

spezifische Komponenten des Drüsensextraktes 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 längerketiger 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).

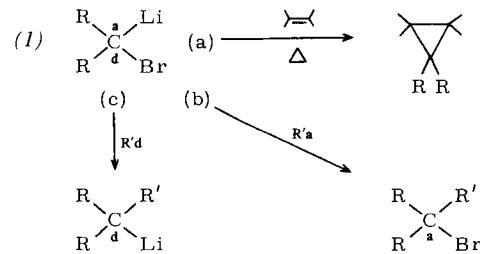
Direkte ^{13}C -NMR-spektroskopische Beobachtung von Cyclopropyliden-Bromolithiumcarbenoiden

Von Dieter Seebach, Herbert Siegel, Klaus Müllen und Kurt Hiltbrunner^[*]

Dem ersten Nachweis eines Halogenlithiumcarbenoids durch Köbrich und Trapp^[1a] folgten zunächst umfangreiche mechanistische Untersuchungen^[1b], während die präparative Bedeutung dieser nur bei sehr tiefen Temperaturen stabilen Substanzklasse erst in den siebziger Jahren voll erkannt wurde^[2]. 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^[3] 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^[4], in dem die erwähnten Reaktionen ablaufen.

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

Zum Vergleich bestimmten wir auch die ^{13}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^[7]) zu den zugehörigen CH-Verbindungen (2c, e)–(4c, e) und deren Mes-



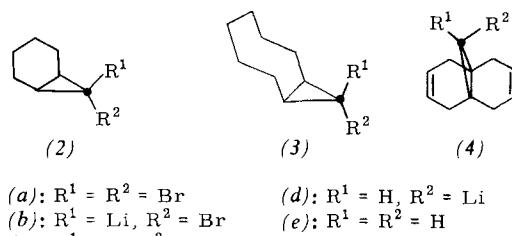
R/R = H, Alkyl, >C=, Heteroatome

R'd = Alkyl-metall

R'a = Alkyl-halogen, >o, >Si-X

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

sung sowie Isolierung gesichert. Im Falle von (3b) konnte beim Aufwärmen die Umlagerung^[8] in 1,2-Cyclononadien ($\delta\text{C}^2 = 208^{[9]}$) 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-C²-Signals.

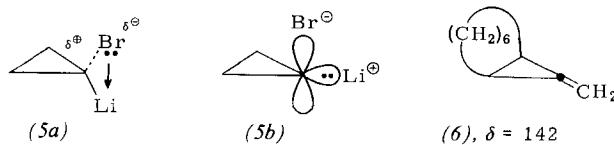


(a): R¹ = R² = Br
 (b): R¹ = Li, R² = Br
 (c): R¹ = H, R² = Br
 (d): R¹ = H, R² = Li
 (e): R¹ = R² = H

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Verschiebung der zu 90% ^{13}C -markierten (•) Verbindungen (2)–(4) in δ -Werten, bezogen auf TMS. Temperatur –100 °C. Lösungsmittel $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}/\text{C}_4\text{D}_9\text{O}$ (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) | $\Delta\delta_{de}$ |
| (2) | 40.1 | 87.0 | 24.5 | 62.5 | 10.0 | 9.6 | 0.4 |
| (3) | 37.9 | 80.7 | 24.9 | 55.8 | 10.8 | 10.3 | 0.5 |
| (4) [6] | 53.8 | 102.0 | 35.4 | 66.6 | 11.8 | 11.8 | 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 ClLi-Derivat^[10,11], 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^[13] ($\Delta\delta$ ca. –10 bis +10) ist die hier beobachtete Entschirmung unerwartet groß. Der Ersatz von H durch Br führt bei den Li-



(5a) (5b) (6), $\delta = 142$



(7), $\delta = 210$

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dr. H. Siegel, Prof. Dr. K. Müllen [**], K. Hiltbrunner

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

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

Derivaten (2)–(4) ($\Delta\delta_{hd}$ =70–90) zu einer vier- bis fünfmal so großen Verschiebung nach tieferem Feld wie bei den H-Verbindungen ($\Delta\delta_{ce}$ =14–24). Hieraus darf man schließen, daß in den Cyclopropylidencarbenoiden schon eine beträchtliche Lockerung (5a) der CBr-Bindung^[14] oder gar eine Umhybridisierung (5b) vorliegt, vgl. die (•)-Verschiebung in (6)^[12] und (7)^[15]. Weitere Untersuchungen^[12] (Variation des Halogens und des Metalls, Messung von ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen usw.) sind für genauere Aussagen notwendig^[16].

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. Saimoto, 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. Seyerth, 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) konfigurativ noch nicht geklärte Stereoselektivität [2].
- [4] Matrix-IR-Messungen an M^+CCl_3^- bei 15 K; D. A. Hatzenbühler, 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. Skatobel, 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] (sp^2) und Ethinyl- [12] (sp)-C-Atome erfahren beim Ersatz von H durch Li eine Tieffeldverschiebung, die wohl auf eine Polarisierung des π -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 sp^3 -Modell des Cyclopropanes (Coulson-Moffit, „Bananenbindungen“) besser vereinbar als mit dem 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. Dillon, 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}C -NMR-Spektren von Tribrommethyl- und 1,1-Dibromethylolithium

Von Herbert Siegel, Kurt Hiltbrunner und Dieter Seebach^[1]

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

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

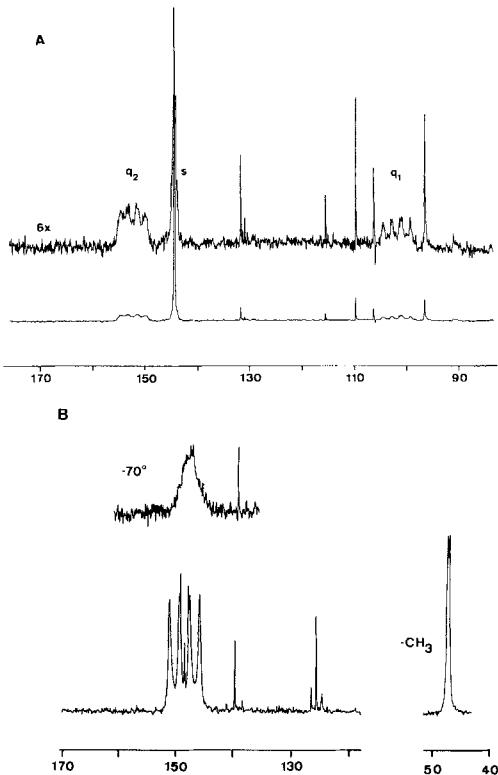


Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektren (H-entkoppelt) von Lösungen von (1b). A. und (2b) in Tetrahydrofuran/Perdeuterio-THF (9:1) bei -100°C . Die Verschiebungen sind wie im Text in δ -Werten relativ zu TMS angegeben. Varian XL-100-Spektrometer, FT-Messungen.

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

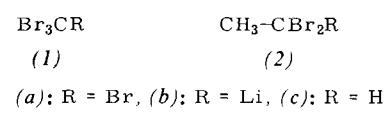


Tabelle 1. Chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten von (2a)–(2c).

| | δC^1 | $J_{\text{C-C}}$ [Hz] | δC^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 ¹) 131 (C ²) |

Wie bei den Cyclopropylidenderivaten^[2] erscheinen die ^{13}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, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)