

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.

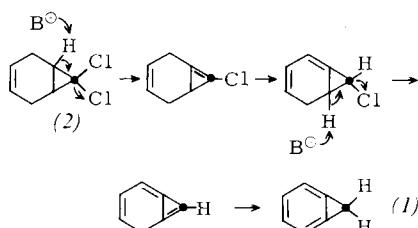
[15] Bei den schematisch angegebenen Orbitalen in (15) handelt es sich um das oberste besetzte σ -Orbital („Walsh-Orbital“) des Cyclopropen- und das unterste unbesetzte π -Orbital des Cyclobutenyl-Teils von (2).

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

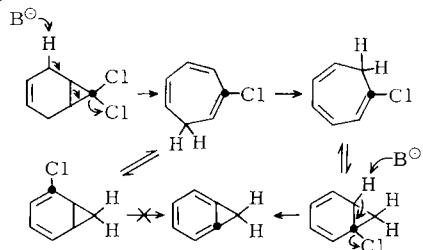
Von Jörn Prestien und Harald Günther^[*]

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 $[7-^{12}\text{C}]$ -(2) aus $[^{12}\text{C}, \text{D}]$ -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 $\geq 95\%$ $[7-^{12}\text{C}]$ -(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-

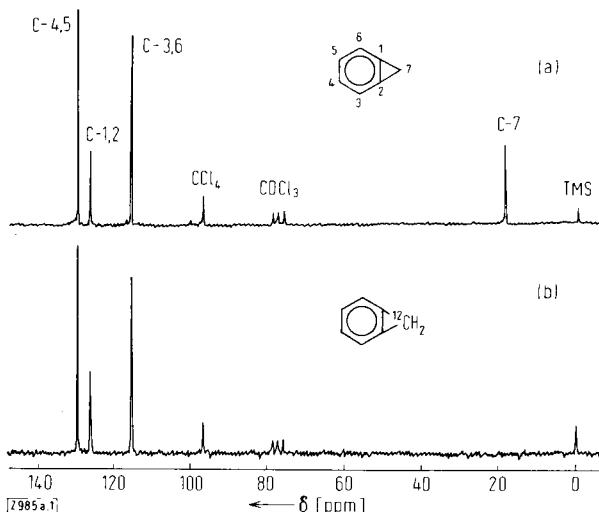


Abb. 1. PFT- ^{13}C -NMR-Spektrum von Benzocyclopropen (a) und $[7-^{12}\text{C}]$ -Benzocyclopropen (b); jeweils 4096 Akkumulationen. Konz. ca. 1.1 M in $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ (3:2), innerer Standard Tetramethylsilan.

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).

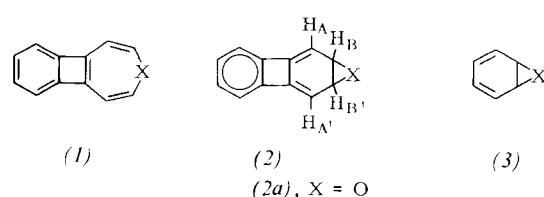
[3] Hersteller Fa. E. Merck, Darmstadt.

[4] Zur Zuordnung vgl. H. Günther, G. Jikeli, H. 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 Biphenyl-Reihe^[11] 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 σ -Phenlen-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 *stato 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

[**] 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).

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