

Stabilität. Versuche zur Synthese von *Phenyl(diphenylmethylene)arsan* lieferten nur polymeres Material, obwohl in diesem Fall die Coplanarität und damit die Konjugation der aromatischen Ringe günstiger sein dürfte als in (2a). – Die Röntgenstrukturanalyse^[9] des Stickstoffanalogen (2c)^[5] ergab, daß die Ebenen der Mesitylgruppe und der *syn*-Phenylgruppe ziemlich große Winkel (73° bzw. 60°) mit der Ebene der N=C-Bindung bilden.

(2a) verhält sich chemisch – soweit bisher untersucht – wie (2b)^[5], ist aber deutlich reaktiver. In THF addiert (2a) HCl zu (6), wobei Arsen erwartungsgemäß als positiver Partner der As=C-Bindung fungiert. Während jedoch die Addition von Methanol an (2b) nicht ohne Basekatalyse gelingt und (2b) unter Stickstoff stabil ist, addiert (2a) sogar unter diesen Bedingungen Spuren Wasser zu (7); diese Reaktion verläuft offensichtlich schneller als die Oxidation durch Luft.

Eingegangen am 25. Januar 1979 [Z 199]

CAS-Registry-Nummern:

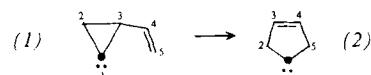
(2a): 69961-41-7 / (3): 69943-40-4 / (4): 69943-41-5 / (5): 69961-42-8 / (6): 69943-42-6 / (7): 69943-43-7 / Mes-Br: 576-83-0 / ClAs[N(C₂H₅)₂]₂: 1734-99-2.

- [1] C. Jongsma, F. Bickelhaupt in T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata: Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry. Hirokawa Publishing Co., Tokyo 1977, Vol. II, S. 139.
- [2] G. Märkl, F. Lieb, Tetrahedron Lett. 1967, 3489.
- [3] A. J. Ashe, III, J. Am. Chem. Soc. 93, 3293 (1971).
- [4] G. Becker, G. Gutekunst, Angew. Chem. 89, 477 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 463 (1977).
- [5] Th. C. Klebach, R. Lourens, F. Bickelhaupt, J. Am. Chem. Soc. 100, 4886 (1978).
- [6] W. Schäfer, A. Schweig, K. Dimroth, H. Kanter, J. Am. Chem. Soc. 98, 4410 (1976).
- [7] G. Becker, Z. Anorg. Allg. Chem. 423, 242 (1976).
- [8] Hartree-Fock-Slater-Berechnungen nach der diskreten Variationsmethode an einfacheren Modellen; wir danken Prof. Dr. Ir. P. Ros und cand. chem. F. Visser für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.
- [9] Wir danken cand. chem. G. Bokkers, Dr. J. Kroon und Dr. A. L. Spek für die Mitteilung dieser unveröffentlichten Ergebnisse.

Carben-Carben-Umlagerungen von *cis*- und *trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden^[**]

Von Udo H. Brinker und Ilona Fleischhauer^[*]

Carben-Carben-Umlagerungen^[1], bei denen der „wandernde“ divalerente Kohlenstoff seine Identität behält (Typ II), sind mit einer Ausnahme^[2] auf die Umwandlungen von Vinylcyclopropylidenen (1) in 3-Cyclopentenylidene (2) beschränkt^[3].

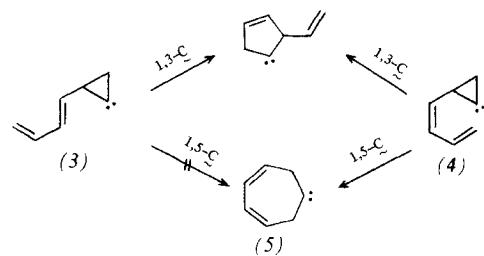


Die Bildung von (2) ist formal das Resultat einer 1,3-Verschiebung der C1—C3-Bindung in (1) nach C5^[1, 2, 4]. Durch anschließende 1,2-Wasserstoffverschiebung stabilisiert sich (2) zu 1,3-Cyclopentadien. Ersatz der Vinylgruppe in (1) durch die 1,3-Butadienylgruppe ergibt die konfigurationsisomeren 2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidene (3) und (4)^[5], die sich als Modellverbindungen zum Studium von Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3- und/oder 1,5-Kohlenstoffverschiebungen eignen sollten.

[*] Dr. U. H. Brinker, Dipl.-Chem. I. Fleischhauer
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

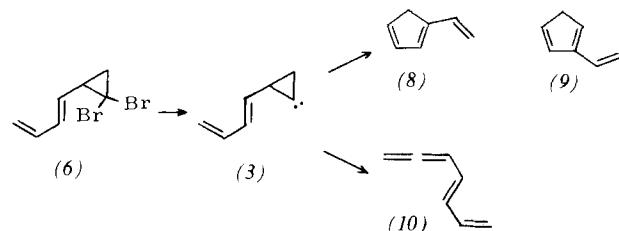
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Teilweise vorgetragen auf der EUCHEM Conference on Electron Deficient Intermediates, Genf, 9. Oktober 1978. I. F. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium. Prof. W. Kirmse danken wir für Diskussionsbeiträge.

Während die 1,3-Verschiebung in (3) und in (4) stattfinden kann, hat nur das *cis*-Isomer (4) die strukturellen Voraussetzungen für die bisher noch nicht beobachtete 1,5-Verschiebung des divalenten Kohlenstoffs.



Wir berichten über die Erzeugung von (3) und (4) sowie über deren Carben-Carben-Umlagerungen, die bemerkenswert regiospezifisch ablaufen.

Addition von Dibromcarben an *trans*- und *cis*-1,3,5-Hexatrien liefert die beiden Monoaddukte^[6] (6) bzw. (7) in 42 bzw. 37 % Ausbeute. Umsetzung von (6) mit Methylolithium (Molverhältnis 1:1.5, Ether, 0°C) ergibt die isomeren Vinylcyclopentadiene (8) und (9) in 52% und das noch nicht beschriebene 1,2,4,6-Heptatetraen (10)^[6] (siehe Tabelle 1) in 48 % Ausbeute. Im *trans*-Isomer (3) finden demnach erwar-



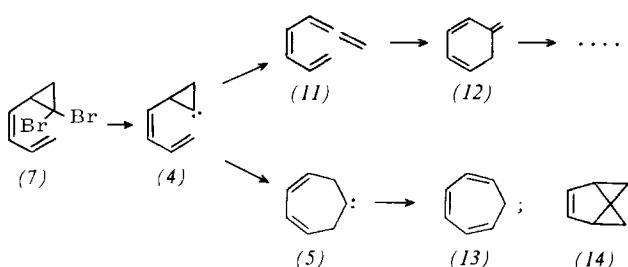
tungsgemäß die konkurrierenden Prozesse – Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung und Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung^[11] –, in vergleichbarem Ausmaß statt.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (6), (7) und (10). Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 60 MHz in CCl₄ registriert.

(6), ¹ H-NMR: $\delta = 6.00\text{--}6.70$ (m, 2 Olefin-H), 4.85–5.70 (m, 3 Olefin-H), 1.40–2.55 (m, 3 Cyclopropan-H); UV (n-Hexan): $\lambda_{\max} = 229.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 22400$)
(7), ¹ H-NMR: $\delta = 6.00\text{--}7.05$ (m, 2 Olefin-H), 4.95–5.50 (m, 3 Olefin-H), 1.35–2.80 (m, 3 Cyclopropan-H); UV (n-Hexan): $\lambda_{\max} = 231 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18200$)
(10), ¹ H-NMR: $\delta = 5.50\text{--}6.65$ (m, 4 Olefin-H), 4.80–5.35 (m, 4 Olefin-H); IR (CCl ₄): $\nu = 1940 \text{ cm}^{-1}$ (C=C=C); UV (n-Hexan): $\lambda_{\max} = 250 \text{ nm}$, sh ($\epsilon = 30700$), 257 (39400), 268 (32800)

Überraschenderweise beobachtet man bei der Umsetzung des *cis*-Isomers (7) unter den gleichen Bedingungen keine 1,3-Verschiebung, die auch hier die Isomeren (8) und (9) ergeben sollte. Als ein Hauptprodukt entsteht 1,3,5-Cycloheptatrien (13) (17 %) neben 5-Methylen-1,3-cyclohexadien (12) (14 %), den Aren-Derivaten Toluol (10 %), Ethylbenzol (14 %) und Benzaldehyd (17 %) sowie den diastereomeren *cis*- und *trans*-1-Brom-1-methyl-2-(1,3-butadienyl)cyclopropanen (21 %) und 1-Brom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropanen (7 %). Die zuletzt genannten Produkte mit noch intakter Butadienylcyclopropanstruktur dürften durch Methylierung bzw. Protonierung der durch Metallierung gebildeten metallorganischen Zwischenstufe entstanden sein.

Die unabhängige Synthese von (12)^[8a] und das Studium seines reaktiven Verhaltens unter den Bedingungen der Umsetzung von (7) stellten sicher, daß die aromatischen Verbindungen (Toluol^[8b], Ethylbenzol, Benzylhydroperoxid → Benzaldehyd^[8c, d]) Folgeprodukte von (12) sind. Die Bildung von (12)



kann durch Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung (4) → (11) eingeleitet werden. Während das aus (6) gebildete *trans*-1,2,4,6-Heptatetraen (10) unter den Reaktionsbedingungen stabil ist, kann sich das *cis*-konfigurierte Allen (11) durch elektrocyclischen Ringschluß zu (12) stabilisieren. Von Tetracyanethylen ließ sich (12) in Form seines bekannten En-Addukts absangen^[19].

Für die Entstehung von 1,3,5-Cycloheptatrien (13) müssen mehrere mechanistische Alternativen diskutiert werden: So ergäbe Einschiebung des zweiwertigen Kohlenstoffs in die terminale vinyliche C—H-Bindung Norcaradien, das sich rasch in das valenzisomere (13) umlagert; für Carbenoide ist dieser Insertionstyp jedoch unseres Wissens nicht bekannt. Durch intramolekulare Addition des divalenten Kohlenstoffs an die terminale Doppelbindung von (4) könnte Tricyclo-[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en (14) entstehen, das entweder in einer cheletropen Retro-Carben-Addition zu 3,5-Cycloheptadienyliden (5) zerfällt und sich zu (13) stabilisiert oder durch Fragmentierung und Wasserstoffverschiebungen über diradikalische Zwischenstufen Cycloheptatrien (13) ergeben kann; thermochemische Abschätzungen weisen beide Prozesse jedoch als endotherm aus. Eine plausible Erklärung für die Entstehung von (13) bietet die neue Carben-Carben-Umlagerung mit 1,5-Kohlenstoffverschiebung von (4) zu 3,5-Cycloheptadienyliden (5) und anschließende 1,2-Wasserstoffverschiebung.

Mit (3) und (4) liegt erstmals ein Paar konfigurationsisomere Carbene vor, die sich bei Carben-Carben-Umlagerungen regiospezifisch verhalten.

Eingegangen am 13. Februar 1979 [Z 201]

CAS-Registry-Nummern:

(3): 69961-19-9 / (4): 69961-20-2 / (5): 69961-21-3 / (6): 69961-22-4 / (7): 69961-23-5 / (8): 24460-02-4 / (9): 32379-33-2 / (10): 69961-24-6 / (11): 69961-25-7 / (12): 20679-59-8 / (13): 544-25-2 / (14): 69961-26-8 / Dibromcarben: 4371-77-1 / *trans*-1,3,5-Hexatrien: 821-07-8 / *cis*-1,3,5-Hexatrien: 2612-46-6 / Toluol: 108-88-3 / Ethylbenzol: 100-41-4 / *cis*-1-Brom-1-methyl-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan: 69961-27-9 / *trans*-1-Brom-1-methyl-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan: 69961-28-0 / *cis*-1-Brom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan: 69961-29-1 / *trans*-1-Brom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan: 69961-30-4 / Benzaldehyd: 100-52-7.

[1] W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr: Pericyclic Reactions. Bd. I. Academic Press, New York 1977; W. M. Jones, Acc. Chem. Res. 10, 353 (1977).

[2] M. S. Baird, C. B. Reese, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 523.

[3] L. Skattebøl, Tetrahedron 23, 1107 (1967); K. H. Holm, L. Skattebøl, Tetrahedron Lett. 1977, 2347; J. Am. Chem. Soc. 99, 5480 (1977).

[4] W. W. Schoeller, U. H. Brinker, J. Am. Chem. Soc. 100, 6012 (1978).

[5] Bei (3) und (4) handelt es sich um Carbenoide; zum Verhalten von Carbenoiden und Carbenen bei Carben-Carben-Umlagerungen vom Typ II siehe P. Warner, S.-C. Chang, Tetrahedron Lett. 1978, 3981.

[6] Die neuen Verbindungen (Tabelle 1) ergaben korrekte Elementaranalysen.

[7] J. M. E. Krekels, J. W. de Haan, H. Kloosterziel, Tetrahedron Lett. 1970, 2751; R. Schröder, A. Striegler, G. Zimmermann, M. Mühlstädt, Z. Chem. 11, 149 (1971); durch Dien-Synthese von (8) mit N-Phenylmaleinsäureimid erhält man ein 1:1-Addukt, während (9) nach primärer Diels-Alder-Reaktion erneut mit dem Dienophil zum 1:2-Addukt reagiert.

[8] a) W. A. Pryor, W. D. Graham, J. G. Green, J. Org. Chem. 43, 526 (1978); b) W. J. Bailey, R. A. Baylouny, ibid. 27, 3476 (1962); c) C.

Walling, S. A. Buckler, J. Am. Chem. Soc. 77, 6032 (1955); d) W. A. Pryor, W. D. Graham, J. Org. Chem. 43, 770 (1978).

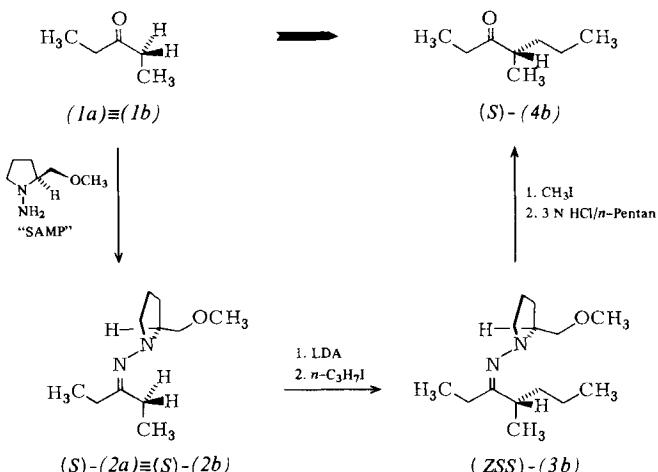
[9] K. R. Kopecky, M.-P. Lau, J. Org. Chem. 43, 525 (1978); D. Hasselmann, K. Loos, Angew. Chem. 90, 641 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 606 (1978).

Asymmetrische Synthese von Ameisen-Alarmpheromonen – α -Alkylierung von acyclischen Ketonen mit praktisch vollständiger asymmetrischer Induktion^[**]

Von Dieter Enders und Herbert Eichenauer^[*]

(+)-(S)-4-Methyl-3-heptanon (S)-(4b) wurde als Alarmpheromon in vier Ameisengattungen der Unterfamilie *Myrmicinae* identifiziert^[1a]. Es ist das Hauptalarmpheromon der Blattschneiderameise *Atta texana* und 400mal aktiver als sein optischer Antipode^[1c]. Damit war erstmals gezeigt worden, daß Insekten zwischen Enantiomeren unterscheiden können^[1b]. Die Synthese von enantiomerenreinem (4b) erforderte bisher viele Stufen und/oder eine zeitraubende und unökonomische Racematspaltung^[1c, 2]. Ein lohnender Weg zur Synthese acyclischer Ketone von hoher Enantiomerienreinheit wäre die asymmetrische α -Alkylierung (1) → (4). Erste Reaktionen dieser Art über metallierte Hydrazone des (S)-1-Amino-2-methoxymethyl-pyrrolidins (SAMP)^[3] verließen jedoch, anders als bei cyclischen Ketonen und Aldehyden, in nur unbefriedigenden optischen Ausbeuten^[3a, 4].

Es ist uns nun durch Modifizierung der Methodik gelungen, acyclische Ketone enantioselektiv und mit praktisch vollständiger asymmetrischer Induktion zu alkylieren. Hierzu wandelt man z. B. Diethylketon (1b) in das Hydrazon (S)-(2b) um, metalliert mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Ether bei 0°C und versetzt die Suspension der Lithiumverbindung



bei -110°C mit *n*-Propyliodid. Das resultierende Hydrazon (ZSS)-(3b) wird über sein *N*-Methyliodid in einem Zweiphasensystem (3 N HCl/*n*-Pentan) sauer gespalten. Die optische Reinheit des auf diese Weise in drei Stufen (Gesamtausbeute 60 %) hergestellten (S)-(4b) lag bei mehreren Ansätzen reproduzierbar über 99 %.

Zur Sicherung dieser außergewöhnlich hohen asymmetrischen Induktion haben wir neben dem Drehwert des Endprodukts auch die Diastereomerienreinheit des Hydrazons (3b) überprüft. Hierzu wurde aus racemischem 4-Methyl-3-heptanon (4b)^[5] und SAMP eine 1:1-Diastereomerienmischung von (SS)-(3b) und (SR)-(3b) hergestellt (*E*:*Z* = 70:30)

[*] Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. H. Eichenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.