

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.

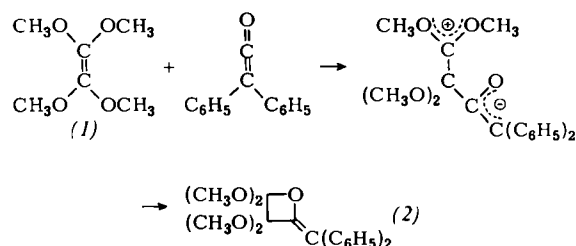
[5] H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, E. A. Schmidt u. R. H. Smithers, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972), im Druck.

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

Reaktionen von Doppelbindungen, die durch Methoxygruppen aktiviert sind

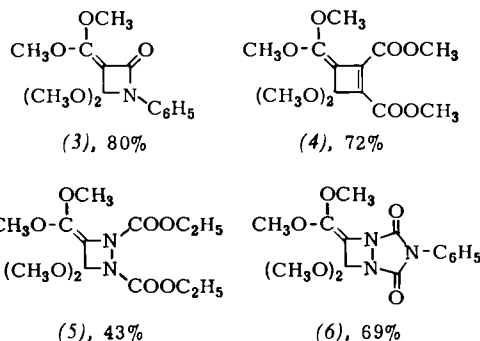
Von Reinhard W. Hoffmann^[*]

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 Heterokumulenen^[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.

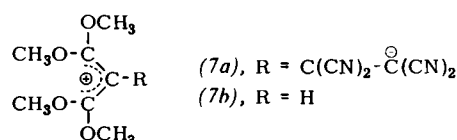


Für derartige [2+2]-Cycloadditionen wurde nun auch ein elektronenreiches Allen, das aus (1) dargestellte Tetramethoxyallen^[1], herangezogen. Dabei konnten die Addukte (3)–(6) erhalten werden.

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



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 Fluorowschwefel-



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

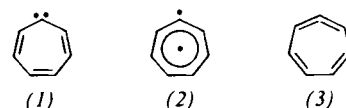
[1] R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 80, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 754 (1968).

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

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

Von W. M. Jones^[*]

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 (Triplett) (2) und das Allen (3). Bisher hatten alle Ergebnisse auf die Sin-

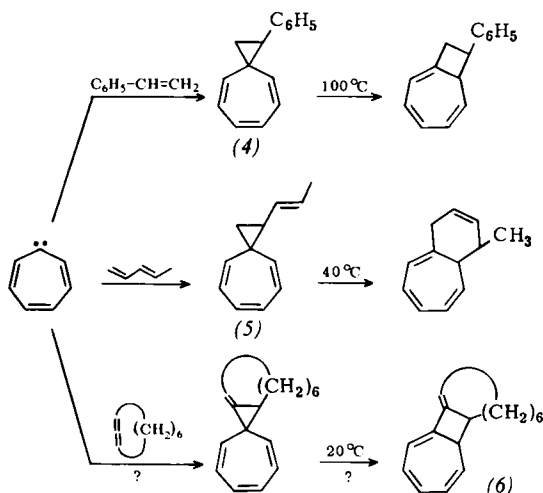


gulett-Carben-Struktur (1) hingedeutet^[1]; seit jedoch kürzlich entdeckt wurde^[2], daß sich das Zwischenprodukt bereits bei niedriger Temperatur an 1,2-Cyclononadien zu einem Cyclobutan-Derivat (6) addiert, ist diese Frage wieder aktuell. In der Zwischenzeit wurde nun gefunden, daß der Cyclopropanring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

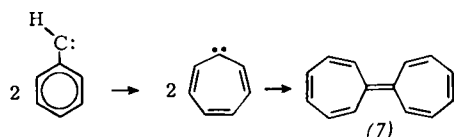
[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

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

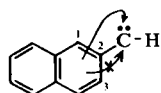
erwarten, daß das primäre Cyclononadienaddukt bereits bei Raumtemperatur unter Ringerweiterung in das beobachtete Produkt (6) übergeht; in diesem Zusammenhang erscheint die Annahme der Cycloheptatetraenstruktur (3) zwingend.



Singulett-Cycloheptatrienylidene sollen sich ebenfalls durch Carben-Carben-Umlagerungen von Arylcarbenen bilden. Zum Beispiel ergibt Phenylcarben in der Gasphase Heptafulvalen (7)^[4], formal das Dimere des Cycloheptatrienylidens.

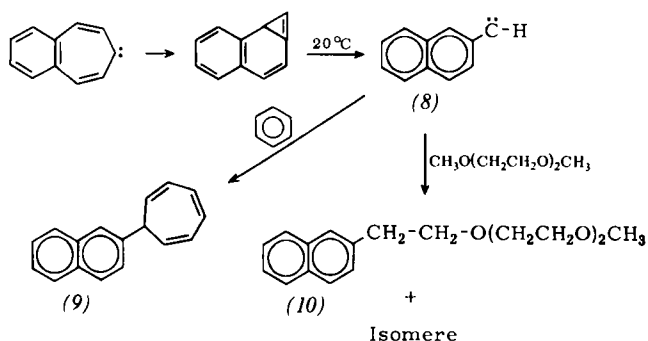


Es wurden nun Hinweise auf den angenommenen^[4] Cyclopropen-Mechanismus dieser Umlagerung erhalten (im Gegensatz zu einem Zwitterionen-Mechanismus nach Wolff). So entsteht aus 3-Methyl-2-naphthylcarben in der Gasphase durch zweistufige Umlagerung über 70% 2-Vinylnaphthalin. Zunächst wandert C-1 zum Carbenzentrum, dann wird die Bindung zwischen C-1 und C-2 gesprengt. Im Gegensatz hierzu ergibt 1-Methyl-2-naphthylcarben kein Vinylnaphthalin; es sollte durch Wanderung von C-3 zum Carbenzentrum unter Lösung der Bindung zwischen C-2 und C-3 entstehen.



Ein weiteres, mit dem Cyclopropen-Mechanismus in Einklang stehendes Ergebnis ist die leichte Umlagerung des Benzocycloheptatrienylidens zu β -Naphthylcarben (8). Diese Umlagerung ist insofern ungewöhnlich, als sie bereits bei Raumtemperatur in Lösung abläuft. Das umgelagerte Naphthylcarben wurde durch seine Reaktionsprodukte mit dem Lösungsmittel identifiziert. Zum Beispiel liefert sowohl die thermische (80°C) als auch die photolytische Zersetzung (20°C) des Benzotropon-tosylhydrazonsalzes in Benzol in guter Ausbeute β -Naphthylcycloheptatrien (9). In Diglyme ergibt das umgelagerte Carben die erwarteten

Insertionsprodukte wie (10). Die Umlagerung einer Carbovorstufe konnte ausgeschlossen werden. Diese Ergebnisse deuten auf eine Reaktion, die über ein Cyclopropen



abläuft, das thermisch so instabil ist, daß sogar bei Raumtemperatur leicht Ringöffnung unter Lösung einer σ -Bindung eintritt; dabei entsteht ein normalerweise als energiereiche Zwischenstufe angesehenes Arylcarben.

- [1] W. M. Jones u. C. L. Ennis, J. Amer. Chem. Soc. 91, 6391 (1969).
- [2] K. G. Untch, persönliche Mitteilung.
- [3] K. G. Untch, Syntex; P. Waali u. W. M. Jones, University of Florida.
- [4] R. C. Joines, A. B. Turner u. W. M. Jones, J. Amer. Chem. Soc. 91, 7754 (1969); P. O. Schissel, M. E. Kent, M. J. McAdoo u. E. Hedaya, ibid. 92, 2147 (1970); C. Wentrup u. K. Wilczek, Helv. Chim. Acta 53, 1459 (1970).

Carbonyl-Ylide und Dichloroxirane bei Carben-Reaktionen

Von John A. Landgrebe (Vortr.), Charles W. Martin und Erich Rapp^[*]

Die Umsetzung von Phenyl(bromdichlormethyl)quecksilber mit überschüssigem Benzaldehyd oder Benzophenon führt zu mehreren Produkten, deren Bildung sich am leichtesten nach Schema 1 erklären läßt.

Einmal entstanden, kann das Carbonyl-Ylid (1) auf drei Wegen weiterreagieren. Das Ylid (1a) aus Benzophenon^[1] geht unter Ringschluß in das Dichloroxiran (7) über, aus dem sich durch eine bekannte Umlagerung Chloracetylchlorid (8) als Hauptprodukt bildet. Das Säurechlorid (6) wurde nicht gefunden, (3) und (4) nur in Ausbeuten von wenigen Prozent.

Im Gegensatz dazu ergibt das Ylid (1b) aus Benzaldehyd^[2] in hohen Ausbeuten ausschließlich die Produkte (3), (4) und (6). Die Leichtigkeit, mit der Alkoxyhalogen-carbene wie (2) Kohlenmonoxid abgeben, ist bekannt^[3]. Die Umwandlung von (1b) in (2) erfordert eine Drehung der CCl₂-Gruppe um 90° und darauffolgende 1,3-Wanderung des Halogens. Das Säurechlorid (6) bildet sich offenbar über eine 1,3-dipolare Addition von Benzaldehyd an das Carbonyl-Ylid (1b) und anschließende Umlagerung des vermuteten Dichlordioxolans (5) (nicht isoliert). Der Versuch, (5) auf anderem Wege darzustellen, ergab nur (6).

Das unterschiedliche Verhalten von Benzaldehyd und Benzophenon könnte auf der unvermeidbaren sterischen Wechselwirkung zwischen dem ortho-ständigen Wasser-

[*] Prof. Dr. J. A. Landgrebe, C. W. Martin und E. Rapp
Department of Chemistry, University of Kansas
Lawrence, Kansas 66044 (USA)