

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-Toluolsulfonsäure, 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.

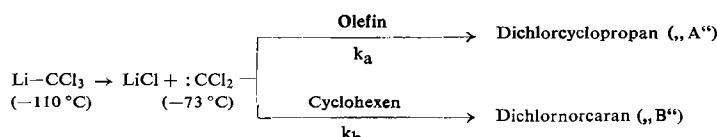
[3] Die Konfiguration der zweiten H—C—CH₃-Gruppe ist nach den NMR-Spektren in (3a) und (3b) identisch; dasselbe gilt auch für (5a) und (5b).

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 CCl₂-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		

Konkurrenzversuche an, wie sie zur Erkennung instabiler Zwischenstufen gebräuchlich sind, zumal für Dichlorcarben-Übertragungen auf Olefingemische aus anderen Substraten (Chloroform/K-tert.-butanolat^[10], Na-Trichloracetat^[11], Phenyl-trihalogenmethylquecksilber^[12]) bereits Zahlenwerte vorliegen^[13].

Wir ließen sechs Mischungen aus Cyclohexen und einem zweiten Olefin um sich zersetzendes TML (-73°C in THF) konkurrieren. Die resultierenden Verbindungen Dichlornorcaran („B“) und Dichlorcyclopropan („A“) wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert und gas-chromatographisch analysiert; den TML-Zerfall bestimmten wir durch Cl^{\ominus} -Titration^[4, 7] (Tabelle 1). Trotz der in Doppelversuchen oft differierenden Gesamtausbeuten sind die Ausbeuten-Quotienten, die den Geschwindigkeitsquotienten k_a/k_b entsprechen, sehr genau reproduzierbar. Die gute Übereinstimmung unserer Quotienten mit denen der Literatur (Tabelle 1) läßt kaum Zweifel an einer gemeinsamen Zwischenstufe für alle Cyclopropanierungen: Dichlorcarben. Die geringen Abweichungen könnten auf unterschiedliche Überschußenergien bei der Freisetzung^[14] und auf Solvata-tionseffekte zurückgehen. Bei den Carben-Übertragungen aus TML zeigt sich insbesondere kein erhöhtes Selektions-vermögen, wie es für ein „moderiertes“ Carben (auch wegen der milden Bedingungen) denkbar und an stärker von 1 weg-strebenden Quotienten erkennbar wäre.

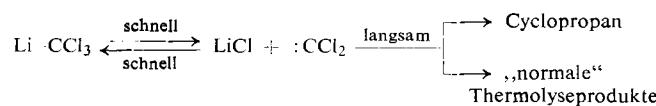
Die Quotienten der Tabelle 1 spiegeln vor allem die Nucleophilie der Zwischenstufe wider. Sterische Faktoren der Dichlorcarben-Übertragung lassen sich nach Moss^[15] durch Konkurrenzversuche an Vinylalkan-Gemischen erkennen. Im System Chloroform/K-tert.-butanolat beträgt der Ge-schwindigkeitsquotient für 1-Buten + 3-Methyl-1-but-en 2,34^[15]; mit TML ermittelten wir 2,44 (Gesamtausbeute 34%). Die gute Übereinstimmung stützt den Schluß auf freies Dichlorcarben als gemeinsame Zwischenstufe.

Wir prüften ferner erneut die Frage, ob Olefine den TML-Zerfall beschleunigen. Die Untersuchung bot^[3-5, 7] und bietet große experimentelle Schwierigkeiten, da TML quantitativer und stabil nur bei -110°C (in THF) erhältlich^[2, 4, 7], aber bei dieser Temperatur größtenteils unlöslich ist und sich beim Erwärmen auf die Zersetzungstemperatur (-73°C) nur allmählich löst; unvermeidbare Schwankungen in Menge und Beschaffenheit des Bodenkörpers führen zu stärker streuenden Ergebnissen (vgl. die absoluten Cyclopropan-Ausbeuten von Tabelle 1). Die aus Tabelle 2 ersichtlichen Mittelwerte aus vier bis acht unabhangigen Experimenten [die gleichbleibende Gesamtzahl (Cyclohexen + Methylcyclohexan) dient konstanter Solvenspolarität] lassen aber die starke Be-schleunigung der TML-Zersetzung durch Cyclohexen zweifelsfrei und besser als frühere Versuche^[3-5, 7] erkennen. Dies Ergebnis — per se auch mit der unmittelbaren Reaktion zwischen TML und Olefin vereinbar — weist zusammen mit den zuvor besprochenen Resultaten die Carben-Übertragung auf Cyclohexen als geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt aus.

Tabelle 2. Beschleunigung des $\text{Li}-\text{CCl}_3$ -Zerfalls durch Cyclohexen (90 min bei -73°C).

Auf 20 mmol $\text{Li}-\text{CCl}_3$ zugesetzt:	Zerfall (LiCl)	Dichlor-norcaran	Zahl der Versuche
200 mmol Methylcyclohexan	36%	—	8
50 mmol Cyclohexen + 150 mmol Methylcyclohexan	86%	56%	6
190 mmol Cyclohexen + 10 mmol Methylcyclohexan	91%	72%	4

Dichlorcarben wird nicht in der Lösung angereichert, wie die LiCl -Bestimmung beweist. Es folgt, daß sich TML bei -73°C in THF rasch ins *Gleichgewicht* mit Dichlorcarben und Lithiumchlorid setzt, aus dem Dichlorcarben in langsamem, aber irreversiblen Folgeschritten (den nur teilweise bekannten Thermolysereaktionen^[7] und der Reaktion mit Olefinen zu Cyclopropan) herausgefangen wird.



Carbenoid/Carben-Gleichgewichte sind — mutatis mutandis — auch beim Trichlormethyl-Anion in wäßrigem Medium^[16] und beim Tris(phenylthio)methylolithium^[17] bekannt^[18].

Arbeitsvorschrift:

Das aus 2,40 g (20,0 mmol) Chloroform in 70 ml THF, 5 ml Äther und 5 ml Petroläther mit 20,0 mmol n-Butyllithium (1,0–1,5 M in Petroläther) bei -115 bis -110°C dargestellte^[7] Trichlormethylolithium (40 min Zutropfen, 10 min Nachröhren) erwärmte man in 15 min auf -100°C , tropfte in weiteren 10 min je 100 mmol der beiden Olefine (oder das in Tabelle 2 verzeichnete Cyclohexen/Methylcyclohexan-Gemisch) zu und ließ die Mischung unter Rühren in ca. 35 min auf -73°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) (Innentemperatur) kommen. Nach 90 min bei dieser Temperatur wurde der Reaktionskolben in ein auf -117°C gekühltes Bad überführt und die Mischung bei -115°C mit 1,0 g Methanol und 2,0 g Eisessig in 5 ml Äther zersetzt. Der üblichen Aufarbeitung schloß sich die potentiometrische Cl^{\ominus} -Titration an Aliquoten des wäßrigen Auszuges an. In dem nach Abziehen des Solvens über eine Füllkörperkolonne verbliebenen organischen Rückstand wurden die Dichlorcyclopropane durch Vergleich mit authentischen Proben^[10] anhand von Eichkurven mit Alkanen als innerem Standard bestimmt (4-m-Säulen C-Wax, SE 30 oder APL).

Eingegangen am 19. Dezember 1969 [Z 138]

[*] Prof. Dr. G. Köbrich, Dr. H. Büttner und Dr. E. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] Stabile Carboide, 40. Mitteilung. — 39. Mitteilung:
G. Köbrich u. W. Werner, Tetrahedron Letters 1969, 2181. —
Die Arbeit wurde durch Sachmittel der Deutschen Forschungs-gemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unter-stützt.

[1] W. T. Miller u. C. S. Y. Kim, J. Amer. chem. Soc. 81, 5008 (1959).

[2] G. Köbrich, K. Flory u. W. Drischel, Angew. Chem. 76, 536 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 513 (1964).

[3] W. T. Miller u. D. M. Whalen, J. Amer. chem. Soc. 86, 2089 (1964); D. F. Hoeg, D. I. Lusk u. A. L. Crumbliss, ibid. 87, 4147 (1965).

[4] G. Köbrich, K. Flory u. H. R. Merkle, Tetrahedron Letters 1965, 973.

[5] G. Köbrich, K. Flory, H. R. Merkle u. H. Trapp, Angew. Chem. 77, 730 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 706 (1965).

[6] G. L. Closs u. J. J. Coyle, J. Amer. chem. Soc. 87, 4270 (1965).

[7] G. Köbrich, K. Flory u. R. H. Fischer, Chem. Ber. 99, 1793 (1966).

[8] Übersicht: G. Köbrich et al., Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).

[9] G. Köbrich u. R. H. Fischer, Tetrahedron 24, 4343 (1968).

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

[11] W. M. Wagner, H. Kloosterziel u. S. van der Ven, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 80, 740 (1961).

[12] D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Yick-Pui Mui, H. D. Simmons jr., A. J. H. Treiber u. S. R. Dowd, J. Amer. chem. Soc. 87, 4259 (1965).

[13] a) D. Seyferth u. J. M. Burlitch, J. Amer. chem. Soc. 86, 2730 (1964); b) D. Seyferth, M. E. Gordon, J. Yick-Pui Mui u. J. M. Burlitch, ibid. 89, 959 (1967); c) W. v. E. Doering u. W. A. Henderson, ibid. 80, 5274 (1958).

[14] Vgl. M. Schlosser u. G. Heinz, Angew. Chem. 81, 781 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 760 (1969).

[15] R. A. Moss u. A. Mamantov, Tetrahedron Letters 1968, 3425.

[16] J. Hine: Divalent Carbon. Ronald Press, New York 1964, S. 36.

[17] D. Seebach u. A. K. Beck, J. Amer. chem. Soc. 91, 1540 (1969).

[18] Mechanistische Folgerungen für andere Carbenoid-Reak-tionen werden anderenorts besprochen.