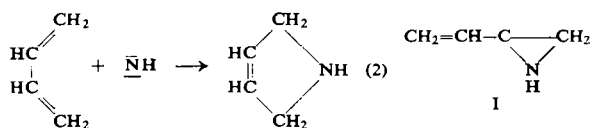


gebildete Imen mit Butadien direkt unter 1.4-Addition reagiert:



Ob das Imen dabei als Diradikal oder elektrophiles Agens reagiert, kann noch nicht entschieden werden [4]. Wenig wahrscheinlich ist die Pyrrolin-Bildung durch Isomerisierung eines durch 1.2-Addition entstandenen Vinyläthylenimins (I), da wir noch niemals bei der Reaktion von Olefinen mit dem nach Gl. (1) erzeugten Imen Aziridine, sondern stattdessen immer nur Hydrierung beobachtet haben [5]. Die beobachtete 1.4-Addition ist ein weiteres wichtiges Argument für das intermediäre Auftreten des Imens beim Alkalizerfall von Hydroxylamin-O-sulfonsäure und Chloramin [4].

Eingegangen am 6. April 1962 [Z 255]

[\*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] V. Franzen, Chem. Ber. 95, 571 (1962).

[2] Diplomarbeit O. Büchner, Heidelberg 1960.

[3] Nach einem Nomenklaturvorschlag von A. Lüttringhaus, J. Jander u. R. Schneider, Chem. Ber. 92, 1756 (1959), wird für NH künftig die Bezeichnung Imen an Stelle von Imin gebraucht.

[4] Siehe auch: R. Appel u. W. Büchner, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[5] Dissertation O. Büchner, Heidelberg 1962.

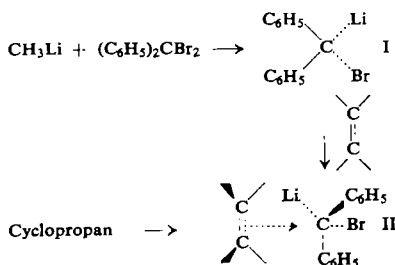
## Stereospezifische Bildung von Cyclopropanen durch Umsetzung von Diphenyldibrommethan mit Methylolithium und Olefinen

Von Prof. Dr. Gerhard L. Closs und Dr. Liselotte E. Closs [\*]

Department of Chemistry, The University of Chicago  
Chicago, Illinois, USA

Nach Skell und Mitarbeiter [1] führt die Photolyse des Diphenyldiazomethans zu einem Carben, dessen Anlagerung an Olefine nicht stereospezifisch verläuft [2]. Demzufolge wurde dem Diphenylmethylen ein Triplett-Grundzustand zugeschrieben. Bei Untersuchungen des Reaktionsvermögens der Carbene als Funktion ihrer Darstellungsweise, war es von Interesse, Diphenylcarben auf anderem Wege herzustellen.

Umsetzung von Diphenyldibrommethan mit Methylolithium bei  $-10^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Olefinen [3] liefert neben größeren Mengen Tetraphenyläthylen 1.1-Diphenyl-cyclopropan in mäßigen Ausbeuten (10–15 %). Gaschromatographische Analysen der Reaktionsgemische von Umsetzungen mit trans- und cis-2-Butenen zeigten, daß die Anlagerungen vollständig stereospezifisch verlaufen. Die beiden isomeren 1.1-Diphenyl-2.3-dimethyl-cyclopropane wurden durch ihre IR- und Kernmagnetischen Resonanz-Spektren charakterisiert. Die Reaktionen unterscheiden sich auch dadurch von der Photolyse des Diphenyldiazomethans, daß diphenylmethyl-substituierte Olefine und Tetraphenyläthan nicht nachgewiesen werden können. Letztere Verbindungen ent-



stehen bei der Photolyse der Diazoverbindung durch Wasserstoffübertragung von der Allyl-Stellung des Olefins an das Triplett-Methylen und anschließende Vereinigung der entstehenden resonanz-stabilisierten Radikale [4,5].

Diese Befunde, die eindeutig erweisen, daß Photolyse des Diphenyl-diazomethans und Abspaltung von Lithiumbromid in der entsprechenden Halogenverbindung nicht über das gleiche Zwischenprodukt verlaufen, werden verständlich, wenn man annimmt, daß Komplexierung mit Lithiumbromid zu einem energieärmeren „carbenoiden“ Molekül (I) führt.

Der entsprechende Übergangszustand in der Reaktion von I mit Olefinen kann dann in Anlehnung an die nucleophile Substitution ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ) als II formuliert werden [6].

Eingegangen am 30. April 1962 [Z 266]

[\*] Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet. — Dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, sind wir für finanzielle Unterstützung der Arbeit zu Dank verpflichtet.

[1] R. M. Etter et al., J. Amer. chem. Soc. 81, 1008 (1959).

[2] Nacharbeit der Versuche von Skell [1] ergab nur qualitative Übereinstimmung. In unserem Laboratorium verlief die Anlagerung von Diphenylmethylen an trans-2-Buten zu 96 % und an cis-2-Buten zu 87 % stereospezifisch.

[3] Zur Anwendung der Halogen-Metall Austauschmethode in der Carben-Chemie siehe: W. T. Miller jr. u. S. Y. Kim, J. Amer. chem. Soc. 81, 5008 (1959).

[4] Vgl. W. Kirmse, L. Horner u. H. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 614, 19 (1958).

[5] G. L. Closs, unveröffentl.

[6] Ein ähnlicher Übergangszustand ist auch in der Reaktion von Benzaldehyd, Alkylolithium und Olefinen vorgeschlagen worden: G. L. Closs auf dem Carben Symposium, März 1962, Washington, D. C.

## Dichlorcarben aus Trichlormethan-sulfinsäuremethylester und Trichlormethan-sulfonylchlorid

Von Doz. Dr. U. Schöllkopf [\*] und cand. chem. P. Hilbert

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

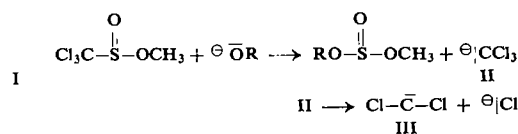
Auf der Suche nach neuen Wegen zu Carbenen fanden wir einen weiteren Zugang zum Dichlorcarben. Läßt man auf Trichlormethan-sulfinsäuremethylester (I) in Gegenwart eines Olefins Kalium-t-butanolat oder Natrium-methanolat einwirken, so bilden sich Dichlorcyclopropan-Verbindungen (Tabelle 1).

Olefin	Base	Temp. °C	Addukt	Ausb. %
Cyclohexena)	K-t. Butanolat b)	82	Dichlornorcaran	40
Cyclohexena)	K-t. Butanolat c)	82	Dichlornorcaran	48
Cyclohexena)	K-t. Butanolat d)	–10 bis +25	Dichlornorcaran	37
Cyclohexena)	$\text{CH}_3\text{ONa}$ e)	82	Dichlornorcaran	32
Isobuten f)	K-t. Butanolat g)	–6	1.1-Dichlor-2.2-dimethyl-cyclopropan	15

Tabelle 1. Cyclopropan-Addukte aus Trichlormethyl-sulfinsäuremethylester, Basen und Olefinen

a) Zu einer Suspension der Base in 100 cm<sup>3</sup> Olefin wurde langsam 0,1 Mol I in 50 cm<sup>3</sup> Olefin hinzugegossen. b) 0,2 Mol Base, c) 0,28 Mol Base, d) 0,1 Mol Base, e) 0,2 Mol Base, f) I wurde in Äther gelöst zugegossen, g) 0,3 mol.

Vermutlich greift das Alkoholat-Ion am Schwefelatom des Sulfinsäureesters I an und verdrängt das Trichlormethyl-Anion II, das dann in Dichlorcarben (III) und ein Chlorid-Ion zerfällt. III addiert sich in bekannter Weise [1] an die Doppelbindung des Olefins.



I (Kp<sub>1</sub> 38–40 °C) erhält man aus Trichlormethan-sulfinssäure [2] und Diazomethan oder aus Trichlormethan-sulfinssäurechlorid und Methanol in Gegenwart von Kaliumcarbonat. Die Thermolyse des Trichlormethan-sulfin-säuren Natriums, Cl<sub>3</sub>C SO<sub>2</sub>Na, in Cyclohexen führt nicht zu Dichlornorcaran. Statt dessen bilden sich u. a. Cyclohexylchlorid, Benzol und Chloroform. Dichlornorcaran entsteht aber, wenn man das Trichlormethan-sulfonylchlorid in Cyclohexen mit Kalium-t.-butanolat behandelt (Aus. 35%).

Dichlornorcaran aus Trichlormethan-sulfin-säuremethylester: Zu einer intensiv gerührten Suspension von 0,28 Mol K-t.-butanolat in 100 cm<sup>3</sup> Cyclohexen tropfte man in 20 min 0,1 Mol Trichlormethan-sulfin-säuremethylester in 50 cm<sup>3</sup> Cyclohexen und erhitzte noch 30 min zum Sieden. Nach der Hydrolyse wurde die Cyclohexen-Schicht getrocknet und daraus durch Destillation 48 % d. Th. Dichlornorcaran vom Kp<sub>15</sub> 78–80 °C, n<sub>D</sub><sup>23</sup> 1,5005 gewonnen.

Eingegangen am 11. Mai 1962 [Z 275]

[\*] Prof. Dr. Dr. h.c. G. Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 (1954).

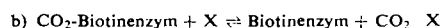
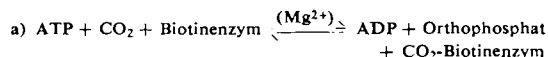
[2] Dargestellt in Anlehnung an Angaben von O. Loew, Z. für Chemie 12, 82 (1869), durch Reduktion des Trichlormethan-sulfin-säurechlorids mit H<sub>2</sub>S in Methanol (Kp<sub>0,05</sub> 71–72 °C, Fp des Aniliniumsalzes 143–143,5 °C).

## Zur Struktur der CO<sub>2</sub>-Biotinenzyme [\*]

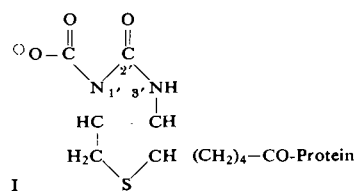
Von Dr. J. Knappe, cand. chem. K. Biederbick und cand. chem. W. Brümmer

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die durch Biotinenzyme katalysierten Carboxylierungsreaktionen verlaufen gemäß



über eine CO<sub>2</sub>-Biotinenzym-Verbindung als Kohlensäure-Donator, in welcher – wie die Untersuchungen an Methylcrotonyl-Carboxylase (X = β-Methylcrotonyl-CoA) erkennen ließen – CO<sub>2</sub> an Biotin gebunden ist [1]. Die von Lynen et al. angenommene Allophanat-Struktur I konnte nun durch enzymatischen Abbau von CO<sub>2</sub>-[Methylcrotonyl-Carboxylase] unter Hydrolyse der Biotinprotein-Bindung bewiesen werden.



β-Methylcrotonyl-Carboxylase [2] aus *Achromobacter* [1] (18 mg; spez. Akt. 2,4 μMole Substratsatz/min/mg) wurde mit ATP und KH<sup>14</sup>CO<sub>3</sub> (2·10<sup>7</sup> Ipm/μMol) gemäß a) in die <sup>14</sup>CO<sub>2</sub>-Verbindung übergeführt und aus dem Reaktionsansatz durch Filtration an Sephadex abgetrennt (10,8·10<sup>5</sup> Ipm). Kurzfristige Einwirkung von Trypsin und Methylierung der Spaltprodukte mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> bei pH 6,5–7 lieferte ein Gemisch von stabilen <sup>14</sup>C-Carbomethoxy-Verbindungen (9,6·10<sup>5</sup> Ipm). Hydrolyse der wasserlöslichen Fraktion (6·10<sup>5</sup> Ipm) mit Biotinidase [3] ergab in 93-proz. Ausbeute (bezogen auf Radioaktivität) 1'-N-<sup>14</sup>C-Carbomethoxy-(+)-biotin (identifiziert u. a. als Dimethyl-ester durch chromatographischen Vergleich mit 1'-N-Carbomethoxy- und 3'-N-Carbomethoxybiotinmethylester [4]).

Wir verwendeten Biotinidase-Präparate, die aus Schweinenieren-Extrakten 200-fach angereichert wurden. Das durch Jodacetamid und Diisopropyl-fluorophosphat hemmbare

Enzym hydrolysiert spezifisch (+)-Biotin-amide und -ester, in geringem Maß auch deren Carboxy-Derivate; K<sub>M</sub> für N-Biotinylaminobenzoat 5·10<sup>-6</sup> m, für N-(1'-N-Carbomethoxybiotinyl)-aminobenzoat 8·10<sup>-4</sup> m.

Versuche, das Apoenzym der Methylcrotonyl-Carboxylase durch Abspaltung von Biotin zu gewinnen, gelangen nicht. Die Bindungsstelle des Vitamins wird erst nach Denaturierung oder Abbau des Enzymproteins angreifbar.

Eingegangen am 14. Mai 1962 [Z 276]

[\*] Prof. Dr. Dr. h. c. Georg Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] F. Lynen et al., Biochem. Z. 335, 123 (1961).

[2] Prof. Lynen danken wir für die Mitteilung eines verbesserten Isolierungsverfahrens.

[3] R. W. Thoma u. W. H. Peterson, J. biol. Chemistry 210, 569 (1954).

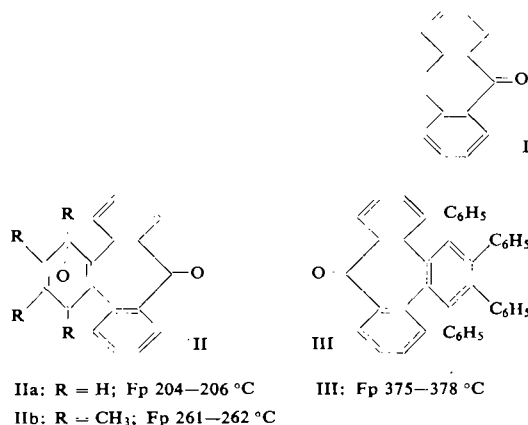
[4] J. Knappe, E. Ringelmann u. F. Lynen, Biochem. Z. 335, 168 (1961).

## Intermediäres Auftreten von 4.5-Dehydro-2.3;6.7-dibenzo-tropon

Von Dr. W. Tochtermann [\*]

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

Nach mehrstündiger Einwirkung von Kalium-tert.-butylat auf 4-Brom-2.3;6.7-dibenzo-tropon [1] in ätherischer Suspension lassen sich nach der Hydrolyse 95 % des Broms in der Wasserphase als Silberbromid nachweisen. Der Befund, daß diese Umsetzung in Gegenwart von Furan bzw. Tetramethylfuran zu den Diels-Alder-Addukten II (IIa: R = H, 67 % Ausb.; IIb: R = CH<sub>3</sub>, 30 % Ausb.) sowie in Anwesenheit von Tetracyclon unter Verlust von Kohlenmonoxyd zum Tetraphenyl-tribenzo-tropon III (45 % Ausb.) führt, spricht für das intermediäre Auftreten von 4.5-Dehydro-2.3;6.7-dibenzo-tropon (I) [2]:



Die Konstitution der Verbindungen II und III wird durch die Analyse, die Spektren und durch das chemische Verhalten gestützt.

Die Untersuchungen, die zu dem sonst schwer zugänglichen Tribenzo-tropon-System [3] führen, werden u. a. im Hinblick auf die Darstellung von benzologen Tropylium-Radikalen [4] fortgesetzt.

Eingegangen am 17. Mai 1962 [Z 280]

[\*] Prof. Dr. Dr. h.c. Georg Wittig zum 65. Geburtstag gewidmet.

[1] W. Treibs u. H.-J. Klinkhammer, Chem. Ber. 84, 671 (1951).

[2] Vgl. G. Wittig, „Kleine Ringe mit Kohlenstoff-Dreifachbindung“, Angew. Chem., im Druck.

[3] M. Stiles u. A. J. Libbey, J. org. Chemistry 22, 1243 (1957); E. D. Bergmann u. J. Klein, ibid. 23, 512 (1958).

[4] G. Wittig, E. Hahn u. W. Tochtermann, Chem. Ber. 95, 431 (1962).