

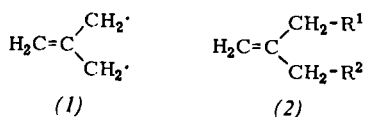
es sich bei Raumtemperatur zu kristallinem  $\text{Hg}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_2$ . Auch die Quecksilberverbindung eignet sich zur Übertragung der  $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ -Gruppe: z. B. auf  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$  oder  $\text{BCl}_3$ , wobei als Produkte  $\text{PO}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$ ,  $\text{PS}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$  bzw.  $\text{B}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$  isoliert werden.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 4. Juli 1968] [VB 179]

## Trimethylenmethan, ein theoretisch und synthetisch wertvolles allylisches Gerüst

Von F. Weiss<sup>[\*]</sup>

Trimethylenmethan ist als Diradikal (1) (2-Methylen-1,3-propandiyl) und als Gerüst der  $\alpha, \alpha'$ -disubstituierten Isobutene (2) eine interessante allylische Spezies.



Der theoretisch berechnete Triplettzustand von (1) wurde kürzlich durch EPR-Studien an dem durch Tieftemperatur-photolyse von 4-Methylen-1-pyrazolin und von 3-Methylen-cyclobutanon erzeugten Diradikal bestätigt. Dieses reaktive 1,3-Diradikal läßt sich, ähnlich wie die Cyclobutadiene, als stabiler Tricarbonylisenkomplex abfangen.

Die Eigenschaften dieses 1,3-Diradikals als Zwischenstufe lassen sich aufgrund seiner Triplettstruktur erklären. So bildet sich praktisch kein Methylencyclopropan, sondern 1,4-Dimethylencyclohexan, also ein Kopplungsprodukt, bei der Einwirkung von Kaliumdämpfen auf  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogenisobutene in der Gasphase, bei der Pyrolyse von 6-Methylen-1,4-dioxepan-2,3-dion, bei den obengenannten Photolysen

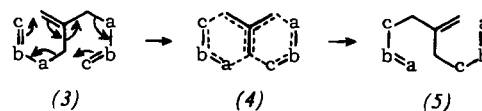
[\*] Dr. F. Weiss

Ugine Kuhlmann, Centre de Recherches de Lyon  
F-69 Pierre-Bénite (Frankreich)

sowie bei der Photolyse von Trimethylenmethaneisentr-carbonyl in Pentan. Werden im ersten Fall gleichzeitig andere Triplettmoleküle erzeugt, so kann (1) teilweise mit diesen reagieren, z. B. mit Triplett-Methylen, das aus Dijodmethan erzeugt wurde. Eine Cycloaddition von (1) an Olefine wie Butadien, Cyclopenten oder Cyclopentadien gelang bis jetzt nur bei den genannten photochemischen Umsetzungen.

Auch die unter nichtradikalischen Bedingungen erzeugten Trimethylenmethanzwischenstufen verhalten sich ungewöhnlich. Die Reaktion von  $\alpha, \alpha'$ -Dichlorisobuten mit Tetracarbonylnickel führt mit guten Ausbeuten zu 1,4,7-Trimethylencyclononan, während mit Magnesium neben Methylencyclopropan und 1,4-Dimethylencyclohexan eine Reihe makrocyclischer und offenkettiger Oligomere von (1) gebildet wird.

Das symmetrische Gerüst erlaubt bei den  $\alpha, \alpha'$ -disubstituierten Isobutenen doppelte allylische Umlagerungen nach dem allgemeinen Schema (3)  $\rightarrow$  (4)  $\rightarrow$  (5). Diese Reaktionen wurden besonders bei Claisen-Umlagerungen untersucht; Beispiele sind die Umlagerungen von Isobutenylen-dicarbon-säureestern zu  $\gamma$ -Methylenpimelinsäuren mit NaH und von Arylthern des Isobutendiols zu Bisphenolen bei 200 °C.

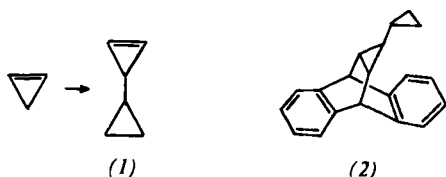


Andererseits lassen sich mit cyclischen Äthern des Isobutendiols interessante thermische Umlagerungen bewirken. 5-Methylen-1,3-dioxane geben bei 450 °C die isomeren Methallyl-ester sowie, wenn an C-2 eine Vinylgruppe steht, isomere Glutaraldehyde. 3-Methylen-2H,3,4-dihydrobenzo[b][1,4]-dioxepin gibt bei 200 °C ein 2,4-Cyclohexadienon durch eine vermutlich stufenweise Claisen-Umlagerung, welches sich bei 450 °C weiter in isomere Produkte, hauptsächlich in ein Furylcyclopentenon, umwandelt.

[GDCh-Ortsverband Ruhr, am 21. November 1968 in Mülheim/Ruhr] [VB 181]

## RUNDSCHAU

Die thermische Dimerisierung von Cyclopropen, einem der reaktionsfähigsten Olefine, untersuchten P. Dowd und A. Gold. Während bei Raumtemperatur äußerst heftige Polymerisation stattfindet, wird bei -25 °C in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - oder n-Pentan-Lösung das Dimere (1) erhalten. Die Dimerisierung folgt möglicherweise dem „en“-Mechanismus. (1) läßt sich

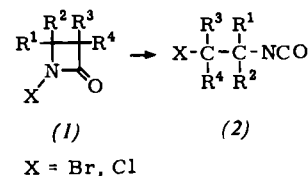


bei Raumtemperatur gaschromatographisch isolieren, muß aber wegen extremer Labilität bei -78 °C aufbewahrt werden. Bei 10 °C geht es in  $\text{CHCl}_3$  mit Anthracen in das Addukt (2),  $\text{Fp} = 117-117,5$  °C, über. / Tetrahedron Letters 1969, 85 / -Ma. [Rd 969]

Die anodische Oxidation von  $\text{Ag}_2\text{O}$  zu  $\text{AgO}$  in KOH-Lösung untersuchten M. Fleischmann, D. J. Lax und H. R. Thirsk.  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{O}$ -Elektroden wurden bei kontrolliertem Potential, das in 20-mV-Stufen über 300 mV geändert wurde, oxidiert und die Spannungs-Zeit-Kurven aufgenommen.  $\text{Ag}^+$ -Ionen in  $\text{Ag}_2\text{O}$  reagieren mit adsorbierten OH-Radikalen im ge-

schwindigkeitsbestimmenden Schritt zu  $\text{AgO}$  und  $\text{H}^+$ . Einmal gebildete  $\text{AgO}$ -Keime wachsen an der Grenzfläche  $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Elektrolyt}$  dreidimensional weiter. Bei niedrigen Elektrodenpotentialen findet man wegen des vorgelagerten  $\text{OH}^-$ -Entladungsgleichgewichtes Reaktion 1. Ordnung bezüglich  $\text{OH}^-$ ; bei hohen Elektrodenpotentialen sind die Bereiche, an denen  $\text{AgO}$  wächst, voll belegt, und die Reaktion wird vom Potential und der  $\text{OH}^-$ -Konzentration unabhängig. / Trans. Faraday Soc. 64, 3137 (1968) / -Hz. [Rd 958]

Eine neue Umlagerung der  $\beta$ -Lactame beobachtete K.-D. Kampe. N-Brom- und N-Chlor-2-azetidinone (1) lagern sich in Anwesenheit C-C-ungesättigter Verbindungen, z. B.



Allylchlorid, Vinylchlorid und Vinyläther, sowie katalytischer Mengen von Radikalbildnern in  $\beta$ -Brom- bzw.  $\beta$ -Chloralkylisocyanate (2) um. Die Gruppen  $\text{R}^1-\text{R}^4$  sind inerte Substituenten. / Tetrahedron Letters 1969, 117 / -Ma. [Rd 968]