

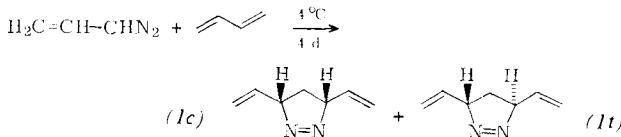
- [7] M. D. Cameron u. G. E. Bennett, J. Org. Chem. 22, 557 (1957).
[8] Wir nehmen hier und bei den folgenden Verbindungen einen ionischen Bromierungsmechanismus und die Bildung von (*E,E*)-Tetraabrombutadien an.
[9] In Anlehnung an die Vorschrift von A. G. Davies, J. Kenyon u. L. W. F. Salamé, J. Chem. Soc. 1957, 3148.
[10] Aus dem Filtrat lassen sich nach Aufarbeitung und Zugabe von (–)- α -Phenyläthylamin die enantiomeren, linksdrehenden Salze gewinnen.

Thermische und photochemische Bildung diallylischer 1,3-Diradikale. Cope-Umlagerung von *cis*-1,2-Divinylcyclopropan^[**]

Von Manfred Schneider^[*]

Thermische und photochemische Zerfallsreaktionen 3-vinylsubstituierter 1-Pyrazoline werden über intermediäre allylische 1,3-Diradikale interpretiert^[1]. Durch die Einführung eines Vinylsubstituenten erniedrigen sich sowohl Zersetzungstemperatur (um ca. 100°C) als auch Aktivierungsenthalpie (um 9 kcal/mol). Dies weist auf eine beträchtliche Stabilisierung dieser Zwischenstufe hin.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von 3-Diazo-1-propen an 1,3-Butadien ergibt eine 45:55-Mischung der *cis*- und *trans*-3,5-Divinyl-1-pyrazoline (*1c*) bzw. (*1t*), die bereits bei 0°C thermisch zerfallen^[2,3]. Die Trennung von (*1c*) und (*1t*)



gelang wegen der Empfindlichkeit von (*1c*) bisher nicht, jedoch kann reines (*1t*) durch partielle Zersetzung der Mischung bei 0°C erhalten werden, da (*1c*) bei dieser Temperatur schneller zerfällt als (*1t*)^[3]. Daß die Zersetzungstemperatur wesentlich niedriger als bei monovinylsubstituierten 1-Pyrazolinen liegt, deutet auf die gleichzeitige Öffnung beider C—N-Bindungen unter Beteiligung beider Vinylsubstituenten hin.

Der thermische und der photochemische Zerfall von (*1c*) und (*1t*) führen zu *trans*-1,2-Divinylcyclopropan (2) und 1,4-Cycloheptadien (3) (vgl. Tabelle 1).

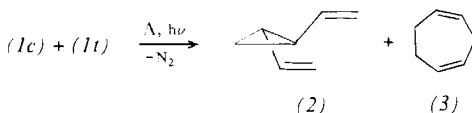


Tabelle 1. Zersetzungsprodukte von (*1c*) und (*1t*).

	Ausb. [%] thermisch (0–60°C)		Ausb. [%] [a] photochemisch		
	(2)	(3)	(2)	(3)	(P) [c]
(<i>1c</i>) [b]	38	62	42	56	0.2
(<i>1t</i>)	37	63	56	42	0.2

[a] n-Pentan, Pyrexfilter, –5°C.

[b] Aus Versuchen mit der Mischung und reinem (*1t*) berechnet.

[c] Versuchswise als 1,3,5-Heptatrien identifiziert.

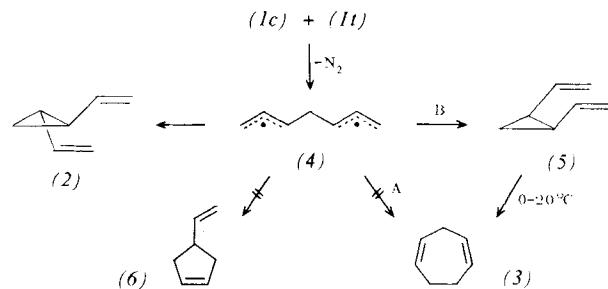
[*] Dr. M. Schneider

Institut für Chemie der Universität Hohenheim
7000 Stuttgart 70, Emil-Wolff-Straße 14

[**] Auszugsweise bei „Recent Developments in Physical Organic Chemistry“ in Liège (Belgien) (März 1975) und auf der Chemiedozententagung (April 1975) in Düsseldorf vorgetragen. Wir danken Dr. P. Fischer, Universität Stuttgart, für NMR-Messungen. – Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Im Gegensatz zu 3,5-dialkylsubstituierten 1-Pyrazolinen ergeben die beiden Isomeren (*1c*) und (*1t*) annähernd gleiche Ausbeuten an (2) und (3). Dies läßt auf die Bildung einer stabilisierten Zwischenstufe (4) schließen. Ihre Lebensdauer muß so groß sein, daß vor einem Ringschluß mehrere Rotationsmöglichkeiten möglich sind. Kinetische Untersuchungen stützen diese Beobachtungen^[3].

(3) könnte auf Weg B aus *cis*-1,2-Divinylcyclopropan (5) oder auf Weg A aus einem Isomeren von (4) durch direkten Ringschluß entstehen. Da die thermische Reaktion keinen Aufschluß über den Reaktionsweg geben kann, haben wir die Tieftemperaturphotolyse von (*1c*) und (*1t*) (CDCl₃, Py-



rexfilter, –50°C) untersucht^[4]. Dabei werden innerhalb der Nachweisgrenze der ¹H-NMR-Spektroskopie nur (2) und (5) gebildet. Es wird weder (3) noch (6) beobachtet, auch ist (6) kein Produkt der thermischen Reaktion. Dies ist verständlich, da die direkte Bildung von (3) und (6) aus (4) die Überwindung der Rotationsbarriere des allylischen Radikals (12–14 kcal/mol für jede allylische Bindung) erfordern würde^[5]. Demnach entsteht beim photochemischen und wahrscheinlich auch beim thermischen Zerfall von (*1c*) und (*1t*) das gesamte (3) über primär gebildetes (5) durch Cope-Umlagerung.

Die Tieftemperaturphotolyse von (*1c*) und (*1t*) ist eine einfache Darstellungsmethode für (5)^[6] und gestattet die kinetische Verfolgung der Cope-Umlagerung (5) → (3) durch Integration der NMR-Resonanzen von (3) bei δ = 2.23 und 2.85 ppm (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Kinetische Daten der Umlagerung (5) → (3).

T [°C]	7.2	10.2	12.0	14.2	17.2	18.6
10 ⁴ k [s ⁻¹]	4.3	6.1	6.8	9.0	13.5	14.5
ΔG [‡]	20.7 kcal/mol	ΔH [‡] = 17.8 ± 2 kcal/mol				
ΔS [‡]	= –8.5 ± 4 cal K ⁻¹ mol ⁻¹					

Die Werte für ΔH[‡] und ΔS[‡] sind wegen der Bestimmungsmethode und des engen (bequem zugänglichen) Temperaturbereichs als vorläufig zu betrachten. Die ΔG[‡]-Werte jedoch lassen sich mit theoretischen^[7] (19 kcal/mol) und experimentellen^[6] (20.6 kcal/mol) Daten vergleichen. Die Stabilität von (5) stimmt mit derjenigen anderer potentieller *cis*-1,2-Divinylcyclopropane^[8] gut überein.

Eingegangen am 30. April 1975,
in gekürzter Form am 12. Juni 1975 [Z 284]

CAS-Registry-Nummern:

(*1c*): 54050-87-2 / (*1t*): 54050-88-3 / (2): 22770-04-3 /
(3): 7161-35-5 / (5): 2984-58-9.

[1] R. J. Crawford u. D. M. Cameron, Can. J. Chem. 45, 691 (1967); M. Schneider u. I. Merz, Tetrahedron Lett. 1974, 1995; M. Schneider, A. Erben u. I. Merz, Chem. Ber. 108, 1271 (1975).

- [2] M. Schneider u. G. Mössinger, Tetrahedron Lett. 1974, 3081.
[3] R. J. Crawford u. M. Ohno, Can. J. Chem. 52, 3134 (1974).
[4] M. Schneider u. J. Reboll, J. C. S. Chem. Commun. 1975, 283.
[5] W. v. E. Doering u. G. H. Beasley, Tetrahedron 29, 2231 (1973); W. R. Roth, G. Ruf u. P. W. Ford, Chem. Ber. 107, 48 (1974).
[6] Andere Darstellungsweise: J. M. Brown, B. T. Golding u. J. J. Stofko, J. C. S. Chem. Commun. 1973, 319.

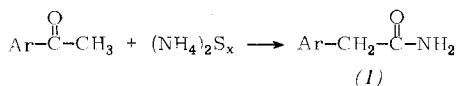
- [7] M. Simonetta, G. Farini u. P. Gramaccioni, J. Am. Chem. Soc. 90, 1280 (1968).
[8] Übersicht: H. M. Frey u. R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969); T. J. Katz, J. J. Cheung u. N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 92, 6641 (1970); K. Hojo, R. T. Seidner u. S. Masamune, ibid. 92, 6643 (1970); M. S. Baird u. C. B. Reese, Chem. Commun. 1970, 1519; W. Grimme u. K. Seel, Angew. Chem. 85, 514 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 507 (1973).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

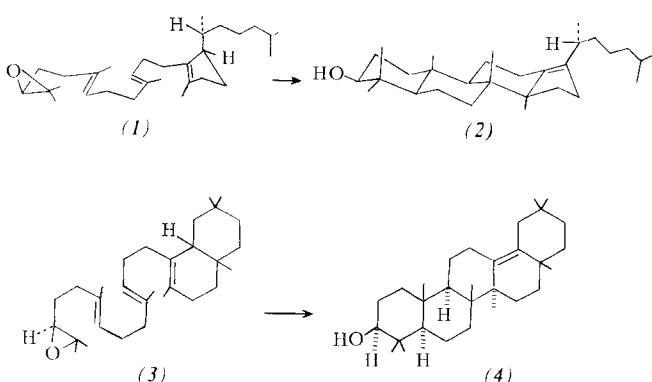
Die Willgerodt-Reaktion behandelt in einer Übersicht E. V. Brown. Die ursprüngliche Bedeutung – die Umwandlung von Arylmethylketonen durch Erhitzen mit gelbem Ammoniumsulfid durch einen Reduktion-Oxidation-Prozeß in ein Amid



(1) der gleichen C-Zahl – wurde bald auf andere Ausgangsstoffe übertragen (aliphatische Ketone, Aldehyde, ungesättigte und gesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Amine, Thiole). Die Modifikation nach Kindler (Schwefel und Ammoniak oder wasserfreie prim. oder sek. Amine) ergibt Thioamide, die fast quantitativ zu den Säuren hydrolyzierbar sind. Ferner gelingt die Hydrolyse der Thioamide zu den Amiden und die Reduktion zu den Aminen. Die Verwendung hochsiedender Amine macht Druckgefäß entbehrlich. Die Kindler-Willgerodt-Reaktion ließ sich von Arylmethylketonen auf Aldehyde, Kohlenwasserstoffe, Amine, Imine usw. übertragen. Auch heterocyclische Ketone, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe und Alkohole sind der Willgerodt-Reaktion zugänglich. [The Willgerodt Reaction. Synthesis 1975, 358–375; 172 Zitate]

[Rd 795 -M]

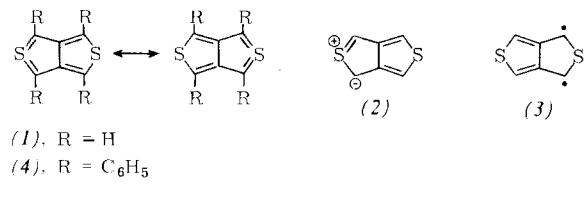
Die Totalsynthese von tetra- und pentacyclischen Triterpenoiden auf biogenese-ähnlichen Wegen bespricht E. E. van Tamelen. Ziel dieser Arbeiten ist es, das sanfte Vorgehen der Natur im organisch-chemischen Laboratorium nachzuahmen (aber ohne Enzyme!). Beispiele sind die einstufigen Cyclisierungen der Epoxide (1) und (3) mit Lewis-Säuren zu Isoeuphenol



(2) bzw. DL- δ -Amyrin (4). [Bioorganic Chemistry: Total Synthesis of Tetra- and Pentacyclic Triterpenoids. Acc. Chem. Res. 8, 152–158 (1975); 24 Zitate]

[Rd 801 -L]

Nichtklassische kondensierte Thiophene, d. h. Verbindungen, wie (1), deren ungeladene Singulett-Struktur sich nur mit vierwertigem Schwefel formulieren läßt, beschreiben zusammenfassend N. P. Cava und M. V. Lakshmikantham. (1) wäre ein gutes Beispiel für eine Beteiligung von d-Orbitalen des Schwefels; andernfalls müßte es als Ylid (2) oder Diradikal (3) vorliegen. Als erstes nichtklassisches kondensiertes Thiophen wurde Tetraphenylthieno[3,4-*c*]thiophen (4) isoliert. Es



ist unpolar und hat einen Singulett-Grundzustand. Beide Molekülhälften sind gleich. Völlige Einigkeit über die Elektronenstruktur von (4) herrscht noch nicht. [Nonclassical Condensed Thiophenes. Accounts Chem. Res. 8, 139–144 (1975); 24 Zitate]

[Rd 799 -L]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Ein Verfahren zur Herstellung von Äthylen-Propylen-Dien-Terpolymerisaten (Äthylen-Propylen-Kautschuk) besteht darin, daß man die kontinuierliche Polymerisation in mindestens zwei hintereinander geschalteten Reaktoren durchführt, wobei das reagierende Gemisch durch Verdampfen von Äthylen gekühlt wird und ein Teil des verdampfenden Äthylen aus mindestens einem stromabwärts gelegenen Reaktor dem unmittelbar stromaufwärts gelegenen Reaktor zugeführt wird. Ein Vorteil des Verfahrens ist, daß die teuren Vanadiumkatalysatoren besser ausgenutzt werden, weniger unumgesetzte Monomere anfallen und die Molekulargewichte höher liegen als nach Polymerisation in einem Reaktor oder in mehreren in Reihe geschalteten Reaktoren ohne Führung des Äthylen im Kreislauf. [DOS 2401295; E. I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington (USA)]

[PR 281 -W]