

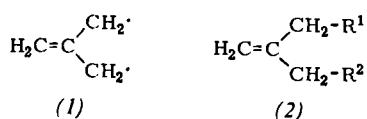
es sich bei Raumtemperatur zu kristallinem $\text{Hg}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_2$. Auch die Quecksilberverbindung eignet sich zur Übertragung der $(\text{CF}_3)_2\text{NO}$ -Gruppe: z.B. auf POCl_3 , PSCl_3 oder BCl_3 , wobei als Produkte $\text{PO}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$, $\text{PS}[\text{ON}(\text{CF}_3)_2]_3$ 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 [*]

Trimethylenmethan ist als Diradikal (1) (2-Methylen-1,3-propandiyil) und als Gerüst der α,α' -disubstituierten Isobutene (2) eine interessante allylsche Spezies.



Der theoretisch berechnete Tripletzustand 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 Tricarbonyleisenkomplex absangen.

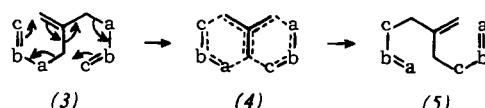
Die Eigenschaften dieses 1,3-Diradikals als Zwischenstufe lassen sich aufgrund seiner Triplettstruktur erklären. So bildet sich praktisch kein Methylenyclopropan, sondern 1,4-Dimethylenyclohexan, also ein Kopplungsprodukt, bei der Einwirkung von Kaliumdämpfen auf α,α' -Dihalogenisobutene in der Gasphase,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

[*] Dr. F. Weiss
Ugine Kuhlmann, Centre de Recherches de Lyon
F-69 Pierre-Bénite (Frankreich)

sowie bei der Photolyse von Trimethylenmethaneisentri-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 Dijod-methan erzeugt wurde. Eine Cycloaddition von (1) an Olefine wie Butadien, Cyclopenten oder Cyclopentadien gelang bis jetzt nur bei den genannten photochemischen Umsetzun-gen.

Auch die unter nichtradikalischen Bedingungen erzeugten Trimethylenmethanzwischenstufen verhalten sich ungewöhnlich. Die Reaktion von α,α' -Dichlorisobuten mit Tetra-carbonylnickel führt mit guten Ausbeuten zu 1,4,7-Trimethylenencyclonanon, während mit Magnesium neben Methylen-cyclopropan und 1,4-Dimethylenyclohexan eine Reihe makrocyclischer und offenkettiger Oligomerer von (1) gebildet wird.

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

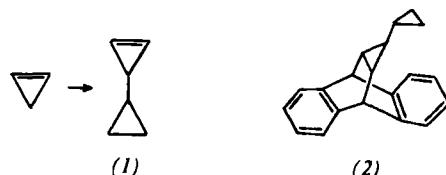


Andererseits lassen sich mit cyclischen Äthern des Isobutenediols interessante thermische Umlagerungen bewirken. 5-Methylen-1,3-dioxane geben bei 450 °C die isomeren Methallylestere sowie, wenn an C-2 eine Vinylgruppe steht, isomere Glutaraldehyde. 3-Methylen-2*H*,3,4-dihydrobenzo[*b*][1,4]-dioxepin 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

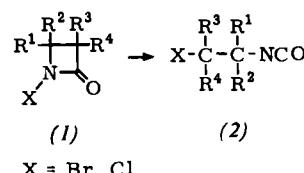
Die thermische Dimerisierung von Cyclopropen, einem der reaktionsfähigsten Olefine, untersuchten P. Dowd und A. Gold. Während bei Raumtemperatur äußerst heftige Polymerisation stattfindet, wird bei -25°C in CH_2Cl_2 - oder n-Pentan-Lösung das Dimere (1) erhalten. Die Dimerisierung folgt möglicherweise 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 CHCl_3 mit Anthracen in das Addukt (2), $\text{Fp} = 117\text{--}117,5^{\circ}\text{C}$, über. / Tetrahedron Letters 1969, 85 / -Ma. [Rd 969]

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

Eine neue Umlagerung der β -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 β -Brom- bzw. β -Chlor-alkylisocyanate (2) um. Die Gruppen R^1-R^4 sind inerte Substituenten. / Tetrahedron Letters 1969, 117 / -Ma.