

farbloses Kristallisolat isoliert werden. Es ist damit gezeigt, daß die Addition auch sterisch gehinderter Alkohole an die C=N-Doppelbindung des Carbodiimidium-Systems glatt verläuft.

[9] pK_{MCS} des aus (1a) und Neopentylalkohol gebildeten Isoharnstoffhydrojodids beträgt 9.5 (Definition der pK_{MCS} -Werte vgl. W. Simon, Helv. Chim. Acta 41, 1835 (1958)).

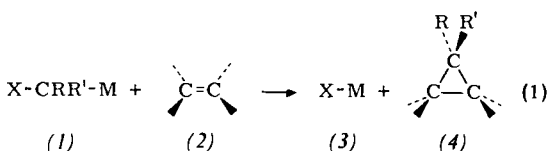
[10] Verwendet wurde 3 β -Hydroxycholestan purum der Firma Fluka AG, Buchs, welches zusätzlich einmal umkristallisiert wurde und den Fp 112–113°C aufwies.

[11] Der Fp. und alle spektroskopischen Daten decken sich mit den von J. P. Verheiden u. J. G. Moffat, J. Org. Chem. 35, 2319 (1970), sowie A. V. Bayless u. H. Zimmer, Tetrahedron Lett. 1968, 3811, für 3 α -Jodcholestan angegebenen Werten.

Organoquecksilber-Carbenoide zur Synthese von Cyclopropan-Derivaten^[**]

Von Rolf Scheffold und Urs Michel^[*]

Organometallverbindungen der allgemeinen Struktur (1) lassen sich zur Synthese von Cyclopropanen verwenden^[1].



X = Austrittsgruppe, z. B. Halogen
M = Metall- oder Metallkomplexkation
R, R' = H, Organischer Rest, Halogen etc.

Insbesondere sind zur Zeit Zink(II)- bzw. Kupfer(I)-Carbenoide des Typs (1) mit R=R'=H von Bedeutung; sie sind instabil und werden deshalb in situ erzeugt – sei es aus Dijodmethan und Zink/Kupfer^[2] oder Diäthylzink^[3] oder aus Diazomethan und Zinkjodid^[4] – bzw. nur als Zwischenprodukte z. B. bei der Cyclopropan-Synthese mittels Cu^I-katalysierter Zersetzung von Diazomethan^[5] postuliert.

Im Gegensatz dazu sind die entsprechenden Quecksilber-(II)-Verbindungen wesentlich stabiler und können in Substanz gefaßt werden. Seyferth et al.^[6] haben Quecksilber(II)-Carbenoide vor allem zur Synthese von 1,1-Dihalogen-cyclopropanen mit großem Erfolg herangezogen. Ähnliche Verfahren^[7] zur Darstellung von Cyclopropanen (4), R=R'=H, sind jedoch vergleichsweise weniger befriedigend, da die Carbenoide eine zu geringe Reaktivität aufzuweisen scheinen.

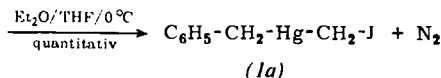
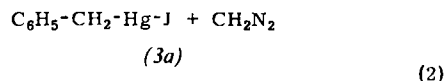
Wir untersuchen Organoquecksilber(II)-carbenoide im Hinblick auf eine milde, variationsfähige und selektive Synthese von Cyclopropan- und Alkylcyclopropan-Derivaten. Als erstes berichten wir über Synthese und Reaktionen von Benzylmercurio-jod-methan (1a)^[8].

Bei Zugabe einer ätherischen Lösung von Diazomethan zu einer Lösung von Benzylquecksilberjodid (3a) in Tetrahydrofuran bei 0°C bildet sich sofort und quantitativ das Carbenoid (1a)^[9]. Diese Verbindung, ein farbloses Öl, ist thermisch so stabil, daß sie in Benzol bei 90–100°C unter Stickstoff selbst während mehrerer Stunden unverändert bleibt.

[*] Prof. Dr. R. Scheffold und cand. chem. U. Michel
Institut de chimie organique
Université de Fribourg, Pérolles
CH-1700 Fribourg (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, Projekt Nr. 2185, unterstützt.

IR (CCl₄): Banden u. a. bei 1500–1600 (breit), 1490 (s), 1450 (s), 690 (s) cm⁻¹.














¹H-NMR (CDCl₃): δ =2.25 ppm, Singulett (2H der Methylengruppe, dazu Satellitensignale $J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$ =47 Hz^[10]); 2.65 ppm, Singulett (2H der Benzylgruppe, dazu Satellitensignale $J_{\text{H-}^{199}\text{Hg}}$ =154 Hz^[10]); 7.1–7.2 ppm, Multipllett (5H des aromatischen Rings).

Benzylmercurio-jod-methan (1a) reagiert mit Olefinen (Molverhältnis 1:1) schon bei milden Bedingungen unter Bildung von Benzylquecksilberjodid (3a) und Cyclopropan-derivaten (4) (R=R'=H) nach Gl. (1); Reaktionsdauer einige Minuten bis einige Stunden bei Temperaturen von 0–90°C. Je nach Olefin (flüssig oder fest) kann ohne oder mit einem Lösungsmittel (z. B. Benzol oder Tetrahydrofuran) gearbeitet werden. Die Ausbeute an rückgebildetem (3a) beträgt normalerweise über 90%, die Ausbeute an (4) hängt von der nucleophilen Reaktivität des Olefins (2) ab (Tabelle).

Die relative Reaktivität der Olefine steigt mit zunehmender Nucleophilie der C=C-Bindung an. Von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen sowie Benzol wurden bisher noch keine Umsetzungen beobachtet.

Die Stereochemie der Produkte entspricht einer syn-[1,2]-Addition von der ungehinderten Seite des Olefins. Nebenreaktionen: Bisher wurden keinerlei Insertionen in C—C- oder C—H-Bindungen festgestellt.

Tabelle. Beispiele typischer Cyclopropan-Synthesen mit Benzylmercuriojod-methan (1a).

Olefin	Reaktionsbedingungen [a]	Produkt	Ausbeute [b]
 (2a)	30 min/50	 (4a)	94
 (2b)	4 h/70	 (4b)	90
 (2c)	4 h/80	 (4c)	70
 (2d)	4 h/90	 (4d)	80
 (2e)	6 h/90	 (4e)	6
 (2f)	mehrere h/90		keine Reaktion

[a] Molverhältnis Olefin: Carbenoid (1a)=1:1, kein Lösungsmittel. Angegeben ist die Badtemperatur (°C).

[b] Bezogen auf reines Produkt bei Umsetzungen in der Größenordnung von 10 mmol.

Arbeitsvorschriften:

(Es ist anzunehmen, daß alle Organoquecksilberverbindungen sehr toxisch sind. Entsprechende Vorsichtsmaßnahmen sind geboten.)

Benzylquecksilberjodid

Zu 62.0 g (0.167 mol) Benzylquecksilberbromid^[11], in 200 ml Tetrahydrofuran (dest. über CaH₂) bei 40°C gelöst, gibt man eine Lösung von 27.6 g (0.184 mol) Natriumjodid puriss. in 100 ml wasserfreiem Methanol. Unter leichter Gelbfärbung bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Gemisch wird bei 30°C Wasserbadtemperatur am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand mit 400 ml Benzol (dest. über Na) warm aufgenommen. Nach Abtrennen des ungelösten Natriumbromids (17.0 g) wird das Filtrat auf 200–300 ml eingeeengt. Beim Erkalten scheiden sich aus der übersättigten Lösung blaßgelbe bis orange Kristalle aus. Rohausbeute 62.0 g (89%). Fp = 114–115°C. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.32 (s, 2H; keine Satellitensignale), 7.2 (s, 5H).

Benzylmercurio-jod-methan

Zu 4.19 g (0.01 mol) Benzylquecksilberjodid in 30 ml Tetrahydrofuran (dest. über KOH und LiAlH₄), abgekühlt auf 0–5°C, wird langsam eine kalte Lösung (ca. –10°C) von frisch destilliertem Diazomethan in Äther^[12] gegeben, bis die N₂-Entwicklung aufhört. Nach 5 min entfernt man am Rotationsverdampfer das überschüssige Diazomethan und das Lösungsmittel. Nach dem Trocknen (18 Std. bei Raumtemperatur/0.3 Torr) verbleiben 4.33 g (Ausbeute 100%) eines klaren, farblosen Öls.

Cyclopropanderivate

Äquimolare Mengen des flüssigen Carbenoids (1a) und eines der Olefine (2a)–(2e) werden homogen gemischt und unter Stickstoff erwärmt. Das Fortschreiten der Reaktion kann an der Menge Benzylquecksilberjodid ermessen werden, welches sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur kristallin ausscheidet; bei vollständigem Umsatz ist das abgekühlte Reaktionsgemisch meist fest.

Leichtflüchtige Cyclopropane wie 1-Methoxybicyclo[3.1.0]hexan (4a), Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (4b) und Bicyclo[4.1.0]heptan (4d) können daraus direkt durch Destillation bei 0.1 Torr erhalten werden. Gegen Ende der Destillation wird das Reaktionsgemisch so weit erwärmt (ca. 90°C), daß das Benzylquecksilberjodid schmilzt und weiteres, eingeschlossenes Produkt freigibt. Der Rückstand besteht aus nur leicht verunreinigtem Benzylquecksilberjodid (3a), welches nach Umkristallisieren aus Benzol wieder verwendet werden kann.

Im Falle schwerflüchtiger Cyclopropane wie Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]-3,8-undecadien (4c) und trans-1,2-Diphenylcyclopropan (4e) wird das Reaktionsgemisch mit warmem Hexan eluiert, wobei das Benzylquecksilberjodid als schwerlöslicher Anteil abgetrennt werden kann. Die Produkte lassen sich durch Destillation oder Chromatographie reinigen.

Eingegangen am 5. Oktober 1971 [Z 547b]

[1] Literaturübersicht (bis 1968) siehe W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge. Verlag Chemie, Weinheim 1969.

[2] H. E. Simmons u. R. D. Smith, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5323 (1958); 81, 4256 (1959).

[3] J. Furukawa, N. Kawabata u. J. Nishimura, Tetrahedron Lett. 1966, 3353; 1968, 3495; Tetrahedron 24, 53 (1968). Neben Publikationen der genannten Autoren mit weiteren Mitarbeitern erschien zuletzt J. Nishimura, J. Furukawa, N. Kawabata u. M. Kitayama, Tetrahedron 27, 1799 (1971).

[4] G. Wittig u. K. Schwarzenbach, Angew. Chem. 71, 652 (1959); Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1961); G. Wittig u. F. Winkler, ibid. 656, 18 (1962); Chem. Ber. 97, 2139, 2146 (1964); G. Wittig u. M. Jautelat, Liebigs Ann. Chem. 702, 24 (1967).

[5] E. Müller, H. Kessler u. B. Zeeh, Fortschr. Chem. Forsch. 7, 128 (1966).

[6] Vgl. die Arbeiten von D. Seyferth et al. über Halogenmethyl-Metall-Verbindungen; 45. Mitteilung: D. Seyferth u. D. C. Mueller, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3714 (1971).

[7] D. Seyferth, M. A. Eistert u. L. J. Todd, J. Amer. Chem. Soc. 86, 121 (1964); D. Seyferth, R. M. Turkel, M. A. Eistert u. L. J. Todd, ibid. 91, 5027 (1969).

[8] Die Wahl der 1-Benzylmercurio-1-jod-alkane als Organoquecksilber-Carbenoide (1) zur Synthese von Cyclopropanderivaten beruht auf Studien der Reaktion von Organoquecksilberkomplexen mit Diazoalkanen, vgl. R. Scheffold, U. Michel u. J. Löliger, V. Int. Conf. Organometal. Chem., Moskau, Abstr. 1, 521 (1971).

[9] Die Reaktion von Organoquecksilberchlorid RHgCl (R = C₆H₅, CH₃C₆H₄, C₆H₅CH₂) mit Diazomethan unter Bildung von RHg—CH₂—Cl wurde bereits 1932 beschrieben, vgl. L. Hellerman u. M. D. Newman, J. Amer. Chem. Soc. 54, 2859 (1932).

[10] Das Intensitätsverhältnis der Satellitensignale zum Hauptsignal ist 8:84:8, entsprechend der natürlichen Konzentration von ¹⁹⁹Hg = 16.86%; vgl. auch R. Scheffold, Helv. Chim. Acta 50, 1419 (1967); 52, 56 (1969).

[11] Benzylquecksilberbromid (Fp = 117–118°C) würde auf übliche Weise durch Umsetzung des Grignard-Reagens (aus Benzylbromid und Magnesium in Äther) mit Quecksilberbromid dargestellt; vgl. L. G. Makarowa u. A. N. Nesmejanow: Methods of Elemento-Organic Chemistry. Bd. 4, North Holland Publ., Amsterdam 1967, S. 16ff.

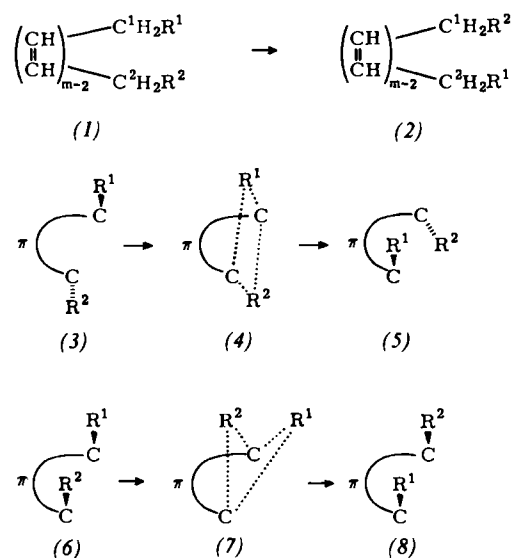
[12] Diazomethan wurde auf übliche Weise durch Umsetzung von Nitrosomethylharnstoff mit 50-proz. KOH in Wasser-Äther hergestellt.

Dyotrope Umlagerungen, eine neue Klasse orbitalsymmetrie-gesteuerter Reaktionen. Typ I

Von Manfred T. Reetz^[*]

Als dyotrope^[1] Reaktion läßt sich ein nicht-katalysierter Prozeß definieren, in dem zwei σ-Bindungen gleichzeitig intramolekular wandern. Reaktionen, in denen die beiden σ-Bindungen ihre Stellungen miteinander vertauschen, werden als Typ I bezeichnet. Beim Typ II erfolgt kein direkter Tausch^[2].

Eine dyotrope Reaktion an einem konjugierten Polyen mit m–2 (m=2,3,4) Doppelbindungen, (1)→(2), gehört der Ordnung [m,m] an^[3] und kann von zwei Konformationen ausgehen, anti (3) und syn (6).



[*] Dr. M. T. Reetz
Fachbereich Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge