

Symposium über die Chemie kleiner Ringe

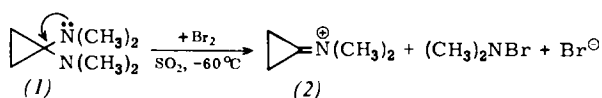
Vom 13.–16. September 1971 fand in Louvain (Belgien) ein Symposium über die Chemie kleiner Ringe und aktivierter Mehrfachbindungen statt.

Aus den Vorträgen:

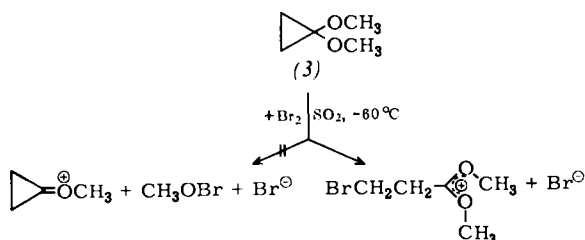
Kationen und Radikale aus Cyclopropanon-Addukten

Von Th. J. de Boer^[*]

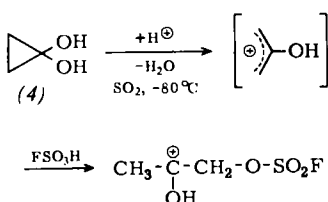
Kationen: Cyclopropyl-Kationen sind sehr instabil; es existieren überhaupt nur solche, die mit einem starken Elektronendonator wie der Dimethylaminogruppe substituiert sind. Solche Kationen sind zugänglich durch Reaktion von Cyclopropanon-Addukten wie (1) mit Lewis-Säuren (z. B. Br₂).



Das Cyclopropyldimethylimmonium-Ion (2) kann im NMR-Spektrum gut beobachtet werden. Eine andere Reaktion tritt auf, wenn das Dimethylacetal von Cyclopropanon (3) mit Brom reagiert: Es findet ausschließlich Ringöffnung statt. Das Oxonium-Ion mit intaktem Cyclopropanring kann nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden, obwohl derartige Ionen aus Acetalen mit größeren Ringen leicht gebildet werden.



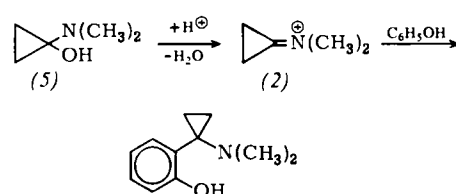
In der Cyclopropylreihe ist die Neigung zur Bildung einer exocyclischen Doppelbindung zum positiv geladenen Sauerstoff offensichtlich äußerst gering. Das zeigt sich auch im Verhalten des Cyclopropanons [oder seines Hydrats (4)] gegenüber starken Brønstedt-Säuren wie FSO₃H bei niedrigen Temperaturen. Das am Sauerstoff protonierte Cyclopropanon kann nicht durch NMR-Spektroskopie nachge-



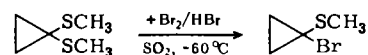
wiesen werden, sondern es überwiegt auch hier die Ringöffnung, allerdings unter Bruch einer anderen C—C-Bindung als bei der Bromierung des Acetals (3).

Die disrotatorische Ringöffnung von (4) führt zum 2-Hydroxyallyl-Kation, das allerdings im NMR-Spektrum nicht gefunden wird, da es mit Fluoroschwefelsäure rasch zum protonierten Fluorosulfat des Hydroxyacetons weiterreagiert^[1].

Das (Mono-)Dimethylaminaddukt (5) des Cyclopropanons geht eine Mannich-Reaktion mit Ketonen und Phenolen oder Enolen ein, vermutlich über das Immonium-Ion (2).

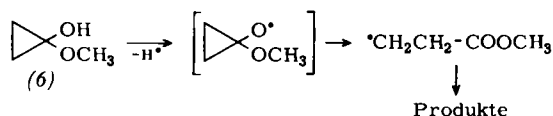


Ein durch den benachbarten Schwefel stabilisiertes (nicht-planares?) Cyclopropyl-Kation scheint Zwischenprodukt bei der Reaktion von Cyclopropanondithioacetal mit Brom zu sein.

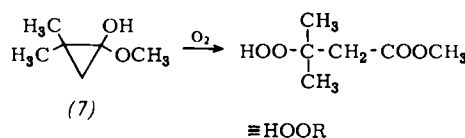


Diese Substitution steht im auffälligen Gegensatz zur Ringöffnung des Acetals (3).

Radikale: Das Cyclopropanonhalbacetal (6) wird bei Raumtemperatur leicht durch Metall-Ionen oxidiert, möglicherweise über das (nie nachgewiesene) Cyclopropyloxy-Radikal.



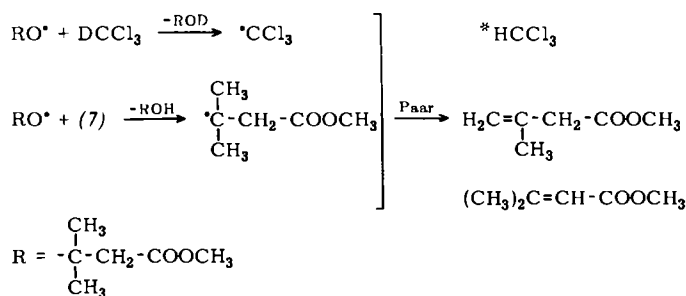
Die Reaktion von (6) mit molekularem Sauerstoff ist langsam, doch wird sie durch eine Phenylgruppe oder zwei Methylgruppen am Ring [wie in (7)] stark beschleunigt.



Im NMR-Spektrum einer frisch bereiteten Lösung des Halbacetals (7) in CDCl₃ treten nach einer kurzen Induktionsperiode starke Signale des CHCl₃ auf. Während dieser Zeit bildet Sauerstoff aus der Luft spontan ein Hydroperoxid (ROOH), dessen Zerfallsprodukt RO[•] Radikalreaktionen auslöst.

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

Die Mischung des Singulett- und des Triplett-Zustandes im Radikalpaar erklärt das Signal von CHCl_3 . Unter günstigen Bedingungen, besonders in Benzol mit Peroxid-Zusatz, treten Absorptions/Emissions-Multipletts ungesättigter Produkte auf, deren Natur im Einklang mit neueren CIDNP-Theorien ist.



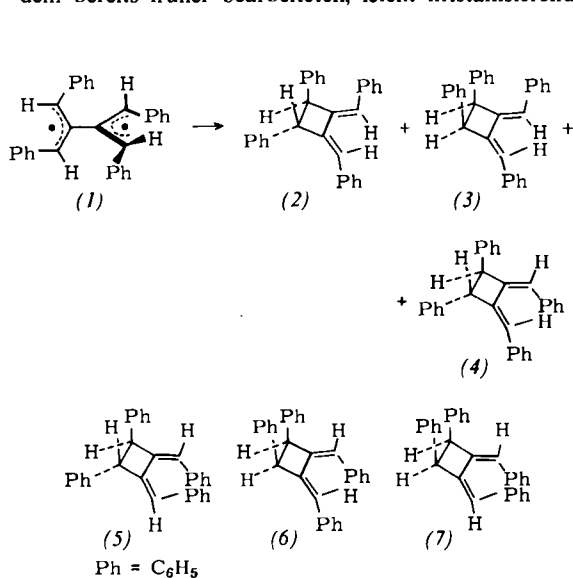
[1] Eine andere Erklärung gaben G. A. Olah u. M. Calin, J. Amer. Chem. Soc. 90, 938 (1968).

Dimerisierung von optisch aktivem 1,3-Diphenylallen

Von E. V. Dehmlow^[*]

Die Dimerisierung von Allenen zu substituierten 1,2-Bis-(methylen)cyclobutanen wird meist als zweistufiger Prozeß über ein 2,2'-Bis(allyl)-Diradikal mit senkrecht zueinander stehenden Molekülhälften (1) formuliert^[1]. Einzig im Falle des 1,2-Cyclononadiens wurde bisher mit einem optisch aktiven Allen hoher Drehung gearbeitet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse lassen auch die Deutung als synchrone $[\pi_2 + \pi_2]$ -Reaktion zu^[2]. Es erschien deshalb wünschenswert, ein weiteres optisch aktives Allen zu testen.

Die Drehung von 1,3-Diphenylallen ($[\alpha]_D^{31} = 360^\circ$) nahm in aprotischen Lösungsmitteln nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung ab. Die Reaktionsprodukte waren optisch inaktiv. Nach zwei Halbwertszeiten zurückgewonnenes Ausgangsmaterial hatte unveränderte Aktivität. Die eingehende Untersuchung des Produktgemisches zeigte, daß neben dem bereits früher bearbeiteten, leicht kristallisierenden



[*] Prof. Dr. E. V. Dehmlow
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni Nr. 135

Dimeren (3)^[3,4] zwei neue Isomere [(2), (4)] sowie offenbar höhere Oligomere vorlagen. Demnach verläuft die Reaktion über eine Zwischenstufe vom Typ (1).

Insgesamt sind die sechs Strukturen (2) bis (7) möglich. Bestrahlung des schon länger bekannten^[3] Dimeren (3) (ätherische Lösung, Quecksilberdampf-Hochdruckstrahler, Jenaer Glasfilter) lieferte die noch fehlenden drei Isomeren (5)–(7). Aufgrund des früher durchgeführten Abbaus des ersten Dimeren (3) und der NMR-Spektren konnten alle Strukturen zugeordnet werden. Danach entstehen in der thermischen Reaktion (2), (3) und (4) in etwa gleichen Mengen. Es fällt auf, daß dies die thermodynamisch günstigsten Isomeren sind, während in anderen Fällen^[1] Verbindungen mit sterisch ungünstiger Anordnung der Reste an den exocyclischen Doppelbindungen in Erscheinung treten. Unsere Ergebnisse hängen offenbar mit der starken Stabilisierung beider Radikalhälften der Zwischenstufe (1) zusammen.

[1] Übersicht: J. E. Baldwin u. R. H. Fleming, Fortschr. Chem. Forsch. 15, 281 (1970).

[2] W. R. Moore, R. D. Bach u. T. M. Ozretich, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5918 (1969).

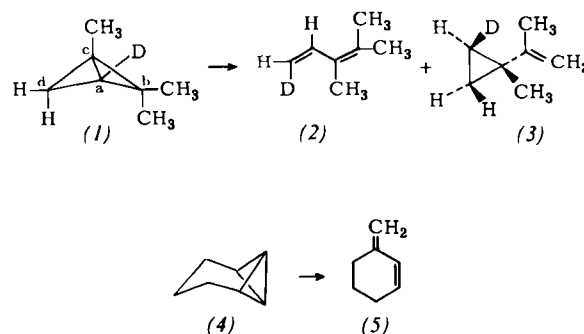
[3] E. V. Dehmlow, Chem. Ber. 100, 3260 (1967).

[4] H. A. Staab u. H.-A. Kurmeier, Chem. Ber. 101, 2697 (1968).

Durch Übergangsmetall-Komplexe beschleunigte Reaktionen stark gespannter polycyclischer Moleküle

Von Paul G. Gassman^[*]

Die katalytische Isomerisierung stark gespannter Ring-systeme wie Bicyclo[1.1.0]butan, Bicyclo[2.1.0]pentan oder Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan findet bei niedrigen Temperaturen in Gegenwart einer Vielzahl von Übergangsmetall-Komplexen statt. Beispiele für solche Umlagerungen sind die Umwandlung von (1) in ein Gemisch aus (2) und (3) oder die Isomerisierung von (4) zu (5). Beide Reaktionen verlaufen leicht bei 25°C in Gegenwart von Spuren Dicarbonylchlororhodium.



Die Bildung von (2) aus (1) zeigte, daß an der Isomerisierung eine Lösung der zentralen Bindung (a-c) und einer Außenbindung (a-b) unter gleichzeitiger Wasserstoffwanderung von C_d nach C_a beteiligt war. Formal kann diese Umwandlung über eine Zwischenstufe (6) ↔ (7) beschrieben werden. Ein wichtiger Hinweis auf ihren Carben-Charakter ergibt sich aus der Isomerisierung von 1-Methyl-2,2-

[*] Prof. Dr. P. G. Gassman
Department of Chemistry, The Ohio State University
Columbus, Ohio 43210 (USA)