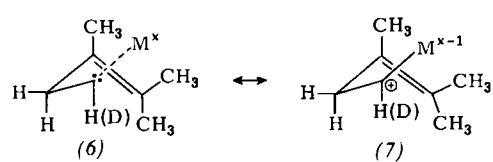


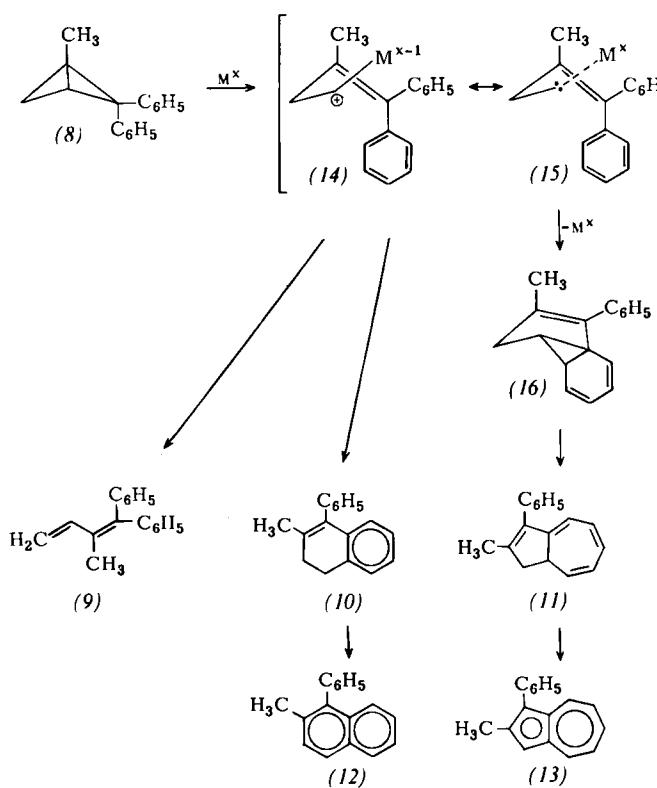
diphenylbicyclo[1.1.0]butan (8) durch Dicarbonylchlororhodium. Diese Umlagerung führte zu einem Gemisch aus (9), (10) und (11). Zugabe von Chloranil zum rohen Ge-

Cycloadditionen und Umlagerungen von 2-Oxyallyl-Systemen

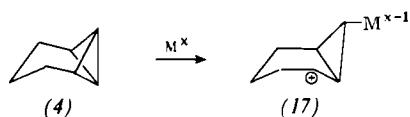
Von H. M. R. Hoffmann^[*]



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.



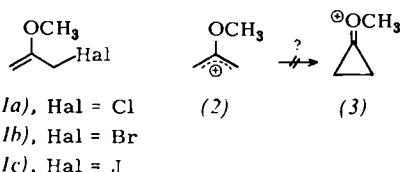
Die Umlagerung von (4) und seinem 1-Methyl-Derivat wurde genauer untersucht. Dabei zeigte sich, daß verschiedene Metallkomplexe verschiedene Produkte liefern. Es ergaben sich Anhaltspunkte, daß der erste Schritt der Iso-



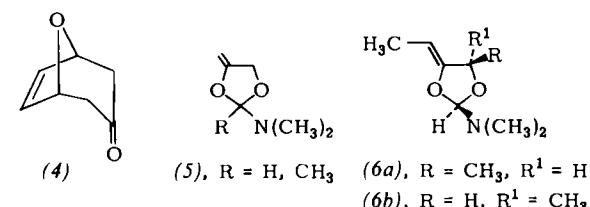
merisierung von (4) der Bruch einer seitlichen Bindung unter Bildung von (17) ist. Das weitere Schicksal von (17) hängt von M^* ab. Durch Verwendung eines nucleophilen Lösungsmittels konnte (17) vor der weiteren Umlagerung abgefangen werden.

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

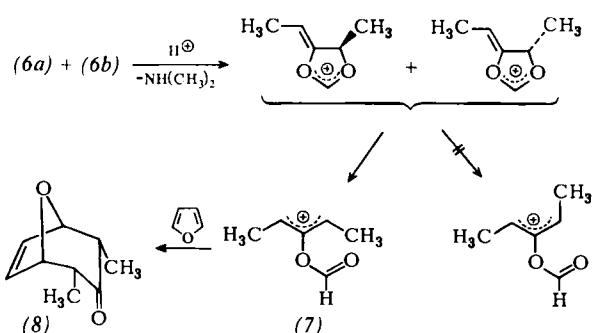
1. durch Reaktion von 2-Methoxypropen mit *N*-Halogen-succinimiden und
2. durch Pyrolyse von 1-Halogen-2,2-dimethoxypropanen in Gegenwart eines schwach sauren Katalysators^[1].



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)

werden können, sind sehr reaktiv und gehen zahlreiche Umsetzungen ein. Zum Beispiel bildet sich aus (6a) + (6b) und Furan beim Stehen bei Raumtemperatur ausschließlich das *cis*-diäquatoriale Addukt (8).

Demnach entsteht das intermediäre 1,3-Dimethyl-2-formyloxyallyl-Kation stereospezifisch in der W-Konfiguration (7) und vereinigt sich mit Furan über einen wannen-ähnlichen, siebengliedrigen Übergangszustand. 2-Oxyallyl-Kationen wurden auch über Organometall-Verbindungen in Gegenwart von Furan und Cyclopentadien erzeugt; es konnte eine Fülle von 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen und Bicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen dargestellt werden^[6].

[1] G. Greenwood u. H. M. R. Hoffmann, J. Org. Chem. 37 (1972), im Druck.

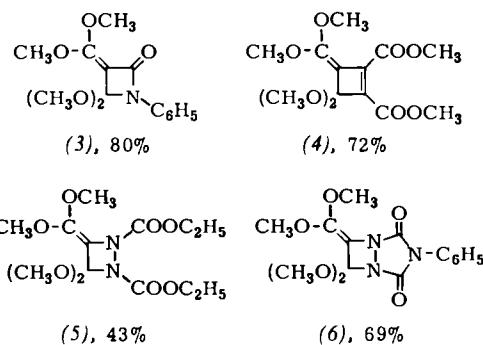
[2] G. A. Olah et al., persönliche Mitteilung über unveröffentlichte Arbeiten.

[3] Siehe H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan u. G. Greenwood, J. Chem. Soc. B 1971, 2257, und dort zit. Lit.

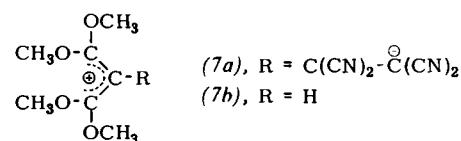
[4] G. Greenwood, A. E. Hill u. H. M. R. Hoffmann, noch unveröffentlicht.

[5] H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, E. A. Schmidt u. R. H. Smithers, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972), im Druck.

[6] H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens u. R. H. Smithers, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.



methoxyallen und Tetracyanäthylen bei Raumtemperatur rasch mit dem 1,4-Dipol (7a) ins Gleichgewicht^[2]. Weitere Einblicke in das Verhalten solcher Dipole ergab eine Untersuchung des Tetramethoxyallyl-Kations (7b), das durch Protonierung von Tetramethoxyallen mit Fluoroschwefel-



säure entsteht. Im NMR-Spektrum von (7b) erkennt man bei 20°C nur ein Methoxy-Signal. Diese Äquilibrierung der Methoxy-Gruppen erfordert bei -20°C ein ΔG° von 12.7 kcal, was wahrscheinlich eher der Schwelle der Allyl-Rotation als der der Methoxy-Rotation entspricht.

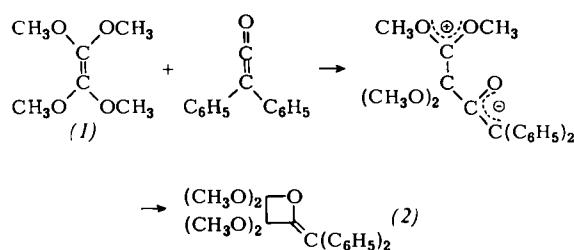
[1] R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 754 (1968).

[2] R. W. Hoffmann u. W. Schäfer, Angew. Chem. 82, 700 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 733 (1970).

Reaktionen von Doppelbindungen, die durch Methoxygruppen aktiviert sind

Von Reinhard W. Hoffmann^[1]

Durch Methoxy-Substitution eines π -Elektronensystems wird die π -Elektronendichte an den betroffenen C-Atomen erhöht. Derartige Stoffe reagieren sehr viel leichter mit elektrophilen Reagentien als die unsubstituierten Verbindungen. Der größte Effekt tritt bei Permethoxy-Substitution auf, was sich an der Leichtigkeit zeigt, mit der das elektronenreiche Olefin Tetramethoxyäthylen (1) Cycloadditionen mit elektrophilen Doppelbindungen und mit Heterokumulen^[1] eingeht. Diese [2+2]-Cycloadditionen sind vermutlich polare zweistufige Prozesse, worauf die bei der Addition von (1) an Diphenylketen bevorzugte Bildung eines Oxetans (2) gegenüber einem Cyclobutenon hinweist.



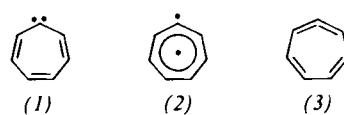
Für derartige [2+2]-Cycloadditionen wurde nun auch ein elektronenreiches Allen, das aus (1) dargestellte Tetramethoxyallen^[1], herangezogen. Dabei konnten die Addukte (3)–(6) erhalten werden.

Sehr wahrscheinlich entstehen diese Produkte ebenfalls durch zweistufige Cycloadditionen über Tetramethoxyallyl-Kationen (7). So setzt sich das Addukt aus Tetra-

Cycloheptatrienyliden: Seine Struktur und seine Rolle bei Carben-Carben-Umlagerungen

Von W. M. Jones^[2]

Drei Strukturen können für das Zwischenprodukt der photolytischen oder thermischen Zersetzung des Natriumsalzes von Tropon-tosylhydrazon in Betracht gezogen werden: Das Singulett-Carben (1), das Diradikal (Triplet) (2) und das Allen (3). Bisher hatten alle Ergebnisse auf die Sin-



gulett-Carben-Struktur (1) hingedeutet^[1]; seit jedoch kürzlich entdeckt wurde^[2], daß sich das Zwischenprodukt bereits bei niedriger Temperatur an 1,2-Cyclononadien zu einem Cyclobutan-Derivat (6) addiert, ist diese Frage wieder aktuell. In der Zwischenzeit wurde nun gefunden, daß der Cyclopropanring des Styroladdukt (4) bei 100°C und der des 1,3-Pentadienaddukt (5) bei 40°C (Halbwertszeit ca. 30 min) erweitert wird^[3]. Diese Angaben lassen

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

[*] Prof. Dr. W. M. Jones
University of Florida, Department of Chemistry
Gainesville, Florida 32601 (USA)