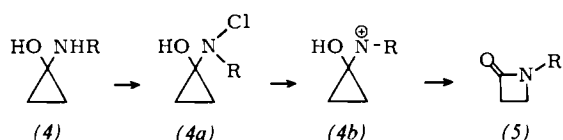
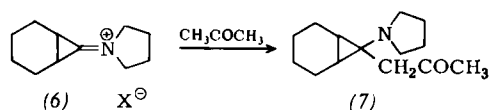


cyclopropanol (2a) ist ein besonders wertvolles Derivat, da es mit elektrophilen Reagentien (X^+) wie H^+ , OH^+ , Cl^+ oder $CH_2^+-N(C_2H_5)_2$ Cyclobutanone (3) bildet.

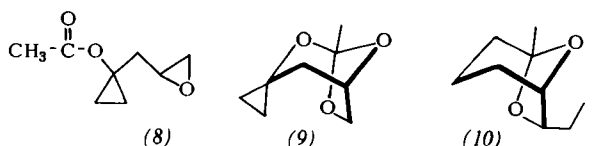
Durch Umsetzung mit Azid-Ionen bei $pH=5.5$ entstehen aus Cyclopropanon-Vorläufern wie (1a) und (1b) β -Lactame. Diese Ringerweiterungsreaktion ließ sich vor kurzem zu einer allgemein anwendbaren Darstellungsmethode für *N*-substituierte β -Lactame erweitern: Zur cyclopropan-haltigen Lösung (Diazomethan und Keten in Methylenchlorid 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 δ,ϵ -Epoxyketonen zu Dioxabicyclo[3.2.1]octan-Systemen und anderen Heteroanalogen übertragen läßt, wurde bei der Synthese von Insekten-Pheromonen wie Brevicommin (10) ausgenutzt.



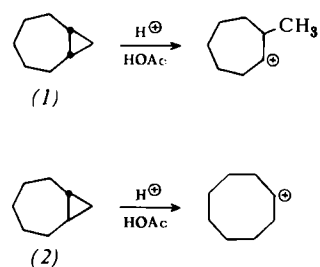
Kleine bicyclische und tricyclische Verbindungen

Von Kenneth B. Wiberg^[*]

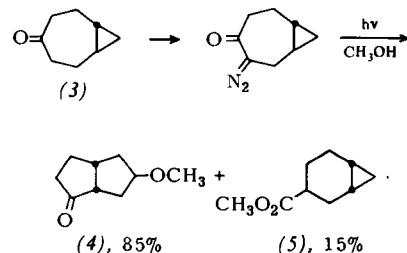
In den letzten zehn Jahren sind einige bemerkenswerte organische Verbindungen mit deformierten Bindungswin-

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^[3]. Wichtiger ist, daß *cis*-Bicyclo[5.1.0]octan (1) bei der Acetolyse eine der äußeren Cyclopropanbindungen öffnet, (2) dagegen vorwiegend die mittlere Bindung.



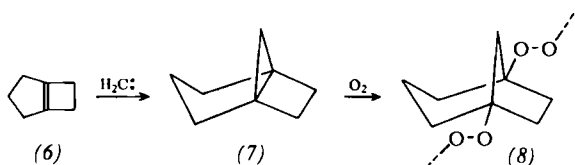
Es wurde versucht, ein *trans*-Bicyclo[4.1.0]heptan durch Ringverengung des mit (2) verwandten Ketons (3) darzustellen^[4]. Die Produkte lagerten sich aber teilweise zu einem Bicyclo[3.3.0]octan-Derivat (4) um; das erhaltene Bicyclo[4.1.0]heptan-Derivat (5) war *cis*-verknüpft. Möglicherweise bildet 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 Brückenkopf-atome 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)

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°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^[8] 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.

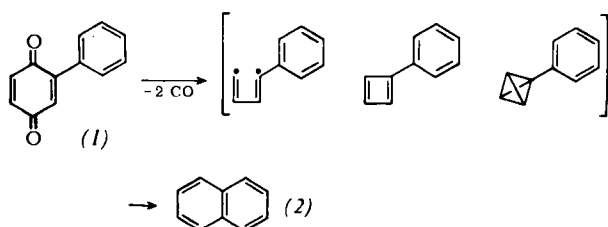
[8] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier u. P. Warner, J. Amer. Chem. Soc. 93, 246 (1971).

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

Von H. J. Hageman und U. E. Wiersum (Vortr.)^[*]

Kürzlich wurde gefunden^[1], 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^[2] wurde die Bildung von (2) als intramolekulare Abfangreaktion der Butadiendiradikal-, Cyclobutadien- oder Tetrahedrangruppierung durch die Phenylgruppe angesehen.

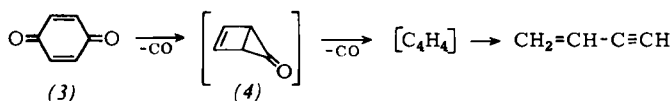
Bei der Blitz-Vakuum-Thermolyse von *p*-Benzochinon (3)^[3] führt der Verlust zweier Moleküle CO zu einer Spezies C_4H_4 . Ihre Struktur verdient Interesse, weil Cyclobutadien oder Tetrahedran in Frage kommen, obwohl Vinylacetylen stabiler als diese beiden Isomeren ist^[4, 5].



[*] 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^[6], 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°C geheiztes Quarzrohr einsublimiert. 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_4H_4 -Spezies liefern (Butadiendiradikal, Cyclobutadien oder Tetrahedran), die dann in Vinylacetylen übergeht, denn es ist bekannt^[7], daß Cyclopropanone unter relativ milden Bedingungen CO verlieren.

1,2- und 1,4-Naphthochinone zeigen bei der thermischen Fragmentierung ähnliche Unterschiede^[8].

[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 (Vortr.)^[*]

Die photoinduzierte Elektrocyclisierung eines konjugierten Diens zu einem Cyclobuten ist gut bekannt^[1]; 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)