

Abb. 1. Konformations-, Konjugations-, Hyperkonjugations- und induktive Effekte, die beim Übergang von 1,3,5-Cycloheptatrien (1) zu Tropon (2) an den beiden obersten besetzten π -MOs auftreten. Die C—C-Bindungsquerstriche in (1b) und (2a) symbolisieren die Konjugationsunterbrechung.

fiktiven, durch Hyperkonjugation unbeeinflußten Cycloheptatriens (1b). – 3. Berechnung des induktiven Effekts der Carbonylgruppe. Man erhält somit π -MO-Niveaus des fiktiven Cycloheptatrienons (2a), deren Lage zwar durch den induktiven Effekt der C=O-Gruppe, aber nicht durch deren konjugativen Effekt beeinflußt wird. – 4. Berechnung des noch übrigbleibenden Konjugationseffekts der Carbonylgruppe. In summa resultieren daraus schließlich die theoretisch vorhersagbaren $\pi(b_1)$ - und $\pi(a_2)$ -MO-Energien von (2).

Die Berechnung aller unter 1. bis 4. aufgeführten Effekte beruht auf der MINDO/2-Methode. Der Konformationseffekt ist durch die Differenz der entsprechenden MO-Energien von (1a) und (1) gegeben. Der Hyperkonjugationseffekt der CH₂-Gruppe in (1a) ergibt sich aus der Differenz der entsprechenden MO-Energien von (1b) und (1a). Die Rechnung an (1b) wird bei konjugativ entkoppelter CH₂-Gruppe^[2-4] durchgeführt. Der Konjugationseffekt der Carbonylgruppe ist analog^[2-4] durch Vergleich von (2) und (2a) erhältlich. Der induktive Effekt der Carbonylgruppe geht aus der Energie-differenz entsprechender MOs in (2a) und (1b) hervor.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den in der beschriebenen Weise vorhergesagten MO-Energien von (2) und den gemessenen Werten ist beeindruckend. So wird die beobachtete Stabilisierung der $\pi(b_1)$ - und $\pi(a_2)$ -MOs (0.32 bzw. 1.14 eV) durch die theoretischen Werte (0.31 bzw. 1.24 eV) richtig wiedergegeben. Gestützt auf diese Resultate können wir annehmen, daß die berechneten Einzeleffekte ebenfalls zuverlässig sind. Im besonderen erscheint daran hervorhebenswert: 1. Durch Konformationseffekt wird das $\pi(a_2)$ -MO doppelt so stark stabilisiert wie das $\pi(b_1)$ -MO destabilisiert wird; 2. die Hyperkonjugationswirkung der CH₂-Gruppe und die Konjugationswirkung der C=O-Gruppe auf das $\pi(b_1)$ -MO sind fast gleich stark; 3. der induktive Effekt der Carbonylgruppe auf beide π -MOs hat den gleichen Wert; 4. die induktiven und konjugativen Effekte der Carbonylgruppe auf das $\pi(b_1)$ -MO haben, wie erwartet, entgegengesetztes Vorzeichen, jedoch gleiche Größe und, nicht zuletzt, 5. der Konjugationseffekt zwischen Carbonylgruppe und $\pi(b_1)$ -MO in (1b) ist beträchtlich (0.63 eV).

Eingegangen am 26. Oktober,
in veränderter Form am 9. November 1973 [Z 983]

[1] 43. Mitteilung über Theorie und Anwendung der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 42. Mitteilung: H. Schmidt, A. Schweig, A. G. Anastassiou u. H. Yamamoto, J. C. S. Chem. Comm., im Druck.

[2] N. C. Baird, Theor. Chim. Acta 16, 239 (1970).

[3] H. L. Hase u. A. Schweig, Tetrahedron 29, 1759 (1973).

[4] Die Methode wurde von Baird [2] zur Berechnung von Hyperkonjugationsenergien ungesättigter Verbindungen eingeführt. Wir haben sie nun erweitert und erstmalig zur Konjugationsentkopplung beliebig gewählter π -Untereinheiten eines größeren π -Systems angewandt.

[5] C. Batich, P. Bischof u. E. Heilbronner, J. Electron Spectrosc. 1, 333 (1972/73). Die hier (Abb. 1) verwendeten Werte gehen auf eigene Messungen zurück.

[6] Das PE-Spektrum von (2) zeigt vor dem σ -Ionisationsbereich drei Banden: ① 8.82 eV/ $\pi(b_1)$, ② 9.17 eV/n (Sauerstoffatom), ③ 10.65 eV/ $\pi(a_2)$. Zuordnung der Banden durch Vergleich mit den Spektren von (1) und Cycloheptanon [9.07 eV/n (Sauerstoffatom)] in Verbindung mit quanten-chemischen Näherungsrechnungen. Das Spektrum von (2) wurde ebenfalls von J. C. Bünzli, D. C. Frost und L. Weiler aufgenommen und übereinstimmend interpretiert; persönliche Mitteilung.

[7] Gültigkeit von Koopmans-Theorem vorausgesetzt: T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934).

[8] S. Buttcher, J. Chem. Phys. 42, 1883 (1965).

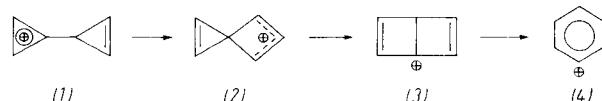
[9] M. J. Barrow, O. S. Mills u. G. Filippini, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 66.

Synthese und Afangreaktionen des Spiro[2.3]hexadienylum-Systems: Ringspannung contra Aromatizität^[1]

Von Robert Weiß und Steffen Andrae^[*]

Das Enthalpiegefälle zwischen Bicycloprenyl und Benzol errechnet sich unter Verwendung von Standardbindungsinkrementen und der experimentell bestimmten Cyclopropen-Ringspannung^[2] zu ca. 124 kcal! Wir versuchen, das hierin begründete Synthesepotential bei Umwandlungen in der (CH)₆-Reihe systematisch zu nutzen^[3, 4].

Nun sind wir der Frage nachgegangen, ob die „ringspannungs-kontrollierte“ Umlagerung von Bicycloprenyl- zu Benzol-Derivaten eine Entsprechung in der C₆H₅[⊕]-Reihe finden würde. Eine Abschätzung der relativen Enthalpien des Cyclopropenyl-cyclopropenyl-Kations (1) und des Phenyl-Kations (4) ergibt, daß (1) immerhin noch ca. 113 kcal energiereicher ist als (Singulett)-(4). Daher sind die *thermodynamischen Voraussetzungen* für eine Umwandlung (1) → (4) günstig. Durch eine Intervention der Zwischenstufen (2) und (3) wären auch die *topologischen Voraussetzungen* hierfür gegeben.



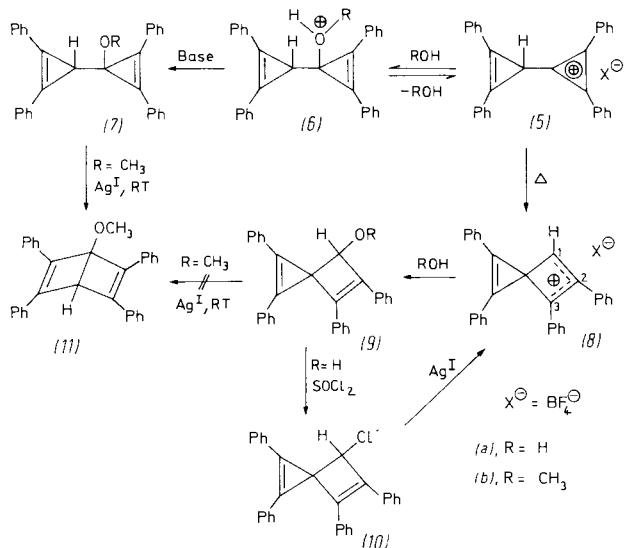
Hier berichten wir über den ersten Teilschritt dieser Sequenz: die Umlagerung eines Cyclopropenylcyclopropenyl-Ions zum bisher unbekannten Spirol[2.3]hexadienylum-System und dessen Afangreaktionen (vgl. Schema).

Als Ausgangspunkt wählten wir das gut zugängliche Cyclopropenyl-Ion (5)^[5], das zugleich als ideal stabilisiertes Cyclopropenylmethyl-Kation aufgefaßt werden kann. Diese strukturelle Eigenart hat ein dualistisches Verhalten zur Folge. So reagiert z. B. (5) bei Raumtemperatur unter Basezusatz mit ROH (R = H, CH₃) zu Bicycloprenen (7)^[6] (für R = H schließt sich als Folgereaktion die charakteristische Cyclopropenol-Ringöffnung an^[7]).

Fehlt jedoch die Hilfsbase, so kann sich ein mobiles Gleichgewicht (5) ⇌ (6) einstellen. Bereits bei wenig erhöhter Temperatur (siedendes CH₂Cl₂) vollzieht sich während weniger Stun-

[*] Dr. R. Weiß und Dipl.-Chem. St. Andrae

Institut für Organische Chemie der Universität
8 München 2, Karlstraße 23



den die Ringerweiterung $(5) \rightarrow (8)$. (8) , als das verglichen mit (5) „heißere“ Carbonium-Ion, wird durch Wasser oder Methanol *irreversibel* zu Spiro[2.3]hexadienen (9) abgesfangen; erwartungsgemäß^[4] greift das Nucleophil (8) ausschließlich in 1-Position an. Das erste Beispiel der theoretisch interessanten^[8] Verbindungsklasse (9) wurde vor kurzem durch Totalsynthese^[9] erhalten. Unser Verfahren ist bei höherer Ausbeute einfacher und im Prinzip (mit verschiedenen Abspaltungsreaktienten^[10]) variationsfähiger. Die Strukturen der Spirobicyclen (9) sind aufgrund ihrer analytischen und spektroskopischen Daten (Tabelle 1) sowie auf chemischem Wege gesichert.

Tabelle 1. Ausbeute und physikalische Eigenschaften von Spiro[2.3]hexadienen (9) .

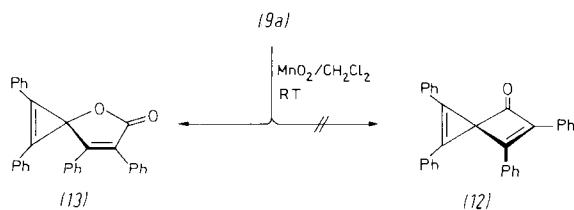
Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR (KBr) [cm^{-1}]	NMR (CDCl_3) τ	MS m/e
$(9a)$	51	138	1802 [a]	8.03 (1H, s, br), OH [b] 4.65 (1H, s)	398 (M^{\oplus}) Basislinie
$(9b)$	68	124	1800 [a]	6.65 (3H, s) 4.88 (1H, s)	412 (M^{\oplus}) Basislinie

[a] $\text{vC}=\text{C}$ (Cyclopropen).

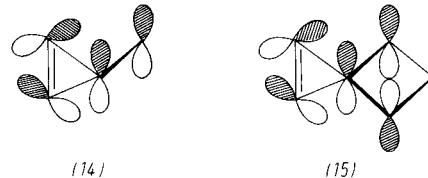
[b] Signal verschwindet beim Schütteln mit D_2O .

Mit $\text{SOCl}_2/\text{K}_2\text{CO}_3$ in wasserfreiem CH_2Cl_2 kann $(9a)$ bei Raumtemperatur in (10) übergeführt werden [farbloses Öl; charakteristisches Methinproton bei $\tau = 4.40$ (1H)]. (10) eignet sich als neutrale Quelle für das Spiro[2.3]hexadienylium-System (8) vermittels Ag^+ -Ionen: in CH_3OH entsteht so z. B. $(9b)$. Die Oxidation von $(9a)$ mit MnO_2 lieferte den strukturellen Anschluß an eine bekannte Substanz: Es bildet sich nicht das stark gespannte Spiroketon (12) , sondern das Dimeres des Diphenylcyclopropenons (13) .

Zusammen mit den Daten von Tabelle 1 kommt diese Umsetzung einem Strukturbeweis für $(9a)$ gleich.



Die Rückreaktion $(8) \rightarrow (5)$ und/oder Folgereaktionen konnten nicht beobachtet werden. Obwohl durch die bisektische Anordnung der Cyclopropen- σ -Bindung und des Allyl-Kations geometrisch hierfür prädestiniert^[11], lagert sich (8) unter den gegebenen Reaktionsbedingungen auch nicht in das entsprechende Dewarbenzol-Kation [analog $(2) \rightarrow (3)$] um. Die Möglichkeit, daß die Ag^+ -katalysierte Umlagerung^[4] von $(7b)$ zu (11) über $(9b)$ verläuft, konnten wir ausschließen: unter den Umlagerungsbedingungen^[4] ist $(9b)$ gegenüber Ag^+ inert. Insgesamt legen unsere experimentellen Befunde den Schluß nahe, daß das Spiro[2.3]hexadienylium-System ein ausgeprägtes lokales Minimum auf der $\text{C}_6\text{H}_3^{\oplus}$ -Hyperfläche repräsentiert. Woher stammt die Triebkraft der ungewöhnlichen Ringerweiterung $(5) \rightarrow (8)$? Eine Abschätzung^[12] der Enthalpieänderung für die Umlagerung $(1) \rightarrow (2)$ ergibt, daß ca. 80–90% der Resonanzenergie von (1) schon durch die Abnahme der Gesamtspannungsenergie aufgebracht werden; mit der Resonanzenergie des entstehenden Cyclobutenyl-Kations wird sie sogar um mindestens 7 kcal/mol überkompenziert. Im wesentlichen sollte bei $(5) \rightarrow (8)$ die Energetik ähnlich sein. Während jedoch das anionische Pendant zu (2) durch Spirokonjugation^[8] und das bisektische Cyclopropenylmethyl-Kation (14) ^[11] durch σ - π -Wechselwirkung stabilisierbar sind, entfällt dies für (2) aus Symmetriegründen^[8] (vgl. (15))^[15].



Jede Störung allerdings, die eine Asymmetrie im Allyl-LUMO erzeugt, mischt dieses Orbital mit dem obersten besetzten Walsh-Orbital des Cyclopropen-Rings und bewirkt so eine Stabilisierung des Spirokations. Aufgrund der erniedrigten Symmetrie sollte dies für (8) zutreffen. Über die Größe dieses Effekts lassen sich aber noch keine Aussagen machen.

Eingegangen am 18. Oktober,
in gekürzter Form am 9. November 1973 [Z 984]

[1] Reaktionen gekoppelter Dreiringe, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 4. Mitteilung: R. Weiß, C. Schlierf u. H. Kölbl, Tetrahedron Lett. 1973, 4827.

[2] M. J. S. Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1970, S. 461.

[3] R. Weiß u. C. Schlierf, Angew. Chem. 83, 887 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 811 (1971).

[4] R. Weiß u. St. Andrae, Angew. Chem. 85, 145, 147 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 150, 152 (1973).

[5] R. Breslow, P. Gal, H. W. Chang u. L. J. Altmann, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5139 (1965). Unseres Wissens ist (5) das einzige bisher bekannte stabile Derivat eines $\text{C}_6\text{H}_3^{\oplus}$ -Systems.

[6] Daneben entstehen noch die entsprechenden isomeren 1,3'-Bicyclopropylene; vgl. [4].

[7] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. 413, S. 774.

[8] H. E. Simmons u. T. Fukunaga, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5208 (1967); R. Hoffmann, A. Imamura u. G. D. Zeiss, ibid. 89, 5219 (1967).

[9] M. F. Semmelhack u. R. J. DeFranco, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8838 (1972).

[10] Nach orientierenden Versuchen wird (8) z. B. auch durch Friedel-Crafts-Reaktion mit Aromaten zu Spiro[2.3]hexadienen abgesfangen.

[11] Vgl.: R. Breslow, J. Lockhart u. A. Small, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2793 (1962).

[12] Der Abschätzung liegen folgende Werte zugrunde:

1. Spannungsenergien: a) Cyclopropen 54 [2], b) Cyclopropenyl-Ion 74 (= 20 + 54 [13]), c) Spiro[2.3]hexadien 85 kcal/mol [9]; als *oberer Grenzwert* für das zugehörige Kation (2) wurde ein um 10 kcal/mol höherer Wert angenommen, entsprechend zusätzlicher Winkelspannung. – 2. Resonanzener-

gien: a) Cyclopropenylum-Ion ca. 39 kcal/mol [13]: eine zusätzliche Energieabsenkung des Cyclopropenylum-Ions durch den Donoreffekt eines Cyclopropen-Substituenten wie in (1) wurde mit 7 kcal/mol (oberer Grenzwert) in Rechnung gestellt [14]. b) Cyclobutetyl-Kation: als *unterer Grenzwert* wurde die Resonanzenergie des Allyl-Kations (\approx 20 kcal/mol [13]) eingesetzt. [13] R. Breslow in M. Oki: Nonbenzoid Aromatic Compounds. Sendai 1970, S. 111–130.

[14] Dieser Wert ergibt sich aus pK_{R^+} -Messungen an (5); R. Weiß u. C. Schlierf, unveröffentlicht.

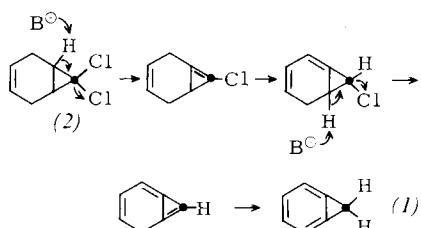
[15] Bei den schematisch angegebenen Orbitalen in (15) handelt es sich um das oberste besetzte σ -Orbital („Walsh-Orbital“) des Cyclopropen- und das unterste unbesetzte π -Orbital des Cyclobutenyl-Teils von (2).

^{12}C -Markierung zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen – Benzocyclopropen-Bildung^[**]

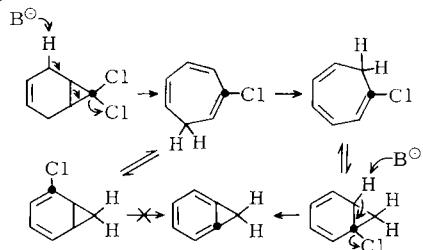
Von Jörn Prestien und Harald Günther^[*]

Für die Bildung von Benzocyclopropen (1,3,5-Norcaratrien) (1) bei der basischen Dehydrochlorierung von 7,7-Dichlor-bicyclo[4.1.0]hept-3-en (2) sind zwei Mechanismen vorgeschlagen worden^[1, 2]:

Weg A



Weg B



Da nur Weg B eine Skeletumlagerung beinhaltet, bietet sich Kohlenstoffmarkierung in Kombination mit ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Unterscheidung an. Dazu haben wir $[7\text{-}^{12}\text{C}]\text{-}(2)$ aus $[^{12}\text{C}, \text{D}]\text{-Chloroform}$ ^[3] hergestellt und nach bekanntem Verfahren^[11] dehydrohalogeniert. In Abbildung 1 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum des so erhaltenen (1) (b) demjenigen des Produkts mit natürlicher Isotopenverteilung (a) gegenübergestellt^[4]. Innerhalb der Fehlergrenze (ca. 10%) finden wir für die Signale der aromatischen C-Atome das gleiche Integrationsverhältnis: (a) 1.00:0.25:0.87; (b) 1.00:0.28:0.81. Genaue Aussagen läßt die Tatsache zu, daß für C-7 im Spektrum (b) kein Signal beobachtet wird. Danach ergibt die Reaktion zu $\geq 95\%$ $[7\text{-}^{12}\text{C}]\text{-}(1)$, so daß Weg B ausgeschlossen werden kann.

Die unseres Wissens hier zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen erstmals angewandte ^{12}C -Markierung hat gegenüber der ^{13}C -Markierung mehrere Vorteile: 1. Es treten keine, das Spektrum komplizierende ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen auf; 2. bleibt – wie im vorliegenden Fall – ein „Scrambling“ aus, so ist die Auswertung des Experiments von der re-

[*] Dipl.-Chem. J. Prestien und Prof. Dr. H. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[**] Anwendungen der ^{13}C -Resonanz-Spektroskopie, 14. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 13. Mitteilung: G. Jikeli, W. Herrig u. H. Günther, J. Amer. Chem. Soc. 96, 323 (1974).

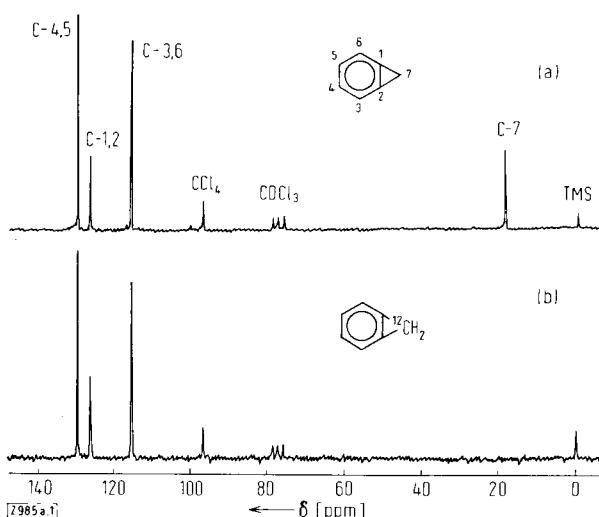


Abb. 1. PFT- ^{13}C -NMR-Spektrum von Benzocyclopropen (a) und $[7\text{-}^{12}\text{C}]$ -Benzocyclopropen (b); jeweils 4096 Akkumulationen. Konz. ca. 1.1 M in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ (3:2), innerer Standard Tetramethylsilan.

lativ unsicheren Integration der ^{13}C -NMR-Signale unabhängig; 3. $[^{12}\text{C}]$ -Chloroform (Isotopenreinheit > 99.95 %) ist zur Zeit ca. 80mal billiger als $[^{13}\text{C}]$ -Chloroform (Isotopenreinheit 90 %).

Eingegangen am 15. November 1973 [Z 985a]

[1] W. E. Billups, A. J. Blakeney u. W. Y. Chow, J. C. S. Chem. Comm. 1971, 1461.

[2] B. Halton, Chem. Rev. 73, 113 (1973).

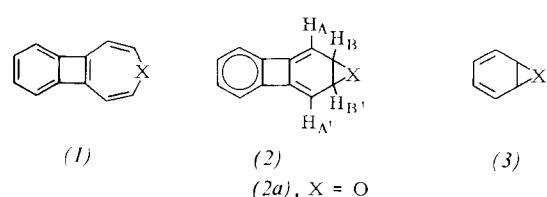
[3] Hersteller Fa. E. Merck, Darmstadt.

[4] Zur Zuordnung vgl. H. Günther, G. Jikeli, H. Schmidkler u. J. Prestien, Angew. Chem. 85, 826 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 762 (1973).

2,3-Epoxybiphenylen – ein neues Arenoxid^[**]

Von Günther Jikeli und Harald Günther^[*]

NMR-spektroskopische Studien in der Biphenyl-Reihe^[1] sowie andere experimentelle Erfahrungen^[2, 3] lassen erwarten, daß von den Valenzisomeren (1) und (2) das letztgenannte



stabil ist, da exocyclische Doppelbindungen am Vierring den Bindungsausgleich im Benzolring begünstigen. Die α -Phenylen-Einheit sollte sich daher zur Stabilisierung kurzlebiger Diene vom Typ (3) mit X=CH₂, C=O, NR, O oder S eignen.

Die erste Realisierung dieses Prinzips ist uns mit der Synthese von 2,3-Epoxybiphenylen (2a) gelungen. Ausgehend von 1,4,4a,8b-Tetrahydronaphthalen (4)^[4], dargestellt^[5] aus 1,3-Butadien und Benzocyclobutadien in *statu nascendi*^[6], erhielten wir durch Umsetzung mit *m*-Chlorperbenzoësäure in CHCl_3 79% eines 9:1-Gemisches der isomeren Epoxide (5)

[*] Prof. Dr. H. Günther und Dipl.-Chem. G. Jikeli
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.