

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).

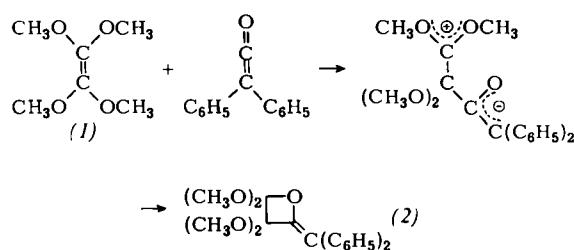
Demnach entsteht das intermediäre 1,3-Dimethyl-2-formyl-oxallyl-Kation stereospezifisch in der W-Konfiguration (7) und vereinigt sich mit Furan über einen wannen-ähnlichen, siebengliedrigen Übergangszustand. 2-Oxallyl-Kationen wurden auch über Organometall-Verbindungen in Gegenwart von Furan und Cyclopentadien 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<sup>[6]</sup>.

- [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**

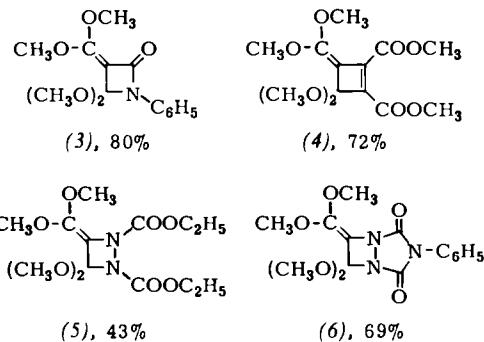
Von Reinhard W. Hoffmann<sup>(\*)</sup>

Durch Methoxy-Substitution eines  $\pi$ -Elektronensystems wird die  $\pi$ -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<sup>[11]</sup> 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 Cyclobutonen hinweist.

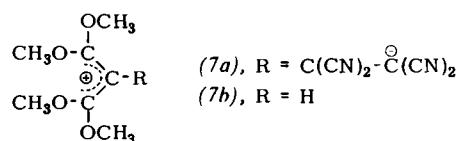


Für derartige [2+2]-Cycloadditionen wurde nun auch ein elektronenreiches Allen, das aus (1) dargestellte Tetramethoxyallen<sup>11</sup>, herangezogen. Dabei konnten die Addukte (3)–(6) erhalten werden.

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



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



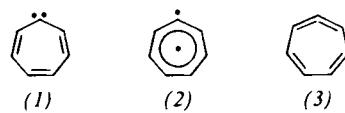
säure entsteht. Im NMR-Spektrum von (7b) erkennt man bei 20°C nur ein Methoxy-Signal. Diese Äquilibrierung der Methoxy-Gruppen erfordert bei –20°C ein  $\Delta G^\circ$  von 12.7 kcal, was wahrscheinlich eher der Schwelle der Allyl-Rotation als der der Methoxy-Rotation entspricht.

- [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<sup>[•]</sup>

Drei Strukturen können für das Zwischenprodukt der photolytischen oder thermischen Zersetzung des Natriumsalzes von Tropon-tosylhydrazen 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<sup>[1]</sup>; seit jedoch kürzlich entdeckt wurde<sup>[2]</sup>, 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<sup>[3]</sup>. 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)