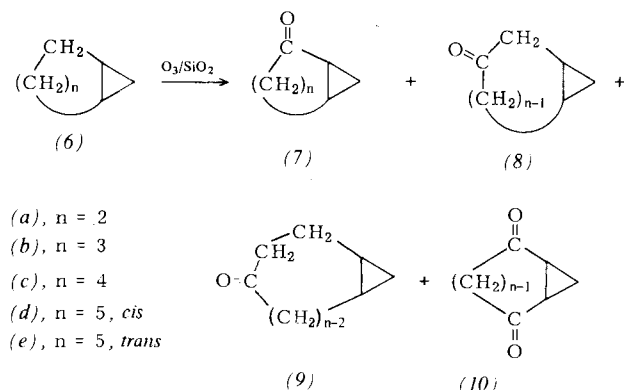


So liefern die *n*-Alkylcyclopropane (4) als Hauptprodukte die *n*-Alkylcyclopropylketone (5) (siehe Tabelle 1). Aus den Bicyclo[*n*.1.0]alkanen (6) sind mit guten Ausbeuten die Bicyclo[*n*.1.0]alkan-2-one (7) zugänglich; als Nebenprodukte entstehen die Bicyclo[*n*.1.0]alkan-3-one (8) und die Bicyclo[*n*.1.0]alkan-4-one (9), außerdem in Spuren die Diketone (10).



Ausnahmen bilden das Bicyclo[2.1.0]pentan (6), *n* = 1, aus dem man unter anderem Cyclopropylessigsäure erhält^[9], und die Verbindung (6e) (siehe Tabelle 1). Daß (6d) und (6e) unterschiedlich reagieren, entspricht der Beobachtung, daß bei der Solvolyse von 3,5-Dinitrobenzoaten der *cis*- und *trans*-Bicyclo[6.1.0]nonan-2-ole energetisch verschiedene Carbenium-Ionen als Zwischenstufen auftreten^[10]. Offenbar wird der eigentlich radikalische Angriff des Ozons an einer C—H-Bindung^[11] von einem polaren Effekt^[12] mitbestimmt, wodurch bevorzugt solche Positionen angegriffen werden, an

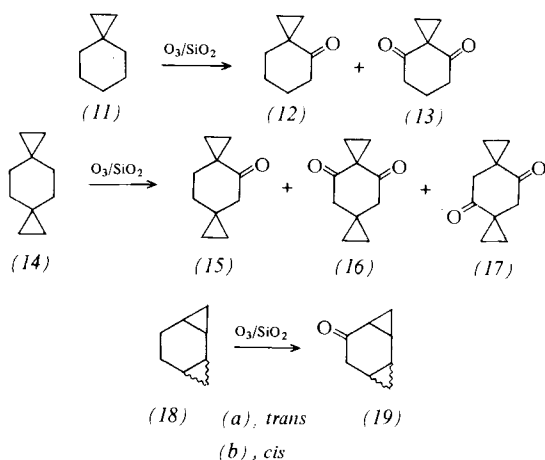


Tabelle 1. Zusammensetzung der durch „trockene Ozonisierung“ von Cyclopropyl-Kohlenwasserstoffen erhaltenen Produktgemische.

Edukt	Produktanteile (%) [a]										Lit.
(4a)	(4a)	5	(5a)	95							[3]
(4b)	(4b)	5	(4b)	87							[4]
(6a)	(6a)	2	(7a)	93	(8a)	5	—	(10a)	0		[3, 5]
(6b)	(6b)	3	(7b)	95	(8b)	1	—	(10b)	1		[2, 3]
(6c)	(6c)	2	(7c)	85	(8c)	0	(9c)	11	(10c)	2	[3, 6]
(6d)	(6d)	3	(7d)	88	(8d)	0	(9d)	7	(10d)	2	[7]
(6e)	(6e)	10	(7e)	36	(8e)	10	(9e)	40	(10e)	4	[7]
(11)	(11)	9	(12)	64	(13)	27					[2, 3]
(14)	(14)	45	(15)	23	(16)	18	(17)	14			[2, 8]
(18a)	(18a)	4	(19a)	96							[2]
(18b)	(18b)	27	(19b)	73							[2]

[a] In der Regel wurden 200 bis 500 mg des Kohlenwasserstoffs ozonisiert. In einem Experiment mit 500 mg (6b) betrug die Ausbeute an gaschromatographisch isoliertem (7b) 60%. Bei anderer Isolierung und größeren Ansätzen sind die Ausbeuten um 20 bis 30% höher.

denen eine positive Partialladung durch die Cyclopropyl-Nachbargruppe stabilisiert werden kann. Dementsprechend ist die Selektivität der Ketonisierung beim Spiro[2.5]octan (11) noch größer als bei (6): Es tritt ausschließlich α -Oxidation zum Spiro[2.5]octan-4-on (12) und zum Dion (13) ein. Das Dispiro[2.2.2]decan (14) liefert etwa gleiche Mengen des Monoketons (15) und der isomeren Diketone (16) und (17).

Aus den *trans*- und *cis*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octanen (18a) und (18b) sind die Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-6-one (19a) und (19b) erstmals zugänglich geworden, die als Vorstufen für das *trans*-^[13] und das bisher unbekannte *cis*-Tris- σ -homobenzol Bedeutung haben.

Eingegangen am 1. September 1976 [Z 549]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 283-49-8 / (2): 1746-95-8 / (3): 60582-63-0 / (4a): 1191-96-4 / (4b): 930-57-4 / (5a): 765-43-5 / (5b): 6705-46-0 / (6a): 285-58-5 / (6b): 286-08-8 / (6c): 286-43-1 / (6d): 13757-43-2 / (6e): 39124-79-3 / (7a): 4160-49-0 / (7b): 5771-58-4 / (7c): 16335-43-6 / (7d): 16739-31-0 / (7e): 16739-33-2 / (8a): 1755-04-0 / (8b): 60582-64-1 / (8c): 22562-45-4 / (9c): 49565-06-2 / (9d): 22562-46-5 / (9e): 22562-47-6 / (10b): 60582-65-2 / (10c): 37621-43-5 / (10d): 60582-66-3 / (10e): 60582-67-4 / (11): 185-65-9 / (12): 2205-98-3 / (13): 60582-68-5 / (14): 24518-94-3 / (15): 60582-69-6 / (16): 60582-70-9 / (17): 36262-35-8 / (18a): 50895-58-4 / (18b): 50695-42-6 / (19a): 60582-71-0 / (19b): 60619-15-0 / Ozon: 10028-15-6.

- [1] Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur u. T. H. Varkony, J. Org. Chem. 40, 2141 (1975).
- [2] Die Strukturen neuer Verbindungen wurden anhand der Massen-, IR- und ¹H-NMR-Spektren ermittelt. Für alle bekannten Verbindungen stimmten diese Spektren mit publizierten [3–6] Daten oder mit denen authentischer Proben [7] überein.
- [3] Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 4/3, Thieme, Stuttgart 1971, und dort zitierte Literatur.
- [4] M. Hanack u. H. M. Ensslin, Justus Liebigs Ann. Chem. 697, 100 (1966).
- [5] L. D. Hess u. J. N. Pitts jr., J. Am. Chem. Soc. 89, 1973 (1967).
- [6] A. C. Cope, S. Moon u. C. H. Park, J. Am. Chem. Soc. 84, 4848 (1962).
- [7] K. B. Wiberg u. A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1969, 59.
- [8] T. Tsuji, S. Nishida u. H. Tsubomura, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 284.
- [9] Hier wird offenbar die gegenüber Elektrophilen reaktive zentrale C—C-Bindung angegriffen. Untersuchungen über den Mechanismus dieser Reaktion sind im Gange.
- [10] K. B. Wiberg u. T. Nakahira, J. Am. Chem. Soc. 93, 5193 (1971).
- [11] F. E. Story, D. E. Enge u. R. W. Murray, J. Am. Chem. Soc. 98, 1880 (1976).
- [12] Vgl. C. Rüchardt, Angew. Chem. 82, 845 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 830 (1970).
- [13] M. Engelhardt u. W. Lüttke, Angew. Chem. 84, 346 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 310 (1972).

Kupplungsreaktionen doppelt allylständig halogenerter Vinylidencyclopropane – eine ergiebige Synthese für Trispiro[2.0.2.0.2.0]nonan ([3]-Rotan)^[**]

Von Lutz Fitjer^[*]

Doppelt allylständig halogenierte und metallierte Vinylidencyclopropane (1) waren bisher nicht bekannt. Sie enthalten ein Tricyclopropyl-Synthon und sollten als 1,3-difunktionelle Moleküle vielseitige Möglichkeiten zum Aufbau cyclischer Systeme bieten. Eine Prüfung ihrer Verwendbarkeit zur Syn-

[*] Dr. L. Fitjer

Organisch-Chemisches Institut der Universität
 Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

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

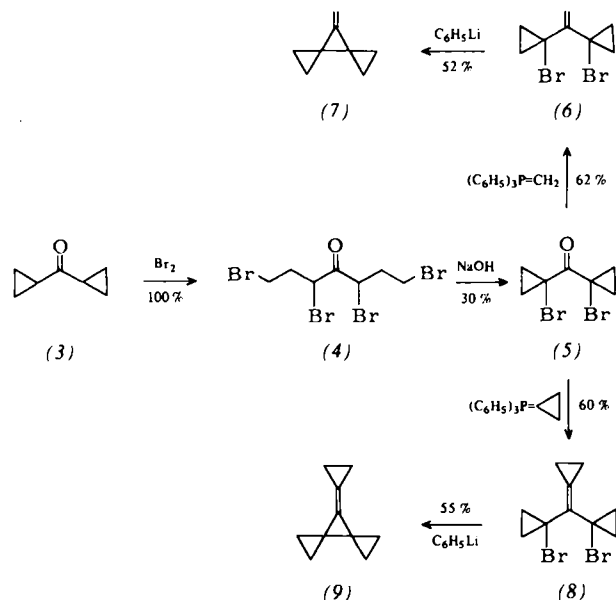
these der sonst schwer zugänglichen $[n]$ -Rotane (2), $n=3,4,5, \dots$ erschien daher besonders lohnend.



(1), X = Halogen, Metall (2), $n = 3, 4, 5, \dots$

Wir berichten hier über die erstmalige Synthese zweier doppelt allylständig halogenierter Vinylidencyclopropane, (6) und (8), deren intramolekulare Kupplung zu den Dispiroheptanen (7)^[1] und (9) die gesamte Reihe der $[n]$ -Rotane (2) erschließt^[1,2].

Wir erhielten (6)^[3] und (8)^[3] durch doppelte Ringöffnung von Dicyclopropylketon (3)^[4] mit Brom in Chloroform, Recyclisierung des gebildeten *meso*/(±)-1,3,5,7-Tetrabromheptan-4-ons (4)^[3] mit Natriumhydroxid in Diethylen glykol zum 1,1'-Dibromdicyclopropylketon (5)^[3,5] und abschließende Methylenierung bzw. Cyclopropyldenierung in Gegenwart von Kalium-*tert*-butanolat.



Die Metallierung und intramolekulare Kupplung von (6) und (8) zu 7-Methylendispiro[2.0.2.1]heptan (7)^[1] bzw. 7-Cyclopropyldenendispiro[2.0.2.1]heptan (9)^[3] gelang mit Phenyllithium in Ether. Methyl-, *n*-Butyl- und *tert*-Butyllithium führten zu dialkylierten Produkten.

Mit den hier angegebenen Verfahren zur Darstellung von (7) und (9) stehen ergiebige Wege zu allen Rotanen offen. Während (7) durch Cyclopropanierung^[6] quantitativ in [3]-Rotan (2), $n=3$, umwandelbar ist, kann über (9) jedes der höheren Rotane (2), $n=4, 5, 6$, dargestellt werden^[2].

Experimentelles:

Zur Darstellung von (5) tropfte man zu einer bei 50 bis 60°C gehaltenen Lösung von (3)^[4] in Chloroform zwei Äquivalente Brom und cyclisierte das nach Abziehen des Lösungsmittels anfallende rohe (4) durch Eintropfen in eine bei 40 bis 50°C gehaltene Suspension von drei Äquivalenten Natriumhydroxid in Diethylen glykol. Zur Methylenierung bzw. Cyclopropyldenierung wurden benzolische Lösungen von (5) bei 60°C portionsweise mit 1:1-Gemischen aus Methyl- bzw. Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid und Kalium-*tert*-butanolat versetzt; die Reaktionen wurden abgebrochen,

wenn auch nach Hydrolyse kein Keton mehr nachweisbar war. Zur Darstellung von (7) und (9) tropfte man etherische Lösungen von (6) und (8) bei 0°C zu jeweils 1.1 Äquivalenten Phenyllithium in Ether.

Eingegangen am 6. September 1976 [Z 552a]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 1121-37-5 / *meso*-(4): 60538-58-1 / (±)-(4): 60538-59-2 /

(5): 60538-60-5 / (6): 60538-61-6 / (7): 50874-25-4 /

(8): 60538-62-7 / (9): 60538-43-4 /

Methyl-triphenylphosphoniumbromid: 1779-49-3 /

Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid: 14114-05-7 /

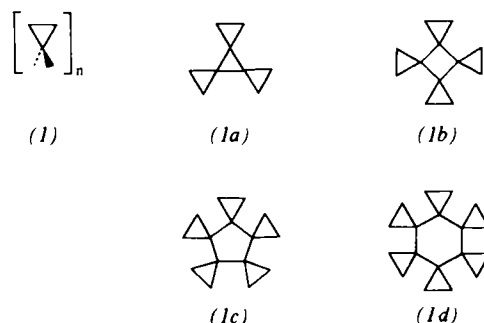
- [1] L. Fitjer u. J. M. Conia, *Angew. Chem.* 85, 832 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 761 (1973).
- [2] L. Fitjer, *Angew. Chem.* 88, 804 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, Nr. 12 (1976).
- [3] Die neuen Verbindungen (4) bis (6), (8) und (9) lieferten korrekte Analysenwerte. Ihre spektroskopischen Daten stehen mit den angegebenen Strukturen in Einklang. Verbindung (7) war mit einer nach [1] dargestellten Probe identisch.
- [4] O. E. Curtis Jr., J. M. Sandri, R. E. Crocker u. H. Hart, *Org. Synth.* 4, 278 (1963).
- [5] Verbindung (5) ist durch direkte Bromierung von Dicyclopropylketon (3) nicht zugänglich. Der hier aufgezeigte Weg seiner Darstellung ist verallgemeinerungsfähig: 3,5-Dihalogenpentan-2-one liefern 1-Acyl-1-halogencyclopropane (L. Fitjer, unveröffentlicht).
- [6] Vgl. [1]; bei Verwendung eines vierfachen Überschusses an Simmons-Smith-Reagens ist der Umsatz nach 30 min quantitativ.

Eine universelle Rotan-Synthese –

Hexaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.0]octadecan ([6]-Rotan)^[**]

Von Lutz Fitjer^[*]

Obwohl die Synthese der beiden ersten $[n]$ -Rotane (1b) und (1c) schon einige Jahre zurückliegt, sind bisher weder das Reaktionsverhalten noch die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe eingehend untersucht worden. Das liegt nicht zuletzt an der mangelnden Verfügbarkeit der bisher bekannten Rotane (1a) bis (1c), die nur durch voneinander unabhängige Totalsynthesen zugänglich sind^[1].



Wir berichteten^[2] über eine ergiebige Synthese für [3]-Rotan (1), $n=3$ und stellen hier ein Verfahren vor, das die Synthese eines jeden der höheren Rotane (1), $n=4, 5, 6$ erlaubt. Kernstück der Synthese ist eine in sich geschlossene Homologisierungssequenz (2) → (3) → (4) → (5) → (2), die prinzipiell beliebig oft durchlaufen werden kann. Ihr Wert gründet sich auf die hohe Regioselektivität, mit der *p*-Nitrobenzolsulfonsäureazid

[*] Dr. L. Fitjer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

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