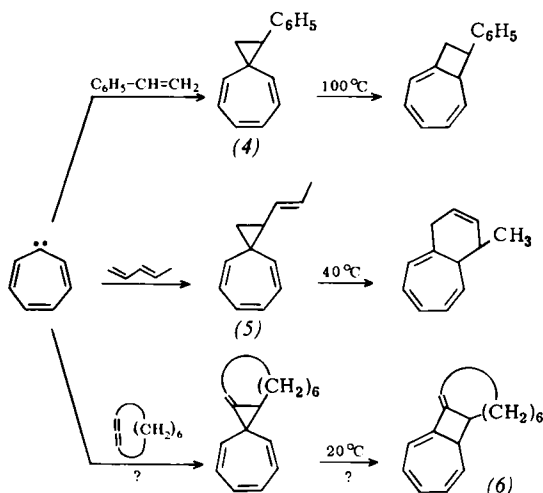
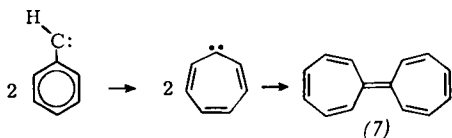


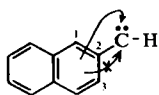
erwarten, daß das primäre Cyclononadienaddukt bereits bei Raumtemperatur unter Ringverweiterung in das beobachtete Produkt (6) übergeht; in diesem Zusammenhang erscheint die Annahme der Cycloheptatetraenstruktur (3) zwingend.



Singulett-Cycloheptatrienylidene sollen sich ebenfalls durch Carben-Carben-Umlagerungen von Arylcarbenen bilden. Zum Beispiel ergibt Phenylcarben in der Gasphase Heptavalen (7)<sup>(4)</sup>, formal das Dimere des Cycloheptatrienylidens.

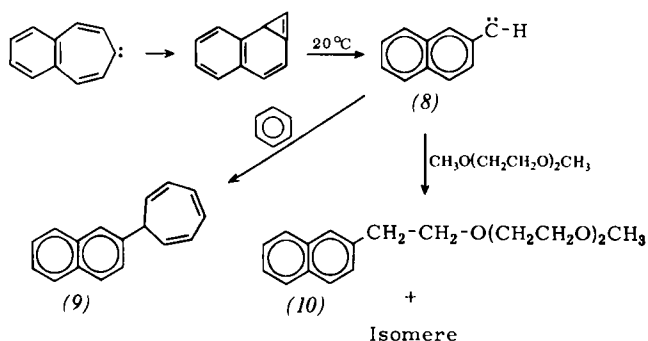


Es wurden nun Hinweise auf den angenommenen<sup>(4)</sup> Cyclopropen-Mechanismus dieser Umlagerung erhalten (im Gegensatz zu einem Zwitterionen-Mechanismus nach Wolff). So entsteht aus 3-Methyl-2-naphthylcarben in der Gasphase durch zweistufige Umlagerung über 70% 2-Vinylnaphthalin. Zunächst wandert C-1 zum Carbenzentrum, dann wird die Bindung zwischen C-1 und C-2 gesprengt. Im Gegensatz hierzu ergibt 1-Methyl-2-naphthylcarben kein Vinylnaphthalin; es sollte durch Wanderung von C-3 zum Carbenzentrum unter Lösung der Bindung zwischen C-2 und C-3 entstehen.



Ein weiteres, mit dem Cyclopropen-Mechanismus in Einklang stehendes Ergebnis ist die leichte Umlagerung des Benzocycloheptatrienylidens zu  $\beta$ -Naphthylcarben (8). Diese Umlagerung ist insofern ungewöhnlich, als sie bereits bei Raumtemperatur in Lösung abläuft. Das umgelagerte Naphthylcarben wurde durch seine Reaktionsprodukte mit dem Lösungsmittel identifiziert. Zum Beispiel liefert sowohl die thermische (80°C) als auch die photolytische Zersetzung (20°C) des Benzotropon-tosylhydrazonsalzes in Benzol in guter Ausbeute  $\beta$ -Naphthylcycloheptatrien (9). In Diglyme ergibt das umgelagerte Carben die erwarteten

Insertionsprodukte wie (10). Die Umlagerung einer Carbovorstufe konnte ausgeschlossen werden. Diese Ergebnisse deuten auf eine Reaktion, die über ein Cyclopropen



abläuft, das thermisch so instabil ist, daß sogar bei Raumtemperatur leicht Ringöffnung unter Lösung einer  $\sigma$ -Bindung eintritt; dabei entsteht ein normalerweise als energiereiche Zwischenstufe angesehenes Arylcarben.

- [1] W. M. Jones u. C. L. Ennis, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6391 (1969).
- [2] K. G. Untch, persönliche Mitteilung.
- [3] K. G. Untch, Syntex; P. Waali u. W. M. Jones, University of Florida.
- [4] R. C. Joines, A. B. Turner u. W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7754 (1969); P. O. Schissel, M. E. Kent, M. J. McAdoo u. E. Hedaya, ibid. 92, 2147 (1970); C. Wentrup u. K. Wilczek, Helv. Chim. Acta 53, 1459 (1970).

## Carbonyl-Ylide und Dichloroxirane bei Carben-Reaktionen

Von John A. Landgrebe (Vortr.), Charles W. Martin und Erich Rapp<sup>[\*]</sup>

Die Umsetzung von Phenyl(bromdichlormethyl)quecksilber mit überschüssigem Benzaldehyd oder Benzophenon führt zu mehreren Produkten, deren Bildung sich am leichtesten nach Schema 1 erklären läßt.

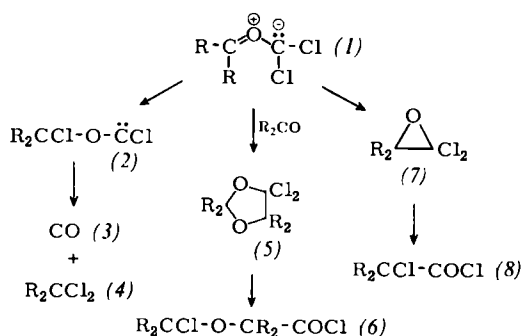
Einmal entstanden, kann das Carbonyl-Ylid (1) auf drei Wegen weiterreagieren. Das Ylid (1a) aus Benzophenon<sup>[1]</sup> geht unter Ringschluß in das Dichloroxiran (7) über, aus dem sich durch eine bekannte Umlagerung Chloracetylchlorid (8) als Hauptprodukt bildet. Das Säurechlorid (6) wurde nicht gefunden, (3) und (4) nur in Ausbeuten von wenigen Prozent.

Im Gegensatz dazu ergibt das Ylid (1b) aus Benzaldehyd<sup>[2]</sup> in hohen Ausbeuten ausschließlich die Produkte (3), (4) und (6). Die Leichtigkeit, mit der Alkoxyhalogen-carbene wie (2) Kohlenmonoxid abgeben, ist bekannt<sup>[3]</sup>. Die Umwandlung von (1b) in (2) erfordert eine Drehung der  $\text{CCl}_2$ -Gruppe um 90° und darauffolgende 1,3-Wanderung des Halogens. Das Säurechlorid (6) bildet sich offenbar über eine 1,3-dipolare Addition von Benzaldehyd an das Carbonyl-Ylid (1b) und anschließende Umlagerung des vermuteten Dichlordioxolans (5) (nicht isoliert). Der Versuch, (5) auf anderem Wege darzustellen, ergab nur (6).

Das unterschiedliche Verhalten von Benzaldehyd und Benzophenon könnte auf der unvermeidbaren sterischen Wechselwirkung zwischen dem ortho-ständigen Wasser-

[\*] Prof. Dr. J. A. Landgrebe, C. W. Martin und E. Rapp  
Department of Chemistry, University of Kansas  
Lawrence, Kansas 66044 (USA)

stoff und dem Halogen im Carbonyl-Ylid (1a) des Benzophenons beruhen, die den schnellen konrotatorischen Ring-schluß mit anschließender Umlagerung zu (8) herbeiführt.



Schema 1. (1a),  $R_2CO$  = Benzophenon; (1b),  $R_2CO$  = Benzaldehyd.

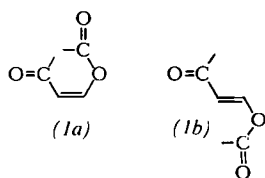
Versuche an Benzaldehyden mit stark elektronenziehenden und -drückenden Substituenten liefern weitere Anhaltspunkte im Sinne des Schemas 1.

- [1] C. W. Martin u. J. A. Landgrebe, Chem. Commun. 1971, 15.  
 [2] C. W. Martin, J. A. Landgrebe u. E. Rapp, Chem. Commun. 1971, 1438.  
 [3] J. A. Landgrebe, Tetrahedron Lett. 1965, 105, und dort zit. Lit.

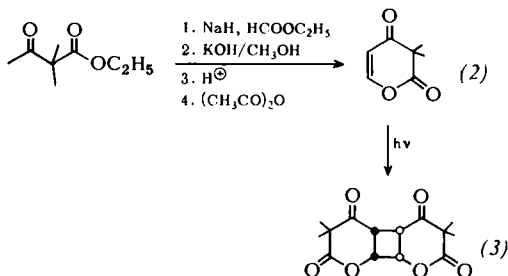
## Synthese und photochemisches Verhalten von Enon-lactonen

Von P. Margaretha<sup>[\*]</sup>

Im folgenden wird über Synthese und photochemisches Verhalten einiger cyclischer Alkene mit den in (1a) und (1b) angegebenen Strukturelementen berichtet.

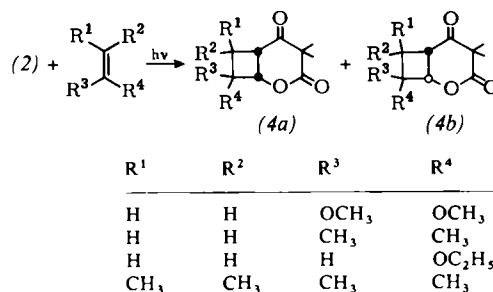


Als einfacher, nicht enolisierender Vertreter des Typs (1a) wurde die Verbindung (2) auf folgendem Weg dargestellt:

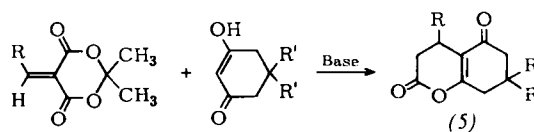


[\*] Dr. P. Margaretha  
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie  
 433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34/36

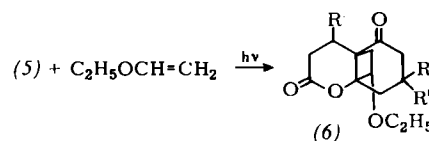
Die Bestrahlung von (2) in mehreren Lösungsmitteln führt zur Bildung nur eines Produktes, das sich als KK-cis-anti-cis-Dimeres (3) erweist. In Gegenwart von Alkenen bilden sich bei der Bestrahlung von (2) die cis- und trans-kondensierten Oxabicyclooctane (4). Auffallend ist die spezifische Orientierung des Alkens bei der Addition.



Verbindung (5) [als Beispiel für den Typ (1b)] wird wie folgt dargestellt:



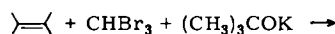
Im Gegensatz zu (2) wurde beim Bestrahlen von (5) in Lösung keine Dimerisierung beobachtet. Die Cycloaddition zu substituierten Propellanen (6) gelang nur mit Äthylvinyläther. Die Isomeren von (6) ließen sich zwar chromatographisch an Silicagel trennen, doch gestatteten NMR- und IR-Spektren keine zweifelsfreie Konfigurationszuordnung.



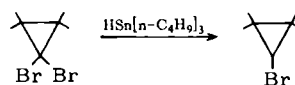
## Neue direkte Synthese für Monobromcyclopropane

Von B. Martel (Votr.) und J. M. Hiriart<sup>[\*]</sup>

Bis jetzt wurden Monobromcyclopropane meistens durch Reduktion von Dibromcyclopropanen mit Tributylzinnhydrid dargestellt [Gl. (1)]<sup>[1]</sup>; eine direkte Methode war nicht bekannt.



(1)



[\*] Dr. B. Martel und J. M. Hiriart  
 Laboratoire de Chimie Organique associé au C.N.R.S.  
 Université de Bordeaux I  
 351, Cours de la Libération  
 F-33 Talence (Frankreich)