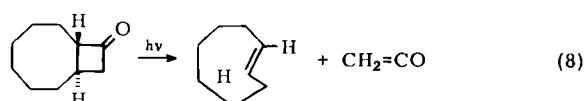
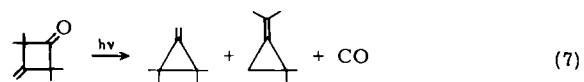
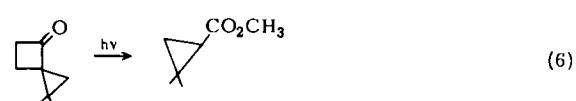
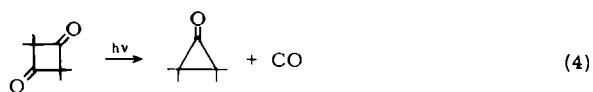


(2) gebildet. (3) kann durch Cyclisierung aus (6) oder (7) ohne Beteiligung der Aldehydgruppe entstehen. Der zu nächst gebildete Ketoaldehyd (8) läßt sich als Enol (3) in kristalliner Form isolieren.

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

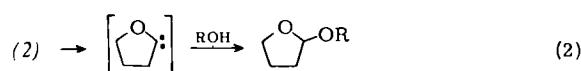
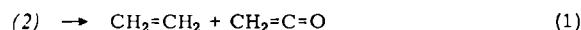
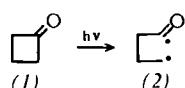
[2] K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm u. G. Ohloff, Angew. Chem. 81, 1045 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 985 (1969).



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-

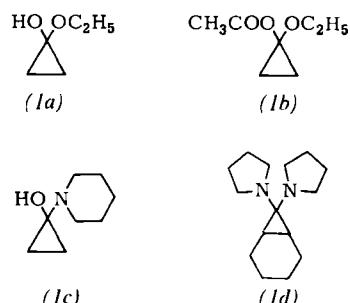
lierung konkurriert. Es muß angenommen werden, daß alle diese Vorgänge schneller ablaufen als Rotationen um die Einfachbindungen. Mit Hilfe der Energiebilanz (absorbierte Photonen/Anzahl Produktmoleküle) lassen sich demnach Zwischenstufen wie (2) erkennen, die sonst „chemisch unsichtbar“ bleiben.

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.

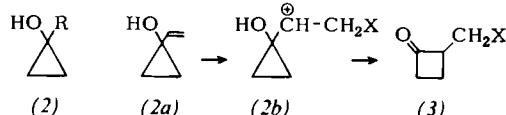
Reaktionen von Cyclopropanonen können jedoch beobachtet werden, wenn man sie *in situ* aus reinen isolierbaren labilen Vorstufen entstehen läßt, z. B. Halbacetalen, Halbacetalacetaten, 1-Aminoalkoholen oder 1,1-Diamino-Derivaten [vgl. die Formeln (1a)–(1d)].



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-

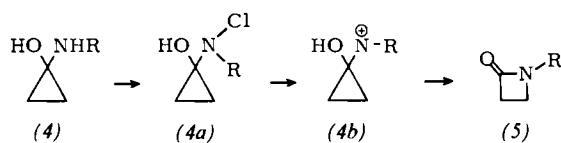
[*] Prof. Dr. N. J. Turro
Department of Chemistry, Columbia University
New York, New York 10027 (USA)

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

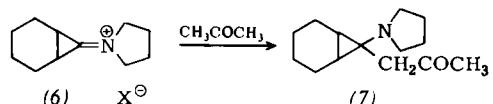


cyclopropanol (*2a*) ist ein besonders wertvolles Derivat, da es mit elektrophilen Reagentien (X^+) wie H^+ , OH^+ , Cl^+ oder $CH_2^+ - N(C_2H_5)_2$ Cyclobutanone (*3*) bildet.

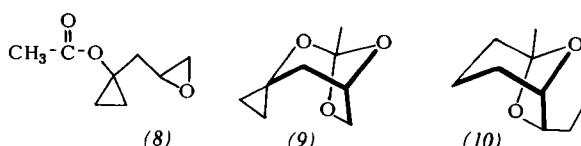
Durch Umsetzung mit Azid-Ionen bei $pH = 5.5$ entstehen aus Cyclopropanon-Vorläufern wie (*1a*) und (*1b*) β -Lactame. Diese Ringerweiterungsreaktion ließ sich vor kurzem zu einer allgemein anwendbaren Darstellungsmethode für *N*-substituierte β -Lactame erweitern: Zur cyclopropan-haltigen Lösung (Diazomethan und Keten in Methylchlorid bei $-78^\circ C$) gibt man sekundäre Amine; der als instabiles Zwischenprodukt gebildete 1-Aminocyclopropanalkohol (*4*) wird durch Zugabe von tert.-Butylhypochlorit in das *N*-Chlor-Derivat (*4a*) überführt. Behandlung von (*4a*) mit Silber-Ionen in Acetonitril ergibt, vermutlich über das Nitrenium-Ion (*4b*), das Lactam (*5*).



Andere Reaktionen von 1-Aminocyclopropanen scheinen über hochreaktive Cyclopropylimmonium-Salze abzulaufen. So reagiert das Cyclopropyl-Derivat (*6*) mit an kondensiertem Cyclohexanring leicht mit Aceton (oder Nitromethan) zu Produkten des Typs (*7*).



Bei Untersuchungen über 1-Allylcyclopropanol wurde beobachtet, daß sich das Epoxyacetat (*8*) leicht thermisch zum Bicyclo[3.2.1]octan-Derivat (*9*) umlagert. Diese thermische Isomerisierung, die sich allgemein auf die Umlagerung von δ,ϵ -Epoxyketonen zu Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Systemen und anderen Heteroanalogen übertragen läßt, wurde bei der Synthese von Insekten-Pheromonen wie Brevicomin (*10*) ausgenutzt.



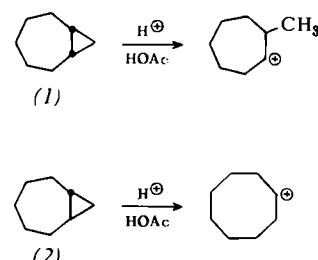
Kleine bicyclische und tricyclische Verbindungen

Von Kenneth B. Wiberg^[*]

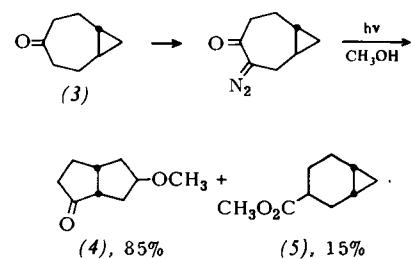
In den letzten zehn Jahren sind einige bemerkenswerte organische Verbindungen mit deformierten Bindungswin-

keln am Kohlenstoff bekannt geworden. Zwei kürzlich untersuchte Fälle sind die *trans*-Bicyclo[n.1.0]alkane und die Propellane mit kleinen Ringen. Bei beiden Typen von Verbindungen ist die Spannung speziell an einer C—C-Bindung lokalisiert; man darf deshalb eine ungewöhnliche Reaktivität erwarten.

Zunächst sollen *cis*- und *trans*-Bicyclo[6.1.0]nonan mit *cis*- und *trans*-Cycloocten verglichen werden. Beide Bicyclononane haben die gleichen Bildungswärmen^[1], während sich die der beiden Cyclooctene um 9 kcal/mol unterscheiden^[2]. Demnach gelingt es Cyclopropanringen beträchtlich besser als Doppelbindungen, eine *trans*-Verknüpfung zu ertragen. *trans*-Bicyclo[5.1.0]octan (*2*) ist Elektrophilen gegenüber viel reaktiver als *cis*- oder *trans*-Bicyclo[6.1.0]nonan (*1*). Wichtiger ist, daß *cis*-Bicyclo[5.1.0]octan (*1*) bei der Acetylyse eine der äußeren Cyclopropanbindungen öffnet, (*2*) dagegen vorwiegend die mittlere Bindung.



Es wurde versucht, ein *trans*-Bicyclo[4.1.0]heptan durch Ringverengung des mit (*2*) verwandten Ketons (*3*) darzustellen^[4]. Die Produkte lagerten sich aber teilweise zu einem Bicyclo[3.3.0]octan-Derivat (*4*) um; das erhaltene Bicyclo[4.1.0]heptan-Derivat (*5*) war *cis*-verknüpft. Möglicherweise bildet sich zuerst das *trans*-Derivat, das durch einen ähnlichen Prozeß wie bei der gegenseitigen Umwandlung von *cis*- und *trans*-[1,2-D₂]-Cyclopropan in das *cis*-Derivat (*5*) übergeht^[5]. Wie Berechnungen nahelegen, könnte die Spannung in *trans*-Bicyclo[4.1.0]heptan so groß sein, daß die *trans-cis*-Umlagerung schnell verläuft.



Das kleinste bis jetzt synthetisierte Propellan ist Tricyclo[3.2.1.0^{1,5}]octan (*7*)^[6], das durch Addition von Carben an Bicyclo[3.2.0]hept-1(5)-en (*6*) erhalten wurde. Die einzigartige Struktur von (*7*) zeichnet sich durch eine „invertierte“ tetraedrische Geometrie der Brückenkopfatome aus^[7]. Legt man eine Ebene durch die drei Methylen-C-Atome, die jeweils mit einem Brückenkopf verbunden sind, so schneidet sie die zentrale C—C-Bindung. Es überrascht deshalb nicht, daß diese eine der reaktivsten bis jetzt bekannten C—C-Einfachbindungen ist. So reagiert (*7*) mit Sauerstoff spontan bei Raumtemperatur zu einem 1:1-Copolymeren (*8*).

[*] Prof. Dr. K. B. Wiberg

Department of Chemistry, Yale University
New Haven, Connecticut 06520 (USA)