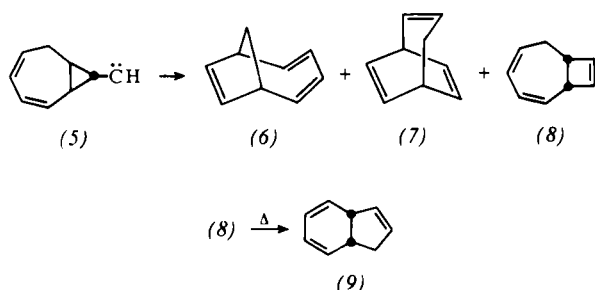
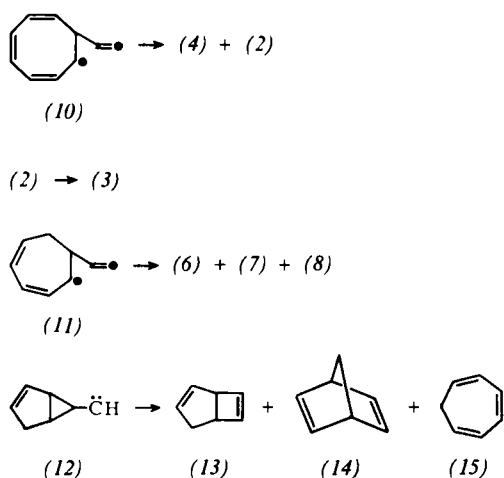


Die Umlagerung von (5) führt zu (6), (7) und (8). Man könnte vermuten, daß (6) und (7) aus (8) entstehen; (8) lagert sich aber in (9) und nicht in (6) und/oder (7) um. Deshalb wird angenommen, daß die Carbene (1) und (5) an der Umlagerung beteiligt sind. Wir schlagen einen Reaktionsablauf über (10) und (11) vor.



Ähnliche Umlagerungen finden in kleineren Systemen statt: Beispielsweise geht (12) in (13), (14) und (15) über.



[*] Prof. Dr. M. Jones jr., S. D. Reich, L. T. Scott und L. E. Sullivan
University of Princeton
Princeton, N. J. (USA)

[1] M. Jones jr. u. L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. 89, 150 (1967).

[2] M. Jones jr. u. S. D. Reich, J. Amer. chem. Soc. 89, 3935 (1967).

[3] S. Masamune, C. G. Chin, K. Hojo u. R. T. Seidner, J. Amer. chem. Soc. 89, 4804 (1967).

Synthese und Chemie von Bicyclo[x.2.0]-Systemen

Von A. P. Krapcho (Votr.) und J. H. Lesser[*]

Wir fanden, daß die 1,2-Cycloaddition von Dimethylketen an Cycloolefine eine allgemeine Methode zur Gewinnung von Bicyclo[x.2.0]alkanonen mit $x = 6$ oder 7 ist. Die Strukturen der erhaltenen Bicycloalkanone wurden durch IR-, UV- und NMR-Spektroskopie in Verbindung mit Deuteriumaustausch-Versuchen und Elementaranalysen ermittelt.

Es wurde versucht, einige der Bicyclo[x.2.0]alkanone zu isomerisieren. Dabei interessierte besonders die Stabilität der Brücke in den *cis*-verknüpften Verbindungen. Die Identifizierung der Isomerisierungsprodukte wurde durch die NMR-Spektren – besonders aufgrund des *gem*-Dimethylbereiches – erleichtert. Die *trans*-Bicyclo[6.2.0]decan- und *trans*-Bicyclo[7.2.0]undecan-Systeme sind stabiler als die *cis*-Isomeren.

An einem Modellsystem ähnlicher Art wurden die ersten Schritte einer Synthese des Sesquiterpens Isocaryophyllen untersucht.

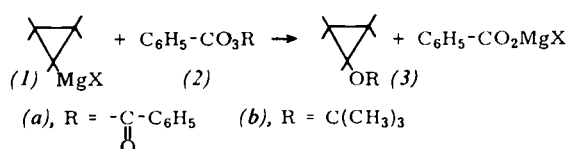
[*] Prof. Dr. A. P. Krapcho und Dr. J. H. Lesser
Department of Chemistry, University of Vermont
Burlington, Vermont 05401 (USA)

Die direkte Umwandlung von Cyclopropylbromiden in Cyclopropyloxy-Derivate

Von D. T. Longone[*]

Cyclopropylalkohole und -ester sind Schlüsselsubstanzen bei zahlreichen mechanistischen Überlegungen; an genaueren Untersuchungen dieser Verbindungen mangelt es nur wegen ihrer schlechten Zugänglichkeit. Cyclopropylhalogenide haben sich bisher trotz ihrer leichten Darstellbarkeit über Halogencarbenreaktionen nicht als Vorstufen von Cyclopropyloxy-Derivaten – Estern, Äthern, Alkoholen – bewährt. Die Halogenide sind praktisch inert gegenüber S_N2 -Reaktionen und setzen sich auch nur unter Ringöffnung in S_N1 -Reaktionen um.

Uns gelang erstmals eine präparativ brauchbare Umwandlung von Cyclopropylhalogeniden in Cyclopropyloxyverbindungen. Dabei werden Cyclopropylcarbanionen für einen nucleophilen Angriff auf das Sauerstoffatom eines Substrates verwendet. Ein Beispiel ist die Reaktion einer Cyclopropyl-Grignard-Verbindung (1) mit Benzoylperoxid (2a) oder tert.-Butylperbenzoat (2b) zu einem Cyclopropylbenzoat (3a) bzw. einem tert.-Butyl-cyclopropyläther (3b).



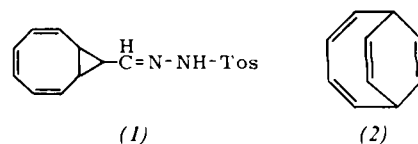
Verbindungen vom Typ (3b) sind besonders nützlich, weil sie in praktisch quantitativer Ausbeute von Acetanhydrid/ BF_3 -Äther in Acetate übergeführt werden. Cyclopropylester (3a) können mit CH_3Li oder LiAlH_4 reduktiv zu Cyclopropanolen gespalten werden; somit ist die Umwandlung von Halogeniden in Alkohole möglich geworden.

[*] Prof. Dr. D. T. Longone
University of Michigan
Ann Arbor, Mich. 48104 (USA)

Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen[**]

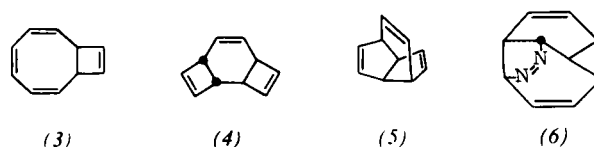
Von S. Masamune[*]

Eine Lösung von Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-9-carbaldehyd-tosylhydrazon (1) in trockenem Tetrahydrofuran, das eine äquimolare Menge NaOCH_3 enthält, wurde bei -30°C mit einer Hanovia-Quecksilberlampe (Pyrexfilter) bestrahlt.



Beim Aufarbeiten unterhalb 0°C erhielten wir zwei neue Verbindungen A und B in 45 bzw. 21% Ausbeute, außerdem Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (2) (7%) und Cyclooctatetraen (27%).

NMR-, UV- und massenspektroskopisch sowie durch chemische Reaktionen ergab sich, daß A Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen (3) ist. Für B wurden die Strukturen (4) und (5) vorgeschlagen.



(3) wird schnell und quantitativ zu *trans*-9,10-Dihydronaphthalin isomerisiert. Die kinetischen Daten dieser Reaktion erster Ordnung sind:

$$k_{46,8^{\circ}\text{C}} = (6,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{74,8^{\circ}\text{C}} = (1,72 \pm 0,05) \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

$$\Delta H^{\ddagger} = 24,9 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^{\ddagger} = -0,4 \text{ cal} \cdot \text{grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bei einminütiger Bestrahlung mit einer Niederdruck-Quecksilberlampe bei -80°C ging (3) in *trans*-9,10-Dihydronaphthalin (20–30% Ausbeute), *cis*-9,10-Dihydronaphthalin (10–15%), (2) (50%) und Bullvalen (3–10%) über.

Das Natriumsalz von *cis*-(1) zersetzte sich in ausgezeichneter Ausbeute zu (6), dessen Thermolyse bei $110\text{--}115^{\circ}\text{C}$ ungefähr gleich viel Bullvalen und (2) lieferte. Bei der Photolyse von (6) (bei -77°C) wurden NMR-spektroskopisch (bei -100°C) (2) (65% Ausbeute), Bullvalen (27%) und Verbindung B (8%) nachgewiesen. Diese Reaktionen werden mit der Bildung von Tetracyclo[4.4.0.0^{5,7}.0^{2,10}]deca-3,8-dien verglichen.

[*] Prof. Dr. S. Masamune
University of Alberta
Edmonton, Alberta (Canada)

[**] In Zusammenarbeit mit C. G. Chin, H. Zenda, K. Hojo und R. T. Seidner.

Kleine Ringe durch Cycloaddition polarer Verbindungen

Von G. Opitz^[*]

Methansulfonylchlorid (Mesylchlorid) bildet mit Triäthylamin in Acetonitril bei -40°C Mesylsulfen ($\text{SO}_2=\text{CH}-\text{SO}_2-\text{CH}_3$). In Anwesenheit von Vinyläthern entstehen durch 2+2-Cycloadditionen in guten Ausbeuten 2-Mesyl-3-alkoxy-thietan-1,1-dioxide.

Mit *cis*- und *trans*-Butenyl-butyl-äther verläuft die Cycloaddition stereospezifisch bezüglich der Olefin-Konfiguration. Das *cis*-Olefin liefert 86% *cis,trans*-2-Äthyl-3-propoxy-4-mesyl-thietan-1,1-dioxid, das *trans*-Olefin in 80% Ausbeute ein flüssiges Gemisch aus 91 Teilen des *trans,trans*- und 9 Teilen des *trans,cis*-Isomeren.

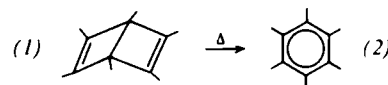
Dagegen verläuft die Cycloaddition von Sulfen (aus Mesylchlorid und Triäthylamin) an *cis*-*N*-Propenyl-morpholin nicht stereospezifisch. Das *cis*-Enamin liefert in Äther bei -10°C in 60–70% Ausbeute ein Gemisch aus 51 Teilen *cis*-2-Methyl-3-morpholino-thietan-1,1-dioxid und 49 Teilen des *trans*-Isomeren. Aus dem *trans*-Enamin entsteht erwartungsgemäß nur das *trans*-Produkt.

[*] Prof. Dr. G. Opitz
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

Kinetik und Thermochemie der thermischen Umlagerung von Hexamethyl-Dewar-Benzol und Hexamethylprisman

Von J. F. M. Oth^[*]

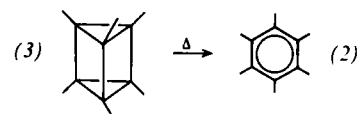
Hexamethylbicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (Hexamethyl-Dewar-Benzol) (1) lagert sich thermisch oberhalb 80°C in Hexamethylbenzol (2) um.



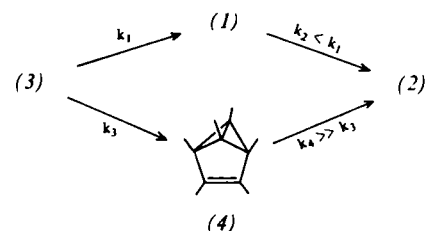
Diese exotherme Reaktion wurde in einem temperaturprogrammierten Calorimeter verfolgt. Aus den erhaltenen Kurven ließen sich die kinetischen Parameter und die Reaktionswärme ableiten (siehe Tabelle 1).

Aus der Isomerisierungswärme der Reaktion (1) \rightarrow (2), der Verbrennungswärme von (2) und thermochemischen Daten haben wir die Spannungsenergie von (1) zu 44,5 kcal/mol berechnet. Dieser Betrag umfaßt im wesentlichen die Spannung im bicyclischen System, schließt aber auch die nicht-bindenden Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen ein.

Hexamethyltetracyclo[2.2.0.0^{2,6}.0^{3,5}]hexan (Hexamethylprisman) (3) lagert sich oberhalb 60°C thermisch in Hexamethylbenzol (2) um.



Die mit dem Calorimeter erhaltene Kurve sowie kinetische Versuche bei verschiedenen Temperaturen und anschließend aufgenommene NMR-Spektren zeigten, daß die Umlagerung (3) \rightarrow (2) entlang zwei parallelen kinetischen Wegen verläuft: Beim ersten tritt Hexamethyl-Dewar-Benzol (1) als Zwischenprodukt auf, das sich während der Reaktion beträchtlich ansammelt; beim zweiten kann Hexamethyltricyclo[2.1.1.0^{5,6}]hex-2-en (Hexamethylbenzvalen) (4) nachgewiesen werden, dessen stationäre Konzentration aber stets sehr klein bleibt [NMR-Signale bei $\tau = 8,375$ (2 olefinische CH_3) und $\tau = 9,05$ und $9,17$ (je 2 aliphatische CH_3)].



Die kinetischen Parameter sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die gesamte Isomerisierungswärme für die Reaktion (3) \rightarrow (2) beträgt

$$\Delta H_{\text{Isom.}} (3) \rightarrow (2) = H_{(2)} - H_{(3)} = -91,2 \text{ kcal/mol}$$

Tabelle 1. Kinetische Daten. Alle Reaktionen verlaufen nach der ersten Ordnung.

Reaktion	$k_{150^{\circ}\text{C}}$ (sec^{-1})	E_a (kcal·mol ⁻¹)	$\log_{10} A$	ΔG^{\ddagger} (kcal·mol ⁻¹)	ΔH^{\ddagger} (kcal·mol ⁻¹)	ΔS^{\ddagger} (cal·grad ⁻¹ ·mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{Isom.}}$ (kcal·mol ⁻¹)
(1) \rightarrow (2)	$k_2 = 6,57 \cdot 10^{-5}$	37,2	15,03	33,2	36,4	7,5	-59,5
(3) \rightarrow (1)	$k_1 = 1,06 \cdot 10^{-3}$	33,8	14,50	30,8	33,0	5,1	-31,7[a]
(1) \rightarrow (2)	$k_2 = 5,67 \cdot 10^{-5}$	37,7	15,22	33,3	36,8	8,4	-59,5
(3) \rightarrow (4)	$k_3 = 6,32 \cdot 10^{-4}$	33,2	13,94	31,3	32,3	2,5	?
(4) \rightarrow (2)	$k_4 \gg 6,32 \cdot 10^{-4}$?	?	?	?	?	?
(3) \rightarrow (2)	$k_1 + k_3 = 1,69 \cdot 10^{-3}$						-91,2
Gesamt							

[a] Dieser Wert ist die Differenz 91,2–59,5.