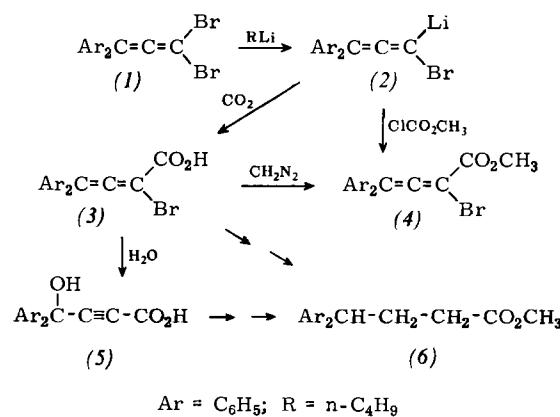


Neue Allene aus 1-Brom-3,3-diphenyl-allenyllithium^[**]

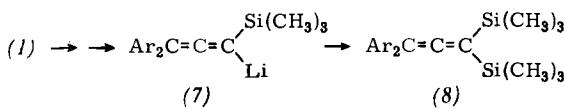
Von Gert Köbrich und Ernst Wagner^[*]

Das als erstes metalliertes Halogenallen dargestellte^[1], tief-violette Trichlor-allenyllithium gibt — mit Ausnahme der Carboxylierung — sehr komplexe Folgereaktionen. Übersichtlicher verhält sich das strukturverwandte, aber noch thermolabilere, schwarzrote 1-Brom-3,3-diphenyl-allenyllithium (2), das wir beim exothermen Br/Li-Tausch zwischen äquimolaren Mengen 1,1-Dibrom-3,3-diphenyl-allen (1)^[2] und n-Butyllithium in α -Methyltetrahydrofuran bei -125°C gewannen. Zur Charakterisierung eignet sich die Umsetzung mit Chlorameisensäuremethylester, aus der neben 15–25% unumgesetztem (1) in guter Ausbeute der thermisch recht beständige Ester (4) vom $\text{Fp} = 125\text{--}126^{\circ}\text{C}$ hervorgeht^[3].



Die Carboxylierung von (2) ergibt die erwartete Carbonsäure (3) [$\text{Fp} = 143\text{--}145^{\circ}\text{C}$; (3) bildet mit Diazomethan (4)], daneben überraschend die Hydroxypropioläure (5) [$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2200 \text{ cm}^{-1}$]. Nach Kontrollversuchen entsteht (5) wahrscheinlich bei der Aufarbeitung aus (3), welches demnach sehr leicht solvolysiert wird^[4]. (3) und (5) ließen sich in ein gemeinsames Folgeprodukt überführen: 1 mol (3) bildet mit 2 mol n-Butyllithium bei -110°C eine schwarz-grüne Organolithiumverbindung^[5,6], die wir durch Protonolyse, katalytische Hydrierung und Diazomethan-Veresterung zum Buttersäureester (6)^[7] abwandeln; (5) geht, ebenso wie ein aus α -Äthinylbenzhydrol mit n-Butyllithium (Molverhältnis 1 : 2) und Carboxylierung bereitetes, identisches Vergleichspräparat vom Zers.-P. $79\text{--}81^{\circ}\text{C}$, bei katalytischer Hydrierung in γ,γ -Diphenylbutyrolacton^[8] und durch dessen teilweise Hydrogenolyse in (6) (nach Veresterung) über.

Aus 1 mol (1) entsteht mit zunächst 2 mol n-Butyllithium und anschließend 2 mol Trimethylchlorsilan 86% Disilan (8) [$\text{Kp} = 124\text{--}127^{\circ}\text{C}/0.2 \text{ Torr}$ (Zers.)]. Als Zwischenstufe muß das α -metallierte Silan (7) auftreten.



Die Thermolyse von (2) liefert [wie die Umsetzung von (1) mit n-Butyllithium bei $+20^{\circ}\text{C}$ in Äther^[2]] neben Harzen $\approx 10\%$ Tetraphenylhexapentaen.

2-Brom-4,4-diphenyl-2,3-butadiensäure-methylester (4)

1.75 g (5.0 mmol) (1) in 60 ml wasserfreiem α -Methyltetrahydrofuran und 10 ml Petroläther (bis 40°C) versetzt man bei -125°C unter strengem Feuchtigkeitsausschluß in 40 bis 50 min mit 5.0 mmol n-C₄H₉Li und röhrt 2 Std. bei gleicher Temperatur nach. Zum schwarzroten (2) fügt man tropfenweise 4.0 g Chlorameisensäure-methylester in 15 ml Petroläther, erwärmt in weiteren 3 Std. auf -105°C und entfernt danach das Kühlbad. Übliche Aufarbeitung ergibt

2.04 g rotes Öl, das beim Digerieren mit Äthanol (zuletzt bei -20°C) insgesamt 0.85 g (52%) (4) hinterläßt, $\text{Fp} = 125$ bis 126°C (nach Umkristallisieren aus Äthanol).

Eingegangen am 20. April 1970 [Z 213]

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

[**] Stabile Carbene, 43. Mitteilung. — 42. Mitteilung: G. Köbrich u. I. Stöber, Chem. Ber., im Druck. — Die Arbeit wurde durch Sachmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[1] G. Köbrich u. E. Wagner, Angew. Chem. 80, 481 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 470 (1968); Chem. Ber., im Druck.

[2] H. Kollmar u. H. Fischer, Tetrahedron Letters 1968, 4291.

[3] Die Strukturen der isolierten Verbindungen sind durch Spektren und/oder Analysen belegt.

[4] Ob ein Nachbargruppeneffekt der Carboxylgruppe im Spiel ist, wird noch überprüft. Die ähnlich glatte Solvolysen eines Triaryl-halogenallens wurde soeben mitgeteilt von M. D. Schiavelli, S. C. Hixon u. H. W. Moran, J. Amer. chem. Soc. 92, 1082 (1970).

[5] Vgl. G. Köbrich, H. Trapp u. A. Akhtar, Chem. Ber. 101, 2644 (1968).

[6] Wie Trichlor-allenyllithium haben vermutlich auch (2) und die angenommenen Zwischenprodukte $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}(\text{Li})-\text{CO}_2\text{Li}$ und (7) Ionenpaar-Strukturen [1].

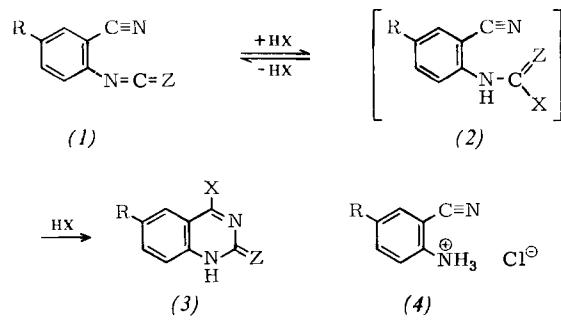
[7] G. Wittig, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 437 (1931).

[8] W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. 526, 1 (1936).

Neue Synthese des Chinazolinsystems

Von Gerhard Simchen, Günther Entenmann und Rolf Zondler^[*]

Wir berichteten über die Synthese von Aza- und 1,3-Thiazaheterocyclen durch cyclisierende Acylierung von ω -Cyan- und ω -Thiocyanatcarbonsäurehalogeniden^[1]. Wie wir nun fanden, sind auch 1,3-Diazaheterocyclen mit diesem Syntheseprinzip zugänglich. Setzt man α -Cyanphenylisocyanate (1), $\text{Z} = \text{O}$, oder α -Cyanphenylisothiocyanate (1), $\text{Z} = \text{S}$, mit Halogenwasserstoff bei Raumtemperatur in Di-n-butyläther um, so erhält man zunächst Carbamid- bzw. Thiocarbamidsäurehalogenide (2), $\text{Z} = \text{O}$ bzw. S ^[2], die bei etwa 70°C in Gegenwart überschüssigen Halogenwasserstoffs zu den bisher nicht beschriebenen 4-Halogen-2-chinazolonen (3a)–(3c) bzw. 4-Halogen-2-chinazolin-thionen (3d) cyclisieren.



	R	X	Z	Fp (°C)	Ausb. (%)
(3a)	H	Cl	O	213	87
(3b)	H	Br	O	348–350	78
(3c)	Br	Cl	O	> 350	77
(3d)	H	Cl	S	295–296	70

Der Ringschluß beruht auf dem nucleophilen Angriff intermedial entstehender Nitrit-Halogenwasserstoff-Addukte auf das Carbamid- oder Thiocarbamidsäurehalogenid (2). Die Synthese der 4-Chlor-2-chinazolone (3a) und (3c) läßt sich

auch als „Eintopfverfahren“ durchführen, indem man in eine Suspension von 2-Cyananiliniumchloriden (4) in Di-n-butyläther bei 120 °C zunächst Phosgen (ca. 1 Std.) und anschließend bei 80 °C Chlorwasserstoff einleitet (ca. 7 Std.). In (3) lassen sich die Halogenatome an C-4 leicht nucleophil substituieren.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.01 mol (1), Z = O oder S, werden in 50 ml Di-n-butyläther suspendiert. Bei 80 °C wird 7 Std. lang HCl oder HBr eingeleitet. Der Niederschlag wird abgesaugt, 3 Std. bei 100 °C im Vakuum getrocknet und aus Brom- oder Chlorbenzol umkristallisiert.

Eingegangen am 20. April 1970 [Z 210]

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Simchen, Dipl.-Chem. G. Entenmann und cand. chem. R. Zondler
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Azenbergstraße 14/16

[1] G. Simchen u. J. Wenzelburger, Chem. Ber. 103, 413 (1970), und frühere Arbeiten.

[2] Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1952, Bd. 8, S. 115; Bd. 9, S. 829 (1955).

Cycloadditionen mit Vinylcarbenen

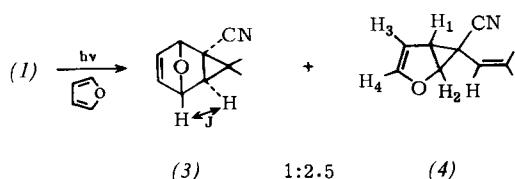
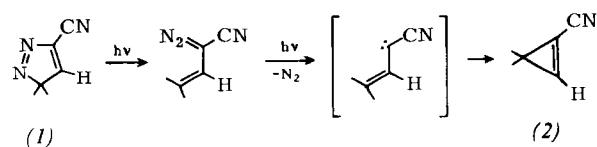
Von Michel Franck-Neumann und Christiane Buchecker [*]

Carbene, die sich intramolekular stabilisieren können, reagieren im allgemeinen nur sehr träge mit andern Molekülen^[1]. Dies scheint z.B. bei Vinylcarbenen der Fall zu sein, die durch intramolekulare Addition in Cyclopropene übergehen können^[2, 3] und bei denen man unseres Wissens keine intermolekularen Additionen kennt, die die Carbenstruktur sichern^[4].

Wir konnten nun die vermutlichen Vinylcarbene, die bei der Photolyse von 5-Cyan-3H-pyrazolen^[5] über Diazoalkene^[3] zu Cyclopropenen führen, durch intermolekulare Cycloaddition an Alkene, Alkine und Diene abfangen und erhielten dabei Vinylcyclopropane, Vinylcyclopropene bzw. Divinylcyclopropane.

Als Beispiele sollen zwei Sonderfälle beschrieben werden: die stereospezifische Addition an Furan und die Addition an Benzol, die ein neues stabiles Norcaradienderivat liefert.

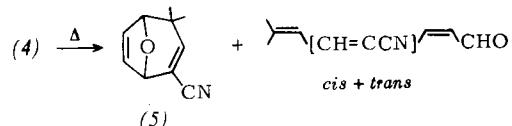
Wird die Belichtung des 5-Cyan-3H-pyrazols (1), die in ätherischer Lösung nur das sehr unbeständige 3,3-Dimethyl-1-cyanocyclopropen (2) [$\nu(C=C) = 1720 \text{ cm}^{-1}$] ergibt, in Furan durchgeführt, so entsteht neben dem Diels-Alder-Addukt (3) des Cyclopropens ($F_p = 52^\circ\text{C}$; $J < 0.4 \text{ Hz}$) ausschließlich das 1,2-Divinylcyclopropanderivat (4) (cis oder trans).



6-Cyan-6-(2-methyl-1-propenyl)-2-oxabicyclo[3.1.0]hex-3-en (4), $\nu(C=C)$ (Vinyläther) = 1685 cm^{-1} ; $\delta = 1.67 \text{ ppm}$ (3H/d), $J = 1.4 \text{ Hz}$; 1.78 (3H/d) , $J = 1.2 \text{ Hz}$; $4.54 \text{ (1 Vinyl-H/Heptuplett)}$; $3.04 \text{ (H}^1/\text{dd)}$, $J = 2.8 \text{ und } 5.5 \text{ Hz}$; $4.94 \text{ (H}^2/\text{d)}$, $J = 5.5 \text{ Hz}$; $5.16 \text{ (H}^3/\text{t)}$, $J = 2.8 \text{ Hz}$; $6.24 \text{ (H}^4/\text{d)}$, $J = 2.8 \text{ Hz}$ ^[6].

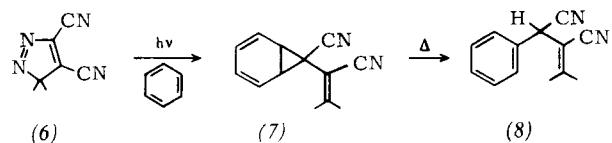
(4) ist beständig genug, um in reiner Form isoliert werden zu können (Ausbeute 42%), obwohl es sich langsam schon bei Raumtemperatur in drei neue Substanzen umlagert (Halbw-

wertszeit 65 min bei 50 °C, 23 min bei 60 °C). Dabei entstehen durch Divinylcyclopropanumlagerung^[7] das 2-Cyan-4,4-dimethyl-8-oxabicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien (5), $\delta = 0.88 \text{ (3H)}$; 1.28 (3H) ; $4.52 \text{ (1 Brückenkopf-H/t)}$, $J = 2 \text{ Hz}$; $4.68 \text{ (1 Brückenkopf-H/m)}$; $5.95\text{--}6.70 \text{ (3 Vinyl-H/m)}$, und durch Furanocyclopropanumlagerung^[8] ein cis-trans-Gemisch (1 : 3.4) von zwei Trienaldehyden, $\nu(C=O) = 1680 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(C=C) = 1600 \text{ und } 1640 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} (\text{CH}_3\text{OH}) = 330 \text{ nm}$ ($\epsilon = 8050$); $\delta (o\text{-Dichlorbenzol}) = 9.60 \text{ ppm}$ (Aldehyd-H/d), $J = 7.4 \text{ Hz}$; $10.10 \text{ (Aldehyd-H/d)}$, $J = 6.4 \text{ Hz}$.



Die leicht verlaufende Divinylcyclopropanumlagerung kann in diesem Fall (Cyansubstituent, gleichzeitige Isomerisierungen) aber nicht als Beweis für die cis-Struktur von (4) gelten.

Das 4,5-Dicyan-3H-pyrazol (6) gibt durch Photolyse ein viel reaktionsfähigeres Vinylcarben, das sich schon mit Äther unter C—H-Insertion umsetzt. Auch reagiert es mit Benzol, im Gegensatz zu dem aus (1) erzeugten Carben, und liefert dabei neben dem nicht isolierten Cyclopropen [$\delta (\text{CH}_3) = 1.53 \text{ ppm}$] das stabile Norcaradienderivat (7) (ein Isomeres, Reinausbeute 45%), das erst bei höherer Temperatur (Halbwertszeit bei 160 °C ca. 60 min) zum größten Teil zu (8) isomerisiert.



7-Cyan-7-(1-cyan-2-methyl-2-propenyl)norcaradien (7), farblose Kristalle, $F_p = 91^\circ\text{C}$ (aus Dimethoxyäthan), spektroskopische Eigenschaften ähneln denen des 7,7-Dicyannnorcaradien^[9]: $\nu(C=C) = 1630 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_{\text{max}} (\text{CH}_3\text{OH}) = 265 \text{ nm}$ ($\epsilon = 3320$); $\delta = 2.07 \text{ ppm}$ (3H); 2.12 (3H) , $2.93 \text{ (2 Cyclopropan-H/m)}$; $6.20 \text{ (4 Vinyl-H/m)}$.

1,2-Dicyan-3-methyl-1-phenyl-2-butene (8), $\delta = 2.03 \text{ ppm}$ (3H), 2.15 (3H) ; 4.95 (1 Allyl-H) , 7.36 (5 arom. H) .

Eingegangen am 29. April 1970,
in veränderter Form am 21. Mai 1970 [Z 221]

[*] Dr. M. Franck-Neumann und C. Buchecker
Institut de Chimie, Université de Strasbourg
1, rue Blaise Pascal, F-67 Strasbourg (Frankreich)

[1] W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1964.

[2] G. L. Closs, Advances alicyclic Chem. 1, 53 (1966), S. 62.

[3] G. L. Closs u. W. A. Böll, J. Amer. chem. Soc. 85, 3904 (1963); A. C. Day u. M. C. Whiting, J. chem. Soc. (London) C 1966, 1719; G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn u. V. Dev, J. Amer. chem. Soc. 90, 173 (1968); M. Franck-Neumann u. C. Buchecker, Tetrahedron Letters 1969, 15; A. C. Day u. R. N. Inwood, J. chem. Soc. (London) C 1969, 1065.

[4] Die Belichtung von 3H-Indazolen verläuft über 1,3-Diradikale, die mit Butadien abgefangen wurden; G. L. Closs, L. R. Kaplan u. V. I. Bendall, J. Amer. chem. Soc. 89, 3376 (1967).

[5] Die hier beschriebenen 5-Cyan-3H-pyrazole (1) und (6) sind aus 2-Diazopropan und Cyanacetylen (Ausb. 70%) bzw. Dicyanacetylen (Ausb. 62%) gewonnen worden (M. Franck-Neumann u. C. Buchecker, noch unveröffentlicht). Allein der Cyansubstituent erlaubt intermolekulare Reaktionen mit guten Ausbeuten: Die Estergruppe wirkt viel schlechter, und Oxo-pyrazole scheinen anders zu reagieren.

[6] L. M. Jackman: Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry. Pergamon Press, London 1959, S. 87.

[7] E. Vogel, Angew. Chem. 74, 829 (1962); J. M. Brown, Chem. Commun. 1965, 226.

[8] G. O. Schenk u. R. Steinmetz, Liebigs Ann. Chem. 668, 19 (1963).

[9] E. Ciganek, J. Amer. chem. Soc. 87, 652 (1965).