

gien: a) Cyclopropenylium-Ion ca. 39 kcal/mol [13]; eine zusätzliche Energieabsenkung des Cyclopropenylium-Ions durch den Donoreffekt eines Cyclopropen-Substituenten wie in (1) wurde mit 7 kcal/mol (oberer Grenzwert) in Rechnung gestellt [14]. b) Cyclobutenyl-Kation: als unterer Grenzwert wurde die Resonanzenergie des Allyl-Kations (≈ 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.

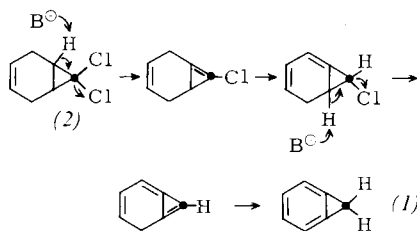
[15] Bei den schematisch angegebenen Orbitalen in (15) handelt es sich um das oberste besetzte σ -Orbital („Walsh-Orbital“) des Cyclopropen- und das unterste unbesetzte π -Orbital des Cyclobutenyl-Teils von (2).

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

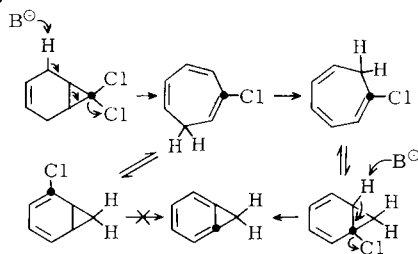
Von Jörn Prestien und Harald Günther^[*]

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 Skelettumlagerung beinhaltet, bietet sich Kohlenstoffmarkierung in Kombination mit ¹³C-NMR-Spektroskopie zur Unterscheidung an. Dazu haben wir [7-¹²C]-(2) aus [¹²C,D]-Chloroform^[3] hergestellt und nach bekanntem Verfahren^[1] dehydrohalogeniert. In Abbildung 1 ist das ¹³C-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. Genauere Aussagen läßt die Tatsache zu, daß für C-7 im Spektrum (b) kein Signal beobachtet wird. Danach ergibt die Reaktion zu $\geq 95\%$ [7-¹²C]-(1), so daß Weg B ausgeschlossen werden kann.

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

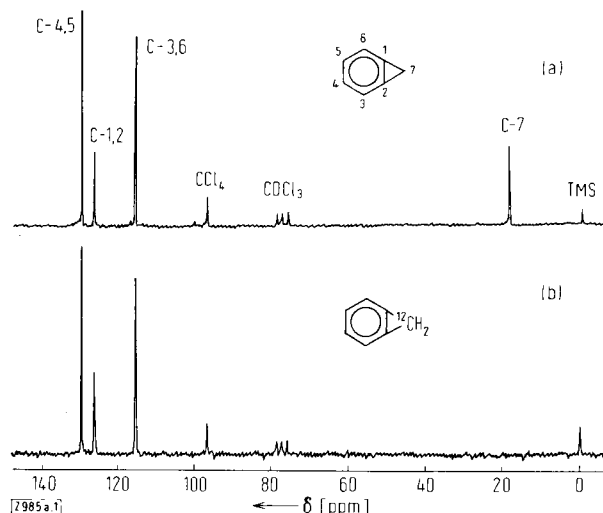


Abb. 1. PFT-¹³C-NMR-Spektrum von Benzocyclopropen (a) und [7-¹²C]-Benzocyclopropen (b); jeweils 4096 Akkumulationen. Konz. ca. 1.1 M in CCl₄/CDCl₃ (3:2), innerer Standard Tetramethylsilan.

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

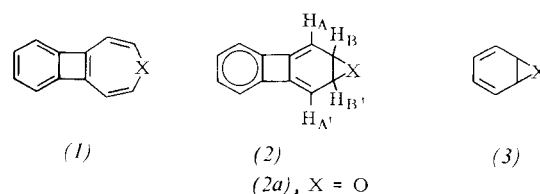
[3] Hersteller Fa. E. Merck, Darmstadt.

[4] Zur Zuordnung vgl. H. Günther, G. Jikeli, H. Schmickler 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 *o*-Phenyleneinheit 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-Tetrahydrobiphenylen (4)^[4], dargestellt^[5] aus 1,3-Butadien und Benzocyclobutadien in statu nascendi^[6], erhielten wir durch Umsetzung mit *m*-Chlorperbenzoesäure in CHCl₃ 79% eines 9:1-Gemisches der isomeren Epoxide (5)

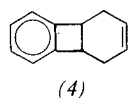
[*] Prof. Dr. H. Günther und Dipl.-Chem. G. Jikeli
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

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

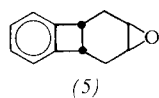
[*] Dipl.-Chem. J. Prestien und Prof. Dr. H. Günther
Institut für Organische Chemie der Universität
5 Köln, Zulpicher Straße 47

[**] Anwendungen der ¹³C-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).

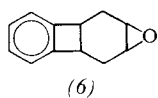
und (6), für die wir aufgrund von NMR-Befunden mit Verschiebungsreagentien die *anti*- bzw. *syn*-Konfiguration annehmen.



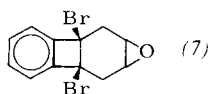
(4)



(5)



(6)



(7)

(5) (Fp = 61.0–61.5 °C) ergab bei Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid nach Chromatographie an Kieselgel 45% des Dibromids (7) (Fp = 139–140 °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, Fp ≥ 75 °C (Zers.).

Die Struktur von (2a) geht eindeutig aus den Spektren hervor. Massenspektrometrie: C₁₂H₈O (m/e = 168.05746523). Im ¹H-NMR-Spektrum findet man ein Singulett (δ 7.24 ppm, 4H) und ein AA'BB'-System, dessen Daten (δ_{AA'} = 6.118, δ_{BB'} = 3.662 ppm, J_{AA'} = 1.39, J_{AB} = 3.62, J_{AB'} = 0.09, J_{BB'} = 3.67 Hz) für die Benzoxolid-Partialstruktur typisch sind^[7]. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt δ(2,3) wie erwartet^[8] bei 53.2 ppm, ferner Me-

[8] H. Günther u. G. Jikeli, Chem. Ber. 106, 1863 (1973).

[9] Wegen der Zersetzbarkeit 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. Thatté, J. Chem. Soc. 1962, 5090.

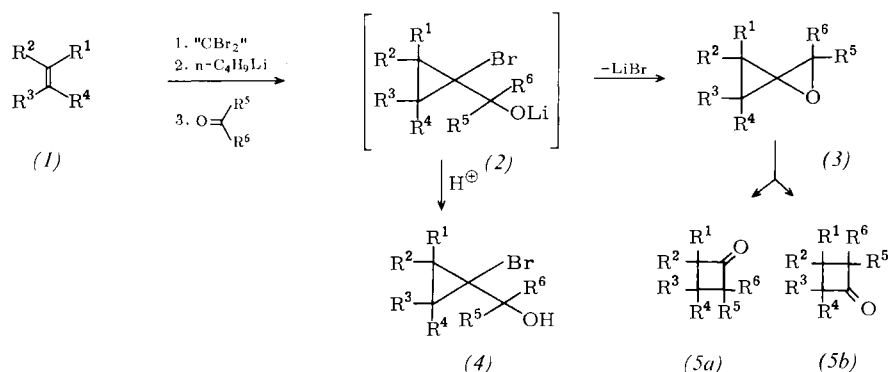
[12] M. P. Cava u. D. R. Napier, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1701 (1957).

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

Von Manfred Braun und Dieter Seebach^[*]

Cyclobutanone sind nützliche Zwischenprodukte in der organischen Synthese^[1]. Ihre Darstellung durch Cycloaddition von Ketenen an Doppelbindungen ist nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich^[2]. 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



thinresonanzen 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)^[9]] 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-Hydroxybiphenylen, 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^[14, 5]. Die Eliminierung findet bei den Aldehydaddukten (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 Olefin-komponente (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^[1] und Vinylcyclopropanol-Derivaten^[14] (→Cyclopentanone^[14] 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.