

Tabelle 1. Relative Geschwindigkeit (k_{rel}) des Ringschlusses in Abhängigkeit von der Zahl der Ringglieder (n).

Nr.	Ausgangsmaterial	Produkt	Lösungsmittel	T (°C)	n=3	n=4	k_{rel} n=5	n=6
1	$p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br}(p)$	$\text{CH}_3\overset{\oplus}{\text{O}}\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---Br}(p)$	CH_3COOH	75	1	—	6×10^{-3}	—
2	$\Theta\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n\text{Br}(p)$	$\text{O}=\text{C}_6\text{H}_4\text{---}(\text{CH}_2)_n$	CH_3OH	25	1	—	$9,1 \times 10^{-4}$	—
3	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{---cyclopropan}$ [a]	$\text{NaNH}_2/\text{Diglyme}$	60	1	—	0,25 [b]	—
4	$\text{CH}_3-\text{CO}-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{cyclopropan}$ [a]	12 n NaOH	100	1	—	0,25 [b]	—
5	$\text{Tosyl}-(\text{CH}_2)_n\text{Br}$	$\text{Tosyl}-\text{CH}(\text{CH}_2)_{n-1}$	[c]	55	1	1×10^{-4} [b]	0,01	1×10^{-4} [b]
6	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCO})_2\text{C}(\text{CH}_2)_n$	[c]	25	1	$1,5 \times 10^{-6}$	0,01	8×10^{-6}
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}\Theta$	$\text{Dioxan}/\text{H}_2\text{O}$	100	1	5×10^{-3} [b]	0,2	—
8	$\text{Tosyl-NH}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	$\text{Tosyl-N}(\text{CH}_2)_n$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	25	1	6×10^{-5}	10 [d]	6×10^{-3}
9	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-(\text{CH}_2)_n\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2)_n$	$\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$	25	1	—	10 [d]	—
10	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{Br}$	$\text{HN}(\text{CH}_2)_n$	H_2O	25	1	0,017	85	15
11	$\Theta\text{OCO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CHBr}-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{HC}(\text{H}_2\text{C})_n-\text{CO}$	H_2O	25	1	0,8	$1,2 \times 10^{-4}$	—
12	$\Theta\text{OCH}_2-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	$\text{O}(\text{CH}_2)_{n+1}$	H_2O	18	1	—	5	5×10^{-3}
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S}-(\text{CH}_2)_n\text{Cl}$	$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\oplus}{\text{S}}(\text{CH}_2)_n\text{Cl}\Theta$	H_2O	18	1	4×10^{-4}	10 [d]	—

[a] Einziges Produkt. [b] Maximaler Wert. [c] K-tert.-Butanolat in tert.-Butanol. [d] Minimaler Wert.

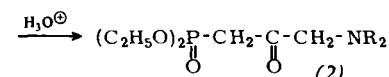
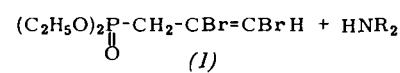
[*] Prof. Dr. J. C. M. Stirling
University of London,
King's College, Department of Chemistry
London (England), Strand, W. C. 2

- [1] B. Capon, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 18, 45 (1964).
 [2] A. C. Knipe u. J. C. M. Stirling, J. chem. Soc. (London) B, im Druck.
 [3] R. Bird u. J. C. M. Stirling, unveröffentlicht.
 [4] R. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1965, 3819.
 [5] A. T. Bottini u. C. P. Nash, J. Amer. chem. Soc. 84, 734 (1962).
 [6] M. P. Melrose, persönliche Mitteilung.

α -Aminomethyl- α' -cyclopropylketone aus γ -Amino- β -oxophosphonaten

Von G. Sturtz [*]

Moleküle mit Cyclopropyl- und solche mit Aminoketongruppen haben interessante pharmakologische Eigenschaften. Wir versuchten deshalb, beide Gruppen in einem Molekül zu vereinigen. Das leicht aus Diäthyl-2,3-dibrom-2-propenyl-



(a), $R = \text{CH}_3$

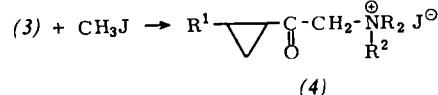
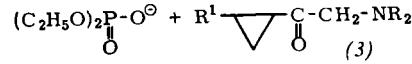
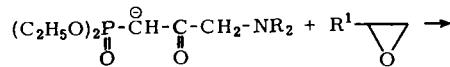
(b), $R = \text{C}_2\text{H}_5$

(c), $R_2 = -(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$

(d), $R_2 = -(\text{CH}_2)_5-$

phosphonat (1) und einem Amin zugängliche γ -Amino- β -oxophosphonat (2)^[1] dient dabei als Zwischenprodukt.

Wir konnten schon früher zeigen^[2], daß Carbanionen von β -Oxophosphonaten sich mit Epoxiden zu Alkylcyclopropylketonen umsetzen. Das Carbanion von (2) lieferte in einem Schritt die gewünschten α -Aminomethyl- α' -cyclopropylketone (3).



Zur Interpretation der Ergebnisse bei der Reaktion von (2) mit Epoxypropan (vgl. Tabelle 1) werden die Ausbeuten an (3) mit der Differenz der Beweglichkeit der Protonen zu beiden Seiten der Carbonylgruppe in Beziehung gesetzt. Die Differenz der Beweglichkeit kann in erster Näherung der

Tabelle 1. $\Delta\delta = \delta_{\text{H}(\text{P})} - \delta_{\text{H}(\text{N})}$ von (2) und Ausbeuten an (3).

	(a)	(b)	(c)	(d)
$\Delta\delta \cdot 10^{-6}$ von (2)	-0,01	-0,12	-0,07	+0,07
Ausb. (%) an (3)	47	54	35	65

chemischen Verschiebung $\Delta\delta = \delta_{\text{H}(\text{P})} - \delta_{\text{H}(\text{N})}$ entnommen werden [vgl. (3c) und (3d)]. Auch die Substitution der Aminogruppe scheint eine Rolle zu spielen [vgl. (3b) und (3c)]. Gaschromatographisch ließ sich erkennen, daß überwiegend (95%) eines der beiden Stereoisomeren von (3) gebildet wird. Die Änderung der chemischen Verschiebung δ beim Übergang von Benzol zu CDCl_3 um den Faktor 2 läßt auf eine *trans*-Konfiguration schließen^[3].

Die Verbindungen (3) reagieren mit Methyljodid zu Salzen (4) mit $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R} = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_5-$, die eine ähnliche lähmende Wirkung wie Decamethonium hervorrufen^[4].

[*] Dr. G. Sturtz
Laboratoire de Synthèse Organique

1, rue Victor Cousin, Paris
jetzt: Faculté des Sciences de Brest, Plateau du Bouguen,
Brest (29 N) (Frankreich)

[1] Bull. Soc. chim. France 1967, 1345.

[2] G. Sturtz, Bull. Soc. chim. France 1964, 2349.

[3] J. Seyden, P. Arnaud, J. L. Pierre u. M. Plat, Tetrahedron Letters 1967, 3719.

[4] Die pharmakologischen Tests wurden dankenswerterweise im Institut Pasteur, Paris, ausgeführt.

Diels-Alder-Reaktionen von Tetrahalogencyclopropenen

Von S. W. Tobey (Vortr.) und D. C. F. Law^[*]

Die Tetrahalogencyclopropene (1)^[1] geben mit Butadien in CCl_4 bei 80°C in hoher Ausbeute beständige Diels-Alder-Addukte (2). Mit Furan reagiert (1) zu (3) oder (4) (s. Tabelle 1); mit Cyclopentadien entstehen analoge Produkte.

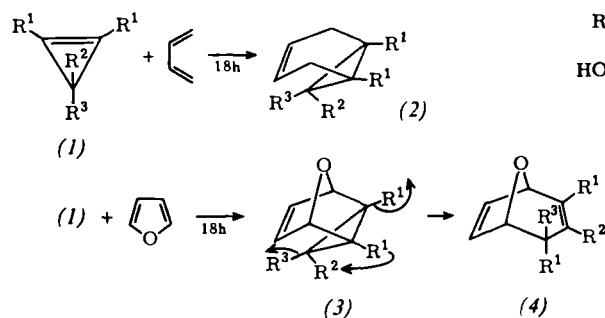


Tabelle 1. Relative Reaktionsgeschwindigkeit (k_{rel}) von (1) mit Furan bei 79°C in CCl_4 .

	R^1	R^2	R^3	k_{rel}	Produkt
a	Br	Br	Br	$1,42 \pm 0,05$	(4)
b	Cl	Cl	Cl	1,00	(4)
c	Cl	Cl	F	0,48	(3)
d	Cl	F	Cl	0,31	(4)
e	Br	F	F	0,45	(3)
f	Cl	F	F	0,29	(3)

Entsprechend den Woodward-Hoffmann-Regeln öffnet sich der Ring in (3) ausschließlich über eine Ionisierung des *syn* zur Doppelbindung stehenden Halogens. Mit $\text{R}^3 = \text{F}$ [wie in (1c), (1e) und (1f)] ist das Addukt (3) beständig; wenn $\text{R}^3 = \text{Cl}$ oder Br ist, tritt die Ringöffnung zu (4) so schnell ein, daß (3) nicht isoliert werden kann.

Die beobachtete Abstufung des dienophilen Charakters der Cyclopropene (1) bei der Reaktion mit Furan läßt darauf schließen, daß in 3,3-difluorierten Cyclopropenen [(1e) und (1f)] die Bindung im Ring verstärkt und die Energie des Grundzustandes herabgesetzt ist, so daß die Aktivierungsenergie für die Bildung des Diels-Alder-Addukts zunimmt.

Die thermische Instabilität von (3a) und (3b) sowie der Verbindungen mit CH_2 statt O verglichen mit (2a) und (2b) ist ein Maß für die Spannung dieser Verbindungen aufgrund der Methano- bzw. Epoxybrücken. Diese Brücken verzerren die Addukte derart, daß die disrotatorische Öffnung des Cyclopropanrings eingeleitet wird.

[*] Dr. S. W. Tobey und D. C. F. Law
The Dow Chemical Company
Eastern Research Laboratory
Wayland, Mass. 01778 (USA)

[1] S. W. Tobey u. R. West, J. Amer. chem. Soc. 88, 2481 (1966).

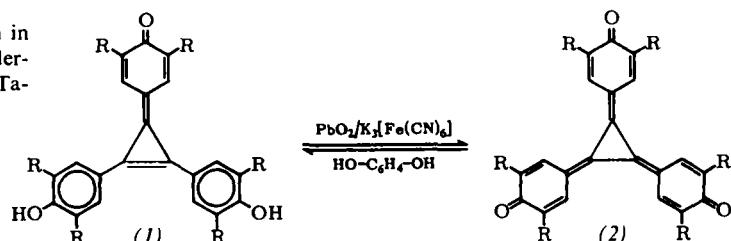
Derivate des Trichlorcyclopropeniumions

Von R. West^[*]

Trichlorcyclopropenium-tetrachloroaluminat, $\text{C}_3\text{Cl}_3^{\oplus}\text{AlCl}_4^-$, reagiert mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter Ersatz von einem, zwei oder drei Chloratomen durch aromatische Gruppen. Wenn eine der aromatischen Gruppen eine Hydroxygruppe trägt, bildet sich unter Protonenaustritt leicht ein Chinocyclopropen.

Bei der Reaktion von $\text{C}_3\text{Cl}_3^{\oplus}$ mit drei Äquivalenten eines 2,6-dialkylsubstituierten Phenols geht das primär gebildete Triarylcyclopropeniumion in ein Bis(hydroxyaryl)cyclopropen (1) über. Bei der Oxidation von (1) erhält man ein Trichinocyclopropan (2).

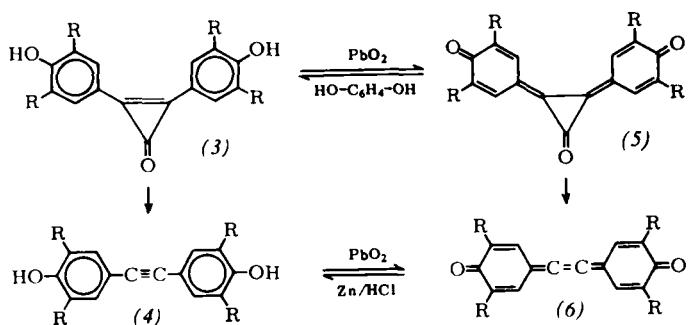
Alle sechs bisher dargestellten Verbindungen (2) sind dunkelviolette Feststoffe, die eine starke Absorptionsbande bei



770 nm aufweisen. Sie können als ungewöhnlich beständige [3]-Radikalen-Derivate angesehen werden; (2) mit $\text{R} = \text{tert-Butyl}$ kann ohne Zersetzung auf 280°C erhitzt werden.

Die Reaktion (1) \rightarrow (2) verläuft über Monoradikale. Die ESR-Spektren der Radikal-anionen von (2) zeigen, daß das ungepaarte Elektron vollständig über die drei Sechsringe delokalisiert ist.

Die Reaktion von 2,6-disubstituierten Phenolen mit $\text{C}_3\text{Cl}_3^{\oplus}$ führt bei 0°C zu Bis(hydroxyaryl)cyclopropenonen (3), die durch Bestrahlung unter CO-Verlust in Diarylacetylene (4) übergehen. Die Verbindungen (3) können reversibel zu (5) oxidiert werden, welche spontan CO verlieren und dabei Dicinoäthylene (6) bilden. (6) wird aus (4) auch durch Oxidation erhalten.



[*] Prof. Dr. R. West
Department of Chemistry, University of Wisconsin
Madison, Wisc. 53706 (USA)

[VB 159]