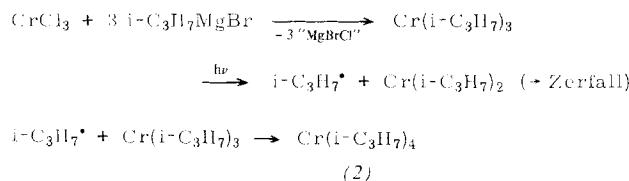


eines bicyclischen Kohlenwasserstoffs ist ($R = 1\text{-Adamantyl}$)^[3], *Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl*^[4]).

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 könnten mit $R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, t\text{-C}_4\text{H}_9$ keine CrR_4 -Spezies erhalten werden.

Die in feinkristalliner Form pyrophore Verbindung (2) bildet dunkelbraunrote Kristalle (F_p 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 N_2 bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar ist, beobachtet man im Hochvakuum bei 20°C raschen, unter Umständen (z.B. an Metallocberflächen) spontanen Zerfall. Bei 0°C lässt sich (2) jedoch im Hochvakuum an einen Kühlfinger (-78°C) sublimieren.

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

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

Arbeitsvorschrift^[5]:

Zur Suspension von 2 g (12.6 mmol) CrCl_3 in 100 ml Äther gibt man unter Röhren bei -78°C eine Grignard-Lösung aus 1.22 g (50.2 mmol) Mg und 4.76 ml $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}$ 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 Al_2O_3 (4 % H_2O) filtriert. Man zieht das Pentan bei -40°C ab, nimmt in THF auf und filtriert erneut über Al_2O_3 (4 % H_2O). Nach Einengen der THF-Lösung kristallisiert (2) bei -78°C aus, wird unter Tiefkühlung abfiltriert und 14 h bei -40°C am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 350 mg (12 %, bezogen auf CrCl_3 ; 24 %, bezogen auf die vorgeschlagene Bildungsgleichung) analysenreines Produkt.

Eingegangen am 4. August 1975 [Z 303]

[1] R. P. A. Sneeden 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).

[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 N_2 -Schutz.

Photochemische Umlagerung und Fragmentierung von Bicyclo[2.2.2]octadienonen

Von Hans-Dieter Becker und Bernd Ruge^[*]

Die photosensibilisierte Umlagerung von Bicyclo[2.2.2]octadienonen wurde bislang nur an benzo-anellierten Derivaten untersucht. In allen Fällen führte die Triplettreaktion unter 1,2-Acylwanderung zu den Produkten einer Oxa-di- π -methan-Umlagerung^[1, 2]. Aus dem angeregten Singulettzustand hingenen aromatisieren Bicyclo[2.2.2]octadienone unter Ketenaabspaltung^[3].

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 Triplettzustand neben zwei denkbaren Isomerisierungsprodukten der Oxa-di- π -methan-Umlagerung noch vier Isomerisierungsprodukte strukturell möglicher Di- π -methan-Umlagerungen ergeben könnten. Überraschenderweise fanden wir, daß die durch Acetophenon sensibilisierte Triplettreaktion von (1a) bis (1g) mit bemerkenswerter Regiospezifität verläuft und ausschließlich die aus einer Di- π -methan-Umlagerung hervorgehenden Verbindungen (2a) bis (2g) ergibt (siehe Tabelle 1).

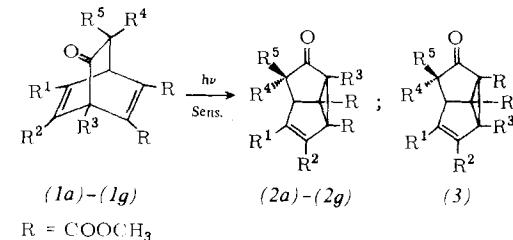


Tabelle 1. Substituenten der Bicyclo[2.2.2]octadienone (1) und ihrer Photoprodukte (2) ($R = \text{COOCH}_3$).

R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	(2)	Ausb. [%]	F_p [$^\circ\text{C}$]
a	CH_3	H	H	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	42	138–140	
b	CH_3	CH_3	H	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	70	123–124	
c	H	H	CH_3	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	46	114–116	
d	H	H	CH_3	OHCH_3	57	100–102	
e	CH_3	H	CH_3	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	53	130–131	
f	CH_3	H	CH_3	OHCH_3	40	101–103	
g	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	H	CH_3	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	61	111–112	

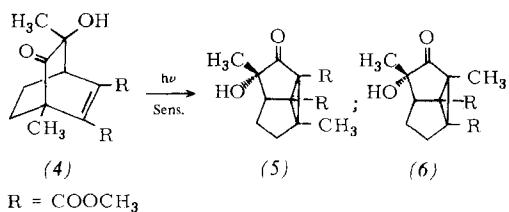
Für die Photoprodukte aus (1a) und (1b), in denen $R^3 = \text{H}$ ist, wird die Struktur (2) NMR-spektroskopisch eindeutig bestätigt. In allen übrigen Fällen dagegen, in denen $R^3 = \text{CH}_3$ ist, kann mit spektroskopischen Methoden nicht zwischen (2) und einem Oxa-di- π -methan-Umlagerungsprodukt 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- π -methan-Umlagerung isomerisiert werden konnte. Die so erhaltene Verbindung (5) ($F_p = 93–96^\circ\text{C}$) erwies sich mit der aus dem Photoprodukt (2d) durch katalytische Hydrierung dargestellten Verbindung (6) ($F_p = 116–118^\circ\text{C}$) als nicht identisch.

[*] Doz. Dr. H.-D. Becker und Dr. B. Ruge

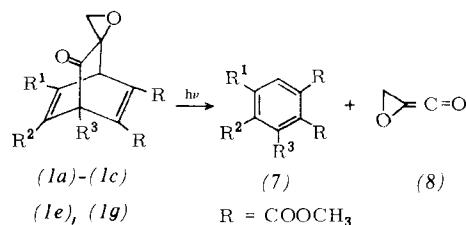
Institut für Organische Chemie

Chalmers Technische Hochschule und Universität Göteborg

S-402 20 Göteborg 5 (Schweden)



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-Carbonyloxiran (8), das mit Äthanol abgefangen und als Glycidäureäthylester charakterisiert wurde (Ausbeute 66%). Aus den Bicyclooctadienenon-

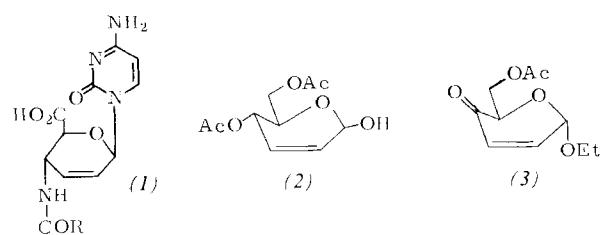


RUNDSCHAU

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. Blasticidin 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⁺-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⁺ in 1,3-Cycloheptadien. Das weniger gespannte Bicyclo[2.1.0]-pentan-Ringsystem erfährt nur dann eine Ag⁺-katalysierte Isomerisierung zu Cyclopenten-Derivaten, wenn die Spannung

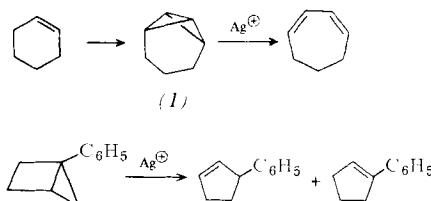
(1d) und (1f) entstanden in analoger Weise die Phthalsäuredimethylester (7d) und (7f) sowie das bislang unbekannte Hydroxy(methyl)keten $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})=\text{C}=\text{O}$, das mit Äthanol Milchsäureäthylester ergab.

Dimethyl-6',7'-dimethyl-3'-oxospiro[oxiran-2,4'-tricyclo-[3.3.0.0^{2,8}]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 N₂ mit einer 450-Watt-Hanovia-Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet. Danach wurde das Acetophenon bei etwa 5 × 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- π -methan- und Oxa-di- π -methan-Umlagerung: S. S. Hixson, P. S. Mariano u. H. E. Zimmerman, Chem. Rev. 73, 531 (1973).
 - [2] Zusammenfassung über die Photochemie β,γ -ungesättigter Ketone: W. G. Dauben, G. Lodder u. J. Ipaktschi, Top. Curr. Chem. Fortschr. Chem. Forsch. 54, 73 (1975).
 - [3] R. K. Murray, Jr. u. H. Hart, Tetrahedron Lett. 1968, 4995.



des Systems gesteigert oder die innere Bindung wie in (2) durch Phenylsubstitution aktiviert wird. Strukturell abgewandelte Cyclopropene unterliegen bei Ag^+ -Katalyse Ringöffnungs- und Umlagerungsreaktionen, z. B. 2,3-Dialkyl-2-cyclopropen-1-carboxylat \rightarrow 3-Alkyl-2,4-dienoat. Bicyclopropenyle geben bei AgClO_4 -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

