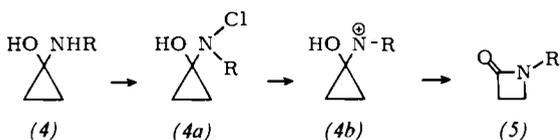
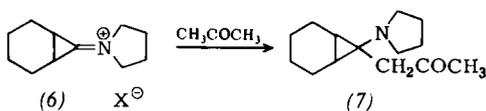


cyclopropanol (2a) ist ein besonders wertvolles Derivat, da es mit elektrophilen Reagentien ( $X^+$ ) wie  $H^+$ ,  $OH^+$ ,  $Cl^+$  oder  $CH_2^+ - N(C_2H_5)_2$  Cyclobutanone (3) bildet.

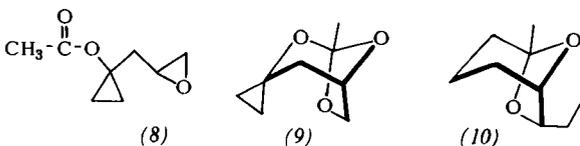
Durch Umsetzung mit Azid-Ionen bei  $pH = 5.5$  entstehen aus Cyclopropanon-Vorläufern wie (1a) und (1b)  $\beta$ -Lactame. Diese Ringerweiterungsreaktion ließ sich vor kurzem zu einer allgemein anwendbaren Darstellungsmethode für *N*-substituierte  $\beta$ -Lactame erweitern: Zur cyclopropan-haltigen Lösung (Diazomethan und Keten in Methylchlorid bei  $-78^\circ C$ ) gibt man sekundäre Amine; der als instabiles Zwischenprodukt gebildete 1-Aminoalkohol (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 ancondensiertem 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  $\delta, \epsilon$ -Epoxyketonen zu Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Systemen und anderen Heteroanalogen übertragen läßt, wurde bei der Synthese von Insekten-Pheromonen wie Brevicomine (10) ausgenutzt.



### Kleine bicyclische und tricyclische Verbindungen

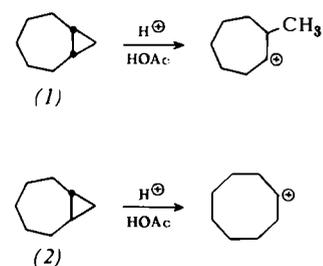
Von Kenneth B. Wiberg<sup>[\*]</sup>

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

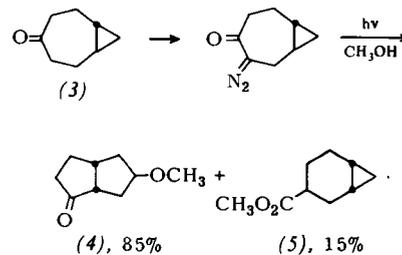
[\*] Prof. Dr. K. B. Wiberg  
Department of Chemistry, Yale University  
New Haven, Connecticut 06520 (USA)

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<sup>[1]</sup>, während sich die der beiden Cyclooctene um 9 kcal/mol unterscheiden<sup>[2]</sup>. 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<sup>[3]</sup>. Wichtiger ist, daß *cis*-Bicyclo[5.1.0]octan (1) bei der Acetolyse eine der äußeren Cyclopropanbindungen öffnet, (2) dagegen vorwiegend die mittlere Bindung.

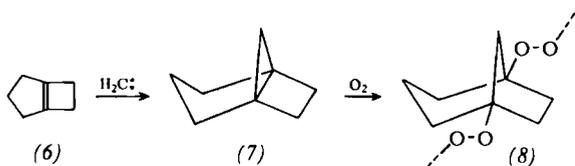


Es wurde versucht, ein *trans*-Bicyclo[4.1.0]heptan durch Ringverengung des mit (2) verwandten Ketons (3) darzustellen<sup>[4]</sup>. Die Produkte lagerten sich aber teilweise zu einem Bicyclo[3.3.0]octan-Derivat (4) um; das erhaltene Bicyclo[4.1.0]heptan-Derivat (5) war *cis*-verknüpft. Möglicherweise bildet sich zuerst das *trans*-Derivat, das durch einen ähnlichen Prozeß wie bei der gegenseitigen Umwandlung von *cis*- und *trans*-[1,2- $D_2$ ]-Cyclopropan in das *cis*-Derivat (5) übergeht<sup>[5]</sup>. 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<sup>1,5</sup>]octan (7)<sup>[6]</sup>, 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<sup>[7]</sup>. 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).

Der Kohlenwasserstoff (7) setzt sich sogar bei tiefer Temperatur schnell mit zahlreichen Elektrophilen um. Er ist jedoch thermisch bemerkenswert stabil ( $t_{1/2} = 20$  Std. bei  $200^\circ\text{C}$ ). Dies beruht auf Einschränkungen aufgrund von Orbitalsymmetrie-Beziehungen und auf der Schwierigkeit, in einem Bicyclo[3.2.1]octan Doppelbindungen zu den Brückenköpfen einzuführen.



Das Propellan (7) kann auch durch Reduktion von 1,5-Dibrombicyclo[3.2.1]octan mit naszierendem Wasserstoff dargestellt werden. Versuche, auf diesem Weg zu kleineren Propellanen zu gelangen, schlugen jedoch fehl. Vielleicht erweist sich das kürzlich dargestellte Bicyclo[2.2.0]hex-1(4)-en<sup>[8]</sup> als geeignetes Ausgangsmaterial für einige dieser Verbindungen.

[1] E. C. Lupton jr., unveröffentlichte Ergebnisse aus unserem Laboratorium.

[2] R. B. Turner u. W. R. Meador, J. Amer. Chem. Soc. 79, 4133 (1957).

[3] K. B. Wiberg u. A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1969, 519.

[4] A. de Meijere, unveröffentlichte Ergebnisse aus unserem Laboratorium.

[5] B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag u. K. B. Wiberg, J. Chem. Phys. 28, 504 (1958).

[6] K. B. Wiberg, J. E. Hiatt u. G. J. Burgmaier, Tetrahedron Lett. 1968, 5855; K. B. Wiberg u. G. J. Burgmaier, *ibid.* 1969, 317; P. A. Gassman, A. Topp u. J. W. Keller, *ibid.* 1969, 1093.

[7] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. Shen, S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton u. M. D. Newton, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972), im Druck.

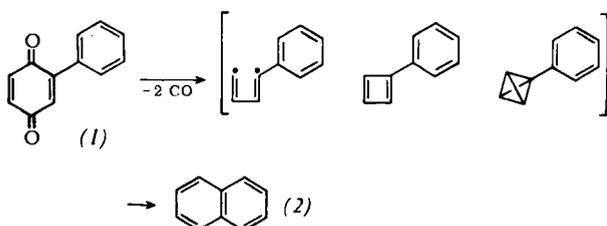
[8] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier u. P. Warner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 246 (1971).

## Die Blitz-Vakuum-Thermolyse von *p*-Benzochinonen

Von H. J. Hageman und U. E. Wiersum (Votr.)<sup>[\*]</sup>

Kürzlich wurde gefunden<sup>[1]</sup>, daß Phenyl-*p*-benzochinon (1) bei der Blitz-Vakuum-Thermolyse zwei Moleküle CO abspaltet; als Hauptprodukt entsteht Naphthalin (2) (54% bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial). In Analogie zu massenspektroskopischen Befunden<sup>[2]</sup> wurde die Bildung von (3) als intramolekulare Abfangreaktion der Butadiendiradikal-, Cyclobutadien- oder Tetrahedrangruppierung durch die Phenylgruppe angesehen.

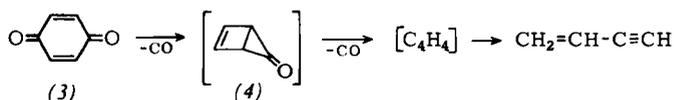
Bei der Blitz-Vakuum-Thermolyse von *p*-Benzochinon (3)<sup>[3]</sup> führt der Verlust zweier Moleküle CO zu einer Spezies C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. Ihre Struktur verdient Interesse, weil Cyclobutadien oder Tetrahedran in Frage kommen, obwohl Vinylacetylen stabiler als diese beiden Isomeren ist<sup>[4, 5]</sup>.



[\*] Dr. H. J. Hageman und Dr. U. E. Wiersum  
Akzo Research Laboratories Arnhem,  
Corporate Research Department  
Velperweg 76, Arnhem (Niederlande)

Falls die CO-Moleküle schrittweise abgegeben werden, muß auch Cyclopentadienon als Zwischenstufe in Betracht gezogen werden. Aus der Tatsache, daß die Blitz-Vakuum-Thermolyse von *o*-Benzochinon in befriedigender Ausbeute 4,7-Methano-3a,4,7,7a-tetrahydroinden-1,8-dion liefert<sup>[6]</sup>, kann man schließen, daß intermediär auftretendes Cyclopentadienon dabei stärker zur Dimerisierung als zur Abgabe eines weiteren Moleküls CO neigt.

Zur Thermolyse wurde *p*-Benzochinon bei maximal 1 Torr in ein leeres, von außen auf  $850^\circ\text{C}$  geheiztes Quarzrohr ein-sublimiert. Das an einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Fläche ausgefrorene flüssige Produkt bestand aus Vinylacetylen (70%), Benzol (15.6%), Styrol (8.8%), Phenylacetylen (1.8%), Inden (2.0%) sowie geringen Anteilen weiterer Produkte, von denen Toluol und Naphthalin identifiziert wurden. Bei keinem unserer Experimente mit *p*-Benzochinon fanden wir das Cyclopentadienon-Dimere. Das bedeutet, daß Cyclopentadienon kein Zwischenprodukt des thermolytischen Abbaus von *p*-Benzochinon ist. Es konnte gezeigt werden, daß das Hauptprodukt Vinylacetylen nicht durch Dimerisierung von Acetylen entsteht, das sich durch direkte Fragmentierung von *p*-Benzochinon bilden könnte.



Da Cyclopentadienon als Zwischenprodukt der Thermolyse von (3) ausscheidet, glauben wir die Unterschiede in der thermolytischen Fragmentierung von *o*- und *p*-Benzochinon dadurch erklären zu können, daß aus *p*-Benzochinon primär ein Cyclopropanon entsteht. Bicyclo[2.1.0]pent-2-en-5-on (4) kann gut eine C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Spezies liefern (Butadiendiradikal, Cyclobutadien oder Tetrahedran), die dann in Vinylacetylen übergeht, denn es ist bekannt<sup>[7]</sup>, daß Cyclopropanone unter relativ milden Bedingungen CO verlieren.

1,2- und 1,4-Naphthochinone zeigen bei der thermischen Fragmentierung ähnliche Unterschiede<sup>[8]</sup>.

[1] H. J. Hageman u. U. E. Wiersum, Chem. Commun. 1971, 497.

[2] T. A. Elwood u. M. M. Bursey, Org. Mass. Spectrometry 1, 537 (1968).

[3] H. J. Hageman u. U. E. Wiersum, Tetrahedron Lett. 1971, 4329.

[4] E. Hedaya, I. S. Krull, R. D. Miller, M. E. Kent, P. F. D'Angelo u. P. Schissel, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6880 (1969).

[5] P. B. Shevlin u. A. P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 92, 406 (1970).

[6] D. C. De Jongh u. D. A. Brent, J. Org. Chem. 35, 4204 (1970).

[7] R. Breslow u. C. Ryan, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3073 (1967).

[8] H. J. Hageman u. U. E. Wiersum, noch unveröffentlicht.

## Einige Eigenschaften einer dreigliedrigen cyclischen Diradikalzwischenstufe

Von R. Srinivasan und S. Boué (Votr.)<sup>[\*]</sup>

Die photoinduzierte Electrocyclisierung eines konjugierten Diens zu einem Cyclobuten ist gut bekannt<sup>[1]</sup>; sie

[\*] Dr. R. Srinivasan  
IBM-Corporation, T. J. Watson Research Center,  
P. O. Box 218, Yorktown Heights, N. Y. 10598 (USA)  
Dr. S. Boué  
Freie Universität Brüssel, Abteilung Organische Chemie,  
B-1050 Brüssel (Belgien)