auf, filtrierte vom Unlöslichen und zerlegte den schwach gelben Rückstand dickschichtchromatographisch (Cyclohexan) in drei Fraktionen: 78 mg (54 %) **8b** [farblose Nadeln (Pentan), Schmp. 145 – 146 °C, Zers.], 54 mg (30 %) **9b** [farblose Nadeln (Pentan), Schmp. 150 °C], 66 mg (74 %) unumgesetztes **7b**.

8b: $^1\text{H-NMR}$ siehe Hauptteil. – IR: 3090 (w), 3000 (w), 1660 (m), 1400 (m), 1040 (s), 890 (m) u. 770 cm^{-1} (s). – MS (Molekülpeakbereich, relat. Int.): $m/e = 362$ (0.05), 360 (0.27), 358 (0.73), 356 (1.00), 354 (0.70), 352 (0.30) u. 350 (0.01).

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{Cl}_6$ (352.7) Ber. C 37.43 H 2.28 Cl 60.28 Gef. C 37.24 H 2.14 Cl 60.46

9b: $^1\text{H-NMR}$ siehe Hauptteil. – IR: 3100 (w), 3000 (w), 1420 (m), 1040 (s), 910 (m), 770 (s) u. 600 cm^{-1} (m). – MS (Molekülpeakbereich, relat. Int.): $m/e = 407$ (0.01, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 405 (0.14), 403 (0.58), 401 (0.94), 399 (1.00), 397 (0.53).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_8$ (435.8) Ber. C 33.07 H 1.85 Cl 65.08 Gef. C 33.15 H 1.84 Cl 65.00

[3 R-(3 α , 5 α)]- und [3 R-(3 α , 5 β)]-1,1,6,6-Tetrabrom-4,8-bis(methylen)dispiro[2.1.2.1]octan (**5c** und **7c**): Zu einer Suspension von 1.07 g (9.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 30 ml absol. Pentan wurden bei – 30 °C 0.20 g (1.92 mmol) **1** gegeben, und unter heftigem Rühren wurde eine Lösung von 1.13 g (4.5 mmol) Bromoform in 10 ml absol. Pentan zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, mit Wasser versetzt und neutral gewaschen. Das nach Trocknen (Natriumsulfat) und Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rohprodukt wurde dickschichtchromatographisch (Cyclohexan) in zwei ölige Fraktionen zerlegt (0.14 g (16 %) **5c** und 0.21 g (24 %) **7c**), von denen die letztere analysenrein erhalten wurde.

5c: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.25$ (s, 4 H, Cyclopropan-H) u. 5.08 (s, 4 H, $\text{C}=\text{CH}_2$). – IR (CDCl_3): 3080 (w), 2960 (w), 2920 (w), 1650 (m), 1420 (m), 1270 (m), 1020 (s), 870 (m) u. 780 cm^{-1} (m).

7c: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.30$ (s, 4 H, Cyclopropan-H) u. 5.16 (s, 4 H, $\text{C}=\text{CH}_2$). – IR (CDCl_3): 3080 (w), 2950 (m), 2920 (m), 1650 (m), 1420 (m), 1260 (m), 1010 (s) u. 780 cm^{-1} (s). – MS (Molekülpeakbereich, relat. Int.): $m/e = 452$ (0.19), 450 (0.68), 448 (1.00), 446 (0.66) u. 444 (0.17).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_4$ (447.8) Ber. C 26.82 H 1.80 Br 71.38 Gef. C 26.42 H 1.64 Br 71.16

Methylierung von 1: Zu einer Lösung von 0.15 g (1.44 mmol) **1** in 10 ml Pentan wurden 30 mg Kupfer(I)-chlorid gegeben. In die heftig gerührte Suspension wurde mit Hilfe eines Stickstoffstroms gasförmiges Diazomethan eingeleitet^{7,8}. Nach Abfiltrieren wurde die Reaktionslösung durch Vakuumtransfer von oligomeren Verbindungen befreit und der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand NMR-spektroskopisch und durch GC/MS-Kopplung untersucht. – $^1\text{H-NMR}$: δ 0.16 (Lit.⁴) 0.13: **9a** ([4]Rotan): 0.23 (s), 0.62 u. 0.77 (2 ps-t) u. 4.35 (s): **8a**⁸); 1.20 u. 1.25 (2s), 4.55 (m) u. 5.15 (m): **6a** und **5a** bzw. Isomere. – GC/MS: **9a** (relat. Produktanteil 1.4): $m/e = 160$ (6), 131 (29), 117 (90), 91 (100), 77 (41), 65 (27) u. 51 (33); **8a** (1.0): $m/e = 146$ (25), 131 (27), 117 (70), 115 (54), 91 (100), 77 (36) u. 51 (31); Bisaddukt (**5a** oder Isomere, 4.3): 132 (47), 131 (24), 117 (74), 115 (81), 91 (100), 77 (40), 65 (34) u. 51 (47); **6a** (2.5): 118 (60), 117 (91), 115 (86), 103 (41), 91 (100), 77 (54), 65 (47) u. 51 (55).

Röntgenstrukturanalyse: Verbindung **9b** kristallisiert triklin, $P\bar{1}$ mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 1567.2$ (8), $b = 1389.1$ (5), $c = 851.4$ (5) pm, $\alpha = 92.28$ (6), $\beta = 107.07$ (5), $\gamma = 104.56$ (4)°, $Z = 4$, $D_x = 1.70$ g/cm³; **5b** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pnma$ mit $a = 1040.7$ (1), $b = 1732.2$ (2), $c = 649.9$ (1) pm, $Z = 4$, $D_x = 1.53$ g/cm³. Die Intensitätsdaten wurden auf einem STOE-Vierkreisdiffraktometer (Typ STADI 4) im Θ -2 Θ -Betrieb unter Verwendung von Mo- K_{α} -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm) gemessen. Die Meßgeschwindigkeit betrug 3°/min im Bereich $3^{\circ} \leq 2\Theta \leq 50^{\circ}$.

Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisierungseffekte, aber nicht für Absorptionseffekte ($\mu = 1.21$ mm⁻¹ für **9b** und 0.89 mm⁻¹ für **5b** bei Mo- K_{α}) korrigiert. Für die Verfeinerung der Struktur wurden 3824 (**9b**) bzw. 949 (**5b**) unabhängige Reflexe ($I \geq 3 \sigma(I)$ bei **9b** und $I \geq 1.25 \sigma(I)$ bei **5b**) verwendet. Die Strukturbestimmung der beiden symmetrieunabhängigen Moleküle von **9b** erfolgte mit direkten Methoden und Differenz-Fourier-Synthesen. Verbindung **5b**, deren Struktur mit Hilfe von Patterson- und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst wurde, hat kristallographische C_s -Symmetrie. Die Symmetrieebene geht durch die beiden Methylengruppen und steht senkrecht auf dem viergliedrigen Ring. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate führte zu einem Zuverlässigkeitsfaktor von $R = 0.045$ für **9b** und $R = 0.041$ für **5b**. Die Positionsparameter der Wasserstoffatome sowie ihre isotropen Temperaturfaktoren wurden frei verfeinert. Den anderen Atomen wurden anisotrope Temperaturfaktoren zugeordnet. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese ergab keine Elektronendichtemaxima über 0.44×10^6 e/pm³ für **9b** bzw. 0.30×10^6 e/pm³ für **5b**.

- 1) III. Mittel.: H. Hopf und L. Trabert, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 1786.
- 2) Zusammenfassung bei B. S. Thyagarajan, Intra-Sci. Chem. Rep. **4**, 42 (1970).
- 3) A. J. Barkovich, E. S. Strauss und K. P. C. Vollhardt, Israel J. Chem. **20**, 225 (1980).
- 4) ^{4a)} J. M. Denis, P. LePerchec und J. M. Conia, Tetrahedron **33**, 399 (1977). – ^{4b)} L. Fitjer, Angew. Chem. **88**, 763 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 763 (1976).
- 5) ^{5a)} H. D. Hartzler, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4527 (1971). – ^{5b)} T. Negi, T. Kaneda, H. Mizuno, T. Toyoda, Y. Sakata und S. Misumi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 2398 (1974). – ^{5c)} P. Blickle und H. Hopf, Tetrahedron Lett. **1978**, 449.
- 6) M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. **1969**, 4659.
- 7) P. Blickle, H. Hopf, M. Bloch und T. B. Jones, Chem. Ber. **112**, 3691 (1979).
- 8) Wir danken Prof. Dr. J. M. Conia (Orsay) für die Überlassung des ¹H-NMR-Spektrums von **8a**.
- 9) ^{9a)} Vgl. z. B. C. M. Bock, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2748 (1968). – ^{9b)} T. N. Marulis und M. S. Fisher, ebenda **89**, 223 (1967). – ^{9c)} F. A. Cotton und B. A. Frenz, Tetrahedron **30**, 1587 (1974).
- 10) C. Pascard, T. Prangé, A. de Meijere, W. Weber, J.-P. Barnier und J.-M. Conia, Chem. Commun. **1979**, 425; vgl. T. Prangé, C. Pascard, A. de Meijere, U. Behrens, J.-P. Barnier und J. M. Conia, Nouv. J. Chim. **4**, 321 (1980).
- 11) R. Gleiter, R. Haider, J.-M. Conia, J.-P. Barnier, A. de Meijere und W. Weber, Chem. Commun. **1979**, 130.
- 12) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, S. 249, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße 1968.
- 13) C. D. Shirell und D. E. Williams, Acta Crystallogr. Sect. B **30**, 245 (1974).
- 14) C. D. Shirell und D. E. Williams, Acta Crystallogr. Sect. B **31**, 199 (1975).
- 15) ^{15a)} Vgl. z. B. C. C. Chiang, C. T. Lin, A. H. J. Wang, D. Y. Curtin und I. C. Paul, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6303 (1977). – ^{15b)} M. E. Jason und J. A. Ibers, ebenda **99**, 6012 (1977).
- 16) Vgl. z. B. K. G. Shields und C. H. L. Kennard, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1973**, 1374.

[393/80]