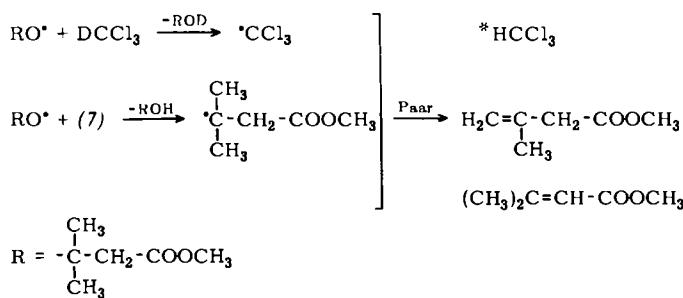


Die Mischung des Singulett- und des Triplet-Zustandes im Radikalpaar erklärt das Signal von CHCl_3 . Unter günstigen Bedingungen, besonders in Benzol mit Peroxid-Zusatz, treten Absorptions/Emissions-Multiplets ungesättigter Produkte auf, deren Natur im Einklang mit neueren CIDNP-Theorien ist.



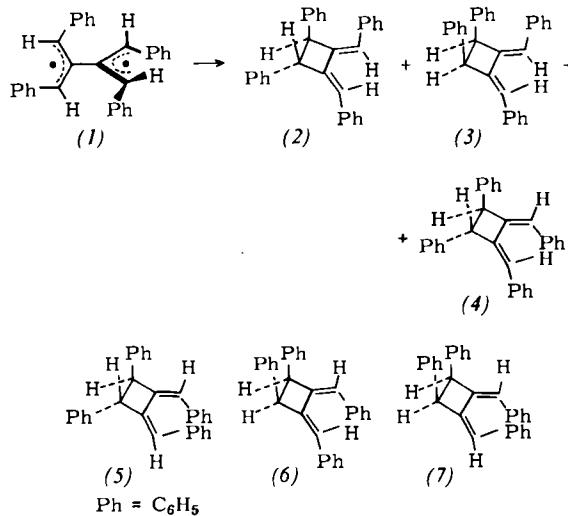
[1] Eine andere Erklärung gaben G. A. Olah u. M. Calin, J. Amer. Chem. Soc. 90, 938 (1968).

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 $[\pi_{\text{a}}^2 + \pi_{\text{a}}^2]$ -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, 4] 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).

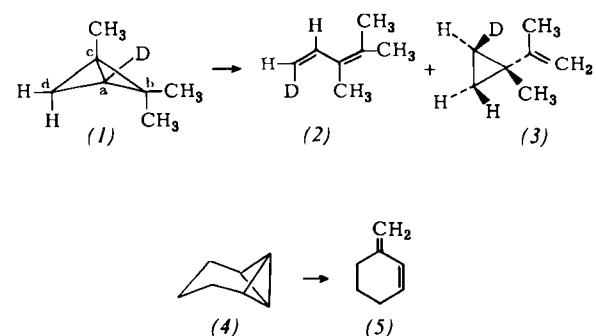
[3] E. V. Dehmlow, Chem. Ber. 100, 3260 (1967).

[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 Ringsysteme 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 eines 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.



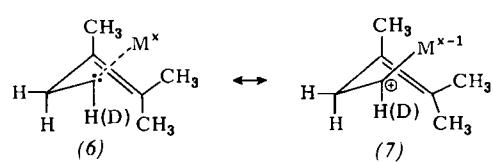
Die Bildung von (2) aus (1) zeigte, daß an der Isomerisierung eine Lösung der zentralen Bindung (a-c) und einer Außenbindung (a-b) unter gleichzeitiger Wasserstoffwanderung von C_d nach C_a beteiligt war. Formal kann diese Umwandlung über eine Zwischenstufe (6) \leftrightarrow (7) beschrieben werden. 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)

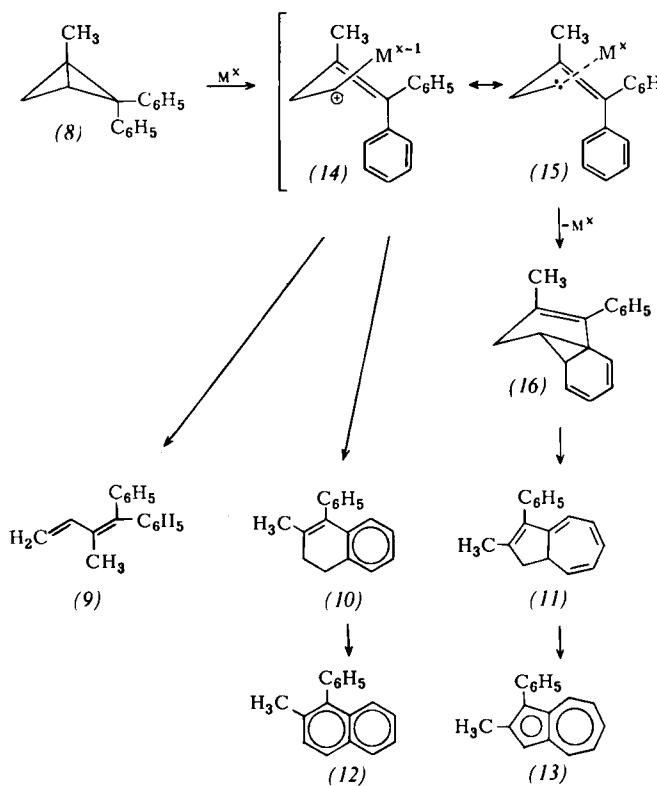
diphenylbicyclo[1.1.0]butan (8) durch Dicarbonylchlororhodium. Diese Umlagerung führte zu einem Gemisch aus (9), (10) und (11). Zugabe von Chloranil zum rohen Ge-

Cycloadditionen und Umlagerungen von 2-Oxyallyl-Systemen

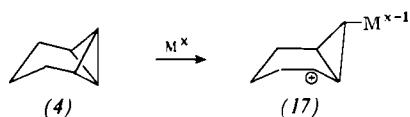
Von H. M. R. Hoffmann^[*]



misch der Umlagerungsprodukte überführte (10) und (11) in (12) bzw. (13). Es wird angenommen, daß aus (8) zunächst ein Zwischenprodukt (14) \leftrightarrow (15) entsteht. Carben-addition an einen der aromatischen Kerne würde dann zu (16) und weiter durch Valenztautomerisierung zu (11) führen.



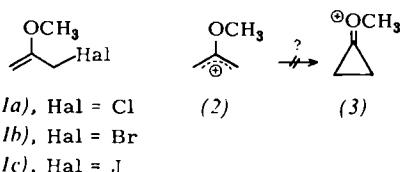
Die Umlagerung von (4) und seinem 1-Methyl-Derivat wurde genauer untersucht. Dabei zeigte sich, daß verschiedene Metallkomplexe verschiedene Produkte liefern. Es ergaben sich Anhaltspunkte, daß der erste Schritt der Iso-



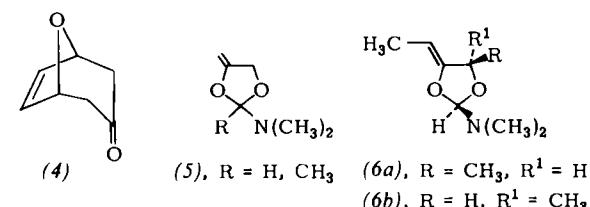
merisierung von (4) der Bruch einer seitlichen Bindung unter Bildung von (17) ist. Das weitere Schicksal von (17) hängt von M^* ab. Durch Verwendung eines nucleophilen Lösungsmittels konnte (17) vor der weiteren Umlagerung abgefangen werden.

Die bislang unbekannten 2-Methoxyallylhalogenide (1a) bis (1c) wurden auf zwei unabhängigen Wegen synthetisiert:

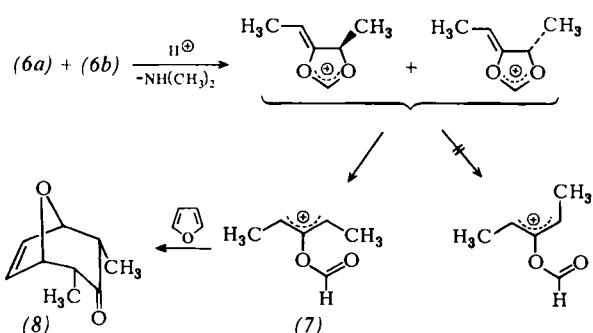
1. durch Reaktion von 2-Methoxypropen mit *N*-Halogen-succinimiden und
2. durch Pyrolyse von 1-Halogen-2,2-dimethoxypropanen in Gegenwart eines schwach sauren Katalysators^[1].



Versuche, aus (1b) unter einer Vielzahl von Bedingungen ein langlebiges 2-Methoxyallyl-Kation (2) zu erzeugen, blieben aufgrund der Empfindlichkeit des Ausgangsmaterials ohne Erfolg^[2]. Die Behandlung von 2-Methoxyallylbromid (1b) mit Silbertrifluoracetat in Gegenwart von konjugierten Dienen und Natriumcarbonat ergab jedoch siebengliedrige Cycloaddukte^[3]. Beispielsweise wurde in Gegenwart von Furan 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on (4) erhalten^[4]. Die Reaktion von 2-Methoxyallylbromid mit Silbertrifluoracetat in Abwesenheit konjugierter Diene gab keinen Hinweis auf einen elektrocyclischen Prozeß unter Bildung des 1-Methoxycyclopropyl-Kations (3).



Die Bromabspaltung aus α,α -Dibromketonen mit Zink/Kupfer in Dimethylformamid und Dimethylacetamid ergibt in einer neuen, allgemeinen Reaktion 2-Dimethylamino-4-methylen-1,3-dioxolane (5)^[5]. Derartige Heterocyclen, die formal als Produkte einer 1,3-dipolaren Addition von Oxyallyl-Systemen an Dimethylformamid angesehen



[*] Dr. H. M. R. Hoffmann
Department of Chemistry, University College
London WC1H OAJ (England)