

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.

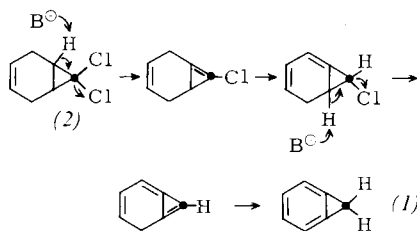
[15] Bei den schematisch angegebenen Orbitalen in (15) handelt es sich um das oberste besetzte σ -Orbital („Walsh-Orbital“) des Cyclopropen- und das unterste unbesetzte π -Orbital des Cyclobutenyl-Teils von (2).

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

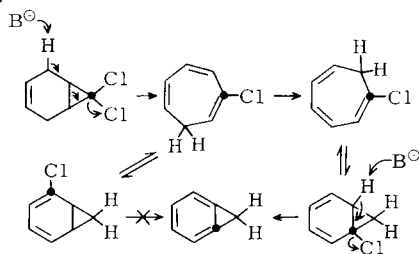
Von Jörn Prestien und Harald Günther^[*]

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-

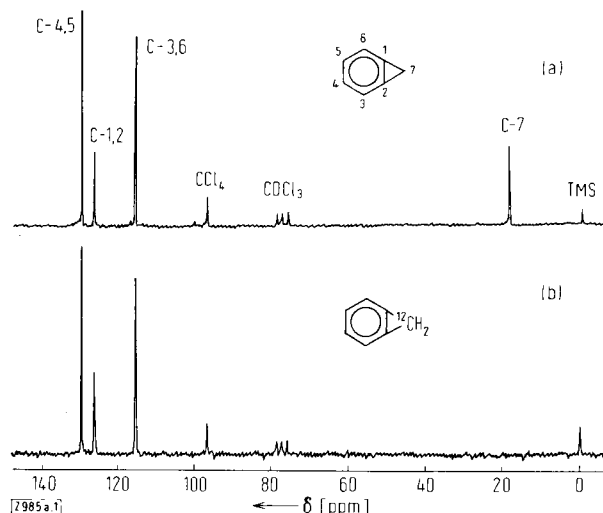


Abb. 1. PFT-¹³C-NMR-Spektrum von Benzocyclopropen (a) und [7-¹²C]-Benzocyclopropen (b); jeweils 4096 Akkumulationen. Konz. ca. 1.1 M in CCl₄/CDCl₃ (3:2), innerer Standard Tetramethylsilan.

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).

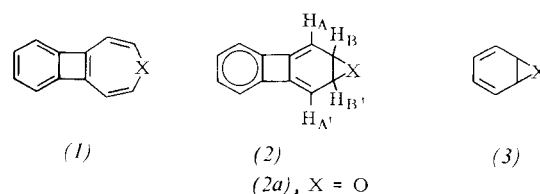
[3] Hersteller Fa. E. Merck, Darmstadt.

[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*-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-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).