

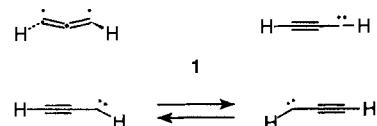
- Minto, R. G. Bergman, *ibid.* **1992**, *114*, 3120; f) R. G. Bergman, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25; g) G. C. Johnson, J. J. Stofko, T. P. Lockhart, D. W. Brown, R. G. Bergman, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4215.
- [3] Weitere präparative Endiin-Cyclisierungen: a) K. C. Nicolaou, P. Maligres, T. Z. Suzuki, S. V. Wendeborn, W.-M. Dai, R. K. Chadhi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8909; b) K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, *ibid.* **1992**, *114*, 8908; c) K. C. Nicolaou, A. Liu, Z. Zeng, S. McComb, *ibid.* **1992**, *114*, 9279; d) P. A. Magriatis, K. D. Kim, *ibid.* **1993**, *115*, 2972; e) M. F. Semmelhack, T. Neu, F. Foubelo, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3277; f) D. L. Boger, J. Zhou, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3018; g) M. F. Semmelhack, J. J. Gallagher, *ibid.* **1994**, *59*, 4357; h) W. R. Roth, H. Hopf, C. Horn, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1765.
- [4] a) A. G. Myers, E. Y. Kuo, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8057; b) A. G. Myers, P. S. Dragovich, *ibid.* **1989**, *111*, 9130; c) A. G. Myers, P. S. Dragovich, E. Y. Kuo, *ibid.* **1992**, *114*, 9369.
- [5] Weitere Eninallen-Cyclisierungen: a) I. Saito, R. Nagata, H. Yamanaka, E. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4995; b) I. Saito, R. Nagata, H. Yamanaka, E. Murahashi, *ibid.* **1990**, *31*, 2907; c) M. Hirama, K. Fujiwara, A. Kurisaki, *ibid.* **1990**, *31*, 4329; d) K. Toshima, K. Ohta, T. Ohtake, K. Tatsuka, *ibid.* **1991**, *32*, 391; e) P. A. Wender, M. Tebbe, *ibid.* **1991**, *32*, 4863; f) M. Shibuya, Y. Sakai, Y. Bando, K. Shishido, *ibid.* **1992**, *33*, 957; g) M. Hirama, M. Tokuda, K. Fujiwara, T. Gomibuchi, M. Uesugi, Y. Sugiura, *ibid.* **1993**, *34*, 669; h) M.-J. Wu, C.-F. Lin, J.-S. Wu, H.-T. Chen, *ibid.* **1994**, *35*, 1879; i) M. Hirama, K. Fujiwara, K. Shigematsu, Y. Fukazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4120; j) K. C. Nicolaou, P. Maligres, J. Shin, E. de Leon, D. Rideout, *ibid.* **1990**, *112*, 7825; k) K. Morokuma, N. Koga, *ibid.* **1991**, *113*, 1907; l) M. Hirama, T. Gomibuchi, K. Fujiwara, *ibid.* **1991**, *113*, 9851; m) R. R. Squires, P. G. Wenthold, S. G. Wierschke, J. J. Nash, *ibid.* **1993**, *115*, 12611; n) K. Fujiwara, H. Sakai, M. Hirama, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1688; o) K. K. Wang, Z. Wang, *ibid.* **1994**, *59*, 4738; p) K. Toshima, K. Ohta, A. Ohashi, A. Ohtsuka, M. Nakata, K. Tatsuta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1306; q) K. Toshima, K. Ohta, T. Kano, T. Nakamura, M. Nakata, S. Matsumura, *ibid.* **1994**, 2295; r) M. Hirama, M. Tokuda, K. Fujiwara, *Synlett* **1991**, 651; s) P. A. Wender, M. J. Tebbe, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 1419; t) M. Hirama, K. Fujiwara, H. Sakai, T. Tanaka, *Chem. Lett.* **1994**, 457.
- [6] Eninketen-Cyclisierungen: a) I. Saito, K. Nakatani, S. Ise, S. Maekawa, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 605; b) H. W. Moore, R. W. Sullivan, V. M. Coghlan, S. A. Munk, M. W. Reed, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2276.
- [7] a) A. Padwa, D. J. Austin, U. Chiacchio, J. M. Kassir, A. Rescifina, S. L. Xu, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 5923; b) S. L. Xu, M. Taing, H. W. Moore, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6104; c) H. W. Moore, S. L. Xu, *ibid.* **1992**, *57*, 326; d) H. W. Moore, H. Xia, *ibid.* **1992**, *57*, 3765; e) H. W. Moore, J. E. Ezcurra, C. Pham, *ibid.* **1992**, *57*, 4787; f) K. K. Wang, Y. W. Andemichael, Y. G. Gu, *ibid.* **1992**, *57*, 794; g) K. K. Wang, Y. W. Andemichael, Y. Huang, *ibid.* **1993**, *58*, 1651.
- [8] a) J. W. Grissom, T. L. Calkins, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2315; b) J. W. Grissom, T. L. Calkins, M. L. Egan, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11744; c) J. W. Grissom, T. L. Calkins, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5422; d) J. W. Grissom, D. Klingberg, *ibid.* **1993**, *58*, 6559; e) J. W. Grissom, T. L. Calkins, H. A. McMillen, Y. Jiang, *ibid.* **1994**, *59*, 5833; f) J. W. Grissom, T. L. Calkins, D. Huang, H. A. McMillen, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4635; g) J. W. Grissom, T. L. Calkins, H. A. McMillen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6556.
- [9] a) J. W. Grissom, D. Huang, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5114; b) J. W. Grissom, B. J. Slattery, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5137.
- [10] J. W. Grissom, D. Klingberg, S. Meyenburg, B. L. Stallman, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7876.
- [11] a) D. Guillerm, G. Linstrumelle, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 3811; b) C. Crévy, J.-M. Beau, *ibid.* **1991**, *32*, 3171.

## Auto- und Isomerisierungen im System Propinyliden ( $\text{HCCCH}$ ), Propadienyliden ( $\text{H}_2\text{CCC}$ ) und Cyclopropenyliden ( $c\text{-C}_3\text{H}_2$ )\*\*

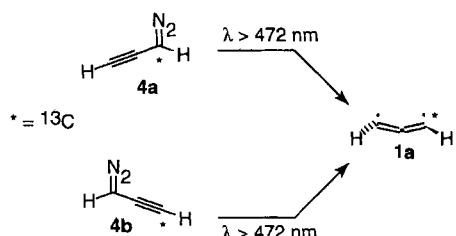
Randal A. Seburg und Robert J. McMahon\*

Die Struktur und die Umlagerungen von Triplett-Propinyliden **1** (Propargylen) und seinen Derivaten sind schon lange und immer noch von großem Interesse<sup>[1–8]</sup>. Trotz beträchtlicher experimenteller und theoretischer Bemühungen in den vergangenen 35 Jahren konnte erst kürzlich eine genauere Kenntnis der Struktur von **1** erlangt werden. Experimentelle<sup>[11]</sup> und theoretische Untersuchungen<sup>[12]</sup> implizieren eher eine  $C_2$ -symmetrische, 1,3-Diradikal-artige Struktur für **1** statt der aus früheren Experimenten<sup>[13]</sup> abgeleiteten linearen Struktur oder der aus anderen theoretischen Untersuchungen vorhergesagten abgewinkelten  $C_s$ -Struktur<sup>[4, 5]</sup> (Schema 1). Unsere  $^{13}\text{C}$ -Markierungsexperimente beweisen nun nicht nur die Struktur von Propinyliden **1**<sup>[11]</sup>, sondern bieten zudem eine Sonde für die photochemischen Umlagerungen auf der  $\text{C}_3\text{H}_2$ -Energiehyperfläche<sup>[4a]</sup>. Die  $^{13}\text{C}$ -Markierung bricht die Symmetrie des Systems, wodurch eine Vielzahl von Umlagerungswegen erkennbar wird, die in vorangegangenen Untersuchungen nicht nachweisbar waren. Wir beschreiben nun diese Umlagerungen, die zu einer Verteilung der  $^{13}\text{C}$ -Markierung in den isomeren  $\text{C}_3\text{H}_2$ -Carbenen führen. Die Automerisierung von Propadienyliden **2** kann mit einem Mechanismus erklärt werden, bei dem Cyclopropin als Intermediat oder Übergangszustand auftritt. Während Maier et al. erst kürzlich über Hinweise auf Silacyclopropin als Intermediat auf der  $\text{C}_2\text{SiH}_2$ -Energiehyperfläche berichteten<sup>[16]</sup>, liefern unsere Untersuchungen keinen direkten spektroskopischen Beleg für eine entsprechende Cyclopropinzwischenstufe auf der  $\text{C}_3\text{H}_2$ -Energiehyperfläche.

Die Photolyse ( $\lambda > 472$  nm) von in einer Argonmatrix bei 8 K isoliertem  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Diazopropin **4a** oder  $[3\text{-}^{13}\text{C}]$ Diazopropin **4b** ergibt ausschließlich  $[1\text{-}^{13}\text{C}]$ Propinyliden **1a**<sup>[11]</sup>. Anschließende



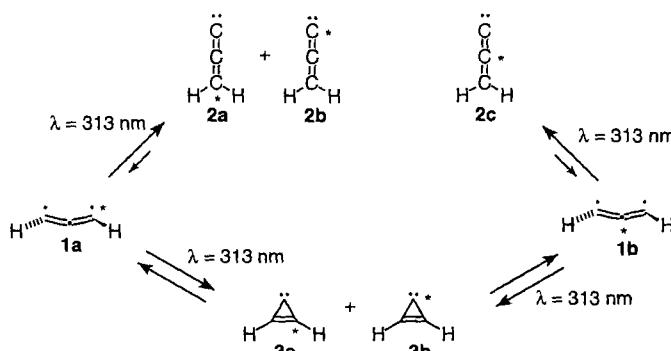
Schema 1. In der Vergangenheit diskutierte und jüngst akzeptierte Strukturen von Triplett-Propinyliden **1**.



Bestrahlung von **1a** mit  $\lambda > 237$  nm (15.4 h) führt zu einer Abnahme seiner Konzentration und zum Auftreten von IR-Signalen, die von  $[3\text{-}^{13}\text{C}]$ Propinyliden **1b**, drei  $^{13}\text{C}$ -Isotopomeren von Propadienyliden, **2a–c**, und zwei  $^{13}\text{C}$ -Isotopomeren von Cyclopropenyliden, **3a, b**, stammen (Schema 2). Die Photopro-

[\*] Prof. Dr. R. J. McMahon, R. A. Seburg  
Department of Chemistry  
University of Wisconsin-Madison  
Madison, WI 53706-1396 (USA)  
Telefax: Int. + 608/265-4534

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert. Die Autoren danken Eric V. Patterson für die Durchführung der QCISD/6-31G\*-Rechnungen von Triplett-Propinyliden.



Schema 2. Vorgeschlagener Mechanismus der Automerisierung von **1a** bei einer Bestrahlung mit  $\lambda = 313$  nm.

dukte zeigen eine vollständige Verteilung der  $^{13}\text{C}$ -Markierungen<sup>[9]</sup>. Tabelle 1 enthält sowohl die experimentellen als auch die berechneten Frequenzen und Intensitäten der sieben  $^{13}\text{C}$ -markierten Spezies. Die Zuordnung der Banden erfolgte durch Vergleich mit den experimentellen IR-Spektren der unmarkierten Analoga **1**, **2** und **3**<sup>[10]</sup> und durch Vergleich mit dem bekannten photochemischen Verhalten der unmarkierten  $\text{C}_3\text{H}_2$ -Isomere<sup>[4a]</sup>. Ab-initio-Rechnungen auf dem QCISD/6-31G\*-Niveau liefern ein IR-Spektrum, das sehr gut mit dem experimentellen Spektrum von unmarkiertem **1**<sup>[2a]</sup> übereinstimmt. Daher verwendeten wir diese Methode zur Berechnung der IR-Spektren von **1a** und **1b**. Das RHF/6-31G\*-Niveau, das die IR-Spektren der unmarkierten Singulettcarbene **2** und **3** zuverlässig wiedergibt, wurde zur Berechnung der IR-Spektren von **2a-c** und **3a,b** verwendet. Erwärmte man eine Matrix, die nur **1a** enthält, auf 37 K, lässt sich weder eine thermische Automerisierung in **1b** noch die Umlagerung in eines der  $^{13}\text{C}$ -Propadienyliene oder der  $^{13}\text{C}$ -Cyclopropenylidene nachweisen.

Bestrahlung ( $\lambda = 313$  nm) einer Matrix, die nur **1a** enthält, führt zu einer  $^{13}\text{C}$ -Verteilung in den Photoprodukten. Der Verteilungsprozess wurde IR-spektroskopisch verfolgt. Die Automerisierung von **1a** in **1b** ist bereits nach 0.4 h erkennbar. Der Gehalt an **1b** wächst schnell und erreicht nach 3.0 h ein Maximum (Abb. 1). Die Propadienyliene **1a** und **1b** erreichen nach ca. 10 h ein Verhältnis von 2:1. Die Cyclopropenylidene **3a** und **3b** erscheinen sofort in einem Verhältnis von 2:1 und behalten die-

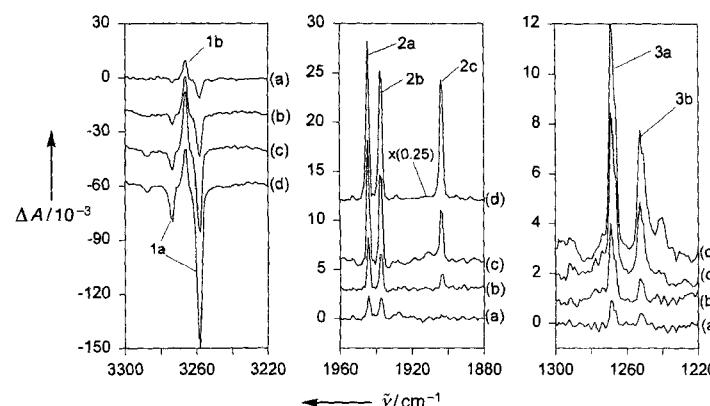


Abb. 1. Die IR-Differenzspektren, erhalten bei der Photolyse ( $\lambda = 313$  nm) von **1a** in einer Argonmatrix bei 8 K, zeigen die Bildung von **1b**, **2a-c** und **3a, b** an. Photolysedauer: a) 0.4, b) 1.2, c) 3.0, d) 24.5 h. Zur Vereinfachung der Betrachtung sind die Spektren (b) bis (d) versetzt abgebildet.

ses Intensitätsverhältnis während ihres Mengenwachstums bei der Photolyse bei. Beide Verhältnisse entsprechen dem, was bei statistischer  $^{13}\text{C}$ -Verteilung zu erwarten ist. Im weiteren Verlauf der Photolyse wird ihre Bildung verlangsamt. Die Propadienyliene **2a** und **2b** werden ebenfalls von Beginn an in einem Verhältnis von 1:1 gebildet und zeigen die gleiche Wachstumsgeschwindigkeit. Zentralmarkiertes **2c** tritt erst nach einer

Tabelle 1. Experimentelle [a] und berechnete [b] IR-Absorptionen der Propadienyliene **1a, b**, der Cyclopropenylidene **3a, b**, sowie der Propadienyliene **2a-c**.

<b>1a</b>		<b>1b</b>		<b>3a</b>		<b>3b</b>	
exp.	ber. [c]	exp.	ber. [c]	exp.	ber. [d]	exp.	ber. [d]
3273 (10)	3424 (18)	3273 (6) [e]	3426 (6)		3108 (0)		3115 (0)
3257 (57)	3410 (29)	3265 (35)	3420 (40)		3074 (0)		3080 (0)
1612 (7)	1618 (29)	1581 (3)	1583 (28)		1563 (0)		1584 (0)
	1244 (0)		1266 (0)	1268 (100)	1267 (56)	1252 (52)	1251 (56)
547 (36)	502 (33)	549 (17) [e]	502 (35)		1054 (22)		1063 (21)
	425 (7)		418 (7)		973 (0)		979 (0)
402 (23)	413 (24)	394 (13)	407 (24)		894 (3)		889 (13)
	361 (20)		361 (6)	888 (114) [f]	892 (13)	881 (114) [f]	888 (3)
247 (100)	297 (103)	247 (38) [e]	298 (103)	781 (77) [f]	774 (25)	781 (77) [f]	776 (25)
<b>2a</b>		<b>2b</b>		<b>2c</b>			
exp.	ber. [d]	exp.	ber. [d]	exp.	ber. [d]		
	3031 (2)		3043 (2)		3043 (2)		
	2962 (11)		2968 (12)		2967 (12)		
1944 (81)	1944 (390)	1936 (74)	1939 (380)	1903 (100)	1903 (368)		
1438 (4)	1444 (9)	1445 (15) [g]	1450 (12)	1445 (15) [g]	1452 (12)		
	1100 (0)		1096 (1)		1115 (0)		
993 (3)	1032 (18)	1002 (7) [g]	1042 (18)	1002 (7) [g]	1041 (18)		
	1017 (3)		1025 (4)		1020 (4)		
	301 (3)		299 (3)		295 (3)		
	269 (0)		267 (0)		262 (0)		

[a] In  $\text{cm}^{-1}$ ; relative experimentelle Intensitäten in Klammern; Argonmatrix, 8 K. [b] In  $\text{cm}^{-1}$ ; absolute berechnete Intensitäten in Klammern [ $\text{km mol}^{-1}$ ]; absolute Intensitäten mit Werten <0.5 sind als 0 angegeben. [c] QCISD/6-31G\*, unkorrigiert. [d] RHF/6-31G\*, korrigiert um einen Faktor von 0.893. [e] Erhalten durch Subtraktion der Intensitäten des von **1a** herrührenden Signals von der Gesamtintensität. [f] Die Intensität entspricht der Summe aus **3a** und **3b**. [g] Die Intensität entspricht der Summe aus **2b** und **2c**.

Verzögerung auf. Selbst nach einer Bestrahlungszeit von 24.5 h erreicht die Intensität der **2c**-Bande bei  $1903\text{ cm}^{-1}$  nur ungefähr 70 % des Wertes im Photogleichgewicht (siehe Tabelle 1). Folglich resultiert aus der Photolyse von Triplet-Propinyliden **1a** eine statistische Markierungsverteilung für **3** sofort und für **1** innerhalb von 10 h, jedoch auch nach 76 h noch eine unvollständige Markierungsverteilung für **2**.

Der zeitliche Verlauf der Photolyse ( $\lambda = 313\text{ nm}$ ) liefert Informationen über den Mechanismus der Markierungsverteilung, die uns zu dem in Schema 2 gezeigten Vorschlag führten. Bei der Photolyse von Triplet-Propinyliden **1a** entstehen die beiden Cyclopropenylidene **3a** und **3b** in einem Verhältnis von ca. 2:1. Mit der Bildung von **3b** muß eine Wasserstoffverschiebung eintreten, wobei wir nicht wissen, ob die Wanderung der Cyclisierung vorangeht oder ihr folgt. Ein einfacher Ringverschluß von **1a**, gefolgt von einer schnellen 1,2-Wasserstoffverschiebung im entstehenden **3a** erklärt die statistische Verteilung der  $^{13}\text{C}$ -Markierung in **3**<sup>[11]</sup>. Ist **3b** erst einmal entstanden, führt eine Folge von zwei reversiblen Photogleichgewichten schnell zur Markierungsvariante von Propinyliden **1b** und darauf folgend langsam zu der des Propadienylidens **2c**<sup>[4a, b]</sup>. Die Umwandlung von **1** in **2** muß durch eine photochemische 1,3-Wasserstoffverschiebung erfolgen, da zu Beginn der Photolyse von **1a** ausschließlich **2a** und **2b** gebildet werden. In Einklang mit dem vorgeschlagenen mechanistischen Schema tritt das dritte Isotopomer, **2c**, erst auf, wenn eine signifikante Menge **1b** vorhanden ist. Die Umwandlung von **1** in **2** verläuft langsam im Vergleich zu der von **1** in **3**, da **1b** relativ zu **2c** schnell entsteht und **1a** und **1b** ihr Gleichgewichtsintensitätsverhältnis nach ca. 10 h erreichen, wohingegen der Anteil an **2c** im Vergleich zu dem an **2a** und **2b** nach 76 h noch immer zunimmt. Um die bei langen Bestrahlungszeiten beobachtete kontinuierliche Zunahme von **2c** zu erklären, postulieren wir eine Rückbildung von **1** aus **2** bei der Bestrahlung mit  $\lambda = 313\text{ nm}$ . Dieser Prozeß muß sehr langsam sein, da die statistische Verteilung der Markierung in **2** selbst nach 76 h noch nicht erreicht ist.

Werden die Bestrahlungsbedingungen verändert, erhalten wir Hinweise auf einen anderen Markierungsverteilungsmechanismus bei  $^{13}\text{C}$ -markiertem Propadienyliden **2**. Bei kurzen Bestrahlungszeiten (8.3 h) entstehen bei der Photolyse ( $\lambda = 313\text{ nm}$ ) einer Matrix, die nur **1a** enthält, **1**, **2** und **3** mit nicht vollständig statistischer Verteilung der  $^{13}\text{C}$ -Kerne in **2** (siehe unten). Die Konzentration von **2c** beträgt nur 60 % der von **2b**. Breitbandbestrahlung ( $\lambda > 444\text{ nm}$ , bis zu 4 h) führt zu einer raschen Umwandlung von **2b** in **2c** und zu nahezu keiner Änderung der Konzentration von **2a** (Abb. 2). Kontrollexperimente ergaben

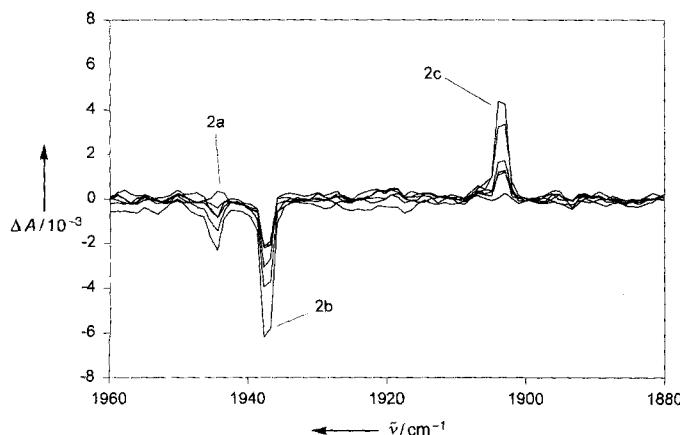
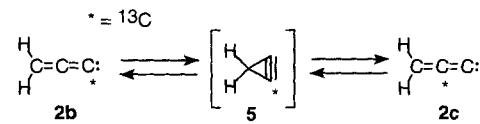


Abb. 2. Die IR-Differenzspektren, erhalten durch Bestrahlung ( $\lambda > 444\text{ nm}$ ) einer Argonmatrix, die **1a**, **b**, **2a–c** und **3a**, **b** enthält (siehe Text), veranschaulichen die Automerisierung von **2b** in **2c**. Photolysezeit: 20, 40, 50, 80, 180, 240 min.

wichtige Einschränkungen hinsichtlich der möglichen Mechanismen dieser Automerisierung: Erstens sind die Triplet-Propinylidene **1a** und **1b** bei diesen Bestrahlungsbedingungen stabil und daher keine möglichen Intermediate der Umwandlung von **2b** in **2c**. Zweitens verläuft die Umwandlung der Cyclopropenylidene **3a**, **b** in die Propadienylidene **2a–c** unter diesen Bestrahlungsbedingungen extrem langsam. Ein reversibles Photogleichgewicht zwischen **2** und **3** kann daher weder die schnellen Veränderungen bei **2b** und **2c** noch den beträchtlichen Unterschied in der Abnahmgeschwindigkeit zwischen **2a** und **2b** erklären. Daraus schließen wir, daß die Automerisierung von **2b** in **2c** ohne Beteiligung von **1** oder **3** stattfindet. Wir schlagen daher vor, daß die Umwandlung von **2b** in **2c** über ein Cyclopropin (**5**) als Intermediat oder Übergangszustand erfolgt (Schema 3). In unseren Experimenten wurden jedoch keine IR-Banden beobachtet, die **5** zugeordnet werden könnten. Nach der



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus der Automerisierung von **2b** und **2c** bei einer Bestrahlung mit  $\lambda > 444\text{ nm}$ .

Theorie entspricht Singulett-Cyclopropin **5** keinem diskreten Energieminimum, sondern einem Übergangszustand, der energetisch ca. 40  $\text{kcal mol}^{-1}$  höher liegt als **2**<sup>[5c, 7]</sup>. Die Atombewegungen in der durch eine imaginäre Frequenz gekennzeichneten Schwingung des Cyclopropins entsprechen der Ringöffnung zu **2**<sup>[7]</sup>. Ein zweiter Mechanismus, der zur Automerisierung von **2b** in **2c** führen kann, umfaßt die photochemische Spaltung von **2b** in Methylen und  $\text{C}_2$  und die anschließende rasche Rekombination an einem der beiden Enden des  $\text{C}_2$ -Fragments. Dieser Prozeß ist analog zu den bekannten Fragmentierungs-/Rekombinationsreaktionen, die bei der Photolyse von Diazomethan oder Keten in Tieftemperaturmatrices ablaufen<sup>[12]</sup>. Es erscheint uns jedoch unwahrscheinlich, daß **2b** bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (Photonenenergie  $\leq 64\text{ kcal mol}^{-1}$ ) fragmentiert.

Zusammengefaßt ergaben unsere Experimente zwei unterschiedliche photochemische Prozesse, die zu einer Verteilung der  $^{13}\text{C}$ -Markierung in  $\text{C}_3\text{H}_2$ -Isomeren führen. UV-Photolyse ( $\lambda = 313\text{ nm}$ ) verteilt die Markierung während der Photoisomerisierung von **1** in **3** (Schema 2). Breitbandbestrahlung im sichtbaren Bereich ( $\lambda > 444\text{ nm}$ ) führt über eine Automerisierung (Schema 3) zu einer Verteilung der Markierung in **2**. Beide Mechanismen laufen unter den Bedingungen einer Breitband-UV-Photolyse ( $\lambda > 237\text{ nm}$ ) ab und führen zu einer schnellen statistischen Verteilung der  $^{13}\text{C}$ -Markierung.

### Experimentelles

[1- $^{13}\text{C}$ -] und [ $3-^{13}\text{C}$ ]Diazopropin **4a** bzw. **4b** wurden durch Pyrolyse der Salze der entsprechenden Tosylhydrazone hergestellt. Die experimentellen Details der Tosylhydrazonsynthesen können über Lit. [1] erhalten werden. Die Apparatur und die Technik der Matrix-Isolations-Massenspektrometrie sind bereits beschrieben worden [13].

Ein eingegangen am 10. März, veränderte Fassung am 22. Mai 1995 [Z 7784]

**Stichworte:** Automerisierungen · Carbene · Cycloalkine · Photochemie

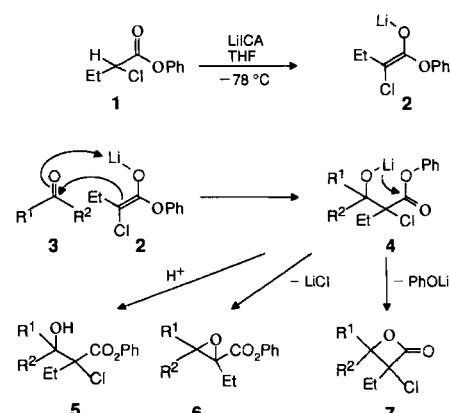
[1] R. A. Seburg, J. T. DePinto, E. V. Patterson, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 835–836.

[2] a) R. Herges, A. Mebel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8229–8237; b) die Ergebnisse früherer STO-3G-Rechnungen legten ebenfalls eine 1,3-Diradikal-

- struktur nahe: W. J. Hehre, J. A. Pople, W. A. Lathan, L. Radom, E. Wasserman, Z. R. Wasserman, *ibid.* **1976**, *98*, 4378–4383.
- [3] ESR-Experimente: R. A. Bernheim, R. J. Kempf, J. V. Gramas, P. S. Skell, *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*, 196–200; R. A. Bernheim, R. J. Kempf, E. F. Reichenbecher, *J. Magn. Reson.* **1970**, *3*, 5–9; IR-Experiment: F. K. Chi, Dissertation, Michigan State University, **1972**.
- [4] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čársky, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5183–5188; b) G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čársky, V. Špírková, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 4763–4773; c) G. Maier, T. Preiss, H. P. Reisenauer, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2014–2020; d) G. Maier, T. Preiss, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 779–782.
- [5] a) D. J. DeFrees, A. D. McLean, *Astrophys. J.* **1986**, *308*, L31–L35; b) P. Čársky, V. Špírková, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5493–5496; c) V. Jonas, M. Böhme, G. Frenking, *ibid.* **1992**, *96*, 1640–1648.
- [6] G. Maier, H. P. Reisenauer, H. Pacl, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1248–1250.
- [7] a) P. Saxe, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3239–3240; b) G. Fitzgerald, H. F. Schaefer III, *Isr. J. Chem.* **1983**, *23*, 93–96.
- [8] Für eine Übersicht über Carbene im interstellaren Raum siehe P. Thaddeus, C. A. Gottlieb, R. Mollaaghbab, J. M. Vrtilek, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1993*, *89*, 2125–2129.
- [9] Die ESR-Spektroskopie lieferte weitere Belege für die Automerisierung von **1a** in **1b**: Eine Matrix, die **1a** enthielt (Ar, 15 K,  $|D/hc| = 0.641 \text{ cm}^{-1}$ ,  $|E/hc| = 0.00130 \text{ cm}^{-1}$ , Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante  $A_x = A_y = 38 \text{ G}$ ) [1] wurde bestrahlt ( $\lambda > 237 \text{ nm}$ , 19 h; danach  $\lambda > 200 \text{ nm}$ , 7 h), um eine vollständige Verteilung der  $^{13}\text{C}$ -Markierung zu erhalten. Es erschien das Signal eines zweiten  $^{13}\text{C}$ -Propinylidens, **1b**, mit einer  $^{13}\text{C}$ -Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante von  $A_x = A_y = 24 \text{ G}$ . Simulation [1] der Aufspaltung der Hyperfeinstruktur in der  $\text{X}_2\text{Y}_2$ -Region des ESR-Spektrums reproduziert das experimentelle Spektrum nur dann zufriedenstellend, wenn eine 2:1-Mischung aus **1a** und **1b** angenommen wird.
- [10] Gaussian 92, Revision A: M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzales, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1992**.
- [11] Ein alternativer Mechanismus, bei dem der Ringschluß und die 1,2-Wasserstoffverschiebung konzertiert ablaufen, ist offensichtlich nicht in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen. Bei diesem Mechanismus müßte **1a** die Cyclopropenylidene **3a** und **3b** in einem ungefähren Verhältnis von 1:1 liefern.
- [12] C. B. Moore, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3504–3509.
- [13] R. A. Seburg, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7183–7189, zit. Lit.

nicht für eine Darzens-Reaktion eingesetzt worden. Daraus erklärt sich, daß die einfache und breit anwendbare einstufige Synthese von  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -lactonen, über die hier berichtet werden soll, bisher übersehen worden ist.

Unlängst wurde in unserer Arbeitsgruppe gefunden, daß sowohl Indium-<sup>[5]</sup> als auch Lithiumenolate<sup>[6]</sup>, die sich von  $\alpha$ -verzweigten oder geradkettigen Carbonsäurephenylestern ableiten, mit Ketonen in guten Ausbeuten zu  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetrasubstituierten oder  $\alpha,\beta,\beta$ -trisubstituierten  $\beta$ -Lactonen reagieren. Es ergab sich die Frage, ob anstelle der Phenylester von  $\alpha$ -verzweigten Carbonsäuren auch die Phenylester  $\alpha$ -halogenierter Carbonsäuren für eine  $\beta$ -Lactonsynthese eingesetzt werden können. In diesem Falle wäre dann einer der beiden  $\alpha$ -Substituenten des  $\beta$ -Lactons ein Halogen, der andere ein Alkylrest. Der Erfolg der Synthese sollte davon abhängen, ob aus dem angenommenen Zwischenprodukt **4** Lithiumphenolat leichter abgespalten wird als Lithiumchlorid.



Schema 1. Bildung der  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -lactone **7** bei der Umsetzung der Carbonylverbindungen **3** mit dem Phenylesterenolat **2**. Die Bedeutung von R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> ist in Tabelle 1 erklärt.

Um diese Frage zu klären, wurde 2-Chlorbutansäurephenylester **1** in Tetrahydrofuran (THF) mit Lithium-*N*-cyclohexyl-*N*-isopropylamid (LiICA) bei -78 °C in das Esterenolat **2** umgewandelt und mit Cyclohexanon **3a** umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurde das  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -lacton **7a** in einer Ausbeute von 83 % isoliert (Tabelle 1, Nr. 1). Dieses Experiment zeigt, daß die Eliminierung von Lithiumphenolat die einzige beobachtbare Reaktion des O-lithiierten  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -hydroxycarbonsäurephenylesters **4a** ist. Weder konnte der durch Abspaltung von Lithiumchlorid zu erwartende  $\alpha,\beta$ -Epoxyester **6a** noch der bei Protonierung von **4a** entstehende  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -hydroxyester **5a** isoliert werden. Der gleiche Reaktionsverlauf wurde beobachtet, wenn die Ketone **3b**–**f** mit dem Lithiumesterenolat **2** umgesetzt wurden. In diesen Fällen wurden die  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -lactone **7b**–**f** in guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 1, Nr. 2–6).

Für die Synthese von niedriger substituierten  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -lactonen war es von Interesse, ob auch Aldehyde in die Reaktion einbezogen werden können. Tatsächlich lieferte die Umsetzung mit dem enolisierbaren 3-Phenylpropanal **3h** das  $\beta$ -Lacton **7h** in einer Ausbeute von 40 % (Nr. 8). Der nicht enolisierbare Pivalaldehyd **3g** ergab das  $\beta$ -Lacton **7g** sogar in einer Ausbeute von 62 % (Nr. 7). Unbefriedigend verlief die Reaktion jedoch mit Butanal. In diesem Falle entstand ein kompliziertes Reaktionsgemisch, aus dem das entsprechende  $\beta$ -Lacton in einer Ausbeute von nur 10 % gewonnen werden konnte.

Im Falle unsymmetrisch substituierter Carbonylverbindungen wie Butan-2-on **3d**, Acetophenon **3f**, Pivalaldehyd **3g** und

## Unerwarteter Verlauf der Darzens-Reaktion von $\alpha$ -Chlorcarbonsäurephenylestern mit Carbonylverbindungen – eine neuartige einstufige Synthese von $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -lactonen\*\*

Christine Wedler, Annamarie Kunath und Hans Schick\*

Die Darzens-Reaktion, die klassische Methode zur Herstellung von Glycidestern durch Kondensation von Aldehyden oder Ketonen mit  $\alpha$ -Halogenkarbonsäureestern in Gegenwart einer Base, ist seit mehr als 100 Jahren bekannt<sup>[1, 2]</sup> und wird für die Synthese von  $\alpha$ -Halogen- $\beta$ -hydroxy- und  $\alpha,\beta$ -Epoxykarbonsäureestern benutzt. Durch Hydrolyse und Decarboxylierung letzterer wurde eine Vielzahl von Aldehyden<sup>[3]</sup> und Ketonen<sup>[4]</sup> gewonnen. In der Regel wurden Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- oder *tert*-Butylester als Ausgangsverbindungen verwendet<sup>[2]</sup>. Nach unserem Wissen sind die entsprechenden Phenylester bisher

[\*] Prof. Dr. H. Schick, Dr. C. Wedler, Dr. A. Kunath  
Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof  
Rudower Chaussee 5, D-12489 Berlin  
Telefax: Int. + 30/6392-4103  
E-mail: schick@aca.fta-berlin.de in INTERNET

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.