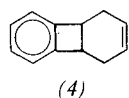
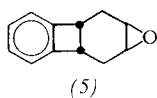


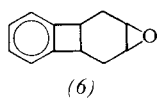
und (6), für die wir aufgrund von NMR-Befunden mit Verschiebungsreagentien die *anti*- bzw. *syn*-Konfiguration annehmen.



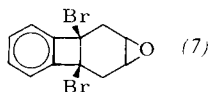
(4)



(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: C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>O (m/e = 168.05746523). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum findet man ein Singulett (δ 7.24 ppm, 4H) und ein AA'BB'-System, dessen Daten (δ<sub>AA'</sub> = 6.118, δ<sub>BB'</sub> = 3.662 ppm, J<sub>AA'</sub> = 1.39, J<sub>AB</sub> = 3.62, J<sub>AB'</sub> = 0.09, J<sub>BB'</sub> = 3.67 Hz) für die Benzoxolid-Partialstruktur typisch sind<sup>[7]</sup>. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt δ(2,3) wie erwartet<sup>[8]</sup> 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.

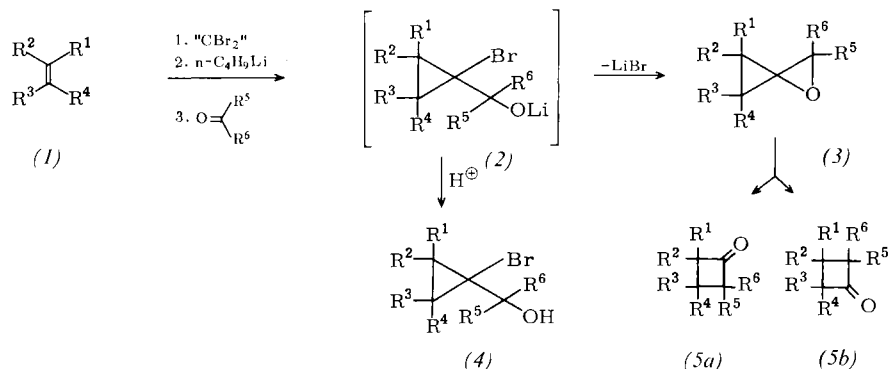
[12] M. P. Cava u. D. R. Napier, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1701 (1957).

## Cyclobutanone aus 1-Brom-1-lithio-cyclopropanen und Ketonen<sup>[\*\*]</sup>

Von Manfred Braun und Dieter Seebach<sup>[\*]</sup>

Cyclobutanone sind nützliche Zwischenprodukte in der organischen Synthese<sup>[1]</sup>. Ihre Darstellung durch Cycloaddition von Ketenen an Doppelbindungen ist nur unter bestimmten Voraussetzungen möglich<sup>[2]</sup>. 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<sup>[14]</sup>.

Wir gehen von den leicht zugänglichen Dibromcarbenaddukten an Olefine<sup>[3]</sup> aus, die durch Brom-Lithium-Austausch<sup>[4]</sup> 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 [ $\lambda_{\text{max}}$ (Dioxan) 241 (49000), 320 (3400), 332 (6200), 349 nm (7300)<sup>[9]</sup>] gleicht im Habitus dem von 1,2-Dimethylen-benzocyclobuten<sup>[2]</sup>. Die für den Epoxid-Ring typischen IR-Banden<sup>[10]</sup> beobachtet man bei 1250 und 850 cm<sup>–1</sup>.

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<sup>[11]</sup> 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<sup>[14, 5]</sup>. Die Eliminierung findet bei den Aldehydaddukten (2) nicht spontan statt<sup>[6]</sup>; 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<sup>[7]</sup> 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<sup>[1]</sup> und Vinylcyclopropanol-Derivaten<sup>[14]</sup> (→Cyclopentanone<sup>[14]</sup> und Diene<sup>[8]</sup>). 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.

Tabelle 1. Ausbeuten der Bromhydrine (4) [a] und der Cyclobutanone (5) [b] bezogen auf eingesetztes Dibrom-cyclopropan (erhalten aus (1) + „CBr<sub>2</sub>“).

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	Ausbeuten [%] (4) [a] (5a) [b]
H	H	H	n-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	70 [b]
H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	95 [b]
H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	H	H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —	H	40
H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	85
H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	H	H	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	85
H	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87 [6]
H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70 [b]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	58
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—CH=CH—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —	H	35
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	80
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84

[a] Bisher ist nur eine Verbindung dieses Typs beschrieben: K. G. Taylor et al., J. Org. Chem. 37, 2437 (1972).

[b] Nur bei den Produkten der Zeilen 1, 2 und 7 dieser Tabelle ist (5a) von (5b) verschieden. Wir haben die in diesen Fällen erhaltenen, analysenreinen Gemische, in denen stets ein Isomeres stark überwiegt, noch nicht getrennt (vgl. [5, 7]).

sind in der Literatur belegt und stellen letztlich Funktionalisierungen der Doppelbindung von (1) unter C—C-Verknüpfung dar.

Eingegangen am 23. Januar 1974 [Z 988]

[1] a) Baeyer-Villiger-Oxidation von Vierringketonen zu  $\gamma$ -Lactonen: S. L. Friess u. P. E. Frankenburg, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2679 (1952); E. J. Smutny u. J. D. Roberts, ibid. 77, 3420 (1955); H. Bestian u. D. Günther, Angew. Chem. 75, 841 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 608 (1963); D. C. Dittmer et al., Chem. Ind. (London) 1964, 152; und [1b–1d]; b) E. J. Corey, Z. Arnold u. J. Hutton, Tetrahedron Lett. 1970, 307; c) Y. Tsuda, T. Tanno, A. Ukai u. K. Isobe, ibid. 1971, 2009; d) B. M. Trost, Fortschr. Chem. Forsch. 41, 1 (1973), und dort zit. Lit.; B. M. Trost, D. Keeley u. M. J. Bogdanowicz, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3068 (1973).

[2] Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie. Bd. IV/4, Thieme, Stuttgart 1971, S. 180ff. und dort zit. Lit.; J. Marchand-Brynaert u. L. Ghosez, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2870 (1972).

[3] a) W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 76, 6162 (1954); b) M. Makosza u. M. Fedoryński, Synth. Commun. 3, 305 (1973);

L. Skattebøl, G. Aziz Abskharoun u. T. Greibrokk, Tetrahedron Lett. 1973, 1367; c) D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minas, J. Y.-P. Mui, H. D. Simmons, Jr., A. J. H. Treiber u. S. R. Dowd, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4259 (1965).

[4] W. R. Moore u. H. R. Ward, J. Org. Chem. 25, 2073 (1960); G. Köbrich et al., Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967); D. Seyferth u. R. L. Lambert, Jr., J. Organometal. Chem. 55, C 53 (1973).

[5] J. R. Salaün u. J. M. Conia, Chem. Commun. 1971, 1579; D. H. Aue, M. J. Meshishnek u. D. F. Shellhamer, Tetrahedron Lett. 1973, 4799.

[6] Im Falle von (4), R<sup>1</sup>=R<sup>4</sup>=H, R<sup>2</sup>—R<sup>3</sup>=—(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>—, R<sup>5</sup>=H, R<sup>6</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, gelang uns die Überführung in das Cyclobutanon durch 24stündiges Rühren einer Benzollösung des Bromhydrins mit 50proz. wäßriger NaOH und katalytischen Mengen Triäthyl-benzylammoniumchlorid, also unter „Makosza-Bedingungen“ [3b].

[7] H. Staudinger u. E. Suter, Ber. Deut. Chem. Ges. 53, 1092 (1920); R. Huisgen u. L. A. Feiler, Chem. Ber. 102, 3391 (1969); R. C. Cookson, A. G. Edwards, J. Hudec u. M. Kingsland, Chem. Commun. 1965, 98.

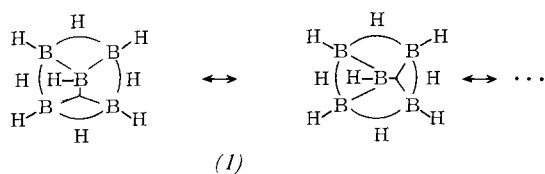
[8] R. J. Ellis u. H. M. Frey, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 221; W. R. Roth u. J. König, Liebigs Ann. Chem. 688, 28 (1965).

## RUNDSCHAU

### Reviews

#### Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit der Chemie des Pentaboran(9) (B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>) (1) befaßt sich D. F. Gaines. Die fünf B-Atome in (1) sind etwa in Form einer quadratischen Pyramide angeordnet. Alkylierungen und Halogenierungen sowie Addition von Olefinen in Gegenwart starker Lewis-Säuren finden vorzugsweise an der apikalen Position (B-1) statt; unter den Bedingungen der nucleophilen



Substitution wird (in schlechterer Ausbeute) das äquatoriale B-2 angegriffen. B<sub>5</sub>H<sub>9</sub> bildet mit stärkeren Lewis-Basen Addukte vom Typ B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>·2L. Durch Deprotonierung von B<sub>5</sub>H<sub>9</sub>, z. B. mit Alkalimetallhydriden, entsteht das Anion B<sub>5</sub>H<sub>8</sub><sup>−</sup>; wahrscheinlich wird ein Brückenwasserstoffatom entfernt. Das Anion reagiert mit zahlreichen Verbindungen der III., IV. und V. Gruppe. [The Chemistry of Pentaborane (9). Accounts Chem. Res. 6, 416–421 (1973); 61 Zitate]

[Rd 693 –L]

Den Inositolphosphatid-Stoffwechsel in extern stimulierten Zellen besprechen E. G. Lapetina und R. H. Mitchell. Inositolphosphatide werden in vielen Gewebetypen nach Zugabe verschiedenartiger Verbindungen beschleunigt umgesetzt. Der Angriffspunkt dieser Stimulation ist wahrscheinlich die auf der Zelloberfläche stattfindende Spaltung von Inositolphosphatiden zu Diacylglycerinen und cyclischem Inosit-1,2-phosphat oder Inosit-1-phosphat. Anschließend findet innerhalb der Zelle die Resynthese des Inositolphosphatids statt. Man kennt bisher noch keine biologische Funktion dieser Erscheinung, es handelt