

Internationales Symposium über die Chemie kleiner Ringe

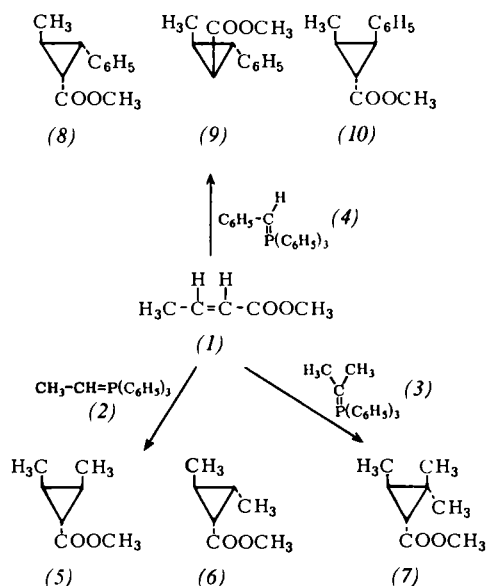
Die Société Chimique de Belgique veranstaltete vom 12. bis 15. September 1967 in Louvain (Belgien) ein Symposium über die Chemie kleiner Ringe.

Aus den Diskussionsbeiträgen:

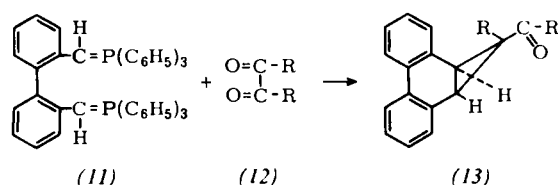
Synthesen von Cyclopropanen und Azirinen mit Hilfe von Phosphinalkylenen

Von H. J. Bestmann^[*]

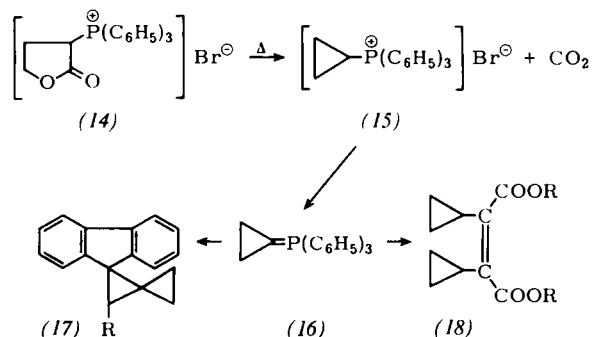
Bei der Reaktion von Alkylidenphosphoranen mit Verbindungen, die „elektronenarme“ Doppelbindungen enthalten, können Cyclopropanderivate und Triphenylphosphin entstehen^[1], wobei zunächst in einer reversiblen Reaktion intermediär ein Betain gebildet wird. Die Stereochemie der Cyclopropanbildung wurde eingehend untersucht. Aus dem Ylid (2) und 2-Butensäuremethylester (1) entstehen die Cyclopropanderivate (5) und (6). Unabhängig davon, ob man *cis*- oder *trans*-2-Butensäureester einsetzt, erhält man 93% (5) und 7% (6). Aus *cis*- oder *trans*-(1) und dem Alkylidenphosphoran (3) bildet sich das sterisch einheitliche Cyclopropanderivat (7). Aus (1) und Benzylidientriphenylphosphoran (4) erhält man die Derivate (8) (11%), (9) (33%) und (10) (56%).



Bei der Reaktion des Bisylides (11) mit 1,2-Diketonen (12) bilden sich sterisch einheitliche Dibenzonorcaradienderivate (13)^[2], deren Strukturaufklärung mit Hilfe der Kernresonanz, insbesondere der Lösungsmittelabhängigkeit der chemischen Verschiebung^[3] der Cyclopropanprotonen gelang.



Das Phosphoniumsalz (14) verliert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt CO_2 und ergibt Triphenyl-cyclopropyl-phosphoniumbromid (15)^[4], das mit Phenyllithium in Cyclopropyliden-triphenylphosphoran (16) überführt werden kann. (16) reagiert mit vielen Verbindungen als nucleophiler Partner unter Bildung von Cyclopropanderivaten^[5], z.B. mit Alkylidenfluoren zu den Spiroverbindungen (17) und mit Fumar- oder Maleinsäureester zu Dicyclopropyl-maleinsäureester (18).



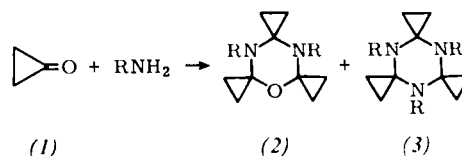
Bei der Umsetzung von Nitriloxiden mit Alkylidenphosphoranen kann unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid entweder ein Ketenimin entstehen, wobei eine Umlagerung eintritt, oder es kann sich ein Azirin bilden^[6]. Der Mechanismus dieser Reaktionen sowie ihre Abhängigkeit von den Substituenten am Alkylidenphosphoran und am Nitriloxid wurde diskutiert.

- [*] Prof. Dr. H. J. Bestmann
Institut für Organische Chemie der Universität
852 Erlangen, Henkestraße 42
- [1] H. J. Bestmann u. F. Seng, *Angew. Chem.* 74, 154 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 116 (1962).
[2] H. J. Bestmann u. H. Morper, *Angew. Chem.* 79, 578 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 561 (1967).
[3] O. W. Boykin, A. B. Turner u. R. E. Lutz, *Tetrahedron Letters* 1967, 817.
[4] H. J. Bestmann, H. Hartung u. I. Pils, *Angew. Chem.* 77, 1011 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 957 (1965).
[5] H. J. Bestmann u. Th. Denzel, *Tetrahedron Letters* 1966, 3591; H. J. Bestmann, Th. Wenzel, R. Kunstmann u. J. Lengyel, *ibid.* 1968, 2895.
[6] H. J. Bestmann u. R. Kunstmann, *Angew. Chem.* 78, 1059 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 1039 (1966); R. Huisgen u. J. Wulf, *Tetrahedron Letters* 1967, 917.

Reaktionen des Cyclopropanons und einiger seiner Addukte

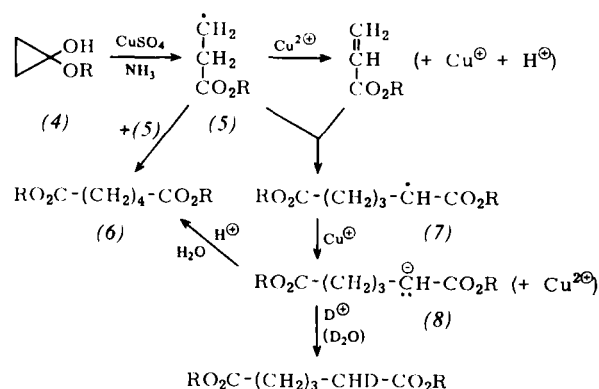
Von Th. J. de Boer^[*]

Bei -78°C entsteht aus Diazomethan mit überschüssigem Keten in flüssigem Propan Cyclopropanon (1), das nach Entfernen von Keten und Propan als praktisch reine Flüssigkeit vorliegt. (1) ist unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff einige Tage beständig. Bei höheren Temperaturen polymerisiert es in Gegenwart von Wasser ohne Ringöffnung wie Formaldehyd. Alle gängigen nucleophilen Reagentien, z.B.



Wasser, Alkohole, Thiole, Essigsäure, Cyanwasserstoff und Amine, bilden mit (1) 1:1-Addukte. Aus (1) und Aminen können leicht die Addukte (2) und (3) gewonnen werden ($R = CH_3$).

Metallionen oxidieren 1:1-Addukte wie Cyclopropanonhydrat oder -halbacetal (4) zu Adipinsäure bzw. ihren Estern (6) ($R = CH_3$).



Das Radikal (5) wurde ESR-spektroskopisch nachgewiesen. 20% des Esters (6) entstehen durch Dimerisierung von (5); der Rest bildet sich aus (5) und Acrylsäure-methylester über (7) und (8), wie die Reaktion in D_2O zeigt.

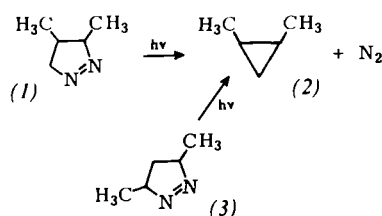
(7) addiert sich auch an Substanzen mit Doppelbindungen wie Methylvinylketon, Cyclopentenon, Butadien und Furan. Bei methyl- und gem.-dimethylsubstituierten Cyclopropanen hängt die Ringöffnung (und damit die Produktverteilung) stark von der Art der oxidierenden Metallionen ab.

[*] Prof. Dr. Th. J. de Boer
Universität van Amsterdam
Laboratorium voor organische Scheikunde
Amsterdam (Niederlande);
Nieuwe Achtergracht 129

Triplett-Trimethylen-Spezies

Von R. J. Crawford (Vortr.) und R. Morse[*]

Bei der durch Benzophenon sensibilisierten Photolyse sowohl von *cis*- als auch von *trans*-3,4-Dimethyl-1-pyrazolin (1) entsteht eine 70:30-Mischung von *trans*- und *cis*-1,2-Dimethylcyclopropan (2). 3-Methyl-1-buten bildet sich nicht.



Wir nehmen an, daß das Triplett-Pyrazolin in Stickstoff und ein dimethylsubstituiertes Triplett-Trimethylen zerfällt. Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Addition von Triplett-Methylen an *cis*- oder *trans*-2-Buten. Die räumliche Anordnung der Trimethylen-Spezies geht durch Rotation verloren; beide Isomeren führen zum gleichen Produktverhältnis. Dies stützt die Ansicht von Doering und Skell, daß das Zwischenprodukt vor dem Ringschluß rotieren kann.

Sowohl aus *cis*- als auch aus *trans*-3,5-Dimethyl-1-pyrazolin (3) erhält man *cis*- und *trans*-(2) im Verhältnis 60:40. Dies zeigt, daß die Triplett-Spezies, die sich aus (1) bildet, auf keinen Fall schnell in die aus (3) entstehende Spezies übergeht. Da hier keine Olefine entstehen, kann man schließen,

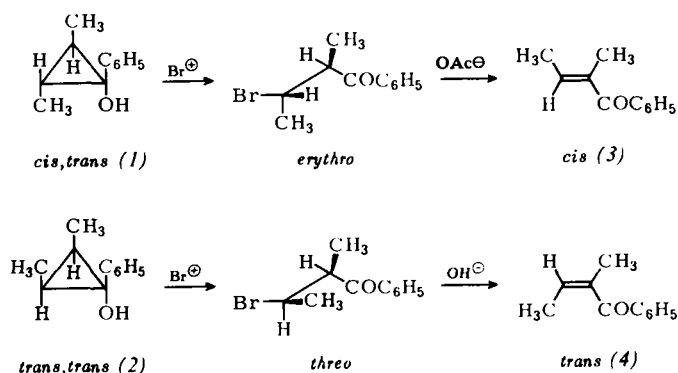
daß die Olefine, die aus Triplett-Methylen und Butenen erhalten werden, keiner 1,4-Wasserstoff-Verschiebung entstammen.

[*] Prof. Dr. R. J. Crawford und R. Morse
University of Alberta
Edmonton, Alberta (Canada)

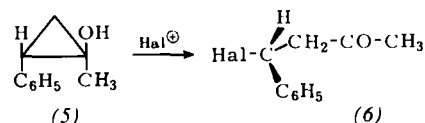
Elektrophile Spaltung von Cyclopropanolen durch Halogenierungsmittel

Von C. H. DePuy (Vortr.), W. C. Arney jr. und D. H. Gibson[*]

Bekanntlich verläuft die elektrophile Ringöffnung von Cyclopropanolen mit Protonen in saurer Lösung unter Retention der Konfiguration am C-Atom, das den Wasserstoff aufnimmt. Viele Cyclopropanole werden von Verbindungen, die positive Halogenionen bilden können (tert.-Butylhypohalogenit, Halogen, N-Halogensuccinimid), schnell zu offenkettigen Ketonen gespalten. *cis,trans*- (1) und *trans,trans*-2,3-Dimethyl-1-phenylcyclopropanol (2) und die entsprechenden Acetate reagieren mit Bromierungsmitteln stereospezifisch ausschließlich unter Inversion zu den *erythro*- bzw.



threo- β -Bromketonen, die durch schwache Basen stereospezifisch in (3) bzw. (4) übergeführt werden können.



Optisch aktives *trans*-2-Phenyl-1-methylcyclopropanol (5) reagiert mit Chlorierungs- und Bromierungsmitteln ausschließlich zu 4-Halogen-4-phenyl-2-butanon (6). Auch bei dieser Reaktion tritt Inversion der Konfiguration auf. Die Konfiguration von (6) wurde aufgrund von Analogieschlüssen zugeordnet.

[*] Prof. Dr. C. H. DePuy, W. C. Arney jr. und Dr. D. H. Gibson
University of Colorado
Boulder, Colo. 80302 (USA)

Induzierter paramagnetischer Ringstrom im viergliedrigen Ring des Biphenyls und verwandter Kohlenwasserstoffe

Von H. P. Figeys[*]

Bekanntlich erscheinen die Signale der Biphenyl-Protonen im NMR-Spektrum bei höherem Feld als die der Benzol-Protonen^[1,2]. Wir fanden, daß dies auch bei einigen Protonen der Benzobiphenylene der Fall ist. Dies Verhalten kann entweder auf der Anwesenheit sehr schwach entschir-