

durch die Valenzisomerisierungen $\text{BO}_b^* \rightleftharpoons \text{CC} \rightleftharpoons \text{BO}_b^*$ (siehe Abb. 7) erklärt werden (die beiden BO_b^* -Isomeren verhalten sich wie Bild und Spiegelbild), sofern der prozentuale Anteil von CC als klein angenommen wird. Dies macht verständlich, warum das Resonanzsignal der a- und a'-Protonen bei tiefen Temperaturen ein AB-System repräsentiert und warum bei höheren Temperaturen die a- und a'-Protonen NMR-spektroskopisch gleichwertig werden (ein Resonanzsignal bei $\tau = 3,58$). Für die Temperaturabhängigkeit der Resonanzsignale der b- und b'-Protonen gelten analoge Überlegungen. Die Form beider Signale entspricht den berechneten Spektren eines A_2X_2 -Systems mit $J_{\text{AX}} = 1,5$ Hz, $J_{\text{AA}} = 5,8$ Hz und $J_{\text{AX}'} = J_{\text{XX}'} = 0$ Hz. Das Auftreten einer Bande zentriert um $\tau = 6,1$ mit der relativen Intensität 2 im Spektrum bei $+80^\circ\text{C}$ und $+100^\circ\text{C}$ kann ebenfalls aufgrund der gleichen Valenzisomerisierung verstanden werden. Dieser τ -Wert entspricht ungefähr dem Durchschnittswert der chemischen Verschiebungen der Protonen Nr. 2 und 9 ($\tau_{\text{ber}} = 5,95$). Es ist ferner leicht einzusehen, daß die Protonen 3 und 10 ein Dublett, zentriert bei $\tau = 4,52$ ($J_{23} = J_{9,10} = 9$ Hz), mit der relativen Intensität 2 zeigen.

Die Signale der Protonen Nr. 7 ($\tau = 4,12$), Nr. 6 ($\tau = 4,35$) sowie Nr. 1 und 8 ($\tau = 7,65$) sollten temperaturunabhängig sein. Die kleinen Änderungen ihrer chemischen Verschiebungen können mit dem temperaturabhängigen Lösungsmittelleffekt erklärt werden. Der Anteil der CC-Isomeren am Gleichgewicht ist sicher sehr klein ($< 5\%$), andernfalls sollte eine deutliche Verschiebung der Signale der Protonen Nr. 6 und 8 im Hochtemperaturspektrum beobachtet werden. Die geringe Konzentration des CC-Isomeren wird durch das Fehlen einer scharfen Bande für die a- und a'- sowie die b- und b'-Protonen (a und a' sowie b und b' sind in CC identisch) im Tieftemperaturspektrum unterstrichen.

Überigens kann das CC-Isomere in zwei Konfigurationen auftreten: Entweder steht das O-Atom oder aber die Doppelbindung des substituierten Dihydrofuransystems über dem Cyclopropanring des Bullvalen-Skeletts. Die beiden CC-Isomeren nennen wir CC_{endo} und CC_{exo} , entsprechend der Position des O-Atoms relativ zum Cyclopropanring. Am sichtbaren Austauschprozeß nimmt nur das CC_{endo} -Isomere teil, was durch sterische Effekte erklärt werden kann. Valenzisomerisierungen unter Einbeziehung der Isomeren

CO_c^* und O_bO_c^* sind auszuschließen. Wären diese Isomeren beteiligt, so sollte eine wesentlich stärkere Mischung der Signale der Bullvalenyl-Protonen eintreten.

β) NMR-spektroskopisches Verhalten von Benzobullvalenen

Im Fall der Benzobullvalene wird eine Doppelbindung des Bullvalens durch Einbau in einen Benzolkern blockiert. Hier haben wir ein durch einen Benzolrest überbrücktes Homotropiliden-System. Die Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren der Benzobullvalene kann nur durch eine Valenzisomerisierung erklärt werden, an der zwei O_bO_c^* -Isomere beteiligt sind.

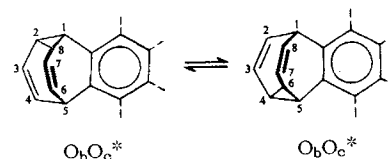


Abb. 9. Valenzisomerisierungen beim Benzobullvalen.

Die Spektren von (62), (63) und (64) bei $+70^\circ\text{C}$ sind in der Tat den Hochtemperaturspektren anderer überbrückter Homotropiliden-Systeme^[3] analog. Wichtig ist hier das Resonanzsignal zentriert um $\tau = 6,1$, das durch Mittelung der chemischen Verschiebungen zweier Cyclopropyl- (Nr. 2 und 8) (Abb. 9, linke Formel) und zweier olefinischer Protonen (Nr. 4 und 6) entsteht.

Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG., der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danke ich (G. Sch.) für die großzügige Unterstützung der Untersuchungen.

Eingegangen am 3. Februar 1967 [A 570]

ZUSCHRIFTEN

Synthese des 1,3-Dimethyl-bicyclo[1.1.0]butans

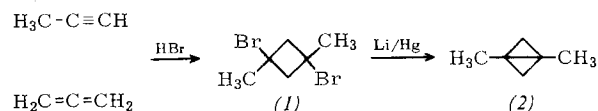
Von K. Griesbaum und P. E. Butler^[*]

Professor R. Criegee zum 65. Geburtstag gewidmet

1,3-Dimethylbicyclo[1.1.0]butan (2) entsteht mit einer Gesamtausbeute von 3%^[1] bei der durch Tri-n-butylzinnchlorid katalysierten Reaktion von Diazomethan mit 1,2-Dimethylcyclopropen oder mit dessen Vorstufe 2-Butin^[2].

Wir erhielten (2) in einer zweistufigen Synthese mit hoher Ausbeute. Die Addition von HBr an Allen und/oder Methylacetylen führt in einer einstufigen Reaktion zu einem Gemisch von cis- und trans-1,3-Dibrom-1,3-dimethylcyclobutan (1)^[3]. Rührt man dieses Gemisch 48 Std. bei Raumtempera-

tur mit einer Suspension von 2% Lithiumamalgam in Dioxan, so erhält man mit über 85% Ausbeute^[4] 1,3-Dimethylbicyclo[1.1.0]butan, das man durch fraktionierende Destillation isoliert.



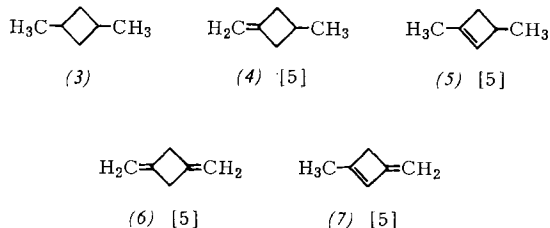
Die Struktur von (2) wird durch das NMR-Spektrum in Dioxan [Tetramethylsilan als innerer Standard, Singulett bei $\delta = 1,35$ (CH_3), 1,04 (exo-CH_2) und 0,52 (endo-CH_2), Flächenverhältnis 3:1:1] und durch das Flugzeit-Massenspektrum (Tabelle 1) bewiesen.

Tabelle 1. Bei der Reaktion (1) \rightarrow (2) gebildete Nebenprodukte.

Produkt	Retentionszeit (min) [a]	Gew.-%	Molekül-Ion bei m/e =	Charakteristische Fragment-Ionen bei m/e =
(3)	4,05	4,2	84 (C_6H_{12})	69 ($\text{M} - \text{CH}_3$); 56 (C_4H_8); 42 (C_3H_6)
(2)	4,10	87,5	82 (C_6H_{10})	81 ($\text{M} - \text{H}$); 67 ($\text{M} - \text{CH}_3$); 41 (C_3H_5)
(4) + (5)	4,25	2,3	82 (C_6H_{10})	81 ($\text{M} - \text{H}$); 67 ($\text{M} - \text{CH}_3$); 54 (C_4H_6)
(6) + (7)	4,60	2,3	80 (C_6H_8)	79 ($\text{M} - \text{H}$); 65 ($\text{M} - \text{CH}_3$)

[a] Perkin-Elmer Modell 226, Säulenlänge: 30 m, Golay-Säule, überzogen mit Phenylsilicon (50%) - Nitrilsilicon (50%).

Die Gaschromatographie des rohen Reaktionsgemisches zeigte die Anwesenheit von drei flüchtigen Nebenprodukten mit ähnlichen Retentionszeiten wie (2). Eine kombinierte Analyse durch Gaschromatographie und Flugzeit-Massenspektrometrie deutete zusammen mit der NMR-Analyse von Proben, in denen die Nebenprodukte angereichert waren, auf die Strukturen (3) bis (7).



Eingegangen am 14. April 1967 [Z 491]

[*] Dr. K. Griesbaum und Dr. P. E. Butler
 Enjay Polymer Laboratories
 P.O. Box 45
 Linden, New Jersey 07036 (USA)

[1] Bezogen auf wiedergewonnenes Ausgangsmaterial ist die Ausbeute höher, nämlich 13 % bei der Umsetzung von Diazomethan mit 1,2-Dimethylcyclopropan.

[2] W. v. E. Doering u. J. F. Coburn jr., *Tetrahedron Letters* 1965, 991; J. F. Coburn jr., Dissertation, Yale University, 1963; Diss. Abstr. 64-7137.

[3] K. Griesbaum, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 2301 (1964); *Angew. Chem.* 76, 782 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* 3, 697 (1964); K. Griesbaum, W. Naegle u. G. G. Wanless, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 3151 (1965).

[4] Durch NMR-Analyse des Gemisches vor und nach der Reaktion ermittelt. Das Signal des Lösungsmittels (Dioxan) diente als innerer Standard. Das Ergebnis der NMR-Analyse [87 % (2)] stimmt mit dem der gaschromatographischen Analyse (87,5 %, siehe Tabelle 1) überein.

[5] Das NMR-Spektrum von (4) in Dioxan zeigt als Signal für die =CH₂-Gruppe ein Quintett bei δ = 4,68, bezogen auf TMS als innerer Standard. — Das NMR-Signal des olefinischen Protons von (5) liegt bei δ = 5,70. — Das Gemisch der Verbindungen (6) und (7) wurde durch gaschromatographischen Vergleich mit einem authentischen Gemisch identifiziert.

Metallierte Ortho-trithioameisensäureester

Von D. Seebach^[*]

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Rudolf Criegee, zum 65. Geburtstag gewidmet

Über metallierte Ortho-trithioameisensäureester ist wenig bekannt^[1]. Wir erhielten Lösungen der Lithiumverbindungen (2a) bis (2f) bei -78 °C in Tetrahydrofuran durch Zugabe äquivalenter Mengen n-Butyllithium^[2] zu den Orthotri-thioestern (1a) bis (1f)^[3, 4].

Die Hydrolyse der metallierten Verbindungen (2) mit D₂O führt zu den deuterierten Orthoestern (1a') bis (1f'). Die Verbindungen (2) bilden sich überraschend glatt auch aus n-Butyllithium und Ortho-tetrathiokohlsäureester (3). [Eine derartige C-S-Spaltung wurde bisher nur am sp²-hybridisierten C-Atom beobachtet^[5].] Bei der Spaltung von (3d) (Fp = 32,3–32,7 °C^[6]) beispielsweise, isoliert man nach Hydrolyse den Ortho-trithioameisensäureester (1d) (Kp = 74 °C/0,35 Torr; n_D²⁰ = 1,6180) in 70 % Ausbeute. Die thermische Stabilität^[1, 7] nimmt in folgender Reihe ab: (2a) > (2e) > (2d) ≈ (2f) > (2c) (vgl. Tab. 1).

Bei Reaktionen von (2) mit Elektrophilen erhält man nur dann hohe Ausbeuten, wenn sie unterhalb der Zerfallstemperaturen schnell ablaufen. In Tabelle 2 sind Produkte aufgeführt, die bei der Alkylierung, Hydroxyalkylierung, Acylierung, Thiolierung, Silylierung und oxidativen Dimerisierung entstehen. (2e) gibt allgemein die höchsten Ausbeuten,

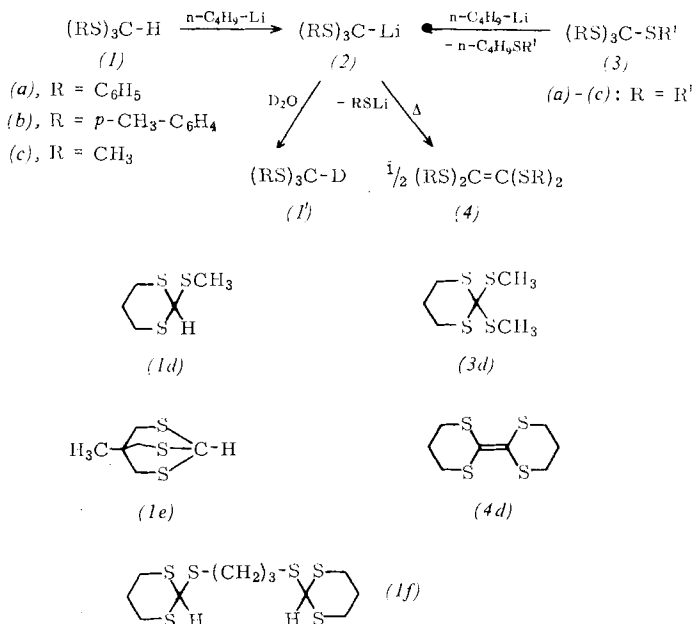


Tabelle 1. Thermischer Zerfall von (2) in Tetrahydrofuran zu den Äthylen-Derivaten (4).

	(2), Konz. (mol/l)	Temp. (°C)	Zeit (Std.)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	0,2	20	24	154,5–155,0	15
	0,2	65	12	([1]: 153–154,5)	70
(c)	0,3	-20	2	60,5–61,5	80
				([1]: 59–60)	
(d)	0,1	-30	20	140,8–141,6	80
(e)	0,1	0	24	—	stabil [a]
(f)	0,1	0	14	(4d): 140,0–141,0	60

[a] (2e) zerfällt bei Zimmertemp. in 24 Std. zu etwa 60 %; das Zerfallsprodukt wurde nicht isoliert.

was von der großen Stabilität und dem sterisch günstigen Bau herrührt. Unter den Produkten (RS)₃C-R¹ sind vor allem die sechsfach schwefel-substituierten Äthane mit R¹ = C(SC₆H₅)₃ und mit R¹ = C(SCH₃)₃ hervorzuheben. Die erste Verbindung geht im festen Zustand oberhalb 150 °C (1 Torr) quantitativ in (4a) und Diphenyldisulfid über.

Tabelle 2. Reaktionsprodukte [a] (RS)₃C-R¹ des metallierten Ortho-trithioameisensäureesters (2a).

Reagens	Produkt mit R ¹	Ausb. (%)	Fp (°C)
CH ₃ I	CH ₃	80–88	145,5–146,5 ([8]: 145–146)
CH ₃ CH ₂ CH ₃	CH(CH ₃) ₂	22 (64)	119,8–120,2 (64–66)
C ₆ H ₅ CHO	CH(OH)C ₆ H ₅	78 (79)	139–141 (174,6–175,4)
C ₃ H ₇ CHO	CH(OH)C ₃ H ₇	75	60–63
Cyclohexanon	(HO)C ₆ H ₁₀	0 [b] (77)	(174,8–175,3)
Benzophenon	C(OH)(C ₆ H ₅) ₂ [c]	74 (74)	(172,5–173,2)
Propylenoxid	CH ₂ -CH(OH)CH ₃	24	90,4–91,4
Cl-Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃	50	101–102
Cl-COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	15 (52)	85,5–86,5 (104,2–104,8)
CH ₃ S-SCH ₃	SCH ₃	80 (78)	95,2–95,8 (123,5–124,0)
C ₆ H ₅ S-SC ₆ H ₅	SC ₆ H ₅ , (3a)	86	158,8–159,4 [9]: 159
J ₂ /2	C(SC ₆ H ₅) ₃	89	196–197 (Zers.)
K ₃ [Fe(CN) ₆]		30	

[a] Das Reagens wurde bei -78 °C zugegeben, worauf man die Lösung auf Zimmertemperatur kommen ließ. — Die IR- und NMR-Spektren stehen mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[b] > 90 % Enolat.

[c] Reaktion mit (2e).