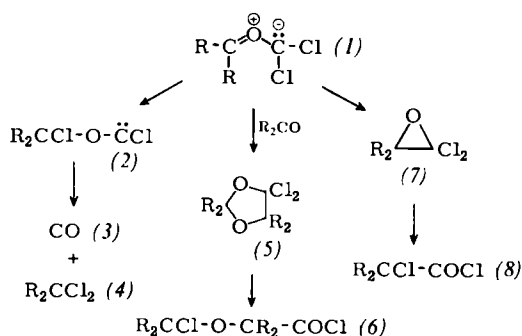


stoff und dem Halogen im Carbonyl-Ylid (1a) des Benzophenons beruhen, die den schnellen konrotatorischen Ring-schluß mit anschließender Umlagerung zu (8) herbeiführt.



Schema 1. (1a), R_2CO = Benzophenon; (1b), R_2CO = Benzaldehyd.

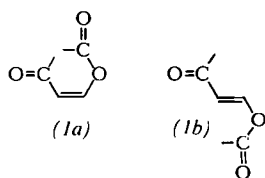
Versuche an Benzaldehyden mit stark elektronen-ziehenden und -drückenden Substituenten liefern weitere Anhaltspunkte im Sinne des Schemas 1.

- [1] C. W. Martin u. J. A. Landgrebe, Chem. Commun. 1971, 15.
 [2] C. W. Martin, J. A. Landgrebe u. E. Rapp, Chem. Commun. 1971, 1438.
 [3] J. A. Landgrebe, Tetrahedron Lett. 1965, 105, und dort zit. Lit.

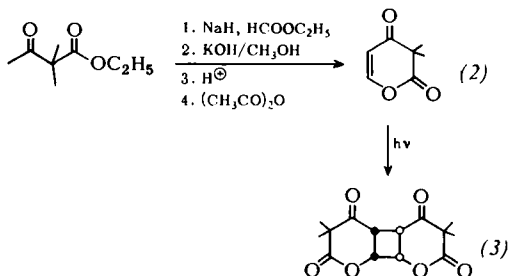
Synthese und photochemisches Verhalten von Enon-lactonen

Von P. Margaretha^[*]

Im folgenden wird über Synthese und photochemisches Verhalten einiger cyclischer Alkene mit den in (1a) und (1b) angegebenen Strukturelementen berichtet.

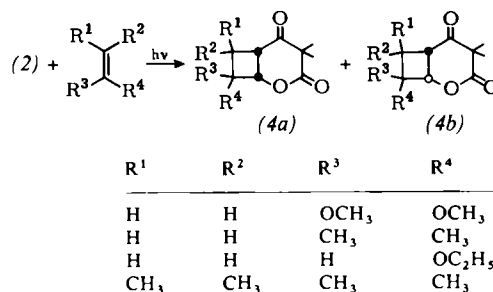


Als einfacher, nicht enolisierender Vertreter des Typs (1a) wurde die Verbindung (2) auf folgendem Weg dargestellt:

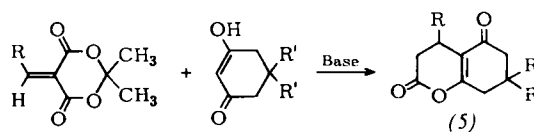


[*] Dr. P. Margaretha
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie
 433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34/36

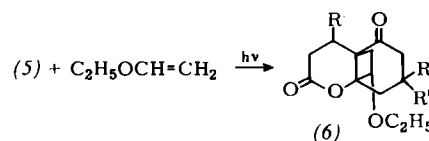
Die Bestrahlung von (2) in mehreren Lösungsmitteln führt zur Bildung nur eines Produktes, das sich als KK-cis-anti-cis-Dimeres (3) erweist. In Gegenwart von Alkenen bilden sich bei der Bestrahlung von (2) die cis- und trans-kondensierten Oxabicyclooctane (4). Auffallend ist die spezifische Orientierung des Alkens bei der Addition.



Verbindung (5) [als Beispiel für den Typ (1b)] wird wie folgt dargestellt:



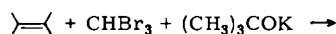
Im Gegensatz zu (2) wurde beim Bestrahlen von (5) in Lösung keine Dimerisierung beobachtet. Die Cycloaddition zu substituierten Propellanen (6) gelang nur mit Äthylvinyläther. Die Isomeren von (6) ließen sich zwar chromatographisch an Silicagel trennen, doch gestatteten NMR- und IR-Spektren keine zweifelsfreie Konfigurationszuordnung.



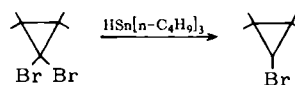
Neue direkte Synthese für Monobromcyclopropane

Von B. Martel (Votr.) und J. M. Hiriart^[*]

Bis jetzt wurden Monobromcyclopropane meistens durch Reduktion von Dibromcyclopropanen mit Tributylzinnhydrid dargestellt [Gl. (1)]^[1]; eine direkte Methode war nicht bekannt.



(1)



[*] Dr. B. Martel und J. M. Hiriart
 Laboratoire de Chimie Organique associé au C.N.R.S.
 Université de Bordeaux I
 351, Cours de la Libération
 F-33 Talence (Frankreich)

Wir haben jetzt eine direkte Synthese unter Verwendung von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid entwickelt [Gl. (2)], das sich bei α -Eliminierungen bewährt hat^[2, 3]. Tabelle 1 zeigt unsere Ergebnisse.

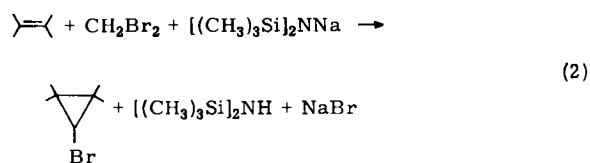


Tabelle 1. Ausbeuten an Bromcyclopropanen nach Gl. (2).

Alken	Produkte	Ausb. (%)
	 1.5:1	40
	 3:1	30
		50
		45
		40
	 (1) : 25 (2) : 6	

Um den Einfluß des Alkalimetalls auf das Verhalten der Dihalogensilylmetall-Zwischenstufe gegenüber den Alkenen zu untersuchen, setzten wir auch Kalium- und Lithium-bis(trimethylsilyl)amid ein. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

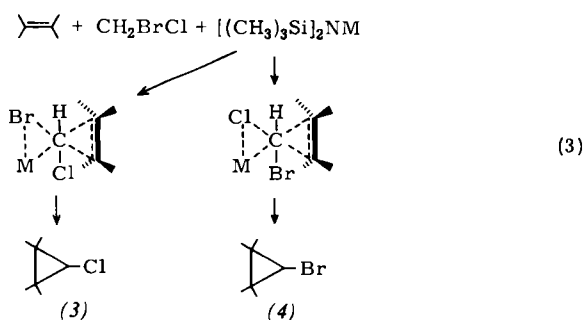


Tabelle 2. Ausbeuten an Chlor- (3) und Bromcyclopropan (4) nach Gl. (3).

M	rel. Ausb. (%) (3)	(4)
Li	87	13
Na	95	5
K	98	2

Die relativen Additions-geschwindigkeiten der Zwischenstufen LiCHBr_2 und NaCHBr_2 an mehrere Alkene sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3. Reaktivität von Dibrommethyllithium und -natrium gegenüber Alkenen.

Alken	Reaktivität ($k_{\text{Alken}}/k_{\text{Cyclohexen}}$) NaCHBr_2	LiCHBr_2
	0.68	0.45
	1.20	1.1
	1	1
	1.65	—
	2.3	3.0

Derzeit dehnen wir unsere Untersuchungen auf andere Polyhalogenalkane aus.

[1] D. Seyferth, H. Yamazaki u. D. L. Alleston, J. Org. Chem. 28, 703 (1963).

[2] B. Martel u. E. Aly, J. Organometal. Chem. 29, 61 (1971).

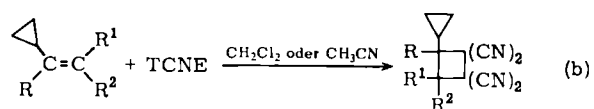
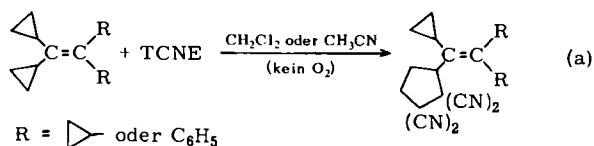
[3] B. Martel u. J. M. Hiriart, Tetrahedron Lett. 1971, 2737.

Cycloadditionen von Cyclopropyläthylenen und Tetracyanäthylen

Von Shinya Nishida^[*]

Cyclopropyläthylene ergeben mit Tetracyanäthylen (TCNE) leicht zweierlei Additionsreaktionen, die als Typ a und Typ b bezeichnet werden^[1, 2]. Die Cycloaddition nach Typ a, die bei der Reaktion von Tetracyanpropyläthylen^[3] und von 1,1-Dicyclopropyl-2,2-diphenyläthylen beobachtet wird, führt zu einem 1:1-Cycloaddukt, das durch Öffnung eines der Cyclopropanringe und darauffolgenden Einbau von TCNE zustandekommt. Diese Cycloaddition verläuft glatt in Abwesenheit von Sauerstoff; während der Reaktion tritt keine Charge-transfer-Färbung auf. Die meisten anderen Cyclopropyläthylene ergeben mit TCNE eine derartige Färbung und bilden [2+2]-Cycloaddukte in hohen Ausbeuten (Cycloaddition nach Typ b).

Während der Cycloaddition nach Typ a erfolgt höchstwahrscheinlich ein Elektronenübergang vom Cyclopropyläthylen zum TCNE, die dabei in das TCNE-Radikalanion



[*] Prof. Dr. S. Nishida
Hokkaido University, Department of Chemistry
Sapporo, Hokkaido (Japan)