

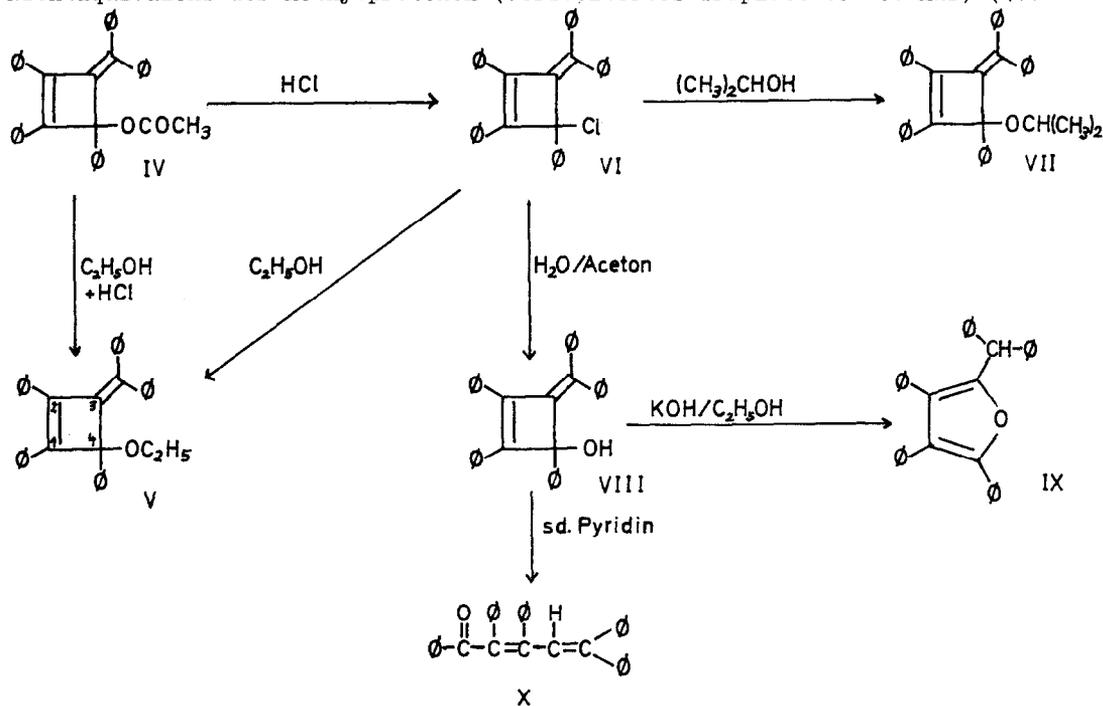
5-benzhydryl-furan (IX) vom Fp. 182-183° um, welches mit authentischer Substanz (2) identisch ist (Spektrvergleich, Mischschmelzpunkt).

2. Bei der Ozonisierung der Äthoxylverbindung V entsteht Benzophenon, welches als 2.4-Dinitrophenylhydrazon isoliert wurde.

3. In siedendem Pyridin erleidet der Alkohol VIII Ringöffnung zum 1.2.3.5.5.-Pentaphenylpentadien-(2.4)-on-(1) (X), Fp. 166-168°, welches auf unabhängigem Wege synthetisiert wurde.

4. Das UV-Spektrum von V [in CHCl_3 λ_{max} 349 m μ ($\log \epsilon$ 4.42), 358 (4.41)] spricht für ein 1.4-Diphenyl-butadien-(1.3) - System (3). Die Verbindungen IV - VIII haben praktisch identische UV-Absorptionen.

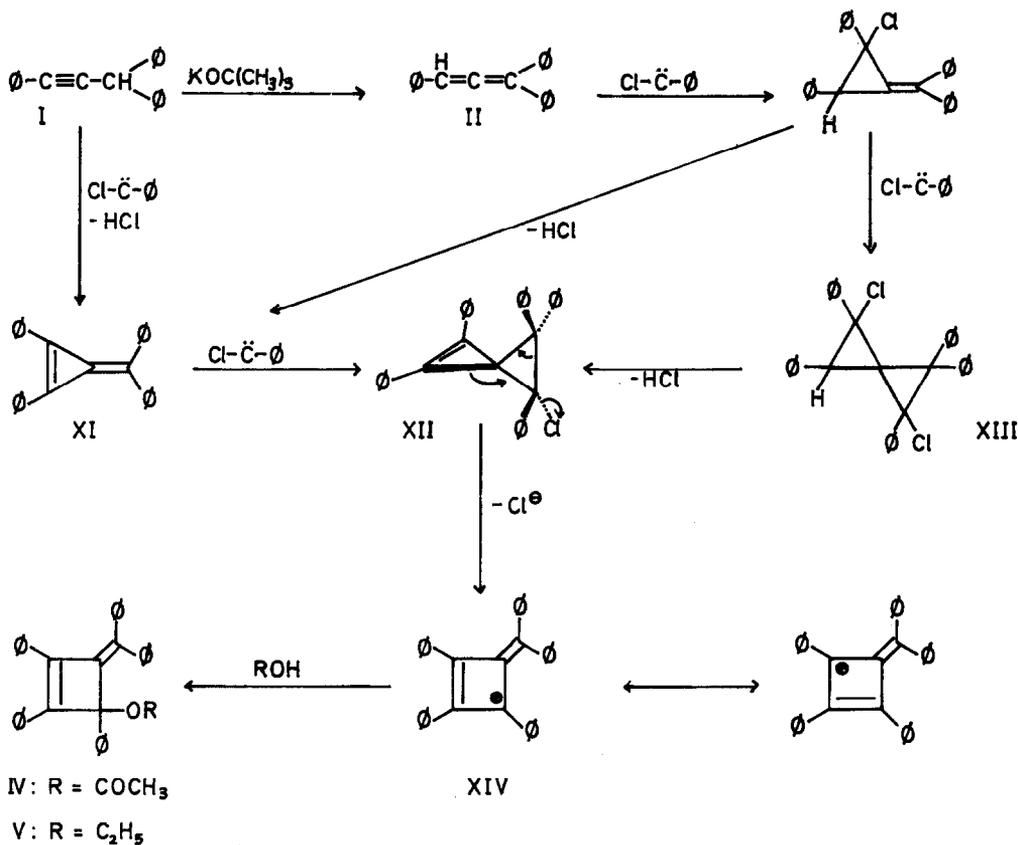
5. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen IV - VIII zeigen, abgesehen von etwaigen Signalen der Substituenten an C-4, lediglich das Vorliegen von Phenylprotonen an. Die Verbindungen IV - VIII besitzen ein Asymmetriezentrum am C-4. Im Einklang damit beobachtet man im NMR-Spektrum bei der Äthoxylverbindung V Nichtäquivalenz der Methylenprotonen (Multipllett bei 100 MHz), bei der Isopropylverbindung VII Nichtäquivalenz der Methylprotonen (verbreitertes Triplet bei 60 MHz) (4).



Für die Bildung von IV bzw. V aus Triphenylpropin und Benzalchlorid/Kaliumtert.-butylat nehmen wir folgenden Weg an:

Doppelte Addition von "Phenylchlorcarben" an Triphenylpropin bzw. Triphenylallen führt - entweder über das Tetraphenylmethylencyclopropen (XI) oder über das Spiran XIII - zum Spiropenten XII. Die Solvolyse von XII (Äthanol, Essigsäure) führt in einer Cyclopropylcarbinyl - Cyclobutyl - Umlagerung (5) über das resonanzstabilisierte Methylencyclobutenyl - Kation XIV (6) zu den Methylencyclobutenen IV bzw. V.

Die Leichtigkeit, mit der die Umwandlungen $IV \rightarrow V$, $IV \rightarrow VI$, $VI \rightarrow V$ und $VI \rightarrow VIII$ erfolgen, insbesondere die Tatsache, daß bei der Äthanololyse des Acetats IV Alkyl-Sauerstoff-Spaltung (7) [Bildung von V, nicht von VIII!] eintritt, legen nahe, daß auch diese Reaktionen über das Kation XIV verlaufen.



Herrn Prof.Dr. H. Bredereck danke ich für Unterstützung aus Institutsmitteln, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Hilfe. Frl. R. Baumbusch und Frl. I. Graessle sei für experimentelle Mitarbeit gedankt.

Literatur

- (1) E.V. Dehmlow, Chem. Ber. 100, 2779 (1967).
- (2) H.E. French und D.R. Smith, J.Amer.chem.Soc. 67, 1949 (1945).
- (3) 1.1.3.4-Tetraphenylbutadien-(1.3) hat λ_{\max} 328 m μ (log ϵ 4.28), seine Konfiguration ist jedoch nicht bekannt: G. Köbrich und H. Fröhlich, Chem. Ber. 98, 3637 (1967) und zwar S. 3642. Besser paßt das Spektrum von 1.4-Diphenyl-2-benzyl-3-benzyliden-cyclobuten mit λ_{\max} 347 m μ (log ϵ 4.52), 334 (4.57); E.V. Dehmlow, Chem.Ber. 100, 3260 (1967).
- (4) Zur Nichtäquivalenz bei Anwesenheit von benachbarten Asymmetriezentren siehe z.B. M. van Gorkom und G.E. Hall, Quart. Reviews 22, 14 (1968).
- (5) R. Breslow in Molecular Rearrangements (Edit. P. de Mayo), Bd. 1, S. 259, Interscience Publishers, New York 1963; C.D. Gutsche und D. Redmore, Carbocyclic Ring Expansion Reactions (Adv. Alicyclic Chemistry Suppl. I (Edit. H. Hart und G.J. Karabatsos), S. 3, Academic Press, New York 1968; insbesondere D.E. Applequist und G.F. Fanta, J.Amer.chem.Soc. 82, 6393 (1960).
- (6) Das Auftreten von Methylencyclobutenyl-Kationen scheint m. W. bisher nicht beobachtet worden zu sein; die relative Stabilität von Cyclobutenyl-Kationen ist hingegen wohl bekannt; siehe z.B. R. Criegee, Angew.Chem. 80, 585 (1968) Angew.Chem.internat.Edit. 7, 559 (1968); E.H. Gold und T.J. Katz, J.org. Chemistry 31, 372 (1966) und frühere Arbeiten.
- (7) E.S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, S. 401, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1962.