

spezifische Komponenten des Drüsenextraktes nachgewiesen.

Tabelle 1 gibt die quantitative Zusammensetzung dieses bisher umfangreichsten in Käfern identifizierten Pheromonbuketts wieder. Eine Mischung synthetischer Substanzen in diesem Verhältnis zeigte ähnliche elektro- und verhaltensphysiologische Aktivität wie ein Pentanextrakt der Abdominaldrüsen männlicher Speckkäfer. Die erstmalig bei Insekten gefundenen Carbonsäureisopropylester sind demnach eine neue Klasse von Pheromonen.

Eingegangen am 13. Juli 1979 [Z 308]

- [1] H. Z. Levinson, A. R. Levinson, *Entomol. Exp. Appl.* 24, 505 (1978).  
 [2] H. Z. Levinson, A. R. Levinson, T.-L. Jen, J. L. D. Williams, G. Kahn, W. Francke, *Naturwissenschaften* 65, 543 (1978).  
 [3] 50 m Glaskapillare mit WG 11 bei 150 °C in direkter Kopplung mit einem Massenspektrometer Varian MAT 311 A.  
 [4] R. Ryhage, E. Stenhagen, *Ark. Kemi* 14, 483 (1959).  
 [5] 8 m, 10 mm i. D. Stahlsäule mit 10% Siliconöl DC 550 X auf Chromosorb W-AW-DMCS 60-80 mesh/Carlo Erba 2400.  
 [6] Im Gegensatz zu Methylestern (B. Hallgren, R. Ryhage, E. Stenhagen, *Acta Chem. Scand.* 13, 845 (1959)) lassen sich Isopropylester längerkettiger ungesättigter Carbonsäuren mit gewissen Einschränkungen massenspektroskopisch unterscheiden. W. Francke et al., noch unveröffentlicht.  
 [7] M. Schwarz, R. M. Waters, *Synthesis* 1972, 567.  
 [8] E. Kováts, *Helv. Chim. Acta* 41, 1915 (1958).

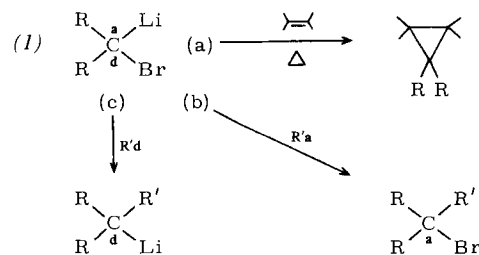
## Direkte <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Beobachtung von Cyclopropylyden-Bromlithiumcarbenoiden

Von Dieter Seebach, Herbert Siegel, Klaus Müllen und Kurt Hiltbrunner<sup>[\*]</sup>

Dem ersten Nachweis eines Halogenlithiumcarbenoids durch Köbrich und Trapp<sup>[1a]</sup> folgten zunächst umfangreiche mechanistische Untersuchungen<sup>[1b]</sup>, während die präparative Bedeutung dieser nur bei sehr tiefen Temperaturen stabilen Substanzklasse erst in den siebziger Jahren voll erkannt wurde<sup>[2]</sup>. Die geminale Position von positiver (Metall) und negativer (Halogen) Abgangsgruppe, also die gleichzeitig vorhandene Acceptor- und Donoreigenschaft des C-Atoms von Verbindungen wie (1), führt zu den in Schema 1 gezeigten vielfältigen und überraschenderweise stereoselektiven<sup>[3]</sup> Reaktivitäten. Trotz – oder gerade wegen – der zahlreichen chemischen Befunde ist die Natur der Bindung in Zwischenstufen wie (1) noch unklar; sie entzogen sich bisher der direkten Beobachtung im Temperaturbereich<sup>[4]</sup>, in dem die erwähnten Reaktionen ablaufen.

Wir haben die in Tetrahydrofuran bei –100 °C aus den <sup>13</sup>C-markierten (●) Dibromiden<sup>[5]</sup> (2a)–(4a) und *n*-Butyllithium (Lösung in Hexan) im NMR-Rohr erzeugten Carbenoide (2b)–(4b) <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch untersuchen können.

Zum Vergleich bestimmten wir auch die <sup>13</sup>C-(●)-NMR-Verschiebungen der zugehörigen Br/Br-, Br/H-, Li/H- und H/H-Verbindungen (2a, c-e)–(4a, c-e). Alle Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Signale der Lithiumderivate sind bei –100 °C im Mittel ca. 8 ppm breit und unstrukturiert, sie werden bei höherer Temperatur schärfer. Chemisch wurde die Identität der Organometallspezies durch Protonierung (im Meßrohr und im präparativen Ansatz<sup>[7]</sup>) zu den zugehörigen CH-Verbindungen (2c, e)–(4c, e) und deren Mes-



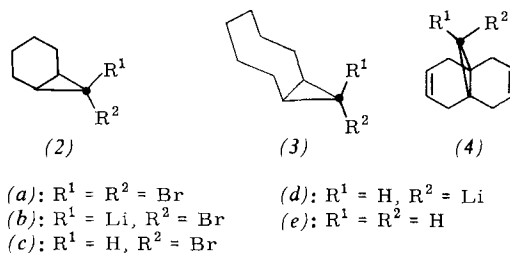
R/R = H, Alkyl,  $\text{C}=\text{C}$ , Heteroatome

R'd = Alkyl-metall

R'a = Alkyl-halogen,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{Si}-\text{X}$

Schema 1. Acceptor- und Donorreaktivität von Bromcarbenoiden (1).

sung sowie Isolierung gesichert. Im Falle von (3b) konnte beim Aufwärmen die Umlagerung<sup>[8]</sup> in 1,2-Cyclononadien ( $\delta C^2=208$ <sup>[9]</sup>) verfolgt werden: bei –80 und –70 °C wurde das Signal von (3b) immer schärfer, um bei –60 °C die normale Linienbreite (wie Lösungsmittelsignale) zu erreichen; gleichzeitig verlor es an Intensität zugunsten des Allen-C<sup>2</sup>-Signals.



(a): R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Br

(b): R<sup>1</sup> = Li, R<sup>2</sup> = Br

(c): R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Br

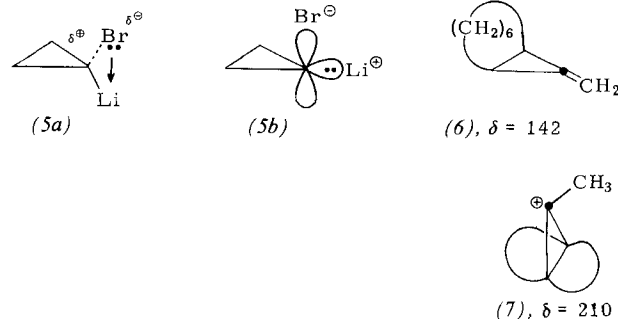
(d): R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = Li

(e): R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H

Tabelle 1. <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebung der zu 90% <sup>13</sup>C-markierten (●) Verbindungen (2)–(4) in  $\delta$ -Werten, bezogen auf TMS. Temperatur –100 °C. Lösungsmittel C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>O (9:1); Varian XL-100-Spektrometer, 25 MHz Meßfrequenz; FT-Aufnahmetechnik bis 2500 Pulse.

Verbindung	Verschiebung oder Verschiebungsdifferenz					
	(a)	(b)	(c)	$\Delta\delta_{bc}$	(d)	(e)
(2)	40.1	87.0	24.5	62.5	10.0	9.6
(3)	37.9	80.7	24.9	55.8	10.8	10.3
(4) [6]	53.8	102.0	35.4	66.6	11.8	11.8
						$\Delta\delta_{de}$
						0.4
						0.5
						0.0

Überraschend ist die starke Tieffeldverschiebung  $\Delta\delta_{bc}$  der Li/Br-Carbenoid-C-Atome (●) mit Werten bis zu 67 gegenüber den H/Br-Verbindungen (vgl. Tabelle 1): Normalerweise findet man am gesättigten ( $sp^3$ ) C-Atom keine große Verschiebungsdifferenz zwischen CH- und CLi-Derivat<sup>[10,11]</sup>, was auch bei den Cyclopropanen (2d, e)–(4d, e) bestätigt ist ( $\Delta\delta_{de}$  in Tabelle 1). Auch im Vergleich zu schwefel- und phosphorsubstituierten carbanionoiden Zentren<sup>[13]</sup> ( $\Delta\delta$  ca. –10 bis +10) ist die hier beobachtete Entschirmung unerwartet groß. Der Ersatz von H durch Br führt bei den Li-



[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. H. Siegel, Prof. Dr. K. Müllen [\*\*], K. Hiltbrunner  
 Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
 ETH-Zentrum, Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität, Greinstraße 4, D-5000 Köln 4.

Derivaten (2)–(4) ( $\Delta\delta_{hd}=70\text{--}90$ ) zu einer vier- bis fünfmal so großen Verschiebung nach tiefem Feld wie bei den H-Verbindungen ( $\Delta\delta_{ce}=14\text{--}24$ ). Hieraus darf man schließen, daß in den Cyclopropylidencarbenoiden schon eine beträchtliche Lockerung (5a) der CBr-Bindung<sup>[14]</sup> oder gar eine Umhybridisierung (5b) vorliegt, vgl. die (•)-Verschiebung in (6)<sup>[12]</sup> und (7)<sup>[13]</sup>. Weitere Untersuchungen<sup>[12]</sup> (Variation des Halogens und des Metalls, Messung von  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen usw.) sind für genauere Aussagen notwendig<sup>[16]</sup>.

Eingegangen am 21. Juni 1979 [Z 297a]

- [1] a) G. Köbrich, H. Trapp, Z. Naturforsch. B 18, 1125 (1963); b) G. Köbrich, Angew. Chem. 84, 557 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 43 (1972); P. J. Stang, Chem. Rev. 78, 383 (1978).
- [2] T. Hiyama, H. Saito, K. Nishio, M. Shinoda, H. Yamamoto, J. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1979, 2043; R. Dammann, D. Seebach, Chem. Ber. 112, 2167 (1979); D. Masure, C. Chiut, R. Sauvêtre, J. F. Normant, Synthesis 1978, 458; D. Seyferth, R. L. Lambert, M. Massol, J. Organomet. Chem. 88, 255 (1975) und dort zitierte frühere Arbeiten.
- [3] Bei (a) Retention der Olefinkonfiguration; bei (c) Retention am Carbenoid-C-Atom; bei (b) konfigurativer noch nicht geklärte Stereoselektivität [2].
- [4] Matrix-IR-Messungen an  $\text{M}^+\text{CCl}_3^-$  bei 15 K: D. A. Hatzenbuehler, L. Andrews, F. A. Carey, J. Am. Chem. Soc. 97, 187 (1975).
- [5] (2a)–(4a) erhält man nach der Doering-Methode aus  $^{13}\text{CHBr}_3$  und den Olefinen: H. Siegel, D. Seebach, J. Lab. Compd. 1979, im Druck.
- [6] Wir danken Prof. E. Vogel, Köln, für Bicyclo[4.4.0]deca-1(6)3,8-trien, den Vorläufer von (4a).
- [7] M. Braun, R. Dammann, D. Seebach, Chem. Ber. 108, 2368 (1975).
- [8] L. Skattebøl, Acta Chem. Scand. 17, 1683 (1963).
- [9] C. Charrier, D. E. Dorman, J. D. Roberts, J. Org. Chem. 38, 2644 (1973).
- [10] J. P. C. van Dongen, H. W. D. van Dijkman, M. J. A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 93, 29 (1974).
- [11] Ethenyl- [10] ( $\text{sp}^2$ ) und Ethinyl- [12] ( $\text{sp}$ )-C-Atome erfahren beim Ersatz von H durch Li eine Tieffeldverschiebung, die wohl auf eine Polarisierung des  $\pi$ -Systems zurückzuführen ist: J. E. Williams, Jr., A. Streitwieser, Jr., J. Am. Chem. Soc. 97, 2634 (1975). Die  $\Delta\delta_{de}$ -Werte sind also mit dem  $\text{sp}^3$ -Modell des Cyclopropanes (Coulson-Moffitt, „Bananenbindungen“) besser vereinbar als mit dem  $\text{sp}^2$ -Modell von Walsh.
- [12] H. Siegel, K. Hiltbrunner, D. Seebach, unveröffentlichte Versuche.
- [13] G. Chassaing, A. Marquet, Tetrahedron 34, 1399 (1978); T. Bottin-Strzalko, J. Seyden-Penne, M. J. Pouet, M. P. Simonnin, J. Org. Chem. 43, 4346 (1978).
- [14] Formulierungen dieser Art finden sich schon in Köbrichs Publikationen [1b] und wurden aus rein chemischen Befunden abgeleitet.
- [15] G. A. Olah, G. Liang, D. B. Ledlie, M. G. Costopoulos, J. Am. Chem. Soc. 99, 4196 (1977).
- [16] (5b) könnte man als LiBr-Komplex von Singulett-Cyclopropyliden auffassen, für dessen Carben-C Berechnungen eine Ladung von  $-0.21$  ergeben [R. Gleiter, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 90, 5457 (1968)]. Die wohl dokumentierte Destabilisierung beim Übergang von pyramidalen zu planar-trigonalen Anordnungen an Atomen in Dreiringen spricht auf den ersten Blick gegen die Formulierung (5b), der die Geometrie [P. W. Dillan, G. R. Underwood, J. Am. Chem. Soc. 99, 2435 (1977); D. J. Pasto, M. Haley, D. M. Chipman, ibid. 100, 5272 (1978)] von Cyclopropyliden zugrundegelegt wurde.

## $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von Tribrommethyl- und 1,1-Dibrommethylithium

Von Herbert Siegel, Kurt Hiltbrunner und Dieter Seebach<sup>[\*]</sup>

Nach Zugabe von *n*-Butyllithium zu einer Lösung von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Tetrabrommethan<sup>[1]</sup> [(1a),  $\delta = -29.8$ ] in Tetrahydrofuran, also nach Brom/Lithium-Austausch zu (1b), bei  $-100^\circ\text{C}$  im Meßrohr<sup>[2]</sup> beobachtet man das in Abbildung 1 A gezeigte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Praktisch die gesamte Markierungsintensität erscheint in drei, wenigstens für einige Stunden stabilen Tieffeldsignalen: einem Quartett ( $q_1$ ,  $J=43\text{ Hz}$ ) bei  $\delta=101.5$ , einem scharfen Singulett (s) bei  $\delta=144.1$  und einem zweiten Quartett ( $q_2$ ,  $J=40\text{ Hz}$ ) bei  $\delta=152.2$ . Zugabe von Methanol löscht alle drei Resonanzen

momentan. Beim Aufwärmen auf  $-80^\circ\text{C}$  verschwindet  $q_1$  zugunsten von  $q_2$ , welches dabei an Struktur verliert; bei  $-70^\circ\text{C}$  ist nur noch s vorhanden, dessen Intensität bei weiterem Erwärmen abnimmt, aber erst bei  $-40^\circ\text{C}$  Null wird<sup>[3]</sup>. Gibt man zu einer nur das Singulett aufweisenden Lösung bei  $-70^\circ\text{C}$  Methanol, so entsteht kein Tribrommethan [(1c),  $\delta_{13\text{C}}=9.7$ ]; das für Tribrommethylithium (1b) charakteristische<sup>[4]</sup> Hydrolyseprodukt bildet sich nur, solange die beiden anderen Signale noch sichtbar sind.

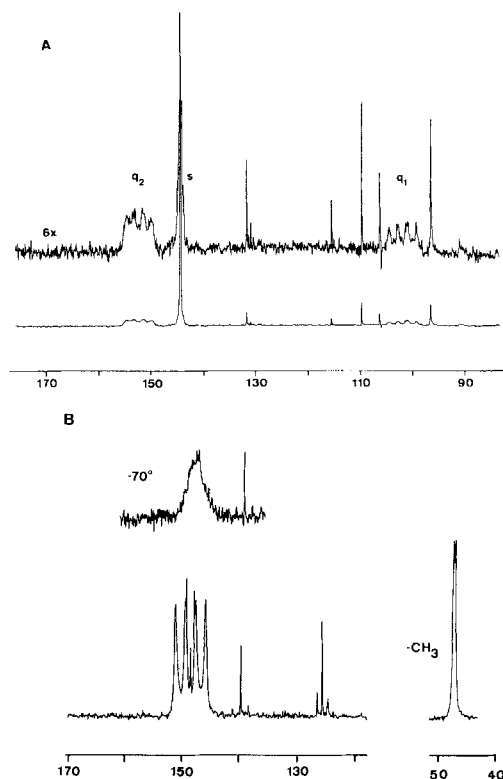


Abb. 1.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (H-entkoppelt) von Lösungen von (1b). A. und (2b). B. in Tetrahydrofuran/Perdeuterio-THF (9:1) bei  $-100^\circ\text{C}$ . Die Verschiebungen sind wie im Text in  $\delta$ -Werten relativ zu TMS angegeben. Varian XL-100-Spektrometer, FT-Messungen.

In Abbildung 1 B ist das auf gleiche Weise aus 1,1-Tribrommethan [(2a), 90%  $^{13}\text{CBr}_3$ , 20%  $^{13}\text{CH}_3$ ; aus (1b) und markiertem Iodmethan] erhaltene einzige Tieffeldsignal wiedergegeben, ein 45Hz-Quartett mit einer 8Hz-Feinaufspaltung ( $J_{13\text{C}^{13}\text{C}}$ ). Wie bei (1b) führt Erwärmen auf  $-80^\circ\text{C}$  zum Verlust der Struktur, jedoch tritt selbst bei höheren Temperaturen kein Singulett auf; das Signal ist – mit verminderter Intensität – noch bei  $-40^\circ\text{C}$  beobachtbar. Bei erneutem Abkühlen auf  $-100^\circ\text{C}$  nimmt es wieder Quartett-Struktur an. Mit Methanol reagiert (2b) zum 1,1-Dibrommethan (2c).

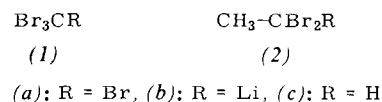


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von (2a)–(2c).

	$\delta\text{C}^1$	$J_{\text{C-C}}$ [Hz]	$\delta\text{C}^2$	$J_{\text{C-H}}$ [Hz]
(2a)	31.5	38	49.4	132
(2b)	147.0	8	45.4	127
(2c)	40.1	37	31.8	180 (C <sup>1</sup> ) 131 (C <sup>2</sup> )

Wie bei den Cyclopropylidenderivaten<sup>[2]</sup> erscheinen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der hier untersuchten Bromlithiumcarbe-

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. H. Siegel, K. Hiltbrunner  
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)