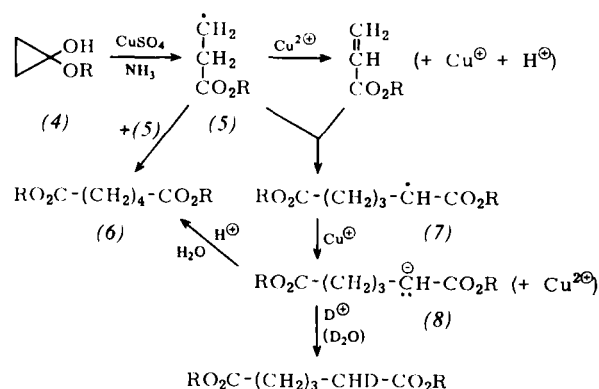


Wasser, Alkohole, Thiole, Essigsäure, Cyanwasserstoff und Amine, bilden mit (1) 1:1-Addukte. Aus (1) und Aminen können leicht die Addukte (2) und (3) gewonnen werden ( $R = CH_3$ ).

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.

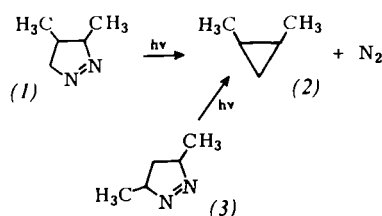
(7) addiert sich auch an Substanzen mit Doppelbindungen wie Methylvinylketon, Cyclopentenon, Butadien und Furan. Bei methyl- und gem.-dimethylsubstituierten Cyclopropanen hängt die Ringöffnung (und damit die Produktverteilung) stark von der Art der oxidierenden Metallionen ab.

[\*] 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,

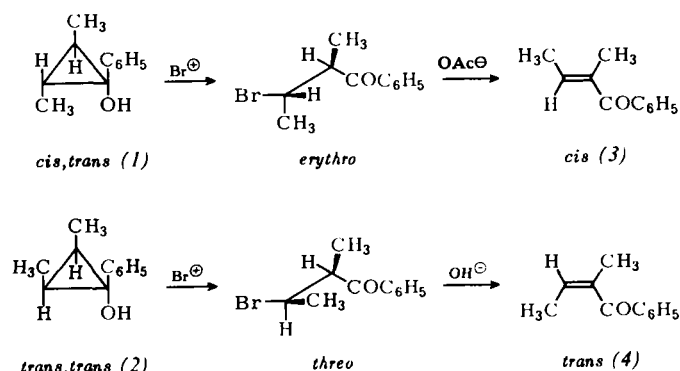
daß die Olefine, die aus Triplett-Methylen und Butenen erhalten werden, keiner 1,4-Wasserstoff-Verschiebung entstammen.

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

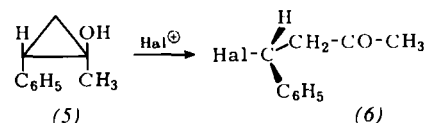
### Elektrophile Spaltung von Cyclopropanolen durch Halogenierungsmittel

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*- $\beta$ -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<sup>[1,2]</sup>. Wir fanden, daß dies auch bei einigen Protonen der Benzobiphenylene der Fall ist. Dies Verhalten kann entweder auf der Anwesenheit sehr schwach entschir-

mender Ringströme in den Ringen beruhen oder auf der Anwesenheit eines induzierten paramagnetisch abschirmenden Ringstromes im viergliedrigen Ring. Solche „umgekehrten“ Ringströme wurden tatsächlich bei monocyclischen Annulenen und Dehydroannulenen mit  $4n$   $\pi$ -Elektronen beobachtet<sup>[3]</sup>.

Wir konnten experimentelle Beweise für die zweite Hypothese aus dem NMR-Spektrum des Benzo[*b*]biphenyls (1) gewinnen.

Das breite Singulett bei 6,90 ppm wurde durch Vergleich mit den Spektren substituierter Derivate<sup>[2]</sup> den Protonen 1 bis 5 und 10 zugeordnet. Die Protonen 6 bis 9 geben ein bei etwa 7,30 ppm zentriertes  $A_2B_2$ -Multipllett. Nach der Hypothese der entsprechenden Ringströme sollte  $\delta H^1$  jedoch bei tieferem Feld also  $\delta H^2$  erscheinen, unabhängig von den relativen Werten der individuellen Ringströme, und zwar aufgrund der größeren Nähe der Ringe II, III und IV. Die einzige Möglichkeit zur Deutung der Beobachtungen ist die Annahme eines abschirmenden Ringstroms im viergliedrigen Ring. Dabei wird die Differenz an abschirmender Wirkung auf die Protonen 1 und 2 fast genau durch die Differenz an entschirmender Wirkung der Ringe III und IV kompensiert.

Die Berechnung der Ringströme im Biphenyl und in Benzobiphenylen nach McWeeny<sup>[4]</sup> ergab, daß in den viergliedrigen Ringen aller dieser Verbindungen paramagnetische Ringströme induziert werden. Die Kondensation eines Benzolrings an Biphenyl (2) in Richtung der Längsachse des Moleküls führt zu einer Verringerung des abschirmenden Ringstroms, während eine Kondensation an anderer Stelle das Gegenteil bewirkt. Interessant ist ferner der sehr niedrige Ringstrom in den Benzolringen rechts und links vom Vierling. Diese beiden Eigenheiten sind also für die Lage des Multiplletts bei hohem Feld verantwortlich.

Das Vorhandensein eines abschirmenden Ringstroms im viergliedrigen Ring des Biphenyls wirft die Frage nach den Eigenschaften der individuellen Resonanzfrequenzen der Protonen 1 und 2 von (2) auf. Die Beiträge  $\delta_{\text{Ringstrom}}$  der Ringe zu den berechneten chemischen Verschiebungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

Die berechneten chemischen Verschiebungen stimmen gut mit den gemessenen überein: 6,598 bzw. 6,702 ppm in  $CDCl_3$ <sup>[6]</sup>, 6,47 bzw. 6,60 ppm in  $CCl_4$ <sup>[1]</sup>. Nach theoretischen Überlegungen ist das Proton 2 weniger abgeschirmt als das Proton 1. Diese Zuordnungen wurden durch die Analyse der NMR-Spektren von [1-D]- und [2-D]-Biphenyl bestätigt, die nach eindeutigen Verfahren synthetisiert wurden<sup>[\*\*]</sup>. Die Spektren dieser beiden Verbindungen stimmen ausgezeichnet mit den 7 H-Spektren überein, die mit dem LAOCOON-Computer-Programm nach Castellano und Bothner-By berechnet wurden<sup>[7]</sup>.

Es scheint, daß bei den untersuchten Molekülen der abschirmende Ringstrom abnimmt, wenn der Vierring von der „cyclobutadien-ähnlichen“ in die „tetramethylen-cyclobutan-ähnliche“ Struktur übergeht.

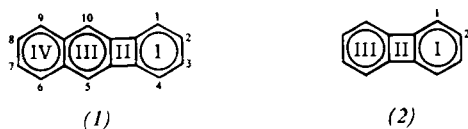


Tabelle. Beiträge der einzelnen Ringe zu den berechneten chemischen Verschiebungen der Protonen 1 und 2 des Biphenyls (2).

(2), Proton	$\delta_{\text{Ringstrom}}$ (ppm) [a] Ring I	$\delta_{\text{Ringstrom}}$ (ppm) [a] Ring II	$\delta_{\text{Ringstrom}}$ (ppm) [a] Ring III	Chem. Verschiebung (ppm) (ber.)
1	+ 0,648	- 0,165	+ 0,050	6,662
2	+ 0,648	- 0,040	+ 0,019	6,756

[a] Erhalten unter der Annahme, daß  $\delta_{\text{Ringstrom}}$  bei Benzol 1,15 ppm beträgt [5].

[\*] Dr. H. P. Figeys  
Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences,  
Service de Chimie Organique  
Bruxelles 5 (Belgien), 50, Av. F. D. Roosevelt

[\*\*] In Zusammenarbeit mit Prof. Dr. J. F. W. McOmie, Universität Bristol.

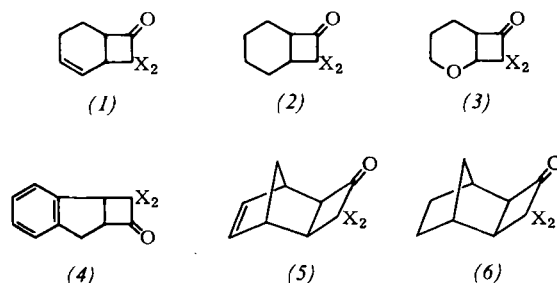
- [1] A. R. Katritzky u. R. E. Reavill, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* 83, 1230 (1964).
- [2] R. H. Martin, J. P. van Trappen, N. Defay u. J. F. W. McOmie, *Tetrahedron* 20, 2373 (1964).
- [3] J. A. Pople u. K. G. Untch, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4811 (1966); G. Schröder u. J. F. M. Oth, *Tetrahedron Letters* 1966, 4043; F. Sondheimer, I. C. Calder, J. A. Elix, Y. Gaoni, P. J. Garratt, K. Grohmann, G. di Maio, J. Mayer, M. S. Sargent u. R. Wolovsky, *Special Publ. No. 21* (chem. Soc., London), S. 75; I. C. Calder u. F. Sondheimer, *Chem. Commun.* 1966, 904.
- [4] R. C. McWeeny, *Molecular Physics* 1, 311 (1958); A. Veillard, *J. Chim. physique* 59, 1056 (1962); J. D. Memory, *J. chem. Physics* 38, 1341 (1963).
- [5] H. P. Figeys, *Tetrahedron Letters* 1966, 4625.
- [6] G. Fraenkel, Y. Asahi, M. J. Mitchell u. M. P. Cava, *Tetrahedron* 20, 1179 (1964).
- [7] S. Castellano u. A. A. Bothner-By, *J. chem. Physics* 41, 3863 (1964).

## Cycloadditionen von Dichlorketen

Von L. Ghosez (Vortr.), R. Montaigne, H. Vanlierde und F. Dumay<sup>[\*]</sup>

Dichlorketen, in situ aus Dichloracetylchlorid und Triäthylamin in unter Rückfluß siedendem Pentan hergestellt, reagiert schnell mit Cyclopentadien und Cyclopenten<sup>[1]</sup> nach dem Cycloadditionsschema  $2 + 2 = 4$ .

Aus Cyclohexadien, Cyclohexen, Dihydropyran und Inden erhielten wir die 1,2-Cycloaddukte (1) bis (4),  $X = Cl$ , in 40–75 % Ausbeute.



Die *exo*-Addukte (5) und (6),  $X = Cl$ , wurden in 25 bzw. 10 % Ausbeute aus Dichlorketen und Norbornadien bzw. Norbornen gewonnen. Alle Addukte ließen sich in guter Ausbeute durch Kochen mit Cyclohexan, das zwei Äquivalente Tributylzinnhydrid enthielt, unter Rückfluß in die Verbindungen mit  $X = H$  überführen.

Unsere Versuche ergeben, daß chloresubstituierte Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen offensichtlich beträchtlich reaktiver als die unsubstituierten Verbindungen sind (z. B. Dichlorketen – Keten; Tetrachlorallen – Allen). Die Orientierung bei der Cycloaddition ist einheitlich und verträgt sich mit der Vorstellung eines nucleophilen Angriffs des Olefins am mittleren C-Atom des Ketenmoleküls. Selbst mit cisoiden Dienen wie Cyclopentadien oder -hexadien werden keine 1,4-Cycloaddukte gebildet. Außerdem addiert sich Dichlorketen im Gegensatz zu 1,1-Dichlor-2,2-difluoräthylen<sup>[2]</sup> oder Tetracyanäthylen<sup>[3]</sup> nicht an das Homodien-system von Norbornadien.

[\*] Prof. Dr. L. Ghosez, Lic. R. Montaigne, Techn. Chem. H. Vanlierde und Lic. F. Dumay  
Laboratoire de Chimie Organique Biologique  
Université de Louvain  
Louvain (Belgien), Naamsestraat 96

- [1] H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain u. E. J. Caughan, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 5257 (1965); L. Ghosez, R. Montaigne u. P. Mollet, *Tetrahedron Letters* 1966, 135.
- [2] P. D. Bartlett, G. E. H. Wallbillich u. L. K. Montgomery, *J. org. Chemistry* 32, 1290 (1967).
- [3] A. T. Blomquist u. Y. C. Meinwald, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 667 (1959).