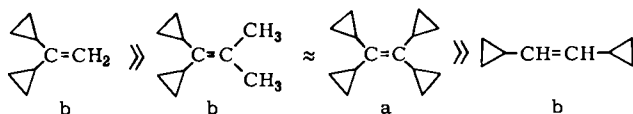


(nachweisbar durch sein Elektronenabsorptions- und ESR-Spektrum) und das Cyclopropyläthylen-Radikalkation übergehen. In diesem Stadium könnte der Cyclopropanring geöffnet und der fünfgliedrige Ring gebildet werden.

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-Dicyclopropyläthylen am reaktivsten, *cis*- und *trans*-1,2-Dicyclopropyläthylen sind am trägsten. 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-Dicyclopropyl-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. Tetracyclopropyläthylen ist bei der Cycloaddition mit TCNE mäßig reaktiv; 1,2-Dicyclopropyläthylen 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. Cyclopropyläthylene sind tatsächlich Alkene mit besonders niedrigem Ionisationspotential. Beispielsweise liegt der Wert für 1,1-Dicyclopropyläthylen (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^[*]

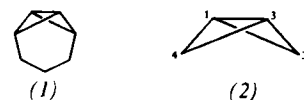
Die 1969 erstmals beobachtete^[1] Fähigkeit des Ag^+ -Ions zur Induktion von Skeittumlagerungen stark gespannter

[*] 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 Gerüsts zur Spaltung der Bindungen



C-1—C-2 und C-3—C-4 („Gegenkanten“) verstärken. Umgekehrt begünstigt Substitution an den Brückenkopfatom 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).

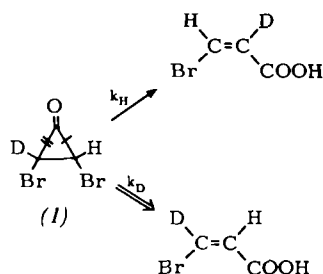
zustandes ausgelöst werden. Um alle mechanistischen Einzelheiten der Ag^+ -Katalyse völlig verstehen zu können, bedarf es selbstverständlich weiterer Arbeiten. Ausgehend vom bisher Bekannten gibt es jedoch kaum Zweifel, daß hier ein interessantes neues Gebiet der physikalischen organischen Chemie liegt.

Cyclopropanone und die Favorskii-Umlagerung. Ein unerwartet starker sekundärer Isotopeneffekt

Von *Christoffer Rappe* (Votr.) und *Leif Knutsson*^[*]

Vor einigen Jahren fand der eine von uns, daß die Behandlung von 1,1,3-Trihalogenacetonen mit wäßrigen Basen in 60- bis 75-proz. Ausbeute zu *cis*-3-Halogenacrylsäuren führt^[1]. Einzelheiten dieser Reaktion und ihres Mechanismus untersuchten wir durch Experimente in einem deuterierenden Lösungsmittel (D_2O)^[2]. Wir fanden, daß das Produkt sowie auch das eingesetzte Tribromacetone erheblich deuteriert wurden. Außerdem zeigten ^1H -NMR-Analysen des Produkts, daß die Mengen an eingebautem Deuterium in α - und β -Stellung ungleich waren. Der Mittelwert aus acht Bestimmungen an der umkristallisierten Säure betrug $\alpha\text{-H}/\beta\text{-H} = 0.86$. Es gibt zwei Erklärungsmöglichkeiten:

1. einen unsymmetrischen Verlauf der Umlagerung,
2. einen α -sekundären Isotopeneffekt ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.6\text{--}1.7$) bei der Ringöffnung des Monodeuteriodibromcyclopropanons (1).



Wir untersuchten den Verlauf der Umlagerung an ^{13}C -markiertem Ausgangsmaterial. $[3\text{-}^{13}\text{C}]$ -1,1,3-Tribromacetone wurde nach bekannten Methoden aus $[2\text{-}^{13}\text{C}]$ -Natriumacetat dargestellt^[3]. Wenn wir den geringfügigen $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopeneffekt vernachlässigen, beweist die gleich starke Markierung des Produktes an C-2 und C-3 das Vorliegen des symmetrischen Cyclopropanon-Mechanismus.

Mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie kann das Verhältnis $[2\text{-}^{13}\text{C}]\text{-Säure}/[3\text{-}^{13}\text{C}]\text{-Säure}$ zuverlässig bestimmt werden. Als chemische Verschiebungen wurden 62.0 ppm (2-C) und 66.2 ppm (3-C) ($\text{CS}_2 = 0$) gemessen. Das Verhältnis $[2\text{-}^{13}\text{C}]/[3\text{-}^{13}\text{C}]$ wurde zu 1.0 ± 0.1 bestimmt. Demnach kommt nur ein symmetrischer Cyclopropanon-Mechanismus in Frage, und die unerwartete Deuterium-Markierung ist nur durch einen α -sekundären Isotopeneffekt bei der Ringöffnung zu erklären. Der Wert $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.6\text{--}1.7$ ist für einen α -sekundären Isotopeneffekt eines Moleküls mit nur einem Deuteriumatom ungewöhnlich hoch^[4-6]. Eine Erklärung dafür könn-

te in den besonderen Verhältnissen des Cyclopropanon-Systems liegen.

Bei der Umlagerung von 3,3-Dideuterio-1,1,3-tribromacetone erhielten wir für den Isotopeneffekt den gleichen Wert.

[1] C. Rappe, Acta Chem. Scand. 19, 31 (1965).

[2] C. Rappe u. L. Knutsson, Acta Chem. Scand. 22, 2910 (1967).

[3] F. Weygand u. O. P. Swoboda, Chem. Ber. 89, 18 (1956).

[4] L. Melander: Isotope Effects on Reaction Rates. Ronald, New York 1960, S. 87.

[5] E. A. Halevi, Progr. Phys. Org. Chem. 1, 109 (1963).

[6] J. March: Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. McGraw-Hill, New York 1968, S. 215.

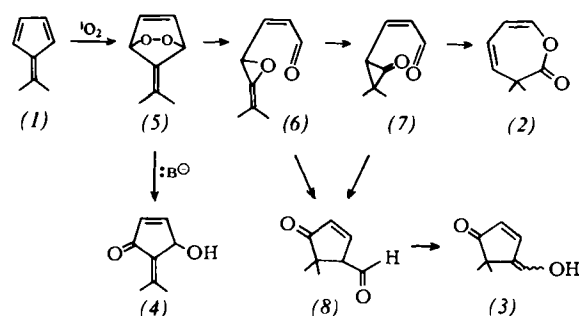
Farbstoffsensibilisierte Photo-Oxygenierung von 6,6-Dimethylfulven. Eine neue 1,2-Dioxolan-Umlagerung

Von *W. Skorianetz* (Votr.), *K. H. Schulte-Elte* und *G. Ohloff*^[*]

Die farbstoffsensibilisierte Photooxygenierung von 6,6-Dimethylfulven (1) in Lösung bei 15–20°C liefert im wesentlichen die Produkte (2), (3) und (4) mit einer Gesamtausbeute von 70%^[1].

Ihr Bildungsverhältnis hängt stark von der Polarität und/oder Basizität des Lösungsmittels ab. In Methylchlorid wird das Enollacton (2), in Pyridin das Ketol (4) als Hauptprodukt gebildet. Die Strukturen der Verbindungen (2), (3) und (4) wurden durch chemische und physikalische Methoden gesichert.

Bei einer bei –30°C durchgeführten Photooxygenierung konnte ein Peroxid nachgewiesen werden (KJ/Eisessig). (2), (3) und (4) bilden sich daher wahrscheinlich durch Umlagerung des 6,6-Dimethylfulven-endoperoxids (5), das auch als 1,2-Dioxolan aufgefaßt werden kann. Zur Erklärung der Bildung von (2), (3) und (4) wird der folgende Reaktionsverlauf vorgeschlagen:



Im basischen Milieu isomerisiert (5) hauptsächlich zum Ketol (4) (Kornblum-de-la-Maare-Reaktion). Im apolaren Milieu (z. B. in CH_2Cl_2) lagert sich (5), in Analogie zu anderen 1,2-Dioxolanen^[2], bevorzugt unter Ringöffnung zum Allenepoxid (6) um, das seinerseits zum Cyclopropanon-Derivat (7) isomerisiert. In einer anschließenden, neuartigen und vermutlich elektrocyclischen Reaktion wird dann

[*] Prof. Dr. C. Rappe und Dr. L. Knutsson
Chemisches Institut der Universität Umeå
S-901 87 Umeå (Schweden)

[*] Dr. W. Skorianetz, Dr. K. H. Schulte-Elte und Dr. G. Ohloff
Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium
CH-1211 Genf 8 (Schweiz)