

Über die Addition von Cyanacetylen an [2.2]Paracyclophan

Bernhard Witulski^a, Ludger Ernst^b, Henning Hopf^{*a} und Peter G. Jones^c

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Braunschweig^a,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

NMR-Laboratorium der Chemischen Institute, Technische Universität Braunschweig^b,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Braunschweig^c,
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 14. März 1990

Key Words: Dienophiles, triple-bond / Cyclobutadiene / Cyclophanes / Diels-Alder adducts / Nenitzescu systems

New Dienophiles and Dienes, III¹⁾. – On the Addition of Cyanoacetylene to [2.2]Paracyclophane

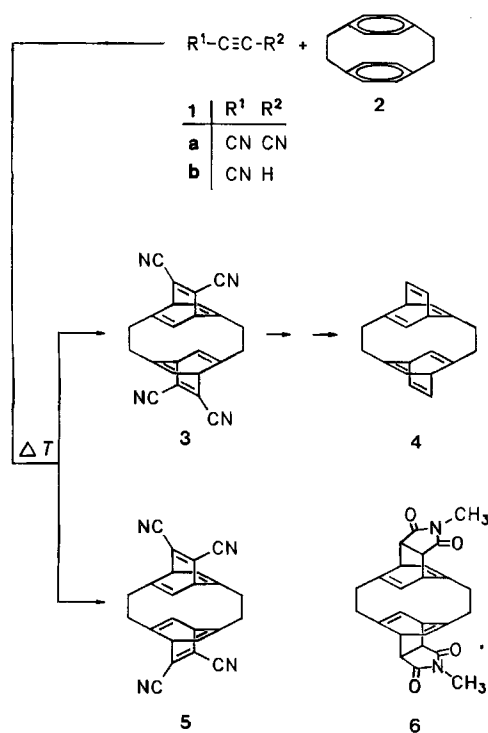
Heating a benzene solution of [2.2]paracyclophane (**2**) in the presence of excess cyanacetylene (**1b**) at 160 °C in a sealed ampoule provides the novel 2:1-addition product **10**, as well as the previously obtained cycloadducts **7–9**. It is suggested that these Nenitzescu hydrocarbon systems are formed via the cyclobutadiene intermediates **17** and **18**. This hypothesis is

supported by the isolation of the side-products 1,2,4- and 1,2,3-tricyanobenzene (**11** and **12**). When a mixture of **7** and **8** is pyrolyzed at 220 °C the novel dihydronaphthalene **24** is formed; the mechanism of this isomerization is discussed. The structures of **10** and **24** were confirmed by X-ray structure determination.

In einer Untersuchung über Cycloadditionen von Dicyanacetylen (**1a**) an verschiedene aromatische Kohlenwasserstoffe beschrieb Ciganek im Jahre 1967 auch die Reaktion von **1a** mit [2.2]Paracyclophan (**2**)²⁾. Bei 120 °C reagieren diese beiden Komponenten in Benzol zu einem 2:1-Cycloaddukt, dem seinerzeit die Struktur **3** zugeordnet wurde,

in der sich die neu gebildeten Etheno-Brücken in paralleler Orientierung zueinander befinden. Die Strukturzuordnung wurde aufgrund von spektroskopischen Daten getroffen; eine Röntgenstrukturanalyse erfolgte nicht.

Da jedoch **2** mit *N*-Methylmaleinimid bei 70 °C und einem Druck von 8 kbar zu dem „gekreuzten“ Bisaddukt **6** reagiert³⁾, ist keinesfalls ausgeschlossen, daß bei der Addition von **1a** statt **3** dessen Isomer **5** entsteht. Nicht nur vor dem Hintergrund dieser ungeklärten Strukturfrage und der theoretischen Erklärung der beobachteten Selektivität ist es reizvoll, das Problem der Cycloaddition von Dreifachbindungs-dienophilen an [2.2]Paracyclophane und verwandte überbrückte Aromaten wieder aufzunehmen. Auch präparativ bietet die obige Diels-Alder-Addition interessante Perspektiven, da sie einen außerordentlich einfachen – einstufigen! – Zugang zu C₂₀H₂₀-Systemen eröffnet. Gelänge es, **3** in den Stamm-Kohlenwasserstoff **4** zu überführen, so hätte man ein neues Isomer der derzeit sehr intensiv bearbeiteten Kohlenwasserstoffe Dodecahedran⁴⁾ und Pagodan⁵⁾ in Händen. Wir schlagen für **4** (bzw. sein „gekreuztes“ Isomer) den Trivialnamen Doppelbarrelen vor und haben uns das Ziel gesetzt, diesen Polycyclus herzustellen und seine spektroskopischen und chemischen Eigenschaften zu studieren, wobei vor allen Dingen sein Additions- und Isomerisierungsverhalten von Interesse sein dürfte. Um die Zahl der Abbauschritte von den primären Diels-Alder-Addukten zu **4** möglichst klein zu halten, hatten wir in einem ersten Experiment **1a** durch Cyanacetylen (**1b**) ersetzt und dabei die überraschende Beobachtung gemacht, daß hiermit keine Produkte vom Ciganek-Typ (**3** oder **5**) erhalten werden, sondern völlig anders strukturierte 2:1-Addukte, denen aufgrund von spektropi-



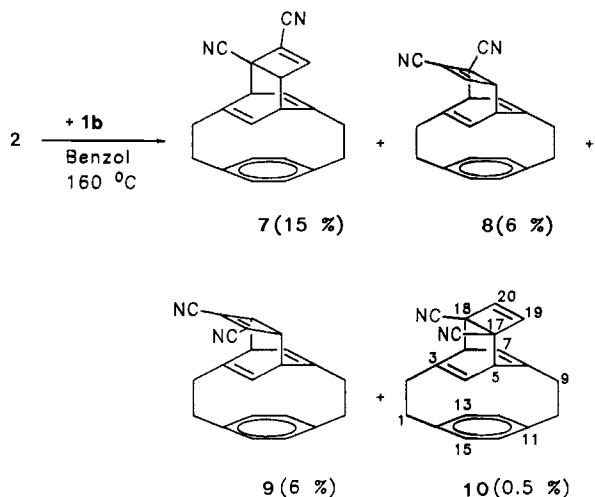
schen und röntgenographischen Daten die Strukturen 7–9 zugeordnet wurden⁶.

Die vorliegende Arbeit beschreibt (a) ein weiteres, aufgrund von mechanistischen Überlegungen (s.u.) auch zu erwartendes, von uns jedoch wegen seiner geringen Konzentrationen bei den ersten Cycloadditionsexperimenten⁶ übersehenes 2:1-Produkt, die Verbindung 10, (b) die vollständigen Strukturdaten von 7–10, (c) die Trimerisierung von 1b zu den Tricyanbenzolen 11 und 12 und (d) Pyrolyseexperimente mit 7/8, die die ursprünglich geäußerte Vermutung stützen⁶, daß die Cycloadduktbildung durch eine Dimerisierung von 1b zu 1,3-Cyclobutadiendicarbonitril eingeleitet wird.

Die Strukturen der 2:1-Addukte 7–10

Die Reaktion von überschüssigem 1b (3.5 Äquivalente) mit 2 in Benzol bei 160 °C liefert nach 22stdg. Reaktionsdauer ein aus zahlreichen Komponenten bestehendes Adduktgemisch, aus dem durch aufwendige Säulenchromatographie und Umkristallisation die 2:1-Verbindungen 7–9 mit den in Schema 1 angegebenen Ausbeuten isoliert werden konnten⁶. Die Strukturen von 7 und 9 wurden seinerzeit durch Hochfeldkernresonanzspektren und Röntgenstrukturanalysen bestimmt⁶ (Abb. 1).

Schema 1



Isomer 8 war immer durch 7 verunreinigt (bestes Produktverhältnis 1.0:2.5), jedoch erscheint uns der angegebene Strukturvorschlag auf Grund der großen Ähnlichkeit der Kernresonanzspektren dieser beiden Isomeren gleichfalls als gesichert. Die von 7–9 noch fehlenden spektroskopischen und analytischen Daten tragen wir im experimentellen Teil dieser Arbeit nach.

Nach sorgfältiger chromatographischer Auftrennung der gesammelten Mischfraktionen mehrerer Ansätze wurden zwei weitere Produkte in analysenreiner Form erhalten, deren Massenspektren sie gleichfalls als 2:1-Addukte von 1b an 2 auswiesen. Eines dieser Produkte ist ein Folgeprodukt von 7 bzw. 8, und es tritt mit zunehmender Reaktionszeit immer mehr in den Vordergrund; auf seine Struktur und

Bildungsweise wird später eingegangen (s.u.). Das zweite „übersehene“ Produkt, das maximal in 0.5proz. Ausbeute gebildet wird, schließt sich an die Reihe der Abfangprodukte 7–9 an und besitzt laut Röntgenstrukturanalyse (Abb. 2) die Struktur 10.

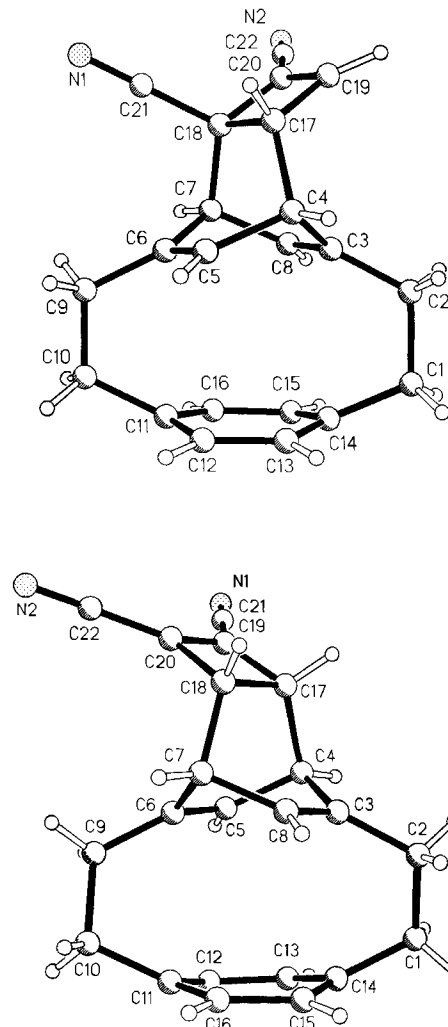


Abb. 1. Strukturen von 7 (oben) und 9 (unten) im Kristall⁶

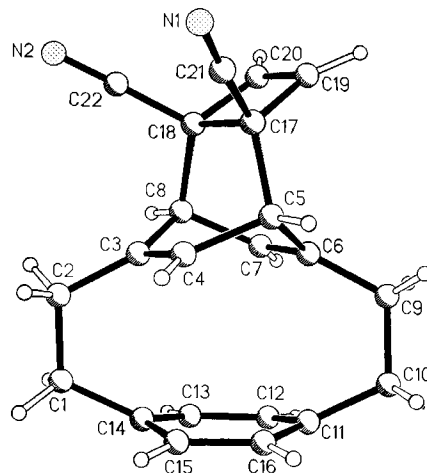


Abb. 2. Struktur von 10 im Kristall

Die Verbindungen **7**, **9** und **10** besitzen entsprechend ihrer chemischen Ähnlichkeit auch viele strukturelle Ähnlichkeiten. In der folgenden Diskussion muß allerdings berücksichtigt werden, daß die Qualität der Strukturbestimmungen von **7** (wegen mäßiger Kristallqualität) und **10** (wegen hoher Thermalparameter einiger Brückenatome, trotz Tieftemperaturmessung) begrenzt ist. Der Cyclophan-Ring C3–8, an dem die Diels-Alder-Additionen erfolgten, besitzt eine nahezu ideale Boot-Konformation⁷; der andere, chemisch unveränderte Ring C11–16 weist die für Cyclophane übliche Verzerrung auf, indem die Brückenkopfatome um 13–15 pm aus der Ebene der anderen vier Ringatome liegen. Bei den Ethano-Brücken gibt es zwei Klassen von C–C–C-Winkeln; von den Ringen ausgehend, an denen Diels-Alder-Reaktion erfolgt war, sind diese Winkel (z.B. C1–C2–C3) um einige Grad größer als die entsprechenden der unveränderten Cyclophan-Ringe (siehe z.B. C2–C1–C14). In normalen Cyclophanen werden etwas größere Winkel beobachtet als man für ideale sp³-Hybridisierung erwartet, und bei den noch gespannteren, erweiterten Ringsystemen nähern sich die Winkel Werten, wie sie für die sp²-Hybridisierung typisch sind (**7**: 118°; **9**: 115°; **10**: 118°). Die Struktur des Cyclobuten-Ringsystems wurde von Allen⁸ diskutiert. Die an den hier beschriebenen Addukten beobachteten Dimensionen entsprechen in vielerlei Hinsicht diesen typischen Parametern. Die Ringe sind planar (**9**) oder leicht gefaltet (bei **7** um 4°; bei **10** um 2°). Die Ringwinkel an der Doppelbindung sind um einige Grade größer als rechte Winkel (93–96°). Auffällig an den Bindungslängen ist, daß C17–C18 in **10** mit 159.1 pm eine sehr lange Einfachbindung ist, während die längste Doppelbindung mit 133.3 pm in **9** beobachtet wird (im allgemeinen ist die Doppelbindung von Cyclobutenen ein wenig verkürzt⁸); diese C=C-Bindungen tragen die Nitril-Gruppen.

Die Kernresonanzdaten von **10** werden im experimentellen Teil beschrieben.

Die thermische Trimerisierung von Cyanacetylen (**1b**), Überlegungen zum Oligomerisierungsmechanismus

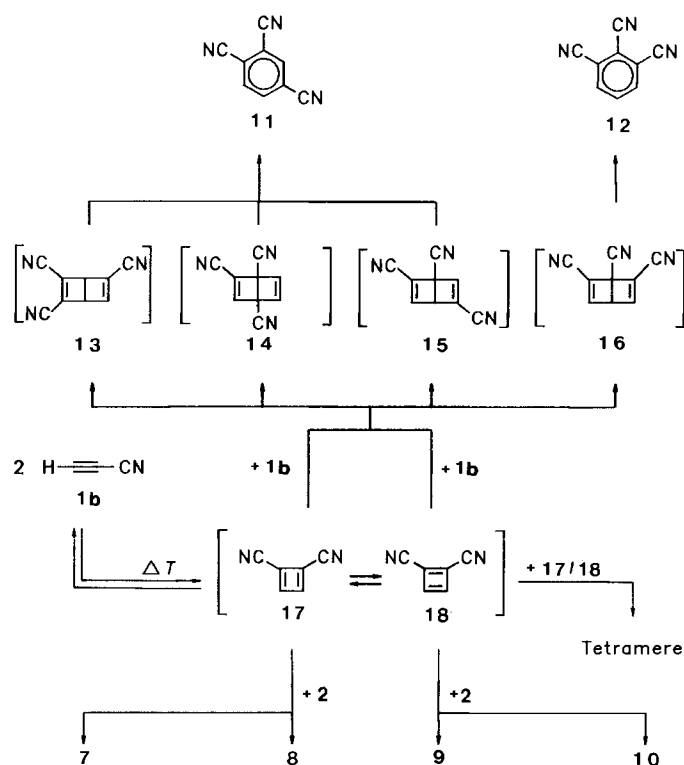
In allen Additionsexperimenten von **1b** an **2** fielen wechselnde Mengen einer festen Fraktion an, die laut Spektrenanalyse und -vergleich im wesentlichen aus einem Gemisch von 1,2,4- und 1,2,3-Tricyanbenzol (**11** und **12**) bestand. Das Isomer **11** ist vor kurzem von Hanack und Großhans erstmals auf einem präparativ befriedigendem Wege hergestellt worden⁹. Die Ausbeuten dieser Trimerfraktion sind vom Verhältnis des Abfangreagenzes **2** zu **1b** abhängig. Unter den obigen Bedingungen werden beispielsweise 15% **11/12** (Verhältnis laut NMR-Analyse 4:1) isoliert. 1,3,5-Tricyanbenzol, das im Kernresonanzspektrum (in Aceton) ein charakteristisches Singulett bei $\delta = 8.55$ aufweist¹⁰, konnte nicht nachgewiesen werden. Das Fehlen gerade dieses Isomers und die gleichzeitige Bildung von **11** und **12** kann als weitere Stütze der bereits in der Erstveröffentlichung vorgestellten Cyclobutadien-Hypothese gewertet werden⁹.

Wie Schema 2 zeigt, führt die Kopf-Kopf-Dimerisierung von **1b** zu 1,3-Cyclobutadiendicarbonitril, das als 1,4- und 1,2-Valenztautomere (**17** und **18**) vorliegen kann.

Mit [2.2]Paracyclophan (**2**) als Dien-Komponente werden hieraus die 2:1-Produkte **7–10** erhalten (s.o.). Reagieren **17** und **18** andererseits mit überschüssigem **1b** im Sinne von [2 + 2]-Cycloadditionen, so kann es zur Bildung von maximal vier isomeren Dewar-Benzol-Isomeren, **13–16**, kommen. Daß diese unter den Additionsbedingungen

(160°C) thermisch instabil sind, überrascht in Anbetracht der Tatsache, daß Dewar-Benzol-Derivate bereits schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen (ca. 60°C¹¹) zu ihren Benzol-Isomeren umlagern, nicht. Als Ringöffnungsprodukten ist deshalb ausschließlich mit **11** und **12** zu rechnen, wobei der Bildung des 1,2,3-Isomers für die mechanistische Interpretation die größere Bedeutung zukommt. Damit dieses Trimer entstehen kann, muß mindestens eine Cyanfunktion von ihrer ursprünglichen Dreifachbindung „getrennt“ werden – genau das leistet der in Schema 2 vorgestellte Cyclobutadien/Dewar-Benzol-Mechanismus.

Schema 2. Überlegungen zum Oligomerisierungsmechanismus von Cyanacetylen (**1b**)



Die Bildung der Kopf-Kopf-Dimeren **17** und **18** kann als Hinweis auf einen nicht-konzertierten Dimerisierungsmechanismus von **1b** gewertet werden, für den unter den unpolaren Reaktionsbedingungen ein diradikalischer Verlauf am wahrscheinlichsten ist. Cyanacetylen (**1b**) verhielte sich also ganz ähnlich wie Acrylnitril, das gleichfalls beim Erhitzen Kopf-Kopf-Dimere liefert¹². Für die Aktivierungsenthalpie der Automerisierung von Cyclobutadien gibt Carpenter als Grenzwerte ≥ 1.6 und ≤ 10 kcal/mol an¹³. Man kann also annehmen, daß auch das Gleichgewicht **17** \rightleftharpoons **18** bei der Reaktionstemperatur vollständig eingestellt ist. Über das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten dieser Valenztautomerisierung zu denjenigen der Abfangreaktionen (Bildung von **7–10**) läßt sich zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur spekulieren. Da aber bei der Adduktbildung immerhin ein Benzol-Ringsystem zerstört werden muß, ist die Annahme, daß die Cycloaddition deutlich langsamer verläuft als die Äquilibrierung, plausibel. Wird schließlich noch

die – im folgenden näher begründete – Annahme gemacht, daß die vier 2:1-Addukte unter den Additionsbedingungen stabil sind, so kann aus den im Reaktionsschema angegebenen Ausbeuten geschlossen werden, daß im $17 \rightleftharpoons 18$ -Gleichgewicht das 1,4-Dicarbonitril **17** deutlich favorisiert wird ($17:18 = 3:1$).

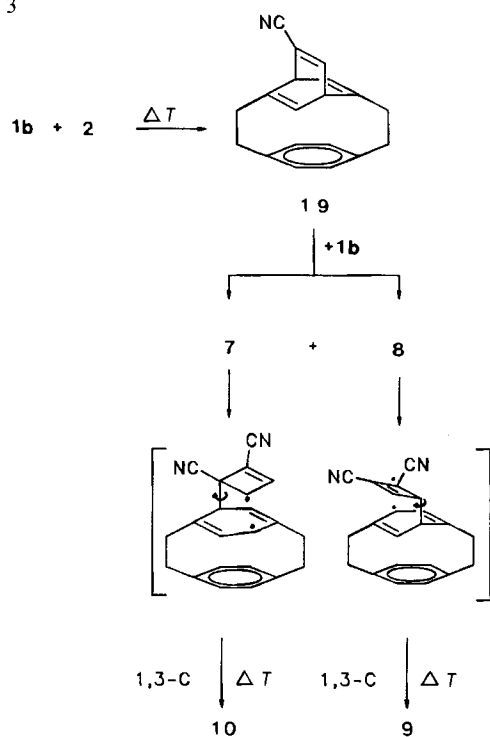
Die Oligomerisierung von **1b** ist mit seiner Trimerisierung nicht beendet: Wird die Cyanacetylen-Konzentration im Reaktionsgemisch erhöht und die Reaktionsdauer verlängert, so entstehen auch tetramere Produkte. Über ihre Strukturen und Bildungsmechanismen soll zu einem späteren Zeitpunkt in abgeschlossener Form berichtet werden.

Auch von anderen aktivierten Alkinen sind thermische Oligomerisierungsreaktionen bekannt. So beobachteten Viehe und Mitarbeiter bereits in den 60er Jahren, daß *tert*-Butylfluoracetylen in Lösung in einer exothermen Reaktion tri- und tetramerisiert¹⁴. Bei den Trimeren handelt es sich um Dewar-Benzol- und Benzvalen-Derivate, die sich gleichfalls über entsprechende Cyclobutadiene bilden könnten. Abfangexperimente wurden seinerzeit zwar unternommen, blieben aber erfolglos¹⁵. Auch Fluoracetylen geht eine thermische Trimerisierung ein, die bemerkenswerterweise wieder nur zu einem Isomer, 1,2,4-Trifluorbenzol, führt¹⁶.

Die thermische Isomerisierung von 7/8

Obwohl sich alle bislang vorgestellten experimentellen Befunde mit der intermediären Bildung von Cyclobutadien-Zwischenstufen (**17**, **18**) vereinbaren lassen, sind Alternativen zu dem in Schema 2 vorgestellten Reaktionsverlauf denkbar, die diese antiaromatischen Intermediate umgehen. Beispielsweise könnten **1b** und **2** zunächst in einer [2 + 4]-Cycloaddition das 1:1-Produkt **19** liefern, das mit dem im Überschuß vorhandenen Cyanacetylen (**1b**) sofort eine [2 + 2]-Folgeaddition eingeht.

Schema 3



Da **19** von beiden Seiten seiner Cyanetheno-Brücke angegriffen werden kann, sind zwei Bisaddukte, **7** und **8**, zu erwarten. Diese könnten sich unter den Reaktionsbedingungen zu **9** und **10** umlagern. Thermische Äquilibrierungen von Nenitzescu-Systemen (s.u.) haben Maier und Mitarbeiter mehrfach beschrieben¹⁷. Ob die obigen Isomerisierungen als 1,3-Verschiebungen ablaufen – wie in Schema 3 aus Gründen der Übersichtlichkeit und Einfachheit angedeutet – oder als doppelte Cope-Umlagerungen¹⁷, muß zunächst offen bleiben. Da das Monoaddukt **19** nicht isoliert werden konnte, stellte sich die Frage nach der thermischen Beständigkeit von **7–10** um so dringlicher.

Wird eine Lösung eines Gemischs aus **7** und **8** (Verhältnis 2.5:1.0) in Benzol auf 160°C erhitzt, so kann im Pyrolysat nach vier Tagen neben 70% Eduktgemisch und 5% [2.2]Paracyclophan (**2**), das zumindest formal einer Retro-Diels-Alder-Spaltung entstammt, in 10proz. Ausbeute ein neues Produkt nachgewiesen werden. Mit zunehmender Temperatur (bis 220°C) steigt dessen Ausbeute auf ca. 30% an, und die Zusammensetzung des Pyrolysats wird komplizierter (mehrere Nebenprodukte im Spurenbereich laut DC-Kontrolle), in keinem Experiment enthielt es jedoch, wie der chromatographische und spektroskopische Vergleich mit den authentischen Verbindungen zeigte, die 2:1-Addukte **9** und **10**. Dickschichtchromatographische Trennung an Kieselgel lieferte das Hauptpyrolyseprodukt in analysenreiner Form. Laut Röntgenstrukturanalyse (Abb. 3) und Kernresonanzspektren besitzt es die Struktur des Dihydronaphthalinophans **24**.

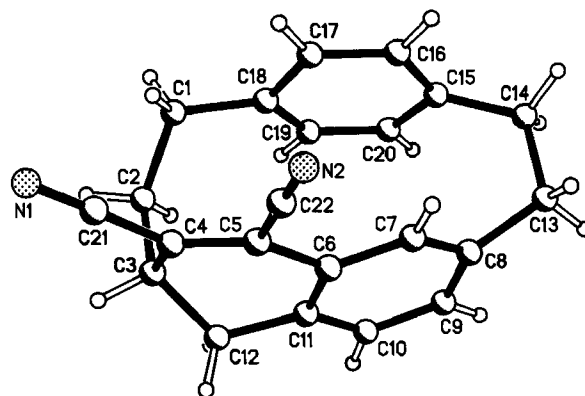


Abb. 3. Struktur von **24** im Kristall

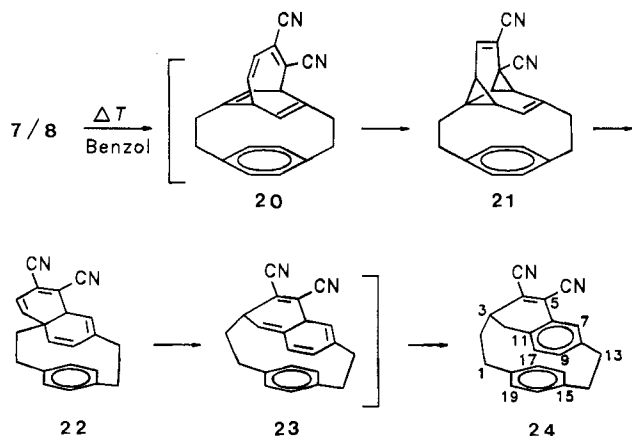
Wie die 2:1-Addukte **7**, **9** und **10** (s.o.) weist auch **24** große Brückenwinkel auf; C1–C2–C3 erreicht sogar den Wert von 120.3°. Die Abweichungen der Brückenkopf-atome aus den Ringebenen sind jedoch kleiner (7–8 pm für C8, C11, C15 und C18). Der Dihydro-Ring C3–6, 11, 12 besitzt eine „1,3-diplanare“ Konformation⁷.

Die Kernresonanzdaten von **24** und ihre Interpretation findet man im experimentellen Teil.

Die Cycloaddukte **7–10** sind unseres Wissens die ersten Phan-Moleküle, die den Nenitzescuschen Kohlenwasserstoff, Tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien, als Untereinheit enthalten. Nachdem es gelungen war, diesen ersten (CH)₁₀-

Kohlenwasserstoff herzustellen¹⁸⁾, setzte eine außerordentlich rege Aktivität auf diesem Gebiet ein mit der Folge, daß heute insbesondere über Isomerisierungsreaktionen der $(\text{CH})_{10}$ -Systeme sehr detaillierte Kenntnisse vorliegen. Wendet man diese Resultate auf die Isomerisierung von **7/8** an, so läßt sich – wie Schema 4 zeigt – die Bildung von **24** in wenigen Schritten nachvollziehen.

Schma 4. Thermische Isomerisierung der 2:1-Addukte **7** und **8** zum Dihydronaphthalinophan **24**



Ausgelöst wird die Dihydronaphthalinophan-Bildung durch die Ringöffnung von **7/8** zu **20**. Dieser Prozeß ist zwar thermisch verboten – und in der $(\text{CH})_{10}$ -Chemie immer wieder kontrovers diskutiert worden¹⁹⁾ – wir halten ihn dennoch für wahrscheinlich, weil das Cycloadditionsprodukt von **17/18** an Anthracen beim Erhitzen gerade diese Reaktion eingeht und zu einem isolierbaren Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen-Derivat führt²⁰⁾. Durch intramolekulare Cycloaddition bildet sich im Folgeschritt aus **20** das Tetracyclo[4.4.0.0^{2,10}.0^{5,7}]decadien **21**, das zum Dihydronaphthalin-Derivat **22** geöffnet wird. Für diesen Prozeß gibt es in der $(\text{CH})_{10}$ -Chemie mehrere Präzedenzfälle^{17,21,22)}. Sind Dihydronaphthaline in der 9- und 10-Stellung unsubstituiert, so werden sie beim Erhitzen zu den entsprechenden Naphthalinen dehydriert^{23,24)}. Intermediat **22** trägt in einer dieser Brückenkopfpositionen nicht nur einen Substituenten²⁵⁾, sondern ist als Phan-System auch bestrebt, die ihm innewohnende Spannung abzubauen²⁶⁾. Das geschieht durch 1,3-Kohlenstoff-Wanderung zu **23**, das sich als Methylencyclohexadien-Derivat unter Aromatisierung²⁷⁾ zum Endprodukt **24** stabilisiert.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit und Herrn Dr. H. M. Schiebel und Frau D. Döring für die Messung zahlreicher Massenspektren.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AM 400 bei 400.1 und 100.6 MHz in CDCl₃; int. Standards: TMS bzw. CDCl₃ ($\delta_{\text{C}} = 77.05$). Die Kern-Overhauser-Effekte wurden mit der Differenztechnik bestimmt. In die Einzellinien der Multipletts wurde alternierend 50mal jeweils 0.2 s lang eingestrahlt (Gesamtsättigungsdauer 10 s); die Einstrahl-

leistung lag bei 44 dB unter (nominal) 0.2 W. – IR: Perkin-Elmer 1420. – UV: Beckman UV 5230. – MS: Finnigan 8430. – Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop.

Cycloaddition von Cyanacetylen (1b) an [2.2]Paracyclophan (2): In einer dickwandigen 300-ml-Glasampulle wurde eine Lösung von 2 g (9.61 mmol) **2** in ca. 150 ml absol. Benzol durch mehrmaliges Einfrieren, Evakuieren und Auftauen entgast. Anschließend wurden 1.6 g (31.4 mmol) **1b**²⁸⁾ einkondensiert, und das Reaktionsgefäß wurde zugeschmolzen. Nach 22 h bei 160 °C wurde das Lösungsmittel entfernt und der aus zwei derartigen Ansätzen anfallende Rückstand durch Kieselgel filtriert (CH₂Cl₂). Die Vortrennung des Produktgemischs erfolgte säulenchromatographisch (600 g SiO₂; CH₂Cl₂), wobei das Edukt **2** rein isoliert werden konnte. Die (verlustreiche) Weiterreinigung der Mischfraktionen geschah durch Dickschichtchromatographie an Kieselgel (CH₂Cl₂) und Umkristallisation aus Chloroform/Pentan. Das Isomerisierungsprodukt **24** wurde dickschichtchromatographisch [SiO₂; CH₂Cl₂/Cyclohexan (8:2)] aus der entsprechenden Mischfraktion isoliert. Insgesamt wurden die folgenden 6 Fraktionen erhalten:

Fraktion 1: 1.87 g (47%) **2**;
Fraktion 2: 0.35 g (6%) **9**; $R_f = 0.66$ (SiO₂; CH₂Cl₂);
Fraktion 3: 70 mg (1%) **24**; $R_f = 0.41$ [SiO₂; CH₂Cl₂/Cyclohexan (8:2)];
Fraktion 4: 1.22 g (21%) **7/8**; $R_f = 0.45$ (SiO₂; CH₂Cl₂), Isomerenverhältnis 2.5:1.0 (NMR-Analyse). Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus CHCl₃/Pentan wurde **7** in analysenreiner Form erhalten;

Fraktion 5: mg-Mengen ($\leq 0.5\%$) **10**; $R_f = 0.34$ (SiO₂; CH₂Cl₂);
Fraktion 6: 0.44 g (15% bezogen auf **1b**) **11/12**; $R_f = 0.32$ (SiO₂; CH₂Cl₂), Isomerenverhältnis 4:1 (NMR-Analyse).

Die folgenden spektroskopischen und analytischen Daten vervollständigen die Angaben der Kurzmitteilung⁶⁾.

2:1-Addukt 9: Farblose Plättchen, Schmp. 163–164 °C. – Röntgenstrukturanalyse: Lit.^{6,29)}. – ¹H- und ¹³C-NMR: Lit.⁶⁾. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2920 (s), 2905 (s), 2880 (m), 2840 (m), 2220 (m), 1600 (m), 1500 (s), 1470 (s), 945 (m), 840 (s), 815 (s). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 199 nm (4.37), 227 (4.10), 284 (2.98), 342 (2.47). – MS (70 eV): m/z (%) = 310 (38) [M⁺], 104 (100), 91 (18), 78 (22). C₂₂H₁₈N₂ (310.40) Ber. C 85.13 H 5.84 N 9.03
Gef. C 85.26 H 5.87 N 9.05

2:1-Addukt 7: Farblose Plättchen, Schmp. 212 °C. – Röntgenstrukturanalyse: Lit.^{6,29)}. – ¹H- und ¹³C-NMR: Lit.⁶⁾. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$ (w), 3040 (w), 2980 (m), 2940 (s), 2910 (s), 2890 (m), 2220 (m), 2210 (s), 1500 (s), 1240 (m), 860 (s), 815 (s). – UV (Acetonitril): λ_{max} (lg ϵ) = 199 nm (4.38), 212 (4.11), 232 (3.86), 284 (2.91), 294 (2.84). – MS (70 eV): m/z (%) = 310 (30) [M⁺], 104 (100), 78 (20). C₂₂H₁₈N₂ (310.40) Ber. C 85.13 H 5.84 N 9.03
Gef. C 85.08 H 5.83 N 9.04

2:1-Addukt 8: Die Gewinnung einer analysenreinen Probe dieses Addukts gelang nicht; NMR-Signale, soweit sie nicht mit denjenigen von **7** überlappen: ¹H-NMR: $\delta = 6.66$ (s, 20-H), 5.57, 5.06 (beide d, $J = 6.3$ Hz, 4-H, 7-H), 2.58 (dddd, $J = 14.4, 8.7, 5.6$ und 1.6 Hz, 1 H an C-2 oder C-9), 2.25, 2.16 (beide ddd, $J = 14.3, 8.2$ und 6.1 Hz bzw. 14.5, 8.3 und 6.2 Hz, je 1 H an C-2 oder C-9). – ¹³C-NMR: $\delta = 155.8$ (d, C-20), 143.1, 136.4 (beide s, C-3, C-6), 139.3, 138.9 (beide s, C-11, C-14), 132.6, 132.4, 130.2, 129.2, 128.4, 128.3 (alle d, C-4, C-7, C-12, C-13, C-15, C-16), 118.92, 118.84 (beide s, C \equiv N), 111.0 (s, C-19), 52.2 (t, C-18), 47.2, 44.7 (beide d, C-5, C-8), 46.6 (s, C-17), 34.0, 33.9 (beide t, C-2, C-9), 33.07, 33.04 (beide t, C-1, C-10).

2:1-Addukt 10: Farblose Würfel, Schmp. 217 °C. – ¹H-NMR: $\delta = 6.95, 6.86$ (beide d, $J = 8.0$ Hz, je 1 H, 12-H, 13-H oder 15-H,

- ¹⁰⁾ V. Skála, J. Hlavaty, J. Kuthan, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **35** (1970) 350.
- ¹¹⁾ J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **80** (1968) 633; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 646.
- ¹²⁾ E. C. Coyner, W. S. Hillman, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 324; vgl. P. L. Barrick, R. D. Cramer, U.S. Pat. 2441128 (1948) [*Chem. Abstr.* **42** (1946) P6847].
- ¹³⁾ B. K. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1700 und dort zitierte Literatur.
- ¹⁴⁾ H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, J. R. Senders, P. Valange, *Angew. Chem.* **76** (1964) 922; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3** (1964) 755.
- ¹⁵⁾ H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **77** (1965) 768; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **4** (1965) 746 und Privatmitteilung von Prof. Viehe an H. H.
- ¹⁶⁾ W. J. Middleton, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 803.
- ¹⁷⁾ G. Maier, N. H. Wiegand, S. Baum, R. Wüllner, *Chem. Ber.* **122** (1989) 781 und dort zitierte Literatur.
- ¹⁸⁾ M. Avram, E. Sliam, C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.* **636** (1960) 184.
- ¹⁹⁾ Zusammenfassung: L. T. Scott, M. Jones, Jr., *Chem. Rev.* **72** (1972) 181.
- ²⁰⁾ H. Hopf, B. Witulski, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ²¹⁾ S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka, G. Bigam, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1986) 5286.
- ²²⁾ R. T. Seidner, N. Nakatsuka, S. Masamune, *Can. J. Chem.* **48** (1970) 187.
- ²³⁾ W. v. E. Doering, B. M. Ferrier, E. T. Fossell, T. H. Hartenstein, M. Jones, Jr., G. Klumpp, R. M. Rubin, M. Saunders, *Tetrahedron* **23** (1967) 3943.
- ²⁴⁾ W. v. E. Doering, J. W. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **88** (1966) 2078.
- ²⁵⁾ Über die vielfältigen Valenzisomerisierungen persubstituierter *cis*-9,10-Dihydronaphthaline liegen umfangreiche Arbeiten von Maier vor: G. Maier, N. H. Wiegand, S. Baum, R. Wüllner, W. Mayer, R. Boesc, *Chem. Ber.* **122** (1989) 767.
- ²⁶⁾ H. Hopf, C. Marquard in *Strain and Its Implications in Organic Chemistry* (A. de Maijere, S. Blechert, Hrsg.), NATO ASI Series, Series C, Bd. 273, S. 297, Reidel Publishing Company, Dordrecht 1989.
- ²⁷⁾ W. J. Bailey, R. A. Baylouny, *J. Org. Chem.* **27** (1962) 3476. Die neueste Untersuchung über den Reaktionsmechanismus der thermischen Umlagerung von 5-Methylen-1,3-cyclohexadien zu Toluol stammt von J. J. Gajewski, A. M. Gortva, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 373.
- ²⁸⁾ Für den Hinweis, **1b** durch Dehydratisierung von Propiolsäureamid mit P₄O₁₀ in Sulfolan herzustellen, danken wir Herrn Prof. Dr. M. Franck-Neumann (Straßburg); Arbeitsvorschrift: M. Franck-Neumann, *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. 5/2a, S. 677, Thieme Verlag, Stuttgart 1977.
- ²⁹⁾ Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen (H-Atom-Koordinaten, Thermalparameter, Torsionswinkel, Strukturparameter, zusätzliche Abbildungen) wurden beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, deponiert und können dort unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummer CSD-54491 angefordert werden. Die Hinterlegungsnummer für **7** und **9**⁶⁾ lautet: CSD-53941.
- ³⁰⁾ Zusammenstellung neuerer NMR-Techniken: ^{30a)} J. K. M. Sanders, B. K. Hunter, *Modern NMR Spectroscopy*, Oxford University Press, Oxford 1987; ^{30b)} A. E. Derome, *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*, Pergamon Press, Oxford 1987.
- ³¹⁾ G. M. Sheldrick, *SHELXTL PLUS*.

[95/90]