

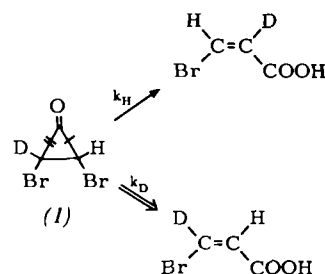
zustandes ausgelöst werden. Um alle mechanistischen Einzelheiten der Ag^+ -Katalyse völlig verstehen zu können, bedarf es selbstverständlich weiterer Arbeiten. Ausgehend vom bisher Bekannten gibt es jedoch kaum Zweifel, daß hier ein interessantes neues Gebiet der physikalischen organischen Chemie liegt.

Cyclopropanone und die Favorskii-Umlagerung. Ein unerwartet starker sekundärer Isotopeneffekt

Von *Christoffer Rappe* (Votr.) und *Leif Knutsson*^[*]

Vor einigen Jahren fand der eine von uns, daß die Behandlung von 1,1,3-Trihalogenacetonen mit wäßrigen Basen in 60- bis 75-proz. Ausbeute zu *cis*-3-Halogenacrylsäuren führt^[1]. Einzelheiten dieser Reaktion und ihres Mechanismus untersuchten wir durch Experimente in einem deuterierenden Lösungsmittel (D_2O)^[2]. Wir fanden, daß das Produkt sowie auch das eingesetzte Tribromacetone erheblich deuteriert wurden. Außerdem zeigten ^1H -NMR-Analysen des Produkts, daß die Mengen an eingebautem Deuterium in α - und β -Stellung ungleich waren. Der Mittelwert aus acht Bestimmungen an der umkristallisierten Säure betrug $\alpha\text{-H}/\beta\text{-H} = 0.86$. Es gibt zwei Erklärungsmöglichkeiten:

1. einen unsymmetrischen Verlauf der Umlagerung,
2. einen α -sekundären Isotopeneffekt ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.6\text{--}1.7$) bei der Ringöffnung des Monodeuteriodibromcyclopropanons (1).



Wir untersuchten den Verlauf der Umlagerung an ^{13}C -markiertem Ausgangsmaterial. $[3\text{-}^{13}\text{C}]$ -1,1,3-Tribromacetone wurde nach bekannten Methoden aus $[2\text{-}^{13}\text{C}]$ -Natriumacetat dargestellt^[3]. Wenn wir den geringfügigen $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopeneffekt vernachlässigen, beweist die gleich starke Markierung des Produktes an C-2 und C-3 das Vorliegen des symmetrischen Cyclopropanon-Mechanismus.

Mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie kann das Verhältnis $[2\text{-}^{13}\text{C}]\text{-Säure}/[3\text{-}^{13}\text{C}]\text{-Säure}$ zuverlässig bestimmt werden. Als chemische Verschiebungen wurden 62.0 ppm (2-C) und 66.2 ppm (3-C) ($\text{CS}_2 = 0$) gemessen. Das Verhältnis $[2\text{-}^{13}\text{C}]/[3\text{-}^{13}\text{C}]$ wurde zu 1.0 ± 0.1 bestimmt. Demnach kommt nur ein symmetrischer Cyclopropanon-Mechanismus in Frage, und die unerwartete Deuterium-Markierung ist nur durch einen α -sekundären Isotopeneffekt bei der Ringöffnung zu erklären. Der Wert $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.6\text{--}1.7$ ist für einen α -sekundären Isotopeneffekt eines Moleküls mit nur einem Deuteriumatom ungewöhnlich hoch^[4-6]. Eine Erklärung dafür könn-

te in den besonderen Verhältnissen des Cyclopropanon-Systems liegen.

Bei der Umlagerung von 3,3-Dideuterio-1,1,3-tribromacetone erhielten wir für den Isotopeneffekt den gleichen Wert.

[1] C. Rappe, Acta Chem. Scand. 19, 31 (1965).

[2] C. Rappe u. L. Knutsson, Acta Chem. Scand. 22, 2910 (1967).

[3] F. Weygand u. O. P. Swoboda, Chem. Ber. 89, 18 (1956).

[4] L. Melander: Isotope Effects on Reaction Rates. Ronald, New York 1960, S. 87.

[5] E. A. Halevi, Progr. Phys. Org. Chem. 1, 109 (1963).

[6] J. March: Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. McGraw-Hill, New York 1968, S. 215.

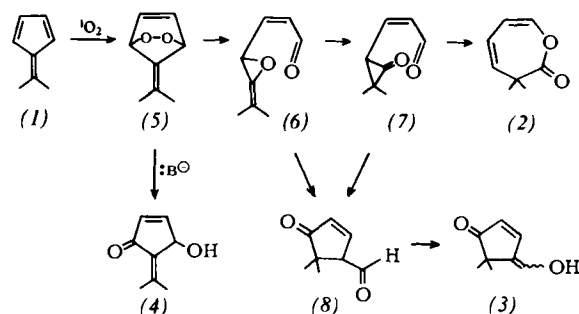
Farbstoffsensibilisierte Photo-Oxygenierung von 6,6-Dimethylfulven. Eine neue 1,2-Dioxolan-Umlagerung

Von *W. Skorianetz* (Votr.), *K. H. Schulte-Elte* und *G. Ohloff*^[*]

Die farbstoffsensibilisierte Photooxygenierung von 6,6-Dimethylfulven (1) in Lösung bei 15–20°C liefert im wesentlichen die Produkte (2), (3) und (4) mit einer Gesamtausbeute von 70%^[1].

Ihr Bildungsverhältnis hängt stark von der Polarität und/oder Basizität des Lösungsmittels ab. In Methylchlorid wird das Enollacton (2), in Pyridin das Ketol (4) als Hauptprodukt gebildet. Die Strukturen der Verbindungen (2), (3) und (4) wurden durch chemische und physikalische Methoden gesichert.

Bei einer bei –30°C durchgeführten Photooxygenierung konnte ein Peroxid nachgewiesen werden (KJ/Eisessig). (2), (3) und (4) bilden sich daher wahrscheinlich durch Umlagerung des 6,6-Dimethylfulven-endoperoxids (5), das auch als 1,2-Dioxolan aufgefaßt werden kann. Zur Erklärung der Bildung von (2), (3) und (4) wird der folgende Reaktionsverlauf vorgeschlagen:



Im basischen Milieu isomerisiert (5) hauptsächlich zum Ketol (4) (Kornblum-de-la-Maare-Reaktion). Im apolaren Milieu (z. B. in CH_2Cl_2) lagert sich (5), in Analogie zu anderen 1,2-Dioxolanen^[2], bevorzugt unter Ringöffnung zum Allenepoxid (6) um, das seinerseits zum Cyclopropanon-Derivat (7) isomerisiert. In einer anschließenden, neuartigen und vermutlich elektrocyclischen Reaktion wird dann

[*] Prof. Dr. C. Rappe und Dr. L. Knutsson
Chemisches Institut der Universität Umeå
S-901 87 Umeå (Schweden)

[*] Dr. W. Skorianetz, Dr. K. H. Schulte-Elte und Dr. G. Ohloff
Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium
CH-1211 Genf 8 (Schweiz)

(2) gebildet. (3) kann durch Cyclisierung aus (6) oder (7) ohne Beteiligung der Aldehydgruppe entstehen. Der zunächst gebildete Ketoaldehyd (8) läßt sich als Enol (3) in kristalliner Form isolieren.

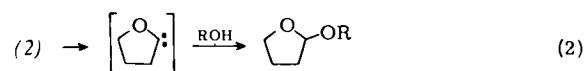
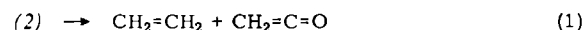
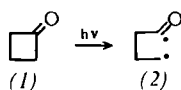
[1] W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte u. G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1913 (1971).

[2] K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm u. G. Ohloff, *Angew. Chem.* **81**, 1045 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 985 (1969).

Photoreaktionen gelöster Cyclobutanone

Von Nicholas J. Turro^[*]

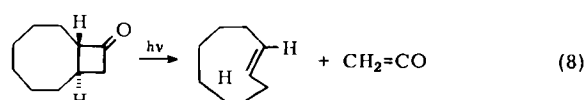
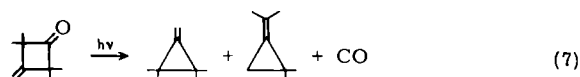
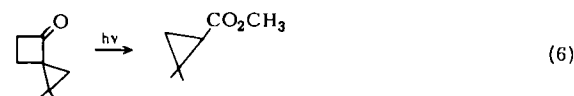
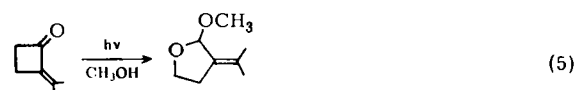
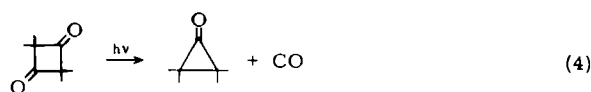
Die Photochemie der Cyclobutanone und ihrer Derivate bietet einzigartige Gelegenheit zu mechanistischen und synthetischen Studien. Praktisch alle Photoreaktionen der Cyclobutanone in Lösung lassen sich auf der Grundlage eines einzigen photochemischen Primärprozesses (homolytische Spaltung der zur angeregten Carbonylgruppe α -ständigen Bindung) aus dem Singulett-Zustand erklären. So wird aus Cyclobutanon (1) das Biradikal (2) gebildet; seine Folgeprodukte, die in den Gleichungen (1), (2) und (3) aufgeführt sind, entstehen durch Cycloeliminierung [Gl. (1)], Ringerweiterung [Gl. (2)] bzw. Decarbonylierung [Gl. (3)].



Untersuchungen zur Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität zeigen, daß (a) in asymmetrisch substituierten Cyclobutanonen bevorzugt die höchst-substituierte α -C—CO-Bindung geöffnet wird, (b) Ringerweiterung durch elektronen-abgebende Substituenten und ein sp^2 -Kohlenstoffatom am α -C-Atom begünstigt wird, (c) Cycloeliminierung und Decarbonylierung als allgemeine Reaktionen keine eindeutige Strukturabhängigkeit zeigen, (d) alle beschriebenen Prozesse, also Cycloeliminierung, Ringerweiterung und Decarbonylierung, stereospezifisch und stereoselektiv verlaufen.

Einige Beispiele von besonderem Interesse für die Synthese sind in den Gleichungen (4) bis (8) wiedergegeben.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß ein Teil der aufgenommenen Photonen nicht zu beobachtbaren Reaktionen führt. Diese Tatsache und die hohe Stereospezifität der Umsetzungen lassen uns vermuten, daß das Biradikal (2) zwar entsteht, daß aber die Rückbildung des Ausgangsmaterials mit Cycloeliminierung, Ringerweiterung und Decarbony-



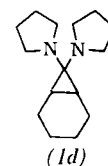
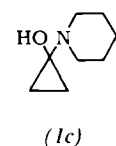
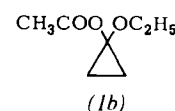
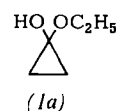
lierung konkurriert. Es muß angenommen werden, daß alle diese Vorgänge schneller ablaufen als Rotationen um die Einfachbindungen. Mit Hilfe der Energiebilanz (absorbierte Photonen/Anzahl Produktmoleküle) lassen sich demnach Zwischenstufen wie (2) erkennen, die sonst „chemisch unsichtbar“ bleiben.

Neuere Aspekte der Cyclopropanon-Chemie

Von Harry H. Wasserman^[*]

Cyclopropanone – Verbindungen mit der Carbonylgruppe in einem kleinen, stark gespannten Ring – sind sehr reaktiv und bieten bemerkenswerte Möglichkeiten für die Synthese. Bisher waren der Erforschung ihrer Chemie Grenzen gesetzt, denn diese Ketone neigen beim Versuch der Reindarstellung zu Zersetzung und Polymerisation.

Reaktionen von Cyclopropanonen können jedoch beobachtet werden, wenn man sie in situ aus reinen isolierbaren labilen Vorstufen entstehen läßt, z. B. Halbacetalen, Halbacetalacetaten, 1-Aminoalkoholen oder 1,1-Diamino-Derivaten [vgl. die Formeln (1a)–(1d)].



Beispielsweise ergeben (1a) oder (1b) mit LiAlH_4 im Molverhältnis 1:2 Cyclopropanol; 1-substituierte Cyclopropanole (2) können mit einer Vielzahl von Grignard-Reagentien erhalten werden. Auf diese Weise dargestelltes 1-Vinyl-

[*] Prof. Dr. N. J. Turro
Department of Chemistry, Columbia University
New York, New York 10027 (USA)

[*] Prof. Dr. H. H. Wasserman
Department of Chemistry, Yale University
New Haven, Connecticut 06520 (USA)