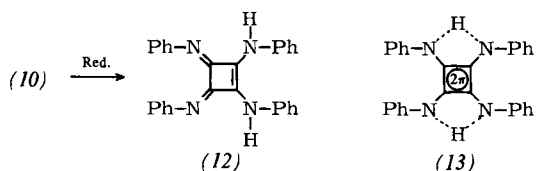


Nitromethan erscheinen jedoch nur fünf Signale ($\delta = 153.83, 145.53, 129.93, 124.37, 121.63$) (TMS intern). Dieser Befund zeigt die Äquivalenz aller vier $C=N-C_6H_5$ -Einheiten an, wie sie durch vollständige Delokalisation der NH-Protonen durch intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zustandekommt. Formel (13) symbolisiert eine Möglichkeit.



In (12) lassen sich die Phenylaminogruppen mit Phenylhydrazin austauschen. Die bisher nicht rein erhaltenen Reaktionsprodukte sind im Gegensatz zum äußerst stabilen (12) autoxidabel und bilden dabei Strukturanaloga von (3) und (4).

Eingegangen am 2. November 1979 [Z 387]

- [1] S. Skujins, J. Delderfield, G. A. Webb, *Tetrahedron* 24, 4805 (1968); R. West, H. Y. Niu, M. Ito, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2584 (1963).
- [2] S. Hünig, H. Pütter, *Angew. Chem.* 84, 481 (1972); 85, 143 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 431 (1972); 12, 149 (1973); *Chem. Ber.* 110, 2524, 2532 (1977).
- [3] E. Seitz, R. Matusch, K. Mann, *Chem.-Ztg.* 101, 557 (1977).
- [4] H. J. Bestmann, G. Schmid, *Angew. Chem.* 86, 274 (1974); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13, 273 (1974).
- [5] H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, L. Kisielowski, *Angew. Chem.* 89, 275 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 268 (1977).
- [6] (10), Orthorhombische Kristalle aus *tert*-Butanol/Aceton, Raumgruppe $Pbca-D_{2h}^{14}$, $a = 1163.1$, $b = 887.7$, $c = 2052.8$ pm, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.29$ g/cm³, 1309 unabhängige Reflexe aus 5581 Messungen. Aus $Z = 4$ ergibt sich, daß jedes Molekül in der Elementarzelle eine spezielle Lage besetzt und damit zentrosymmetrisch sein muß. Die Struktur wurde mit dem Programmsystem „CRYSTAN“ [7] gelöst und bis $R = 0.043$ verfeinert.

[9] IR (KBr): breite Bande zwischen 3600 und 2800 cm⁻¹ mit differenzierten Absorptionen bei 3130 und 3360 cm⁻¹; starke Banden im Amidinbereich bei 1640, 1590 und 1500 cm⁻¹. Raman-Spektrum (Feststoff): 1619, 1558 (C=N), 1601 cm⁻¹ (C=C); MS: $m/e = 414$ (M^+), 311 ($M^+ - \text{PhNC}$), 310 ($M^+ - \text{PhNHC}$), 208, 207.

Tetrachlorvinylcarben aus Tetrachlorcyclopropan; einfache Synthese von Vinylcyclopropanen^[**]

Von Walter Weber und Armin de Meijere^[*]

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Diels-Alder-Reaktivität von Tetrachlorcyclopropan (1) mit 1,3-Dienen ist hinreichend bekannt^[1]. Offenbar blieb jedoch ungeprüft, ob (1) analog den hochfluorierten und -chlorierten Ethylenen^[2] auch zu Cycloadditionen mit Monoolefinen befähigt ist. Wir berichten über entsprechende Versuche und ihre unerwarteten Ergebnisse.

Den ersten Hinweis auf eine Reaktionsbereitschaft von (1) gegenüber einem Monoolefin gab seine Umsetzung mit Bicyclopropylen, mit dem es bei 80 °C formal als Trichlorcyclopropenylmethylchlorid zum Produkt einer elektrophilen Addition reagierte^[3]. Normale Olefine (2) wurden allerdings erst bei 150–180 °C und dann in völlig anderer Weise angegriffen. So ergab 2,3-Dimethyl-2-buten (2a) mit (1) nach 12

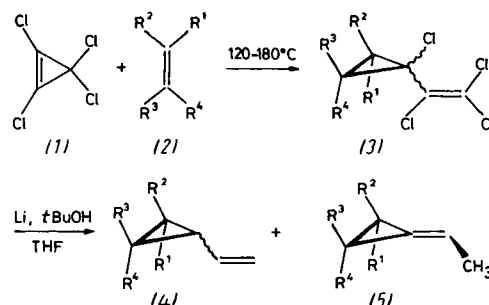


Tabelle 1. Umsetzung von Tetrachlorcyclopropan (1) mit Olefinen (2) und reduktive Enthlogenierung der Primäraddukte (3) [4] zu (4) und (5). Ausbeuten bezogen auf isolierte Verbindungen.

	Olefine (2)				Reaktionsbedingungen		Ausb. (3) [%]		Ausb. [%]	
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	t [h]	T [°C]	(E:Z)	(4)	(5)	
a	Me	Me	Me	Me	12	180	82 (—)	43	8	
b	Me	Me	Me	H	14	180	88 (1:4)	18 (E); 16 (Z)	7	
c	Me	Me	H	H	8	180	24 (—)	— [a]	—	
d	H	Me	Me	H	18	180	11 (E), 67 (Z)	22 (E); 18 (Z)	0 [b]	
e	H	Me	H	Me	18	180	76 (—)	0 [c]	24	
f	Et	Me	H	H	14	170	46 (?)	— [a]	—	
g	H	Et	Et	H	16	180	61 (1:17)	42 (E); 15 (Z)	11	
h	H	Et	H	Et	16	180	52 (—)	51	0	
i	H	nPr	H	H	18	180	79 (?)	16 (E); 17 (Z)	0 [b]	
j	(CH ₂) ₂		H	H	168	120	21 (—)	— [a]	—	
k	H	(CH ₂) ₄	H	H	72	150	66 (?)	17 (E); 17 (Z)	6	
l	H	(CH ₂) ₅	H	H	12	180	64 (2:3)	24 (E); 20 (Z)	0	
m	H	(CH ₂) ₆	H	H	12	180	73 (1:3)	34 (E); 18 (Z)	0 [b]	
n	Me	(CH ₂) ₄	H	H	12	180	69 (1:3)	43 (E/Z)	17	
o	Me	Me	H	CN	36	160	18 (?)	— [a]	—	
p	Me	Me	H	CO ₂ Et	92	150	61 (?)	— [a]	—	
q	Me	Me	H	CO ₂ tBu	24	170	64 [d] (1:6)	— [a]	—	
r	H	Me	H	CO ₂ Et	10	180	66 (4:1)	— [a]	—	
s	H	Me	H	CO ₂ tBu	12	180	64 [d] (4:1)	— [a]	—	
t	H	Ph	H	CO ₂ Et	12	180	37 (4:9)	— [a]	—	

[a] Reduktive Enthlogenierung nicht untersucht. [b] Ein weiteres isoliertes Produkt konnte nicht eindeutig charakterisiert werden. [c] Aus bisher unerklärlichen Gründen konnte nur (5e) isoliert werden. [d] Aus *tert*-Butylestern entstanden durch säurekatalysierte Eliminierung von Isobutylen die freien Vinylcyclopropan-carbonsäuren.

[7] H. Burzlaff, R. Böhme, M. Gomm: CRYSTAN, a crystallographic programme system for minicomputers (1977). Institut für Angewandte Physik, Lehrstuhl für Kristallographie, Loewenichstraße 22, D-8520 Erlangen. Wir danken Prof. Dr. H. Burzlaff, der das Programm und die Rechenanlage PDP 11/45 zur Verfügung gestellt hat.

[8] R. Allmann, *Crystal Struct. Commun.* 3, 47 (1974).

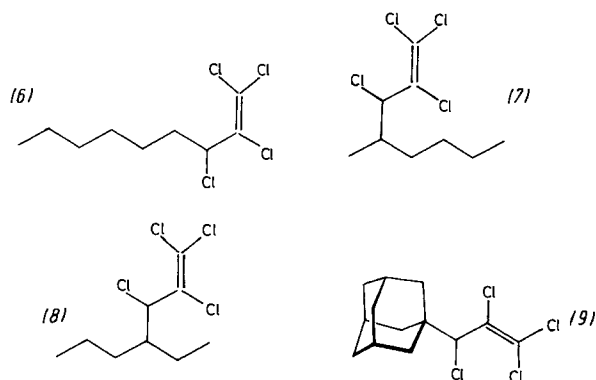
[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. W. Weber
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG und der Hermann-Schlosser-Stiftung unterstützt.

h bei 180 °C mit 82% Ausbeute 1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (3a). Wie zahlreiche Beispiele zeigen, läßt sich dieser Reaktionstyp allgemein realisieren (siehe Tabelle 1). Auch zur Darstellung von substituierten 2-(Trichlorvinyl)cyclopropancarbonsäureestern und -carbonsäuren^[4], denen als potentielle Komponenten in pyrethroiden Insektiziden^[5] Interesse zukommt, ist die Methode gut geeignet [siehe Tabelle 1, (3p)–(3t)]. Dabei wurden die ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Konfigurationszuordnungen durch eine Röntgen-Strukturanalyse^[6] an der Säure (Z)- (3q) sichergestellt.

Die ¹H-NMR-Spektren der Ester von (3q) zeigen bei Raumtemperatur für die meisten Protonensorten Doppel-Signale, die bei höheren Temperaturen (+40 bis +90 °C bei den (Z)- und (E)-konfigurierten Methyl- und Benzylestern) koaleszieren. Dieses Phänomen deutet auf ein Gleichgewicht zweier Konformere hin, zwischen denen eine für Vinylcyclopropane ungewöhnlich hohe Torsionsbarriere^[7] existiert; aus den Koaleszenztemperaturen ließen sich die ΔG^\ddagger -Werte zu 77 kJ/mol für die (E)- und 74 kJ/mol für die (Z)-konfigurierten Ester abschätzen.

Der Befund, daß in allen Addukten aus *cis*- (2d) und *trans*-2-Buten (2e) sowie *cis*- (2g) und *trans*-3-Hexen (2h) die Konfiguration des Olefinteils erhalten ist, spricht dafür, daß aus (1) zunächst eine Vinylcarben-Zwischenstufe^[8] entsteht; überraschend ist die hohe Effizienz^[9], mit der diese intermolekular zu Vinylcyclopropanen abgefangen wird. Auch die Bildung des Nebenproduktes 1,1,2,3,3-Pentachlorpropen, das mit wechselnden Relativanteilen (2–20%) bei fast allen Umsetzungen von (1) gefunden wurde, ist über Tetrachlorvinylcarben zu erklären. Ein weiteres entscheidendes Indiz für das Auftreten dieses Carbens ist die Beobachtung, daß (1) wie Dichlorcarben^[10] mit gesättigten Kohlenwasserstoffen



C–H-Einschiebungsprodukte bildet. So ergab (1) mit *n*-Hexan bei 180 °C die drei isomeren Tetrachlorolefine (6), (7) und (8)^[4] (Ausbeute 23%, Verhältnis 14:43:43) und mit Adamantan das Brückenkopfderivat (9)^[4] (28%) sowie das 1,3-Bisaddukt (5%). Ob Tetrachlorvinylcarben durch einfache Ringöffnung von (1) oder ionisch^[3] über das Pentachlorcyclopropyl- und das Pentachlorallyl-Anion entsteht, ist noch ungeklärt.

Die thermische Addition von (1) an Olefine (2) ermöglicht eine allgemeine Synthese von Chlor(trichlorvinyl)cyclopropanen (3)^[4] und auch von Vinylcyclopropanen (4)^[4], denn die Derivate (3) können bequem enthalogeniert werden (siehe Tabelle 1). Mit Lithium/*tert*-Butylalkohol in Tetrahydrofuran entstehen Ethylidencyclopropane (5)^[4] als Nebenprodukte, die sich jedoch auch ohne Isolierung mit Kalium-*tert*-butanolat in die Vinylcyclopropane (4) umwandeln lassen. Aus (3a) und (3k) wurden so (4a) und (4k) in Gesamtausbeuten von 67 bzw. 63% isoliert.

Arbeitsvorschrift

(3): (2) und (1) werden im Molverhältnis 1:1 in einer abgeschmolzenen dickwandigen Glasampulle (Abmessungen entsprechend der Ansatzgröße, Wandstärke 2.5 mm), die mit einem 2 mm starken Stahlzylinder umgeben wird, in einem Heißluftofen erhitzt (siehe Tabelle 1). Die meist schwarze, zähflüssige Mischung wird mit möglichst wenig Dichlormethan aufgenommen; (3) wird durch Kurzwegdestillation im Vakuum gereinigt. Stereoisomere werden gegebenenfalls durch präparative Gaschromatographie isoliert.

(4) und (5): 4 mmol (3) werden in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran mit 100 mmol kleingeschnittenem Lithium, 50 mmol *tert*-Butylalkohol und 4 mmol Wasser 3 h unter Rückfluß gehalten. Danach wird die Mischung in 100 ml Wasser gegossen und mit Pentan (3 × 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumchloridlösung (5 × 50 ml) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und an einer 30 cm langen Füllkörperkolonne auf ca. 3–5 ml eingengt. Aus dem Rückstand werden (4) und (5) gaschromatographisch isoliert (siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 17. Dezember 1979 [Z 390]

- [1] D. C. F. Law, S. W. Tobey, J. Am. Chem. Soc. 90, 2376 (1968).
- [2] P. D. Bartlett, J. J.-B. Mallet, J. Am. Chem. Soc. 98, 143 (1976), zit. Lit.
- [3] W. Weber, U. Behrens, A. de Meijere, noch unveröffentlicht.
- [4] Alle neuen Verbindungen wurden durch ¹H-NMR- (z. T. ¹³C-NMR-) und Massenspektren sowie Elementaranalysen eindeutig charakterisiert.
- [5] Vgl. E. Elliott, N. F. Janes, Chem. Rev. 78, 473 (1978).
- [6] Die Röntgen-Strukturanalyse verdanken wir Dr. U. Behrens, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg.
- [7] Vgl. A. de Meijere, W. Lüttke, Tetrahedron 25, 2047 (1969); H. Günther, H. Klose, D. Wendisch, ibid. 25, 1531 (1969).
- [8] Vgl. H. D. Hartzler in M. Jones, Jr., R. A. Moss: Carbenes. Wiley-Interscience, New York 1973, 1975, Vol. 2, S. 43.
- [9] Bei den wenigen bekannten intermolekularen Reaktionen thermisch oder photochemisch erzeugter Vinylcarbene liegen die Ausbeuten deutlich niedriger. Vgl. M. Franck-Neumann, J.-J. Lohmann, Angew. Chem. 89, 331 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 323 (1977); Tetrahedron Lett. 1979, 2397; zit. Lit.
- [10] Vgl. I. Tabushi, Z. Yoshida, N. Takahashi, J. Am. Chem. Soc. 92, 6670 (1970); A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer, Angew. Chem. 84, 63 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 56 (1972).

Heterogen katalysierte Bromierung von Trifluormethan in der Gasphase^[1]

Von Hans Bock, Jan Mintzer, Jörg Wittmann und Jürgen Russow^{*1}

Professor Rolf Sammet zum 60. Geburtstag gewidmet

Die einfache Herstellung von Trifluorbrommethan, das u. a. als besonders wirksames Feuerlöschmittel in automatischen Löschanlagen zum Schutz hochwertiger Güter verwendet wird^[2], ist von technischem Interesse. Hierfür bietet sich die Bromierung von Trifluormethan in der Gasphase an:



Diese Reaktion verläuft thermisch erst ab etwa 600 °C mit (brauchbarer) Ausbeute von ca. 70%^[3,4] (vgl. Tabelle 1); bei

^[*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. J. Mintzer, Dipl.-Chem. J. Wittmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50
Dr. J. Russow
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80