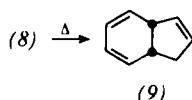
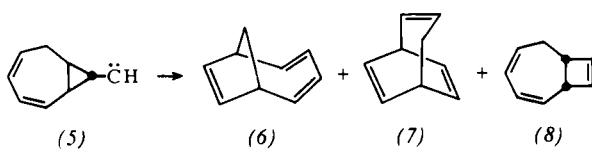
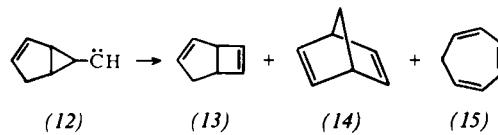
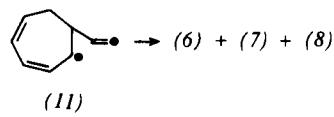
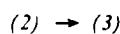
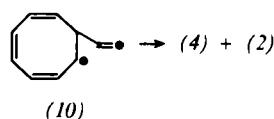


Die Umlagerung von (5) führt zu (6), (7) und (8). Man könnte vermuten, daß (6) und (7) aus (8) entstehen; (8) lagert sich aber in (9) und nicht in (6) und/oder (7) um. Deshalb wird angenommen, daß die Carbene (1) und (5) an der Umlagerung beteiligt sind. Wir schlagen einen Reaktionsablauf über (10) und (11) vor.



Ähnliche Umlagerungen finden in kleineren Systemen statt: Beispielsweise geht (12) in (13), (14) und (15) über.



[*] Prof. Dr. M. Jones jr., S. D. Reich, L. T. Scott und L. E. Sullivan
University of Princeton
Princeton, N. J. (USA)

[1] M. Jones jr. u. L. T. Scott, J. Amer. chem. Soc. 89, 150 (1967).

[2] M. Jones jr. u. S. D. Reich, J. Amer. chem. Soc. 89, 3935 (1967).

[3] S. Masamune, C. G. Chin, K. Hojo u. R. T. Seidner, J. Amer. chem. Soc. 89, 4804 (1967).

Synthese und Chemie von Bicyclo[x.2.0]-Systemen

Von A. P. Krapcho (Vortr.) und J. H. Lesser [*]

Wir fanden, daß die 1,2-Cycloaddition von Dimethylketen an Cycloolefine eine allgemeine Methode zur Gewinnung von Bicyclo[x.2.0]alkanonen mit $x = 6$ oder 7 ist. Die Strukturen der erhaltenen Bicycloalkanone wurden durch IR-, UV- und NMR-Spektroskopie in Verbindung mit Deuteriumtausch-Versuchen und Elementaranalysen ermittelt.

Es wurde versucht, einige der Bicyclo[x.2.0]alkanone zu isomerisieren. Dabei interessierte besonders die Stabilität der Brücke in den *cis*-verknüpften Verbindungen. Die Identifizierung der Isomerisierungsprodukte wurde durch die NMR-Spektren – besonders aufgrund des *gem*-Dimethylbereiches – erleichtert. Die *trans*-Bicyclo[6.2.0]decan- und *trans*-Bicyclo[7.2.0]undecan-Systeme sind stabiler als die *cis*-Isomeren.

An einem Modellsystem ähnlicher Art wurden die ersten Schritte einer Synthese des Sesquiterpens Isocaryophyllen untersucht.

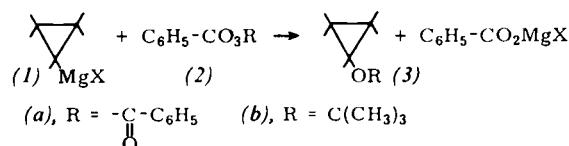
[*] Prof. Dr. A. P. Krapcho und Dr. J. H. Lesser
Department of Chemistry, University of Vermont
Burlington, Vermont 05401 (USA)

Die direkte Umwandlung von Cyclopropylbromiden in Cyclopropyloxy-Derivate

Von D. T. Longone [*]

Cyclopropylalkohole und -ester sind Schlüsselsubstanzen bei zahlreichen mechanistischen Überlegungen; an genaueren Untersuchungen dieser Verbindungen mangelt es nur wegen ihrer schlechten Zugänglichkeit. Cyclopropylhalogenide haben sich bisher trotz ihrer leichten Darstellbarkeit über Halogen-carbenreaktionen nicht als Vorstufen von Cyclopropyloxy-Derivaten – Estern, Äthern, Alkoholen – bewährt. Die Halogenide sind praktisch inert gegenüber S_N2 -Reaktionen und setzen sich auch nur unter Ringöffnung in S_N1 -Reaktionen um.

Uns gelang erstmals eine präparativ brauchbare Umwandlung von Cyclopropylhalogeniden in Cyclopropyloxyverbindungen. Dabei werden Cyclopropylcarbanionen für einen nucleophilen Angriff auf das Sauerstoffatom eines Substrates verwendet. Ein Beispiel ist die Reaktion einer Cyclopropyl-Grignard-Verbindung (1) mit Benzoylperoxid (2a) oder tert.-Butylperbenzoat (2b) zu einem Cyclopropylbenzoat (3a) bzw. einem tert.-Butyl-cyclopropyläther (3b).



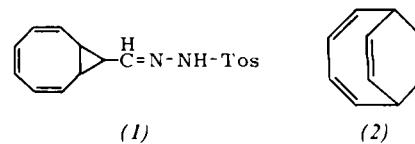
Verbindungen vom Typ (3b) sind besonders nützlich, weil sie in praktisch quantitativer Ausbeute von Acetanhydrid/ BF_3 -Äther in Acetate übergeführt werden. Cyclopropylester (3a) können mit CH_3Li oder $LiAlH_4$ reduktiv zu Cyclopropanolen gespalten werden; somit ist die Umwandlung von Halogeniden in Alkohole möglich geworden.

[*] Prof. Dr. D. T. Longone
University of Michigan
Ann Arbor, Mich. 48104 (USA)

Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen [**]

Von S. Masamune [*]

Eine Lösung von Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien-*trans*-9-carbaldehyd-tosylhydrazone (1) in trockenem Tetrahydrofuran, das eine äquimolare Menge $NaOCH_3$ enthält, wurde bei $-30^\circ C$ mit einer Hanovia-Quecksilberlampe (Pyrexfilter) bestrahlt.



Beim Aufarbeiten unterhalb $0^\circ C$ erhielten wir zwei neue Verbindungen A und B in 45 bzw. 21 % Ausbeute, außerdem Bicyclo[4.2.2]deca-2,4,7,9-tetraen (2) (7%) und Cyclooctatetraen (27%).

NMR-, UV- und massenspektroskopisch sowie durch chemische Reaktionen ergab sich, daß A Bicyclo[6.2.0]deca-2,4,6,9-tetraen (3) ist. Für B wurden die Strukturen (4) und (5) vorgeschlagen.

