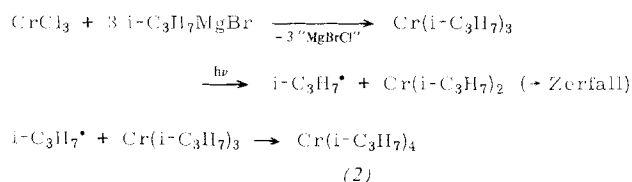


eines bicyclischen Kohlenwasserstoffs ist ( $R = 1\text{-Adamanty}^{[1]}$ , Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl<sup>[4]</sup>).

Entgegen dieser Regel gelang uns die Synthese von Tetraisopropylchrom (2) durch Umsetzung von Chrom(III)chlorid mit Isopropyl-Grignardverbindung in Diäthyläther. Die starke Steigerung der Ausbeute an (2) durch UV-Bestrahlung während der Reaktion läßt auf eine radikalische Bildungsweise schließen:



Offenbar ist die Entstehung von (2) das Ergebnis des Zusammenwirkens mehrerer günstiger Faktoren (Stabilität der Radikale, sterische Effekte), denn unter gleichen Reaktionsbedingungen konnten mit  $R = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{t-C}_4\text{H}_9$  keine  $\text{CrR}_4$ -Spezies erhalten werden.

Die in feinkristalliner Form pyrophore Verbindung (2) bildet dunkelbraunrote Kristalle (Fp ca. 20°C), die in Pentan, Benzol, Äther oder Tetrahydrofuran (THF) sehr gut löslich sind. Sie läßt sich an  $\text{Al}_2\text{O}_3/5\% \text{ H}_2\text{O}$  chromatographieren, ist also hydrolysebeständig. Während reines (2) unter  $\text{N}_2$  bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar ist, beobachtet man im Hochvakuum bei 20°C raschen, unter Umständen (z.B. an Metalloberflächen) spontanen Zerfall. Bei 0°C läßt sich (2) jedoch im Hochvakuum an einen Kühlfinger (−78°C) sublimieren.

Das magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  von (2) beträgt  $2.81 \pm 0.1 \mu_B$  ( $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungsmethode), entsprechend zwei ungepaarten Elektronen ( $d^2$ -System). Das zwischen 4000 und  $600 \text{ cm}^{-1}$  recht bandenarme IR-Spektrum (kapillar) zeigt lediglich Absorptionen im  $\nu(\text{C-H})$ - (2955, 2923,  $2845 \text{ cm}^{-1}$ ) und  $\delta(\text{C-H})$ -Bereich (1454, charakteristisches Dublett bei 1370 und  $1358 \text{ cm}^{-1}$ ) sowie Isopropyl-Gerüstschwingungen bei 1155 (Sch) und  $1120 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Stabilität von (2) dürfte einerseits sterische Gründe haben, andererseits könnte die Bildung einer zu (1) analogen  $\pi$ -Olefin-Zwischenstufe durch die hohe Oxidationsstufe des Zentralmetalls erschwert sein. Nach diesem Konzept erscheint die Synthese weiterer Tetraisopropylmetallverbindungen möglich.

#### Arbeitsvorschrift<sup>[5]</sup>:

Zur Suspension von 2 g (12.6 mmol)  $\text{CrCl}_3$  in 100 ml Äther gibt man unter Rühren bei −78°C eine Grignard-Lösung aus 1.22 g (50.2 mmol) Mg und 4.76 ml  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{Br}$  in 50 ml Äther, läßt das Gemisch sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen (die Reaktion setzt ab ca. −15°C ein) und bestrahlt 8 h mit UV-Licht (Hg-Hochdruckbrenner Q 81, Fa. Heraeus, Hanau). Der Äther wird bei −20°C abgezogen, der Rückstand mit Pentan extrahiert und die Pentan-Lösung über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4%  $\text{H}_2\text{O}$ ) filtriert. Man zieht das Pentan bei −40°C ab, nimmt in THF auf und filtriert erneut über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4%  $\text{H}_2\text{O}$ ). Nach Einengen der THF-Lösung kristallisiert (2) bei −78°C aus, wird unter Tieftkühlung abfiltriert und 14 h bei −40°C am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 350 mg (12%, bezogen auf  $\text{CrCl}_3$ ; 24%, bezogen auf die vorgeschlagene Bildungsgleichung) analysenreines Produkt.

Eingegangen am 4. August 1975 [Z. 303]

[3] R. M. G. Roberts, J. Organometal. Chem. 63, 159 (1973).

[4] B. K. Bower u. H. G. Tennent, J. Am. Chem. Soc. 94, 2512 (1972).

[5] Alle Operationen unter  $\text{N}_2$ -Schutz.

## Photochemische Umlagerung und Fragmentierung von Bicyclo[2.2.2]octadienonen

Von Hans-Dieter Becker und Bernd Ruge<sup>[\*]</sup>

Die photosensibilisierte Umlagerung von Bicyclo[2.2.2]octadienonen wurde bislang nur an benzo-anellierten Derivaten untersucht. In allen Fällen führte die Tripletreaktion unter 1,2-Acylwanderung zu den Produkten einer Oxa-di- $\pi$ -methan-Umlagerung<sup>[1, 2]</sup>. Aus dem angeregten Singulettzustand hingegen aromatisieren Bicyclo[2.2.2]octadienone unter Ketenabspaltung<sup>[3]</sup>.

Wir synthetisierten durch Diels-Alder-Addition vom Dimethyl-acetylendicarboxylat an 2,4-Cyclohexadienone die bisher unbekannten Bicyclo[2.2.2]octadienone (1a) bis (1g), die aus dem angeregten Tripletzustand neben zwei denkbaren Isomerisierungsprodukten der Oxa-di- $\pi$ -methan-Umlagerung noch vier Isomerisierungsprodukte strukturell möglicher Di- $\pi$ -methan-Umlagerungen ergeben könnten. Überraschenderweise fanden wir, daß die durch Acetophenon sensibilisierte Tripletreaktion von (1a) bis (1g) mit bemerkenswerter Regio-spezifität verläuft und ausschließlich die aus einer Di- $\pi$ -methan-Umlagerung hervorgehenden Verbindungen (2a) bis (2g) ergibt (siehe Tabelle 1).

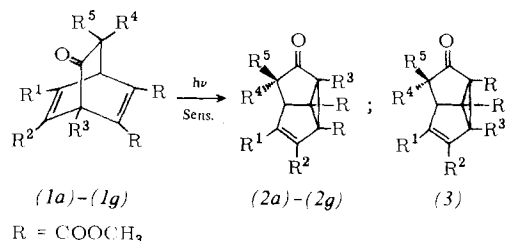


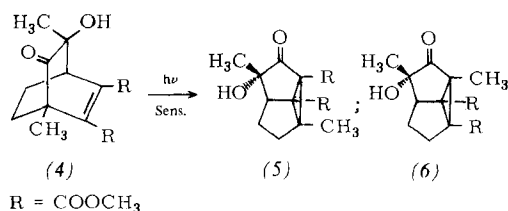
Tabelle 1. Substituenten der Bicyclo[2.2.2]octadienone (1) und ihrer Photoprodukte (2) ( $R = \text{COOCH}_3$ ).

	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^5$	(2) Ausb. [%]	Fp [°C]
a	$\text{CH}_3$	H	H	$-\text{O}-\text{CH}_2-$		42	138–140
b	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	H	$-\text{O}-\text{CH}_2-$		70	123–124
c	H	H	$\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_2-$		46	114–116
d	H	H	$\text{CH}_3$	$\text{O}(\text{H})\text{CH}_3$		57	100–102
e	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_2-$		53	130–131
f	$\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3$	$\text{O}(\text{H})\text{CH}_3$		40	101–103
g	$\text{t-C}_4\text{H}_9$	H	$\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{CH}_2-$		61	111–112

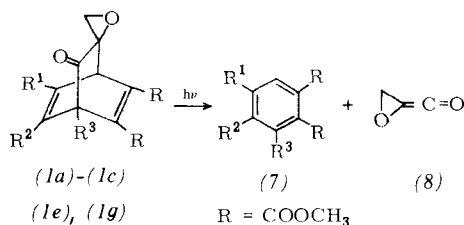
Für die Photoprodukte aus (1a) und (1b), in denen  $R^3 = \text{H}$  ist, wird die Struktur (2) NMR-spektroskopisch eindeutig bestätigt. In allen übrigen Fällen dagegen, in denen  $R^3 = \text{CH}_3$  ist, kann mit spektroskopischen Methoden nicht zwischen (2) und einem Oxa-di- $\pi$ -methan-Umlagerungsprodukt der Struktur (3) entschieden werden. Deshalb haben wir am Beispiel des Photoproduktes aus (1d) die Struktur (3) auf folgende Weise ausgeschlossen: Durch selektive Hydrierung von (1d) entstand das Bicyclo[2.2.2]octenon (4), das photochemisch durch acetophenon-sensibilisierte Oxa-di- $\pi$ -methan-Umlagerung isomerisiert werden konnte. Die so erhaltene Verbindung (5) (Fp = 93–96°C) erwies sich mit der aus dem Photoprodukt (2d) durch katalytische Hydrierung dargestellten Verbindung (6) (Fp = 116–118°C) als nicht identisch.

[\*] Doz. Dr. H.-D. Becker und Dr. B. Ruge  
Institut für Organische Chemie  
Chalmers Technische Hochschule und Universität Göteborg  
S-402 20 Göteborg 5 (Schweden)

[1] R. P. A. Sneed u. H. H. Zeiss, J. Organometal. Chem. 22, 713 (1970).  
[2] P. J. Davidson, M. F. Lappert u. R. Pearce, Acc. Chem. Res. 7, 209 (1974).



Bei der direkten Bestrahlung der spirooxiran-substituierten Bicyclo[2.2.2]octadienone (1) ( $\lambda > 300$  nm; 1 g/65 ml Chloroform in Gegenwart von Äthanol) bildete sich in glatter Reaktion neben den Dimethylestern substituierter Phthalsäuren (7) das bisher unbekannte Keten 2-Carboxyloxiran (8), das mit Äthanol abgefangen und als Glycidssäureäthylester charakterisiert wurde (Ausbeute 66 %). Aus den Bicyclooctadienonen



(1d) und (1f) entstanden in analoger Weise die Phthalsäuredimethylester (7d) und (7f) sowie das bislang unbekannte Hydroxy(methyl)keten  $\text{CH}_3\text{-C(OH)=C=O}$ , das mit Äthanol Milchsäureäthylester ergab.

Dimethyl-6',7'-dimethyl-3'-oxospiro[oxiran-2,4'-tricyclo-[3.3.0.0<sup>2,8</sup>]oct[6]en]-1',8'-dicarboxylat (2b)

Eine Lösung von (1b) (2.0 g; 6.85 mmol) in Acetophenon (175 ml) wurde in einer Pyrex-Apparatur 1 h bei 20 °C unter N<sub>2</sub> mit einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet. Danach wurde das Acetophenon bei etwa  $5 \times 10^{-2}$  Torr abdestilliert. Der Rückstand kristallisierte nach Zusatz von Äther und wurde aus Propanol umkristallisiert; Ausbeute 1.4 g (2b).

Eingegangen am 4. August 1975 [Z 307]

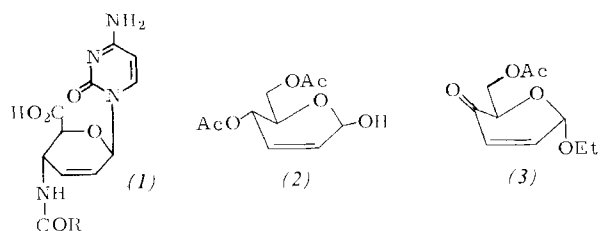
- [1] Übersichtsartikel über die Di- $\pi$ -methan- und Oxa-di- $\pi$ -methan-Umlagerung: S. S. Hixson, P. S. Mariano u. H. E. Zimmerman, Chem. Rev. 73, 531 (1973).
- [2] Zusammenfassung über die Photochemie  $\beta,\gamma$ -ungesättigter Ketone: W. G. Dauben, G. Lodder u. J. Ipaktschi, Top. Curr. Chem. Fortsch. Chem. Forsch. 54, 73 (1975).
- [3] R. K. Murray, Jr. u. H. Hart, Tetrahedron Lett. 1968, 4995.

## RUNDSCHAU

### Reviews

#### Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

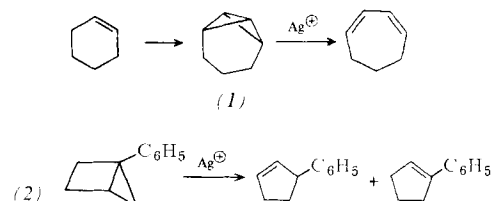
Mit 2,3-ungesättigten Zuckern und ihren Derivaten beschäftigt sich B. Fraser-Reid. Einige Vertreter kommen in der Natur vor, z. B. Blastocidin S (1) in einer Streptomyces-Art. Von den vielen synthetisierten Verbindungen seien (2) und (3) erwähnt. Diese 2,3-ungesättigten Zucker eignen sich nicht nur



als Vorstufen verzweigter Zucker, sondern auch für eine Fülle „organisch-chemischer“ Reaktionen und Untersuchungen. [Some Progeny of 2,3-Unsaturated Sugars – They Little Resemble Grandfather Glucose. Acc. Chem. Res. 8, 192-201 (1975); 72 Zitate]

[Rd 805 -L]

**Synthetisch wertvolle Ag<sup>+</sup>-katalysierte Umlagerungen polycyclischer Systeme** faßt L. A. Paquette zusammen. Ein Beispiel einer Bicyclo[1.1.0]butan-Umwandlung ist die quantitative und schnelle Umlagerung von (1) in Gegenwart von Ag<sup>+</sup> in 1,3-Cycloheptadien. Das weniger gespannte Bicyclo[2.1.0]pentan-Ringsystem erfährt nur dann eine Ag<sup>+</sup>-katalysierte Isomerisierung zu Cyclopenten-Derivaten, wenn die Spannung



des Systems gesteigert oder die innere Bindung wie in (2) durch Phenylsubstitution aktiviert wird. Strukturell abgewandelte Cyclopropene unterliegen bei Ag<sup>+</sup>-Katalyse Ringöffnungs- und Umlagerungsreaktionen, z. B. 2,3-Dialkyl-2-cyclopropen-1-carboxylat  $\rightarrow$  3-Alkyl-2,4-dienoat. Bicyclopropenyle geben bei AgClO<sub>4</sub>-Katalyse eine Umlagerung, die auf der Stufe des Dewar-Benzols gestoppt werden kann, da die anschließende Aromatisierungsreaktion wesentlich langsamer verläuft. Ein weiterer Abschnitt ist Umlagerungen in Cubylsystemen gewidmet. [Preparative Aspects of Silver Ion-Catalyzed Rearrangements of Polycyclic Systems. Synthesis 1975, 347-357; 90 Zitate]

[Rd 807 -M]

### Patente

#### Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Dialkylcarbonate (2) werden durch Oxycarbonylierung von Alkoholen (1) an einem komplexen Trägerkatalysator hergestellt. Bei dem Katalysator handelt es sich um einen unlöslichen

