

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.

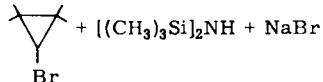
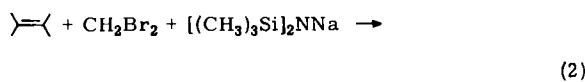


Tabelle 1. Ausbeuten an Bromcyclopropanen nach Gl. (2).

Alken	Produkte	Ausb. (%)
cyclohexadiene		40
propene		30
butene		50
isobutylene		45
cyclooctene		40
styrene		(1) : 25 (2) : 6

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

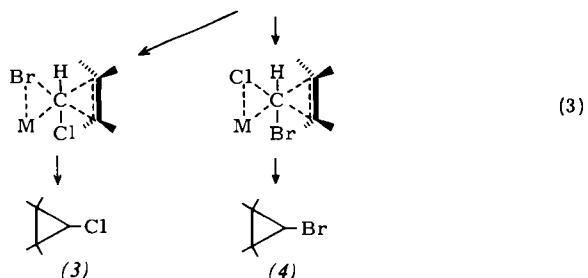
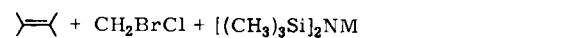


Tabelle 2. Ausbeuten an Chlor- (3) und Bromcyclopropan (4) nach Gl. (3).

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

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

Tabelle 3. Reaktivität von Dibrommethylnatrium und -lithium gegenüber Alkenen.

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

Derzeit dehnen wir unsere Untersuchungen auf andere Polyhalogenalkane aus.

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

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

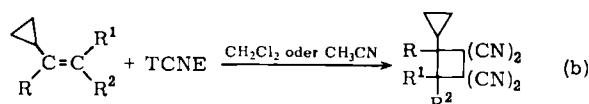
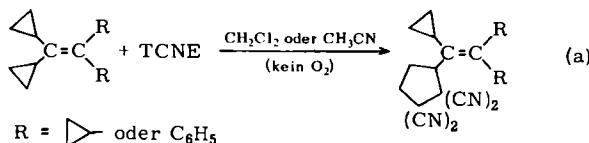
[3] B. Martel u. J. M. Hiriart, Tetrahedron Lett. 1971, 2737.

Cycloadditionen von Cyclopropyläthylenen und Tetracyanäthylen

Von Shinya Nishida^[1]

Cyclopropyläthylen 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 Tetracyclopropyläthylen^[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 Cyclopropyläthylen 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-Radikal anion

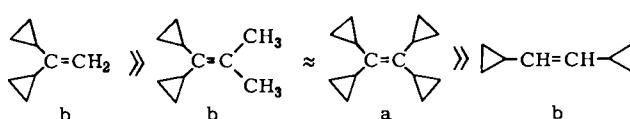


[*] Prof. Dr. S. Nishida
Hokkaido University, Department of Chemistry
Sapporo, Hokkaido (Japan)

(nachweisbar durch sein Elektronenabsorptions- und ESR-Spektrum) und das Cyclopropyläthylen-Radikalkation übergehen. In diesem Stadium könnte der Cyclopropanring geöffnet und der fünfgliedrige Ring gebildet werden.

Die Cycloaddition nach Typ b könnte dagegen über einen Charge-transfer-Komplex verlaufen, aus dem das [2+2]-Cycloaddukt hervorgeht. Durch Zugabe von überschüssigem Mesitylen zur Lösung wird die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich erniedrigt. Im Übergangszustand muß eine weitgehende Ladungstrennung angenommen werden, da die Geschwindigkeiten der Cycloadditionen vom Typ b durch die Polarität des Lösungsmittels beeinflußt werden (es bildet sich allerdings in allen untersuchten Lösungsmitteln das gleiche Addukt als einziges isolierbares Produkt), ferner ist 1,1-Dicyclopentyläthylen am reaktivsten, *cis*- und *trans*-1,2-Dicyclopentyläthylen sind am trägesten. In diesen beiden Fällen wird eine Stereospezifität >90% beobachtet.

Sterische Effekte können aber nicht allein dafür verantwortlich sein, ob ein Alken nach Typ a oder Typ b reagiert. Während die beiden genannten tetrasubstituierten Alkene sich nach Typ a umsetzen, ergibt 1,1-Dicyclopentyl-2-methylpropen, also ebenfalls ein tetrasubstituiertes Äthylen, mit TCNE eine blaue Lösung und liefert als einziges Produkt das [2+2]-Cycloaddukt.



Die aufgeführte Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeiten repräsentativer Alkene stützt diesen Schluß ebenfalls. Tetracyclopentyläthylen ist bei der Cycloaddition mit TCNE mäßig reaktiv; 1,2-Dicyclopentyläthylen setzt sich sehr langsam um. Die Tatsache, daß keine Charge-transfer-Färbung bei der Cycloaddition nach Typ a beobachtet wird, weist darauf hin, daß die beteiligten Alkene ein bemerkenswert niedriges Ionisationspotential haben, so daß die durch Elektronenaufnahme entstehende Spezies stabiler ist als ein Charge-transfer-Komplex. Cyclopropyläthylen sind tatsächlich Alkene mit besonders niedrigem Ionisationspotential. Beispielsweise liegt der Wert für 1,1-Dicyclopentyläthylen (8.08 eV)^[4] noch unter dem des 1,3,5-Hexatriens (8.25 eV)^[5].

[1] S. Nishida, I. Moritani u. T. Teraji, Chem. Commun. 1970, 501.

[2] S. Nishida, I. Moritani u. T. Teraji, Chem. Commun. 1971, 36.

[3] S. Nishida, I. Moritani, E. Tsuda u. T. Teraji, Chem. Commun. 1969, 781.

[4] S. Nishida, noch unveröffentlicht.

[5] W. C. Price u. A. D. Walsh, Proc. Roy. Soc. (London) A 174, 220 (1940).

Die Katalyse von Umlagerungen gespannter σ -Bindungen durch Silber(I)-Ionen

Von Leo A. Paquette^[1]

Die 1969 erstmals beobachtete^[1] Fähigkeit des Ag⁺-Ions zur Induktion von Skelettumlagerungen stark gespannter

[*] Prof. Dr. L. A. Paquette

Department of Chemistry, The Ohio State University,
Columbus, Ohio 43210 (USA)

Moleküle ohne ungesättigte Zentren hat sich rasch zu einem lebensfähigen und fruchtbaren Forschungsgebiet entwickelt. Solche durch Übergangsmetalle beschleunigten Umlagerungen interessieren besonders wegen ihrer Reaktionsmechanismen und ihrer Leistungsfähigkeit auf synthetischem Gebiet.

Im speziellen Fall der Bicyclo[1.1.0]butan-Isomerisierung ergaben kinetische Studien^[2], daß Bicyclobutan-Ag⁺-Komplexe mit Sicherheit als Zwischenstufen auftreten. Es wurden jetzt einige der Gleichgewichtskonstanten gemessen; die experimentell erhaltenen Werte ($K = 0.29\text{--}1.0$ bezogen auf Benzol) zeigen, daß das Ausmaß der Komplexbildung erheblich ist. Die Aktivierungsgrößen einer typischen Umlagerung (z. B. von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1) zu 1,3-Cycloheptadien) $\Delta H^\ddagger = 18.5 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -11.5 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}$, sind in Einklang mit einer anschließenden geschwindigkeitsbestimmenden Isomerisierung des Komplexes.

Es ist bekannt, daß sich dieser Reaktionsverlauf bei alkylsubstituierten Bicyclobutanen (2) je nach Anzahl und Anordnung der Substituenten erheblich ändern kann, so daß Bindungsöffnungen kinetisch vorherrschen können^[3]. Allgemein läßt sich sagen, daß Substituenten an C-2 und C-4 die Neigung des Gerüstes zur Spaltung der Bindungen



C-1—C-2 und C-3—C-4 („Gegenkanten“) verstärken. Umgekehrt begünstigt Substitution an den Brückenkopfatomen den Bruch der mittleren Bindung sowie einer Kante. Im Einzelfall ist die Situation erheblich komplizierter. Struktur-^[4] und Deuteriumisotopen-Effekt weisen darauf hin^[5], daß der Bruch der Gegenkanten wie folgt vor sich geht: Ag⁺ schiebt sich oxidativ in eine dieser Bindungen ein, und das so entstandene koordinierte Cyclopropylmethyl-Kation öffnet sich und spaltet Ag⁺ ab.

Trägt C-1 jedoch einen Substituenten, so wird bevorzugt die mittlere Bindung des primären Zwischenproduktes gespalten, so daß ein stabilisiertes (tertiäres) Argento-Carboniumion^[3–5] gebildet wird. Derartige Zwischenprodukte erleiden sehr häufig 1,2-Hydridverschiebung (soweit strukturell möglich) und Abspaltung von Ag⁺. Betrachtet man die Gesamtreaktion, so bestehen viele Ähnlichkeiten mit einer umgekehrten Carbenoid-Addition an eine Doppelbindung. Interessanterweise tritt sie offensichtlich nur dann ein, wenn ein tertiäres Argento-Carboniumion entstehen kann.

Bei bestimmten Substitutionsmustern werden auch Cyclobutan-Derivate gebildet. Bei dieser Art Umlagerung wurde ein primärer Deuteriumisotopen-Effekt beobachtet^[5]. Nach seinem Ausmaß zu urteilen ist es wahrscheinlich, daß diese tiefgreifenden chemischen Veränderungen durch Wasserstoff- (oder Deuterium-) Verschiebung von C-3 nach C-1 im Bereich des geschwindigkeitsbestimmenden Übergangs-

[1] L. A. Paquette u. J. C. Stowell, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2584 (1970).

[2] L. A. Paquette, S. E. Wilson u. R. P. Henzel, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1288 (1971).

[3] L. A. Paquette, Accounts Chem. Res. 4, 280 (1971).

[4] L. A. Paquette, R. P. Henzel u. S. E. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2335 (1971).

[5] L. A. Paquette u. S. E. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 5934 (1971).