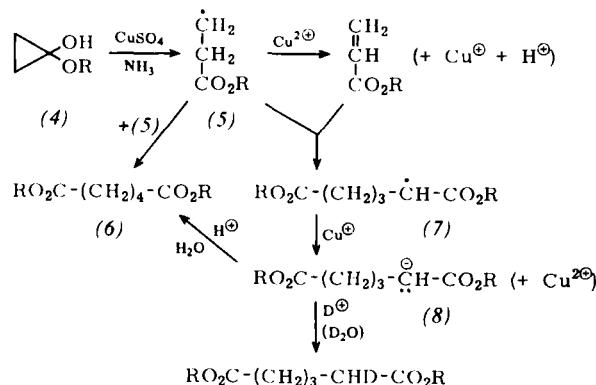


Wasser, Alkohole, Thiole, Essigsäure, Cyanwasserstoff und Amine, bilden mit (1) 1:1-Addukte. Aus (1) und Aminen können leicht die Addukte (2) und (3) gewonnen werden ($R = \text{CH}_3$).

Metallionen oxidieren 1:1-Addukte wie Cyclopropanonhydrat oder -halbacetal (4) zu Adipinsäure bzw. ihren Estern (6) ($R = \text{CH}_3$).



Das Radikal (5) wurde ESR-spektroskopisch nachgewiesen. 20% des Esters (6) entstehen durch Dimerisierung von (5); der Rest bildet sich aus (5) und Acrylsäure-methylester über (7) und (8), wie die Reaktion in D_2O zeigt.

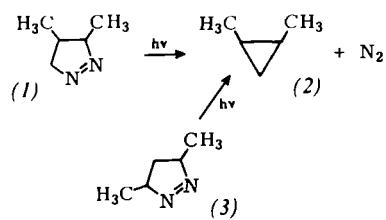
(7) addiert sich auch an Substanzen mit Doppelbindungen wie Methylvinylketon, Cyclopentenon, Butadien und Furan. Bei methyl- und *gem.-*dimethylsubstituierten Cyclopropanen hängt die Ringöffnung (und damit die Produktverteilung) stark von der Art der oxidierenden Metallionen ab.

[*] Prof. Dr. Th. J. de Boer
Universiteit van Amsterdam
Laboratorium voor organische Scheikunde
Amsterdam (Niederlande);
Nieuwe Achtergracht 129

Triplet-Trimethylen-Spezies

Von R. J. Crawford (Vortr.) und R. Morse [*]

Bei der durch Benzophenon sensibilisierten Photolyse sowohl von *cis*- als auch von *trans*-3,4-Dimethyl-1-pyrazolin (1) entsteht eine 70:30-Mischung von *trans*- und *cis*-1,2-Dimethylcyclopropan (2). 3-Methyl-1-buten bildet sich nicht.



Wir nehmen an, daß das Triplet-Pyrazolin in Stickstoff und ein dimethylsubstituiertes Triplet-Trimethylen zerfällt. Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Addition von Triplet-Methylen an *cis*- oder *trans*-2-Buten. Die räumliche Anordnung der Trimethylen-Spezies geht durch Rotation verloren; beide Isomeren führen zum gleichen Produktverhältnis. Dies stützt die Ansicht von Doering und Skell, daß das Zwischenprodukt vor dem Ringschluß rotieren kann.

Sowohl aus *cis*- als auch aus *trans*-3,5-Dimethyl-1-pyrazolin (3) erhält man *cis*- und *trans*- (2) im Verhältnis 60:40. Dies zeigt, daß die Triplet-Spezies, die sich aus (1) bildet, auf keinen Fall schnell in die aus (3) entstehende Spezies übergeht. Da hier keine Olefine entstehen, kann man schließen,

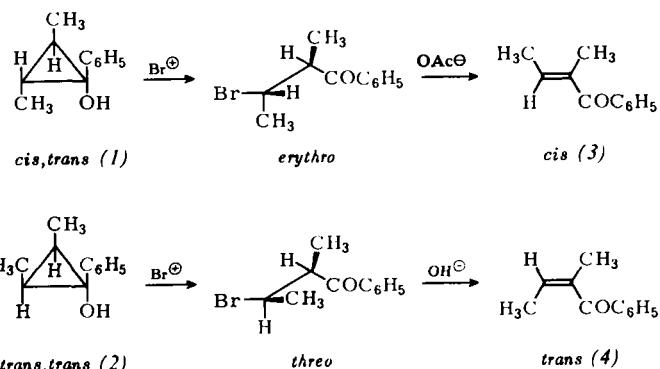
dass die Olefine, die aus Triplet-Methylen und Butenen erhalten werden, keiner 1,4-Wasserstoff-Verschiebung entstammen.

[*] Prof. Dr. R. J. Crawford und R. Morse
University of Alberta
Edmonton, Alberta (Canada)

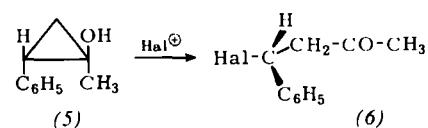
Elektrophile Spaltung von Cyclopropanolen durch Halogenierungsmittel

Von C. H. DePuy (Vortr.), W. C. Arney jr. und D. H. Gibson [*]

Bekanntlich verläuft die elektrophile Ringöffnung von Cyclopropanolen mit Protonen in saurer Lösung unter Retention der Konfiguration am C-Atom, das den Wasserstoff aufnimmt. Viele Cyclopropanole werden von Verbindungen, die positive Halogenionen bilden können (*tert*-Butylhypohalogenit, Halogen, *N*-Halogensuccinimid), schnell zu offenkettigen Ketonen gespalten. *cis,trans*- (1) und *trans,trans*-2,3-Dimethyl-1-phenylcyclopropanol (2) und die entsprechenden Acetate reagieren mit Bromierungsmitteln stereospezifisch ausschließlich unter Inversion zu den *erythro*- bzw.



threo- β -Bromketonen, die durch schwache Basen stereospezifisch in (3) bzw. (4) übergeführt werden können.



Optisch aktives *trans*-2-Phenyl-1-methylcyclopropanol (5) reagiert mit Chlorierungs- und Bromierungsmitteln ausschließlich zu 4-Halogen-4-phenyl-2-butanon (6). Auch bei dieser Reaktion tritt Inversion der Konfiguration auf. Die Konfiguration von (6) wurde aufgrund von Analogieschlüssen zugeordnet.

[*] Prof. Dr. C. H. DePuy, W. C. Arney jr. und Dr. D. H. Gibson
University of Colorado
Boulder, Colo. 80302 (USA)

Induzierter paramagnetischer Ringstrom im viergliedrigen Ring des Biphenyls und verwandter Kohlenwasserstoffe

Von H. P. Figeys [*]

Bekanntlich erscheinen die Signale der Biphenyl-Protonen im NMR-Spektrum bei höherem Feld als die der Benzol-Protonen [1,2]. Wir fanden, daß dies auch bei einigen Protonen der Benzobiphenylene der Fall ist. Dies Verhalten kann entweder auf der Anwesenheit sehr schwach entschir-