

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.

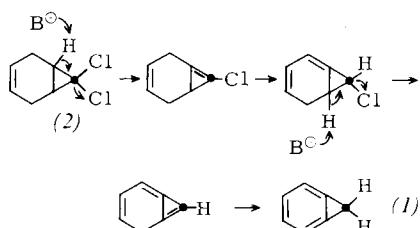
[15] Bei den schematisch angegebenen Orbitalen in (15) handelt es sich um das oberste besetzte σ -Orbital („Walsh-Orbital“) des Cyclopropen- und das unterste unbesetzte π -Orbital des Cyclobutenyl-Teils von (2).

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

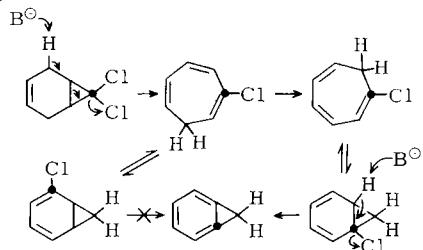
Von Jörn Prestien und Harald Günther^[*]

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).

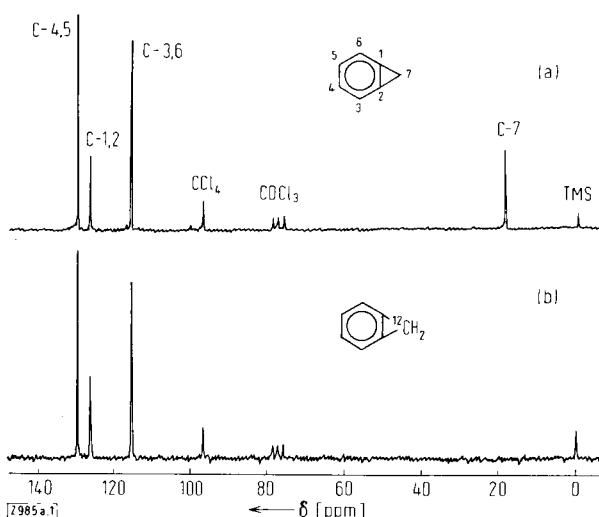


Abb. 1. PFT- ^{13}C -NMR-Spektrum von Benzocyclopropen (a) und $[7\text{-}^{12}\text{C}]$ -Benzocyclopropen (b); jeweils 4096 Akkumulationen. Konz. ca. 1.1 M in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ (3:2), innerer Standard Tetramethylsilan.

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).

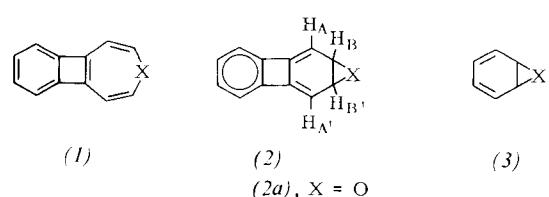
[3] Hersteller Fa. E. Merck, Darmstadt.

[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 Biphenylen-Reihe^[1] sowie andere experimentelle Erfahrungen^[2, 3] lassen erwarten, daß von den Valenzisomeren (1) und (2) das letztgenannte



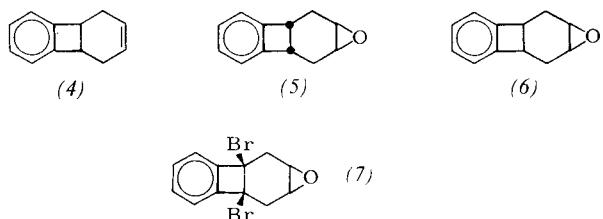
stabil ist, da exocyclische Doppelbindungen am Vierring den Bindungsausgleich im Benzolring begünstigen. Die α -Phenylen-Einheit sollte sich daher zur Stabilisierung kurzlebiger Diene vom Typ (3) mit X=CH₂, C=O, NR, O oder S eignen.

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.

und (6), für die wir aufgrund von NMR-Befunden mit Verschiebungsreagentien die *anti*- bzw. *syn*-Konfiguration annehmen.



(5) ($F_p = 61.0\text{--}61.5^\circ\text{C}$) ergab bei Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid nach Chromatographie an Kieselgel 45 % des Dibromids (7) ($F_p = 139\text{--}140^\circ\text{C}$), dessen Dehydrobromierung mit Kalium-tert.-butanolat in THF/DMSO bei -3°C unter Argon nach 15 min vollständig war. Bei schneller Aufarbeitung im alkalischen Milieu und Kristallisation (-78°C) aus Pentan ließ sich (2a) isolieren, das zur weiteren Reinigung bei 10°C aus Aceton umkristallisiert wurde; Ausb. 47 %, farblose Kristalle, $F_p \geq 75^\circ\text{C}$ (Zers.).

Die Struktur von (2a) geht eindeutig aus den Spektren hervor. Massenfeinbestimmung: $C_{12}H_8O$ ($m/e = 168.05746523$). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum findet man ein Singulett ($\delta = 7.24\text{ ppm}$, 4H) und ein AA'BB'-System, dessen Daten ($\delta_{AA'} = 6.118$, $\delta_{BB'} = 3.662\text{ ppm}$, $J_{AA'} = 1.39$, $J_{AB} = 3.62$, $J_{AB'} = 0.09$, $J_{BB'} = 3.67\text{ Hz}$) für die Benzoloxid-Partialstruktur typisch sind^[17]. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt $\delta(2,3)$ wie erwartet^[18] bei 53.2 ppm, ferner Me-

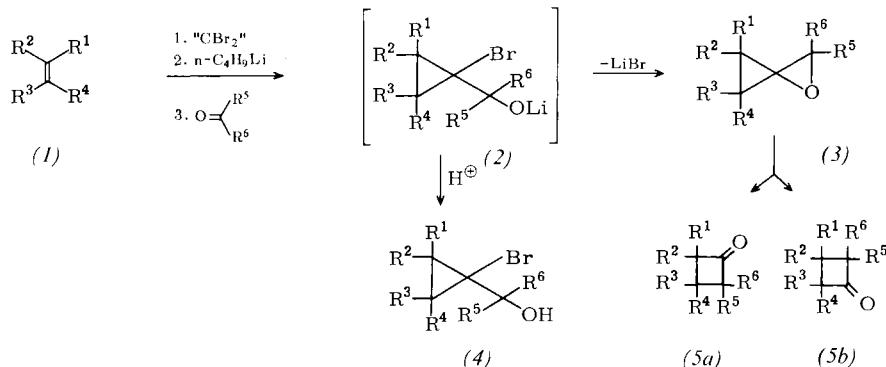
- [8] H. Günther u. G. Jikeli, Chem. Ber. 106, 1863 (1973).
- [9] Wegen der Zersetzung von (2a) können die Absolutwerte der Extinktion mit einem Fehler von ca. 30 % behaftet sein.
- [10] L. J. Bellamy: The Infrared Spectra of Complex Molecules, 2. Aufl. Wiley, New York 1958.
- [11] J. M. Blatchly, J. F. W. McOmie u. S. D. Thatte, J. Chem. Soc. 1962, 5090.
- [12] M. P. Cava u. D. R. Napier, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1701 (1957).

Cyclobutanone aus 1-Brom-1-lithio-cyclopropanen und Ketonen^[**]

Von Manfred Braun und Dieter Seebach^[*]

Cyclobutanone sind nützliche Zwischenprodukte in der organischen Synthese^[11]. Ihre Darstellung durch Cycloaddition von Ketenen an Doppelbindungen ist nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich^[12]. Wir beschreiben hier eine neue Methode zur Überführung von Olefinen (1) in Cyclobutanone (5), die über Oxaspiropentane (3) verläuft. Trost et al. haben die synthetische Nützlichkeit solcher von ihnen aus anderen Komponenten hergestellten Epoxide auch für weitere interessante Umwandlungen demonstriert^[14].

Wir gehen von den leicht zugänglichen Dibromcarbenaddukten an Olefine^[3] aus, die durch Brom-Lithium-Austausch^[4] und Umsetzung mit Aldehyden und Ketonen unterhalb von -90°C in Tetrahydrofuran die Alkoholate (2) liefern. Beim Aufwärmen auf Raumtemperatur eliminieren die Ketonaddukte (2) Lithiumbromid unter Bildung der – beim basischen



Theresonanzen bei 109.5, 120.6 und 130.1 ppm (C-1,4, C-5,8, C-6,7) sowie quartäre C-Atome bei 145.5 und 147.4 ppm. Das UV-Spektrum [λ_{max} (Dioxan) 241 (49000), 320 (3400), 332 (6200), 349 nm (7300)^[19]] gleicht im Habitus dem von 1,2-Dimethylen-benzocyclobuten^[2]. Die für den Epoxid-Ring typischen IR-Banden^[10] beobachtet man bei 1250 und 850 cm^{-1} .

Reines (2a) ist bei -20°C unter Argon einige Tage unzersetzt haltbar, jedoch sehr hydrolyseempfindlich. Durch Hydrolyse entsteht 2-Hydroxybiphenyl, das durch Vergleich mit einer unabhängig hergestellten Probe^[11] identifiziert wurde.

Eingegangen am 23. November 1973 [Z 985b]

- [1] G. Jikeli, Diplomarbeit, Universität Köln 1972.
- [2] M. P. Cava u. M. J. Mitchell: Cyclobutadiene and Related Compounds. Academic Press, New York 1967.
- [3] M. P. Cava u. K. T. Buck, J. Amer. Chem. Soc. 95, 5805 (1973).
- [4] C. A. Matuszak u. L. Dickson, J. Org. Chem. 37, 3345 (1972).
- [5] Diese Synthese gelang erstmals E. Vogel u. F. Weyres; F. Weyres, Diplomarbeit, Universität Köln 1964. Als Nebenprodukt (5–10%) konnten wir 6a,10b-Dihydrobenzo[a]biphenylen [12] isolieren.
- [6] C. D. Nenitzescu, M. Avram u. D. Dinu, Chem. Ber. 90, 2541 (1957).
- [7] H. Günther, R. Schubart u. E. Vogel, Z. Naturforsch. 22b, 25 (1967).

Aufarbeiten in einigen Fällen isolierbaren – Epoxide (3), die sich bei saurer Aufarbeitung in die Cyclobutanone (5) umlagern^[1d, 5]. Die Eliminierung findet bei den Aldehyddaddukten (2) nicht spontan statt^[6]; hier werden die Bromhydrine (4) isoliert (Tabelle 1).

Sämtliche neuen Verbindungen zeigen die erwarteten spektroskopischen Daten; die physikalischen Eigenschaften der bereits bekannten Cyclobutanone stimmen mit den Literaturangaben^[7] überein. Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Olefinkomponente (1) innerhalb weiter Grenzen variiert werden kann (mono-, 1,1- und 1,2-di- sowie tri- und tetra-substituiert).

Wir untersuchen zur Zeit Folgereaktionen der Epoxide (3) und Cyclobutanone (5) zur Darstellung von substituierten Lactonen^[11] und Vinylcyclopropanol-Derivaten^[1d] (\rightarrow Cyclopentanone^[1d] und Diene^[8]). Alle diese Umwandlungstypen

[*] Dipl.-Chem. M. Braun und Prof. Dr. D. Seebach
Institut für Organische Chemie, Fachbereich Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.