

Stereochemische Untersuchungen zur Carbanion- und Carbenoid-Bildung an konformativ starren Cycloheptatrien-Derivaten

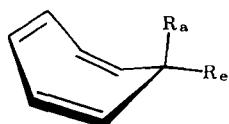
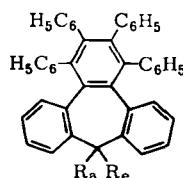
Von Werner Tochtermann^[*]

Bei 1,2,3,4-Tetraphenyl-9H-tribenzo[*a,c,e*]cycloheptenen ist die Wannenkonformation bei Raumtemperatur „eingefroren“ ($\Delta G^\ddagger > 30$ kcal/mol für den Umlappvorgang des siebengliedrigen Ringes). Solche Verbindungen eignen sich daher zum Studium der Reaktivität diastereotoper Substituenten am tetraedrischen C-Atom 9 dieses Systems und erlauben Aussagen über die Relation zwischen Konformation und Reaktivität bei benzologen Cycloheptatrienen.

Bemerkenswerte, konformativ bedingte Unterschiede ergeben sich in Solvolyseversuchen mit Konformationsisomeren des Typs (1a) und (1b), da nur (1b) leicht mit Nucleophilen, und zwar unter Konformationserhaltung, reagiert. (1a) ist dagegen reaktionsträge. Tetraphenyltribenzocycloheptatrien (2) liefert mit Kalium-tert.-butanolat in $[D_6]$ -Dimethylsulfoxid durch Austausch von H_a gegen D selektiv den monodeuterierten Kohlenwasserstoff (3b). Der massenspektroskopisch festgestellte, geringe Anteil an Di- und Trideuterierung erlaubt den Schluß, daß die Austauschgeschwindigkeit von H_e mit derjenigen der Brückenkopfwasserstoffe im Triptycen verglichen werden kann. H_a verhält sich dagegen ähnlich wie die Methylenwasserstoffatome im Diphenylmethan.

Die Umsetzung der Dichlorverbindung (4) mit n-Butyllithium bei -100°C führt offenbar ganz bevorzugt zum Carbenoid (5b), wie die Bildung von (6a) durch Zugabe von Deuteriumoxid zeigt.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Tochtermann
Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7



- (1a), $\text{R}_a = \text{H}; \text{R}_e = \text{Cl}$
 (1b), $\text{R}_a = \text{Cl}; \text{R}_e = \text{H}$
 (2), $\text{R}_a = \text{H}; \text{R}_e = \text{H}$
 (3b), $\text{R}_a = \text{D}; \text{R}_e = \text{H}$
 (4), $\text{R}_a = \text{Cl}; \text{R}_e = \text{Cl}$
 (5a), $\text{R}_a = \text{Cl}; \text{R}_e = \text{Li}$
 (5b), $\text{R}_a = \text{Li}; \text{R}_e = \text{Cl}$
 (6a), $\text{R}_a = \text{D}; \text{R}_e = \text{Cl}$
 (7b), $\text{R}_a = \text{COOH}; \text{R}_e = \text{Cl}$

(5b) mit seiner quasi-axialen C—Li-Bindung kuppelt ähnlich wie Benzhydrellithium-Abkömmlinge sehr schnell mit Alkylhalogeniden, z. B. mit anwesendem n-Propylbromid. Von (5a) würde man dagegen eher eine schnelle Kupplung mit n-Butyllithium an der reaktiven quasi-axialen C—Cl_a-Bindung erwarten; derartige Produkte konnten nur in untergeordneter Menge massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Die Carboxylierung von (5b) führt zur Chlor-carbonsäure (7b), während das konformativ bewegliche Diphenylchlormethylolithium nach Literaturangaben^[11] unter Hydrolyse der C—Cl-Bindung bei der Aufarbeitung Diphenylglykolsäure liefert. (5b) entsteht auch durch Metallierung von (1a).

Die beobachtete bevorzugte Reaktivität von R_a gegenüber R_e könnte nach Modellbetrachtungen auf einer Stabilisierung des Übergangszustandes der C—R_a-Spaltung durch partielle Überlappung mit den π -Elektronen der benachbarten Benzolringe beruhen.

[Chemische Gesellschaft Heidelberg, am 12. Januar 1971] [VB 279]

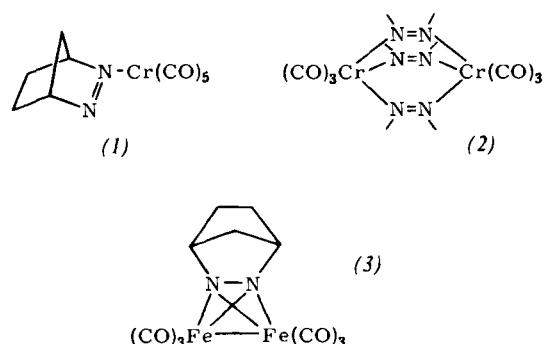
[1] D. F. Hoeg, D. I. Lusk u. A. L. Crumbliss, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4147 (1965).

RUNDSCHAU

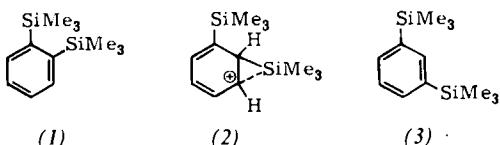
Koordinationsverbindungen des 2,3-Diazabicyclo[2.2.1]hept-2-ens stellten M. Herberhold und W. Golla dar. Der Ligand ergibt mit Carbonylmétallverbindungen drei Typen von Komplexen: 1. In (1) – aus dem Bicyclus und photolytisch erzeugtem Cr(CO)₅ erhalten – liegt er als einzähniger Zweielektronen-Ligand vor. 2. In (2) – das beim Erhitzen von (1) entsteht – verhält sich der Bicyclus wie ein zwei-

zähniger Vierelektronen-Ligand (eine Struktur mit nur einer Azobrücke und zwei chelatbildenden Liganden ist allerdings nicht völlig auszuschließen). 3. Mit Fe₂(CO)₉ reagiert der Bicyclus zu (3), in dem die Azogruppe formal als Sechselektronen-Ligand anzusehen ist. (1) bis (3) und einige ähnliche Verbindungen sind im Hochvakuum sublimierbar und leidlich luftbeständig. / J. Organometal. Chem. 26, C27 (1971) / -Kr.

[Rd 328]



Eine neue Organosilicium-Umlagerung fanden D. Seyerth und D. L. White. *o*-Bis(trimethylsilyl)benzol (1) bildet in Gegenwart von Benzol und Trifluoressigsäure bei 150°C (Einschlußrohr) nach 48 Std. eine Mischung aus 2% (1), 93% *m*-Isomerem (3) und 5% *p*-Isomerem (neben etwas Trimethylphenylsilan). *m*- und *p*-Isomeres lagern sich unter den gleichen Bedingungen nur sehr wenig um. Ohne Trifluoressigsäurezusatz sind die drei Isomeren stabil. Die Autoren nehmen an, daß die Umlagerung in Analogie zu der von Olah^[11] beschriebenen 1,2-Verschiebung bei Di-

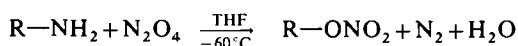


alkylbenzolen über Zwischenstufen wie (2) abläuft. / J. Organometal. Chem. 26, C15 (1971) / -Ee.

[Rd 327]

[1] G. A. Olah et al., J. Org. Chem. 29, 2310, 2313, 2315, 2687 (1964).

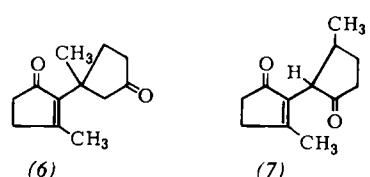
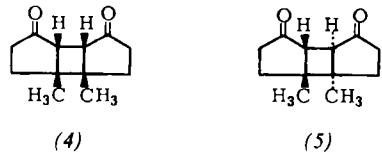
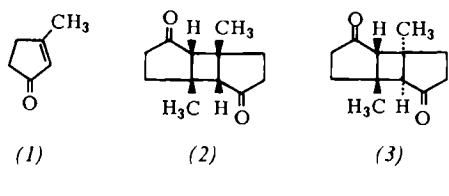
Alkylnitrate lassen sich nach *F. Wudl* und *T. B. K. Lee* durch Entaminierung primärer Amine mit N_2O_4 darstellen. Die Reaktion hängt stark vom Lösungsmittel ab. Sie verläuft am besten in THF und anderen Äthern, die als Lewis-Basen mit N_2O_4 starke Komplexe bilden, bei tiefer Temperatur (ca. -60°C):



Beispiele: $\text{R} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2$, 65% Ausbeute; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)$, 80%; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5$, 20%. Die Entaminierung verläuft, worauf auch die starke Retention der Konfiguration hindeutet, nach einem Ionenprozeß. / J. Amer. Chem. Soc. 93, 271 (1971) / -Ma.

[Rd 325]

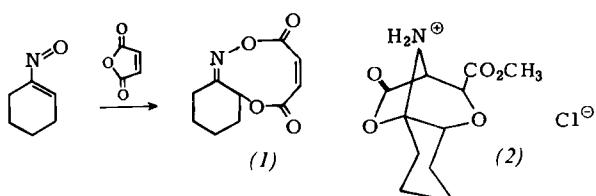
Die Photodimerisierung von 3-Methyl-2-cyclopenten-1-on (1) (in Benzol, 20°C , Hg-Hochdruckbrenner, $\lambda > 300\text{ nm}$) untersuchten G. Mark, H. Mattheus, F. Mark, J. Leitich, D. Henneberg, G. Schomburg, J. v. Wilucki und O. E. Polansky. (1) ist das erste α,β -ungesättigte cyclische Keton, dessen Belichtung in Lösung alle vier möglichen *cis*-verknüpften Cyclobutanisomere liefert [Verbindungen (2)–(5)]. Daneben wurden zwei weitere Dimere (6) und (7) mit Oxocyclopentyl-cyclopentenon-Gerüst gefaßt [(2)–(7): 9.0:31.2:38.4:<0.5:20.3:0.9]. Das Dimerenverhältnis ist lösungsmittel- und konzentrationsabhängig.



/ Monatsh. Chem. 102, 37 (1971) / - Ma.

[Rd 336]

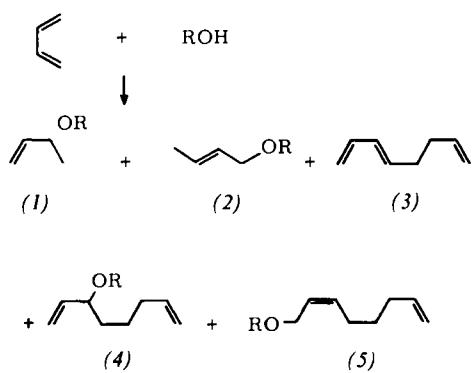
Aus Nitrosocyclohexen und Maleinsäureanhydrid entsteht, wie *G. Just* und *W. Zehetner* fanden, nicht das erwartete *Diels-Alder*-Addukt, sondern das 1:1-Addukt (1). Nitrosocyclohexen wird durch Einwirkung von Triäthylamin auf α -Chlorcyclohexanonoxim in Benzol bei Raumtemperatur hergestellt. Bei Zusatz von Maleinsäureanhydrid verschwindet die blaue Farbe unter Bildung von (1), $\text{Fp} = 205\text{--}208^\circ\text{C}$ (Zers.). Diese 1,4-Addition von Anhydriden an Nitroso-olefine scheint allgemeiner Natur zu sein. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Tetracyanäthylen wurde kein identifizierbares Produkt erhalten. (1) gibt mit 0.5 N methanolischer HCl bei längerem Stehen durch eine neuartige Umlagerung quantitativ das Salz (2), $\text{Fp} = 180^\circ\text{C}$ (Zers.).



/ Chem. Commun. 1971, 81 / - Ma.

[Rd 335]

Die Telomerisierung von Butadien mit Alkoholen zu 2,7-Octadienyläthern als Hauptprodukt unter Verwendung von Nickel-Komplex-Katalysatoren beschreiben *T. C. Shields* und *W. E. Walker*. Die Nickel-Komplexe, z.B. Nickel-pentandionat, müssen zusammen mit Arylalkoxyphosphanen verwendet werden. Erhitzen des Nickel-Komplexes mit Phenyl-diisopropoxyphosphan, etwas NaBH_4 in O_2 -freiem Methanol und Butadien auf 100°C im Druckrohr ergaben folgendes Gemisch: 3-Methoxy-1-butene (1a), 27.4%; 1-Methoxy-2-butene (2a), 6.7%;



(a), $\text{R} = \text{CH}_3$; (b), $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; (c), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$

1,3,7-Octatrien (3a), 17.8%; 3-Methoxy-1,7-octadien (4a), 9.5%; 1-Methoxy-2,7-octadien (5a), 31.3%. Mit Äthanol entstand mehr Octadienyläther (5b). Isopropanol gab Kohlenwasserstoff-Oligomere und 1,5-Cyclooctadien als Hauptprodukt. Mit Phenol und katalytischen Mengen Phenolat bildete sich vorwiegend 1-Phenoxy-2,7-octadien (5c). / Chem. Commun. 1971, 193 / - Ma.

[Rd 337]