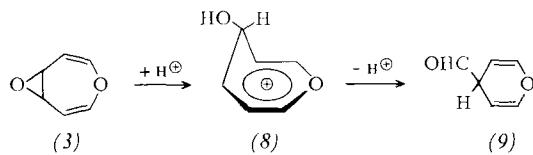


dern auf der Deformation der ihm benachbarten Kohlenstofforbitale, über die die Homokonjugation zustande kommt^[8]. Verbindung (3) ist als vinyloger Epoxyäther^[9] gegenüber Säuren empfindlich und wird durch sie zum 4H-Pyran-4-carbaldehyd (9) umlagert [NMR (CDCl₃, TMS intern): $\tau = 0.54$ (d, J = 2.5 Hz) (Aldehyd-H), 3.54 (d von ts) (α -Olefin-H), 5.14 (m) (β -Olefin-H), 6.44 ppm (m) (tert. H)]. Der wie die Stammverbindung^[10] an der Luft unbeständige Aldehyd (9) läßt sich katalytisch (5 % Pd auf CaCO₃, Methanol) zu Tetrahydropyran-4-carbaldehyd (Fp = 135 °C, Oxim: Fp = 224 °C) hydrieren, der unabhängig aus Tetrahydropyran-4-carbonsäure^[11] durch Rosenmund-Reduktion zugänglich ist.



4,8-Dioxabicyclo[5.1.0]octa-2,5-dien (3) wird in Substanz oder in benzolischer Lösung bereits beim Kontakt mit der Glasoberfläche umgelagert, sofern diese nicht mit Alkali vorbehandelt ist. Zur Erklärung der leichten und einheitlichen Umlagerung bietet sich das Homopyrylium-Ion (8) als Zwischenstufe an.

Eingegangen am 9. Mai 1974,
ergänzt am 31. Juli 1974 [Z 76]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 52748-31-9 / (4): 52748-32-0 / (5): 52748-33-1 /
(6): 52759-93-0 / (9): 52748-34-2 / Tetrahydropyran-4-carbaldehyd:
50675-18-8 / Tetrahydropyran-4-carbaldehyd-oxim: 52748-35-3

[1] W. von E. Doering u. W. R. Roth, *Tetrahedron* 19, 715 (1963).

[2] H. Klein, W. Kursawa u. W. Grimme, *Angew. Chem.* 85, 624 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 580 (1973).

[3] (4) wird analog der Dimethoxyverbindung [4] synthetisiert; zur Acetalisierung von Quadricyclanon dient Triäthoxymethan.

[4] P. G. Gassman u. D. S. Patton, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 7276 (1968).

[5] E. Vogel, W. A. Böll u. H. Günther, *Tetrahedron Lett.* 1965, 609; E. Vogel u. H. Günther, *Angew. Chem.* 79, 429 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* 6, 385 (1967).

[6] R. Schubart, Dissertation, Universität Köln 1967.

[7] H. Günther, J. B. Pawlcek, J. Ulmen u. W. Grimme, *Angew. Chem.* 84, 539 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 517 (1972).

[8] Das 6A₁-Orbital im Oxiran verdeutlicht diesen Effekt: Es besitzt weniger „bent bond“-Charakter für die C—C-Bindung als das sym-3E'-Orbital (Walsh-Orbital) des Cyclopropans und ist antibindend für die C—O-Bindungen; s. W. L. Jorgensen u. L. Salem: *The Organic Chemist's Book of Orbitals*. Academic Press, New York 1973, Abb. S. 154 u. 160.

[9] T. I. Temnikova u. E. N. Kropacheva, *Zh. Obshch. Khim.* 19, 1917 (1949); C. L. Stevens, W. Malik u. R. Pratt, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 4758 (1950).

[10] S. Masamune u. N. T. Castellucci, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 2452 (1962).

[11] J. v. Braun u. Z. Köhler, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 50, 1657 (1917); C. S. Gibson u. J. D. A. Johnson, *J. Chem. Soc.* 1930, 2525.

Festphasensynthese und Photochemie von 4,4'-Stilbendicarbaldehyd^[1][**]

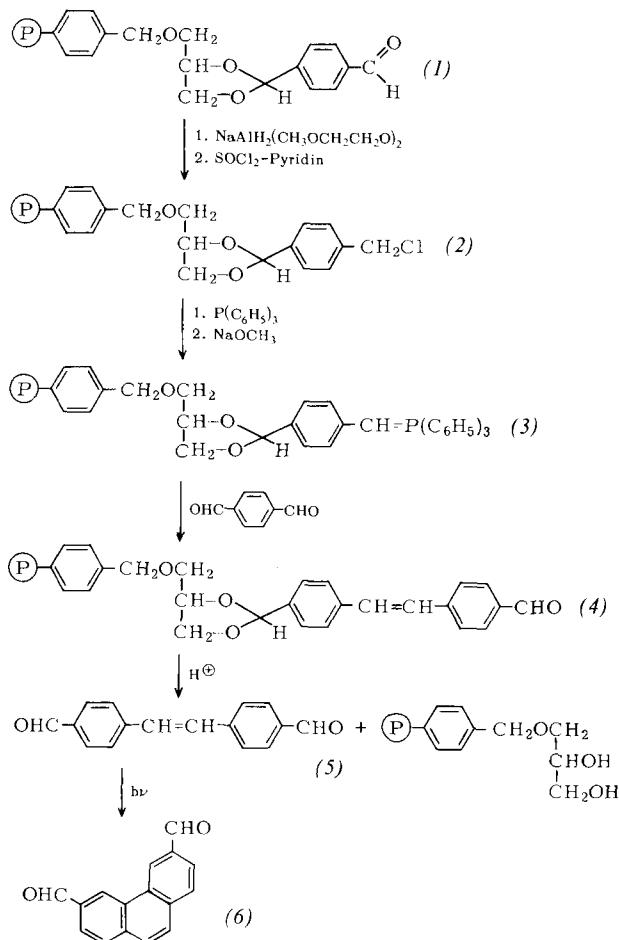
Von Jack Y. Wong, Carl Manning und Clifford C. Leznoff^[*]

Der Befund, daß sich Acetylstilbene nicht durch oxidative Photocyclisierung in Acetylphenanthrene überführen lassen, wurde durch Beteiligung der n- π^* -angeregten Zustände der

[*] Dr. J. Y. Wong, Dr. C. Manning und Dr. C. C. Leznoff
York University, Department of Chemistry
Downsview, Ontario (Canada) M3J 1P3

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada unterstützt.

Carbonylgruppe erklärt^[2, 3]. Wir fanden, daß im Gegensatz dazu die oxidative Photocyclisierung des nahe verwandten 4,4'-Stilbendicarbaldehyds (5) zu 3,6-Phenanthrendicarbaldehyd (6) in guter Ausbeute gelingt. Ferner teilen wir eine neuartige, vielstufige Synthese des Dialdehyds (5) mit, die auf unserer Festphasenmethode^[4, 5] basiert.



$\nu = 2720, 1695 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.30$ (2CHO), 9.22 (H⁴, H⁵), 8.3–7.8 (H¹, H², H⁷, H⁸, H⁹, H¹⁰); UV (CHCl_3): $\lambda_{\text{max}} = 258$ (35100), 327 nm (11700). Die Struktur von (6) wird durch die spektralen Daten und das Ergebnis der Elementaranalyse gestützt.

Die Leichtigkeit der oxidativen Photocyclisierung von 4,4'-Stilbendicarbaldehyd (5) zu 3,6-Phenanthrendicarbaldehyd (6) verglichen mit dem Mißlingen der Photocyclisierung von 4-Acetylstilben^[21] zeigt, daß kleine Strukturänderungen (in diesem Fall Ersatz von CH_3 durch H und von einem H durch CHO) beträchtlichen Einfluß auf die Energieniveaus des $n-\pi^*$ -Übergangs der Carbonylgruppe oder die Geschwindigkeit der Spinumkehr („intersystem crossing“) haben können. Damit ist wieder einmal bewiesen worden, wie gefährlich es ist, das Ergebnis einer chemischen Reaktion anhand der Reaktion ähnlicher chemischer Spezies vorherzusagen.

Eingegangen am 15. Juli 1974 [Z 77]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 52760-63-1 / (2): 52760-62-0 / (3): 52760-61-9 /
(4): 52760-60-8 / (5): 4720-99-4 / (6): 52760-59-5

[1] Die Anwendung unlöslicher Polymerträger bei organischen Synthesen, 4. Mitteilung: Photocyclisierungen von Acylpolyenen, 8. Mitteilung: 3. Mitteilung: [4]. 7. Mitteilung: C. C. Leznoff, W. Lilie u. C. Manning, Can. J. Chem. 52, 132 (1974).

[2] F. B. Mallory, C. S. Wood u. J. T. Gordon, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3094 (1964).

[3] E. V. Blackburn u. C. J. Timmons, Quart. Rev. Chem. Soc. 23, 482 (1969).

[4] C. C. Leznoff u. J. Y. Wong, Can. J. Chem. 51, 3756 (1973).

[5] C. C. Leznoff, Chem. Soc. Rev. 3, 65 (1974).

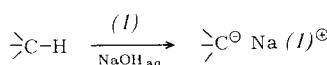
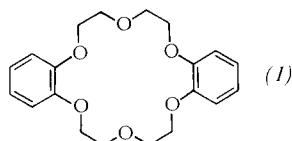
[6] G. Drefahl u. G. Plötner, Chem. Ber. 91, 1274 (1958).

Kronenäther als Katalysatoren bei Reaktionen von Carbanionen und Halogencarbenen^[1]

Von M. Mąkosza und M. Ludwikow^[1]

Katalytische Reaktionen von Carbanionen und Halogencarbenen in wäßrig-organischen Zweiphasensystemen haben in den letzten Jahren Bedeutung erlangt. Als Katalysatoren eignen sich quartäre Ammonium-^[2,3] und Phosphoniumverbindungen^[4]. Entscheidender Reaktionsschritt ist die Bildung von Ionenpaaren des Typs $\text{N}^{\oplus} \text{A}^{\ominus}$ (A^{\ominus} = Carbanion), die sich in der organischen Phase lösen und dort unter Freisetzung der quartären Ammonium-Ionen reagieren^[5]. Die organischen „Onium“-Ionen können dabei zum Teil durch anorganische Kationen (Na^{\oplus} oder K^{\oplus}) ersetzt werden, wenn diese stark solvatisiert oder komplexiert sind.

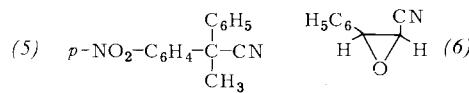
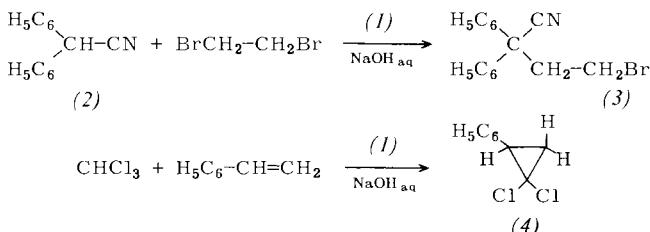
Zu den stärksten Komplexbildungsmitteln für Alkalimetall-Ionen gehören Kronenäther^[6]. Wie wir fanden, werden viele Zweiphasenreaktionen von Carbanionen und Halogencarbenen durch Kronenäther, speziell Dibenzo[18]kronen-6 (1), katalysiert. Bereits ein Zusatz von 1 Mol-% (1) zu einem Zweiphasensystem aus C—H-Säure (mit oder ohne organisches Lösungsmittel) und konzentrierter wäßriger NaOH-Lösung



[*] Doz. Dr. M. Mąkosza und Dipl.-Chem. M. Ludwikow
Institute of Organic Chemistry and Technology,
Technical University (Politechnika)
PL 00-662 Warszawa 10, Koszykowa 75 (Polen)

bewirkt die Bildung von Ionenpaaren $\text{Na}[\text{Kronenäther}]^{\oplus} \text{Carbanion}^{\ominus}$, die sich in der organischen Phase lösen und dort umsetzen.

Wir untersuchten a) die Alkylierung von C—H-Säuren, b) Reaktionen des Trichlormethyl-Anions und des Dichlorcarbens, c) Reaktionen von Carbanionen mit aromatischen Nitroverbindungen, d) Darzens-Kondensationen in Systemen mit (1). Es folgen Beispiele.



a) Bei Zusatz von 1 Mol-% (1) zu einer Mischung aus Phenylacetonitril oder Diphenylacetonitril (2), Alkylbromid oder -chlorid und 50proz. wäßriger NaOH trat eine exotherme Reaktion ein. Phenylacetonitril und Äthylbromid ergaben 2-Phenylbutyronitril^[21] ($K_p = 120^{\circ}\text{C}/15 \text{ Torr}$, 85% Ausb.); aus (2) und 1,2-Dibromäthan entstand 4-Brom-2,2-diphenylbutyronitril (3)^[21] ($F_p = 69^{\circ}\text{C}$, 75% Ausb.).

b) In einer schwach exothermen Reaktion zwischen Chloroform, Styrol und 50proz. wäßriger NaOH in Gegenwart von 1 Mol-% (1) erhielten wir 1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan (4) ($K_p = 110^{\circ}\text{C}/15 \text{ Torr}$, 87% Ausb.). Andere Alkene ließen sich ebenfalls in hohen Ausbeuten in die Dichlorcyclopropane überführen. Acrylnitril ergab 4,4,4-Trichlorbutyronitril ($F_p = 41^{\circ}\text{C}$, ca. 40% Ausb.)^[17].

c) Bei der Umsetzung von 2-Phenylpropionitril, 1-Chlor-4-nitrobenzol und 50proz. wäßriger NaOH in Gegenwart von (1) entsteht 2-(4-Nitrophenyl)-2-phenylpropionitril (5) (Bedingungen siehe^[2b]) ($F_p = 76^{\circ}\text{C}$, 81% Ausb.). 4-Nitrobenzophenon wird in 2-(4-Benzoylphenyl)-2-phenylpropionitril^[2c] ($F_p = 63^{\circ}\text{C}$, 67% Ausb.) überführt.

d) Durch Darzens-Kondensation von Benzaldehyd und Chloracetonitril in wäßriger NaOH in Gegenwart von (1) erhielten wir 3-Phenylloxiran-2-carbonitril (6) als Isomerengemisch ($K_p = 137-140^{\circ}\text{C}/15 \text{ Torr}$, 78% Ausb.) (vgl. ^[2d]).

Eingegangen am 6. Juni 1974, ergänzt am 15. Juli 1974 [Z 75]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 14187-32-7 / (2): 86-29-5 / (3): 39186-58-8 / (4): 2415-80-7 /
(5): 22156-51-0 / (6): 33863-75-1 / Phenylacetonitril: 140-29-4 /
Äthylbromid: 74-96-4 / 1,2-Dibromäthan: 106-93-4 / Chloroform:
67-66-3 / Styrol: 100-42-5 / Dichlorcyclopropan: 2088-35-9 /
Acrylnitril: 107-13-1 / 2-Phenylpropionitril: 1823-91-2 /
1-Chlor-4-nitrobenzol: 100-00-5 / 4-Nitrobenzophenon: 1144-74-7 /
2-(4-Benzoylphenyl)-2-phenylpropionitril: 33092-22-7 /
4,4,4-Trichlorbutyronitril: 19376-56-8

[1] Reaktionen organischer Anionen, 54. Mitteilung. – 53. Mitteilung: Roczn. Chem., im Druck.

[2] a) M. Mąkosza u. B. Serafin, Roczn. Chem. 39, 1407, 1595 (1965); 40, 1839 (1966); b) M. Mąkosza, Tetrahedron Lett. 1969, 673; c) M. Mąkosza u. M. Ludwikow, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. 19, 231 (1971); d) A. Józefczyk, M. Fedoryński u. M. Mąkosza, Tetrahedron Lett. 1972, 2394.

[3] M. Mąkosza u. M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

[4] a) C. Starks, J. Amer. Chem. Soc. 93, 175 (1971); b) W. P. Weber u. J. P. Shepherd, Tetrahedron Lett. 1972, 4907.