

unterstützt, so bilden sich über das isomere Diazonium-Ion (9) die stabileren Produkte (2), (4) oder (5).

Eingegangen am 26. November 1969,
ergänzt am 16. Dezember 1969 [Z 135]

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. G. Arend und Dr. R. Siegfried
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] J. A. Berson in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience New York 1963, Bd. 1, S. 111ff; D. Bethell u. V. Gold: Carbonium Ions. Academic Press, London 1967, S. 223ff.
[2] P. Yates u. R. J. Crawford, J. Amer. chem. Soc. 88, 1561 (1966).

[3] C. J. Collins, V. F. Raaen, B. M. Benjamin u. I. T. Glover, J. Amer. chem. Soc. 89, 3940 (1967).

[4] Die Zahlen sind Relativausbeuten unter Berücksichtigung der ebenfalls entstehenden Olefine (Olefine = 100 – Summe der Alkohole); gaschromatographisch bestimmte Gesamtausbeute 80–95%.

[5] Die Zahlen sind Relativausbeuten; gaschromatographisch bestimmte Gesamtausbeuten: 50–90%.

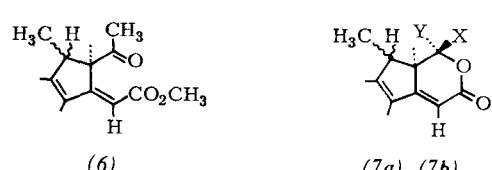
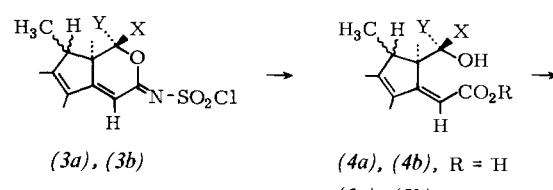
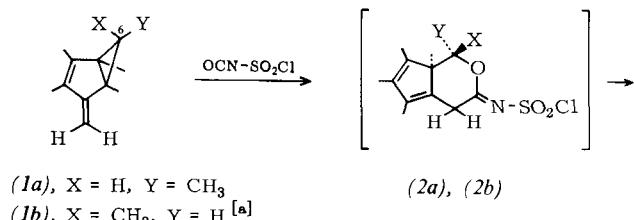
[6] Bei dieser Verbindung nimmt der Anteil von (6) mit steigender NaOH-Konzentration zu, die Gesamtausbeute ab. Die angegebenen Werte gelten für 0.2 N NaOH.

[7] J. W. Wilt u. W. J. Wagner, J. Amer. chem. Soc. 90, 6135 (1968).

Cycloaddition an Homofulvene

Von Rainer Askani [*]

Während [6+2]-Cycloadditionen mit Fulvenen als 6π -Elektronenpartner noch unbekannt sind, ließen sich die Homofulvenderivate *exo*- bzw. *endo*-1,2,3,5,6-Pentamethyl-4-methylen-bicyclo[3.1.0]hex-2-en (*1a*) bzw. (*1b*)^[1] mit *N*-Chlorsulfonyl-isocyanat in einer Homo-[6+2]-Cycloaddition unter Inversion an C-6 zu den Addukten (*3a*) bzw. (*3b*) umsetzen. Dieser Befund steht mit den Forderungen für eine symmetrieverlaubte Synchronreaktion der Art $[(\pi_{2a} + \pi_{4s}) + \pi_{2s}]$ im Einklang, während eine entsprechende Reaktion der Fulvene als $[\pi_{6s} + \pi_{2s}]$ -Prozeß symmetrieverboten ist^[2]. Ein im Falle von *N*-Chlorsulfonyl-isocyanat ebenfalls zu diskutierender mehrstufiger Reaktionsverlauf erforderte eine stereospezifische Öffnung des dreigliedrigen Rings, da sich neben den



[a] Diese Zuordnung wird für die folgenden Formelbilder beibehalten; die von den Ringen ausgehenden Striche bedeuten Methylgruppen.

Verb. [a] Fp (°C)	NMR [b]	IR (cm ⁻¹)	UV (nm) (ε)
(<i>3a</i>) 123–124	4.10 (s) =C—H, 5.60 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 7.44 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.02 (m), 8.13 (m), 8.44 (d, J = 6.5 Hz), 8.83 (d, J = 7.0 Hz), 9.05 (s) CH ₃ [1:1:1:3:3:3:3: (CDCl ₃)]	νC=C 1620 (m) 1590 (s) νC≡N 1500 (s) νSO ₂ 1350 (s) 1170 (s) (KBr)	328 (28300) (Dioxan)
(<i>3b</i>) 100–101	4.25 (s) =C—H, 5.00 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 7.26 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.05 (m), 8.12 (m), 8.64 (d, J = 6.5 Hz), 8.82 (s), 8.85 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:1:1:3:3:3: (CDCl ₃)]	νC=C 1620 (m) 1590 (s) νC≡N 1500 (s) νSO ₂ 1350 (s) 1170 (s) (KBr)	331 (28200) (Dioxan)
(<i>4a</i>) 164–165	4.13 (s) =C—H, 4.66 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 6.90 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.23 (m), 8.27 (s), 8.37 (m), 8.87 (d, J = 6.5 Hz), 8.89 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:1:1:3:3:3: (Pyridin)]	νC=O 1680 (s) νC=C 1640 (m) 1590 (s) (KBr)	283 (20000) (CH ₃ OH)
(<i>4b</i>) 160–161	3.93 (s) =C—H, 4.76 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 6.94 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.27 (m), 8.39 (m), 8.43 (s), 8.69 (d, J = 6.5 Hz), 9.00 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:1:1:3:3:3: (Pyridin)]	νC=O 1680 (s) νC=C 1640 (m) 1590 (s) (KBr)	285 (19500) (CH ₃ OH)
(<i>5a</i>) 86–87	4.62 (s) =C—H, 5.30 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 6.40 (s) OCH ₃ , 7.23 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.15 (m), 8.35 (m), 8.68 (s), 8.97 (d, J = 7.0 Hz), 9.18 (d, J = 6.5 Hz) CH ₃ [1:1:1:3:3:3: (CCl ₄)]	νC=O 1700 (s) νC=C 1640 (m) 1590 (s) (CCl ₄)	283 (23800) (Äther)
(<i>5b</i>) Öl	4.47 (s) =C—H, 5.53 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 6.35 (s) OCH ₃ , 7.24 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.17 (m), 8.33 (m), 8.84 (s), 8.96 (d, J = 6.5 Hz), 8.97 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:1:3:1:3:3:3: (CCl ₄)]	νC=O 1700 (s) νC=C 1640 (m) 1590 (s) (CCl ₄)	285 (23600) (Äther)
(<i>6</i>) 87–88	4.25 (s) =C—H, 6.20 (s) OCH ₃ , 7.21 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 7.92 (s) COCH ₃ , 8.05 (m), 8.17 (m), 8.72 (s), 8.92 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:3:1:3:3:3: (CDCl ₃)]	νC=O 1700 (s) νC=C 1640 (m) 1590 (s) (KBr)	283 (22200) (Dioxan)
(<i>7a</i>) 177–178	4.50 (s) =C—H, 5.79 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 7.62 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.15 (m), 8.22 (m), 8.65 (d, J = 6.5 Hz), 8.92 (d, J = 7.0 Hz), 9.08 (s) CH ₃ [1:1:1:3:3:3: (CDCl ₃)]	νC=O 1680 (s) νC=C 1640 (m) 1600 (s) (KBr)	278 (20200) (Dioxan)

Verb. [a] Fp (°C)	NMR [b]	IR (cm⁻¹)	UV (nm) (ε)
(7b) 124–125	4.50 (s) =C—H, 5.37 (q, J = 6.5 Hz) O—C—H, 7.34 (q, J = 7.0 Hz) C—H, 8.15 (m), 8.23 (m), 8.74 (d, J = 6.5 Hz), 8.81 (s) 8.93 (d, J = 7.0 Hz) CH ₃ [1:1:1:3:3:3:3: (CDCl ₃)]	vC=O 1680 (s) vC=C 1640 (m) 1610 (s) (KBr)	282 (18400) (Dioxan)

[a] Alle Verbindungen gaben befriedigende Analysenwerte.

[b] TMS als innerer Standard, τ-Skala.

Produkten mit Inversion an C-6 keine mit Retention nachweisen ließen.

Als Primärprodukte der Umsetzung von (1a) und (1b) mit N-Chlorsulfonyl-isocyanat hat man (2a) bzw. (2b) anzunehmen, welche bereits unter den Reaktionsbedingungen unter allylischer Wasserstoffverschiebung in die durchgehend konjugierten Isomeren (3a) bzw. (3b) übergehen^{**1}. Da jeweils nur ein Produkt isoliert werden kann, muß diese Verschiebung stereospezifisch verlaufen, wobei die spektralen Daten jedoch keine sicheren Aussagen über den sterischen Verlauf zulassen. Die Überführung sowohl von (3a) als auch von (3b) über die Säuren (4a) bzw. (4b) und die Ester (5a) bzw. (5b) in das gleiche Keton (6) zeigt, daß sich die Addukte (3a) und (3b) nur in der Konfiguration des an den Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffs unterscheiden^{3]}. Die Lage der Protonenresonanzsignale der Gruppe X—C—Y in (3a) und (3b) und der aus (4a) bzw. (4b) zugänglichen (Benzol, p-Toluolsulfinsäure, Wasserabscheider) Lactone (7a) bzw. (7b) spricht für eine Inversion an C-6 bei der Addition an (1).

2-(2-Acetyl-2,3,4,5-tetramethyl-4-cyclopenten-1-yliden)essigsäure-methylester (6)

Zu einer bei –60 °C gehaltenen und mit wenig wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzten Lösung von 2.0 g (1a) bzw. (1b) in 50 ml Äther tropft man 2.0 g N-Chlorsulfonyl-isocyanat in 30 ml Äther. Man hält noch 1 Std. bei –60 °C, läßt über Nacht auf Raumtemperatur kommen und filtriert. Das Filtrat wird auf etwa 10 ml eingeeignet; es liefert beim Stehen im Kühlschrank 2.2 g (59%) (3a) bzw. 1.2 g (32%) (3b) als blaßgelbe Kristalle.

1.5 g (3a) bzw. (3b) in 40 ml Dioxan werden unter Röhren 24 Std. bei 60 °C mit der Lösung von 4 g Kaliumhydroxid in

30 ml Wasser umgesetzt. Die nach dem Abdestillieren des Dioxans verbleibende wäßrige Phase wird mit Äther extrahiert und mit Salzsäure angesäuert. Ausbeute 0.8–0.9 g (70–80%) (4a) bzw. (4b).

Eine Lösung von 1.0 g der mit Diazomethan aus (4a) bzw. (4b) erhaltenen Ester (5a) bzw. (5b) (Ausbeute 85–90%) in 5 ml Aceton wird mit der Lösung von 1.0 g Chromtrioxid in 5 ml Wasser und 1 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 10 min gibt man hierzu 100 ml Wasser und extrahiert mit Äther 0.9 g (90%) (6).

Eingegangen am 24. November 1969.
ergänzt am 16. Dezember 1969 [Z 137]

[*] Dr. R. Askani

Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] W. Schäfer u. H. Hellmann, Angew. Chem. 79, 566 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 6, 518 (1967); R. Criegee u. H. Grüner, Angew. Chem. 80, 447 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 467 (1968).

[2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[**] Anmerkung bei der Korrektur (31. Jan. 1970): Mit Acetylen-dicarbonsäureestern, Azodicarbonsäureestern, Maleinsäureanhydrid sowie Tetracyanäthylen anstelle von N-Chlorsulfonyl-isocyanat als Reaktionspartner werden die (2) entsprechenden Addukte isoliert.

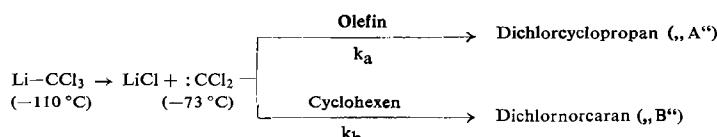
[3] Die Konfiguration der zweiten H—C—CH₃-Gruppe ist nach den NMR-Spektren in (3a) und (3b) identisch; dasselbe gilt auch für (5a) und (5b).

Dichlorcarben aus Trichlormethylolithium^{**2}

Von Gert Köbrich, Horst Büttner und Ernst Wagner [*]

Trotz zahlreicher Bemühungen ist ungeklärt^[1–9], ob bei elektrophilen Folgereaktionen des Trichlormethylolithiums (TML) freies Dichlorcarben auftritt. Das Thermolyseverhalten von TML weist — verglichen mit dem anderer Carbeneide^[8] — auf eine Spezies besonders großer Elektrophilie (geringere thermische Stabilität als Dichlormethylolithium^[7,9], CCl₂-Einschiebung in die α-CH-Bindung vom Solvens THF^[7], hohe Cyclopropan-Ausbeuten mit Olefinen^[1,3,4,7]), bei der es sich a priori um TML selbst, um einen Carbenkomplex mit ionisierter CCl₃-Bindung oder um Dichlorcarben handeln könnte. Zur Unterscheidung boten sich

Tabelle 1. Dichlorcyclopropane aus Trichlormethylolithium (Konkurrenzversuche in den Molverhältnissen 5 Olefin + 5 Cyclohexen + 1 TML; jeweils Doppelversuche).



Olefin	Produktausbeuten (%) (bez. auf Li—CCl ₃)				k_a/k_b	k _a /k _b -Vergleichswerte aus anderen Substraten					
	A	B	A + B	Cl [⊖]		C ₆ H ₅ HgCCl ₂ Br (80 °C) [13a]	CCl ₃ CO ₂ Na (80 °C) [13a]	C ₆ H ₅ HgCCl ₃ (NaJ, 80 °C) [13b]	C ₆ H ₅ HgCCl ₂ Br (NaJ, –15 °C) [13b]	CHCl ₃ /KOC(CH ₃) ₃ (–15 °C) [13b]	[13c]
2,3-Dimethyl-2-penten	85.6 82.8	3.7 3.5	89.3 86.3	97	23.1 23.8	22.5	24.8	23.2	22.7		
2-Äthyl-1-hexen	67.9 53.7	21.6 17.0	89.5 70.7	93 87	3.14 3.15	2.31		2.30			
cis-2-Penten	44.8 44.0	33.7 32.8	78.5 76.8	97 97	1.33 1.34				1.44	1.52 1.62	
trans-2-Penten	40.4 40.3	51.0 50.6	91.4 90.9	102 99	0.79 0.79				0.834	0.86 2.14 (?)	
trans-3-Hepten	24.0 18.4	59.8 46.7	83.8 65.1	91 84	0.40 0.39	0.52	0.52	0.537	0.435	0.435	
t-Hepten	9.6 8.6	77.5 70.2	87.1 78.8	95 95	0.12 0.12	0.24	0.22	0.218	0.11		