

Daraus und aus der Verbrennungswärme von (3) sowie thermischen Daten läßt sich die Spannungsenergie in (3) zu 116 kcal/mol berechnen. Dieser Betrag ist im wesentlichen die Spannungsenergie des Prismengerüsts, umfaßt aber auch die nicht-bindenden Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen.

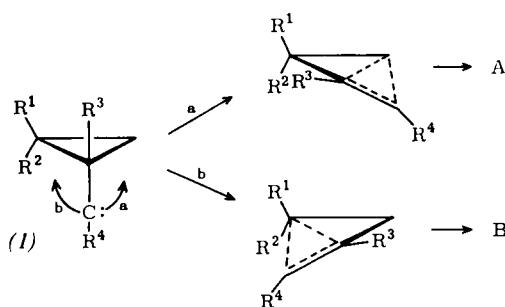
[*] Dr. J. F. M. Oth
Union Carbide European Research Associates
Bruxelles 18 (Belgien)
95, rue Gatti de Gamond

Reaktionen von Cyclopropylcarbenen

Von I. D. R. Stevens (Vortr.), H. M. Frey und C. L. Bird [*]

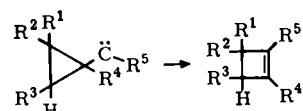
Wir konnten zeigen, daß die von Friedman und Shechter [1] entdeckte Reaktion von Cyclopropylcarben zu Cyclobuten und von Cyclopropyl-methyl-carben zu 1-Methylcyclobuten eine allgemeine Reaktion cyclopropyl-substituierter Carbene ist (siehe Tabelle 1).

Die präparativ wertvolle Reaktion liefert Ausbeuten von 50 bis 70% (bezogen auf Ausgangsaldehyd oder -keton). Bei Verbindungen mit unsymmetrisch substituiertem Cyclopropanring (siehe Tabelle 2) wird eine Erklärung der Entstehung des Hauptprodukts aufgrund der sterischen Effekte im intermediären Carben (I) vorgeschlagen.



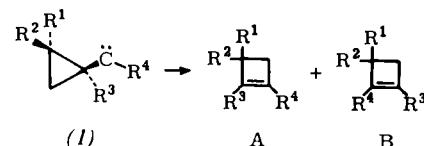
Bei der Umwandlung in ein Cyclobuten muß sich der Carbenc-Kohlenstoff in die Ringebene begeben; es wird der Weg a bzw. Weg b eingeschlagen, wenn die Wechselwirkung zwischen R^1 , R^2 und dem Carben-Kohlenstoff größer bzw. kleiner ist als die zwischen R^1 , R^2 und R^3 . Bei (1a)–(1c) (Tabelle 2) führt dies zur Bevorzugung von Weg a: die weniger substituierte Bindung wandert. Bei (1d) sind Weg a und Weg b etwa gleich stark beteiligt.

Tabelle 1. Umlagerung symmetrisch substituierter Cyclopropylcarbene.



R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	Lit.
H	H	H	H	H	[1]
H	H	H	H	CH_3	[1]
H	$-(CH_2)_3-$	H	H	H	[2]
H	$-(CH_2)_4-$	H	H	H	[2]
H	$-(CH_2)_5-$	H	H	H	[2]
CH_3	CH_3	H	H	H	[3]
C_2H_5	C_2H_5	H	H	H	[4]
CH_3	C_2H_5	H	H	H	[4]
CH_3	H	H	CH_3	CH_3	[3]
H	H	H	H	Cyclo-propyl	[3]
H	H	H	H	Cl	[5]

Tabelle 2. Umlagerung unsymmetrisch substituierter Cyclopropylcarbene (I).



	R^1	R^2	R^3	R^4	A (%)	B (%)	Lit.
a	CH_3	CH_3	H	CH_3	97,5	2,5	[6]
b	H	CH_3	H	CH_3	95,6	4,4	[6]
c	CH_3	H	H	CH_3	72,1	27,9	[6]
d	CH_3	H	CH_3	H	49,3	50,7	[7]

[*] Dr. I. D. R. Stevens, H. M. Frey und C. L. Bird
University of Southampton
Southampton (England)

[1] L. Friedman u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 (1960).

[2] W. Kirmse u. K.-H. Pook, Chem. Ber. 98, 4022 (1965).

[3] H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, unveröffentlicht.

[4] H. M. Frey u. R. M. Solly, persönliche Mitteilung.

[5] G. F. Bradley u. I. D. R. Stevens, unveröffentlicht.

[6] C. L. Bird, H. M. Frey u. I. D. R. Stevens, Chem. Commun. 1967, 707.

[7] C. L. Bird u. I. D. R. Stevens, unveröffentlicht.

Die Bildung kleiner Ringe durch intramolekulare nucleophile Substitution

Von J. C. M. Stirling [*]

Es gibt nur wenige vergleichende kinetische Untersuchungen über die Leichtigkeit des Ringschlusses bei intramolekularen nucleophilen Substitutionen. Die Geschwindigkeit der Ringbildung hängt wie folgt von der Ringgröße ab: $n = 5 > n = 6 > n = 4$ [1]. Dreigliedrige Ringe schließen sich immer schneller als viergliedrige, manchmal sogar schneller als fünf- und sechsgliedrige (s. Tabelle 1). Dies ist auf das Wechselspiel von Aktivierungsenthalpie und -entropie beim Ringschluß zurückzuführen: Bei dreigliedrigen Ringen ist die Enthalpie ungünstig, die Entropie dagegen günstig, bei fünf- und sechsgliedrigen Ringen umgekehrt.

Aus Aryl- ω -bromalkylsulfonen bildeten sich in alkalischer Lösung (Tabelle 1, Reaktion 5) dreigliedrige Tosylcycloalkylsulfone viel schneller als fünfgliedrige [2]. Die Anwendung der Hammettgleichung [3] zeigte, daß sich das Cyclopropylsulfon in einem konzentrierten Prozeß bildet. Nach unserer Ansicht wird der Substituent derart an einen Übergangszustand, der zur Bildung des dreigliedrigen Ringes führt, adiert, daß die Resonanz zwischen dem Substituenten und dem entstehenden Ring den ungünstigen Enthalpieterm herabgesetzt. Solche Wechselwirkungen sind bei Cyclopropanen im Grundzustand und im angeregten Zustand bekannt [4].

Unsere Daten (Tabelle 1) stützen unsere Vorstellungen für Systeme, in denen sich carbocyclische Ringe bilden (vgl. Reaktion 1–6 mit 10–13). Die Bildung eines Fünfrings ist dagegen bevorzugt, wenn das nucleophile Atom der ersten Reihe des Periodensystems (außer C) angehört (vgl. Reaktionen 8 und 9), sogar wenn das Atom einen zur Konjugation fähigen Substituenten trägt.

Dies Verhalten ist im Einklang mit anderen experimentellen Nachweisen schlechter Konjugation von Substituenten an einem Heteroatom in einem dreigliedrigen Ring [5] und wird auch theoretisch gestützt [6]. Auch Systeme, in denen das Heteroatom der zweiten Reihe des Periodensystems angehört, scheinen dies Verhalten zu zeigen (vgl. Reaktionen 7 und 13).

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeit (k_{rel}) des Ringschlusses in Abhängigkeit von der Zahl der Ringglieder (n).

Nr.	Ausgangsmaterial	Produkt	Lösungsmittel	T (°C)	n=3	n=4	k_{rel} n=5	n=6
1	$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}(p)$	$\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{O}}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---Br}(p)$	CH_3COOH	75	1	—	6×10^{-3}	—
2	$\Theta\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{Br}(p)$	$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4\text{---}(\text{CH}_2)_n$	CH_3OH	25	1	—	$9,1 \times 10^{-4}$	—
3	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{---cyclopropan}$ [a]	$\text{NaNH}_2/\text{Diglyme}$	60	1	—	0,25 [b]	—
4	$\text{CH}_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{cyclopropan}$ [a]	12 n NaOH	100	1	—	0,25 [b]	—
5	$\text{Tosyl}-(\text{CH}_2)_n\text{Br}$	$\text{Tosyl}-\text{CH}(\text{CH}_2)_{n-1}$	[c]	55	1	1×10^{-4} [b]	0,01	1×10^{-4} [b]
6	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{C}(\text{CH}_2)_n$	[c]	25	1	$1,5 \times 10^{-6}$	0,01	8×10^{-6}
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}\Theta$	$\text{Dioxan}/\text{H}_2\text{O}$	100	1	5×10^{-3} [b]	0,2	—
8	$\text{Tosyl-NH}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	$\text{Tosyl-N}(\text{CH}_2)_n$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25	1	6×10^{-5}	10 [d]	6×10^{-3}
9	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_n$	$\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$	25	1	—	10 [d]	—
10	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{Br}$	$\text{HN}(\text{CH}_2)_n$	H_2O	25	1	0,017	85	15
11	$\Theta\text{OCO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHBr}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{HC}(\text{H}_2\text{C})_n-\text{CO}$	H_2O	25	1	0,8	$1,2 \times 10^{-4}$	—
12	$\Theta\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_{n+1}$	H_2O	18	1	—	5	5×10^{-3}
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}\Theta$	H_2O	18	1	4×10^{-4}	10 [d]	—

[a] Einziges Produkt. [b] Maximaler Wert. [c] K-tert.-Butanolat in tert.-Butanol. [d] Minimaler Wert.

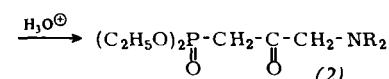
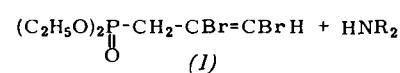
[*] Prof. Dr. J. C. M. Stirling
University of London,
King's College, Department of Chemistry
London (England), Strand, W. C. 2

- [1] B. Capon, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 18, 45 (1964).
 [2] A. C. Knipe u. J. C. M. Stirling, J. chem. Soc. (London) B, im Druck.
 [3] R. Bird u. J. C. M. Stirling, unveröffentlicht.
 [4] R. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1965, 3819.
 [5] A. T. Bottini u. C. P. Nash, J. Amer. chem. Soc. 84, 734 (1962).
 [6] M. P. Melrose, persönliche Mitteilung.

α -Aminomethyl- α' -cyclopropylketone aus γ -Amino- β -oxophosphonaten

Von G. Sturtz [*]

Moleküle mit Cyclopropyl- und solche mit Aminoketongruppen haben interessante pharmakologische Eigenschaften. Wir versuchten deshalb, beide Gruppen in einem Molekül zu vereinigen. Das leicht aus Diäthyl-2,3-dibrom-2-propenyl-



(a), $\text{R} = \text{CH}_3$

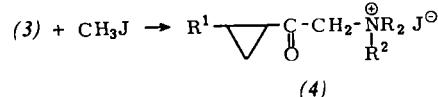
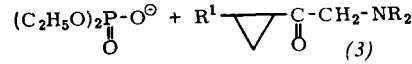
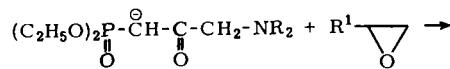
(b), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$

(c), $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$

(d), $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_5-$

phosphonat (1) und einem Amin zugängliche γ -Amino- β -oxophosphonat (2)^[1] dient dabei als Zwischenprodukt.

Wir konnten schon früher zeigen^[2], daß Carbanionen von β -Oxophosphonaten sich mit Epoxiden zu Alkylcyclopropylketonen umsetzen. Das Carbanion von (2) lieferte in einem Schritt die gewünschten α -Aminomethyl- α' -cyclopropylketone (3).



Zur Interpretation der Ergebnisse bei der Reaktion von (2) mit Epoxypropan (vgl. Tabelle 1) werden die Ausbeuten an (3) mit der Differenz der Beweglichkeit der Protonen zu beiden Seiten der Carbonylgruppe in Beziehung gesetzt. Die Differenz der Beweglichkeit kann in erster Näherung der

Tabelle 1. $\Delta\delta = \delta_{\text{H}(\text{P})} - \delta_{\text{H}(\text{N})}$ von (2) und Ausbeuten an (3).

	(a)	(b)	(c)	(d)
$\Delta\delta \cdot 10^{-6}$ von (2)	-0,01	-0,12	-0,07	+0,07
Ausb. (%) an (3)	47	54	35	65