

Tabelle 2. Versuche zur Polymerisation von Ethen mit heterogenen Katalysatorsystemen [a].

System [6]	T [°C]	t [min]	PE [g]
MgOTi/Al(SiMe ₃) ₃	80	120	—
MgOTi/EtAl(SiMe ₃) ₂	40	120	52
MgOTi/Al(SiMe ₃) ₂ Cl	40	120	—

[a] Alle Versuche in Toluol, Titankomponente 10⁻³ mol/L, Aluminiumkomponente 10⁻² mol/L.

vaev et al. entsteht aus Titanetetrachlorid und Trimethylsilyllithium ein Tetrakis(trimethylsilyl)titan, welches bei 0 °C zerfällt^[7]. Beim System TiCl₄/Al(SiMe₃)₃·Et₂O erhielten wir ähnliche Ergebnisse. Ein Tetrakis(trimethylsilyl)titan sollte jedoch als Katalysator aufgrund der sterischen Abschirmung durch die vier Trimethylsilylgruppen nicht geeignet sein. Bessere Angriffsmöglichkeiten für ein Olefin sollte eine nur teilweise silylierte Titanverbindung bieten. Aus diesem Grund verwendeten wir Titanetetrachlorid im Überschuß; wegen der erwarteten Thermolabilität der Trimethylsilyl-Titan-Chlor-Verbindungen wurde bei -30 °C gearbeitet. Um Persilylierung zu vermeiden, wurde Titanetetrachlorid vorgelegt und dazu die Aluminiumkomponente getropft. Unter diesen Bedingungen ist auch bei Abwesenheit eines Alkylierungsmittels eine Ethenaufnahme zu beobachten (Tabelle 3). Die Aktivität hängt vom Ver-

Tabelle 3. Versuche zur Polymerisation von Ethen mit dem System TiCl₄/Al(SiMe₃)₃·Et₂O [a].

TiCl ₄ [mol]	Al(SiMe ₃) ₃ ·Et ₂ O [mol]	t [min]	PE [g]
1,5·10 ⁻³	10 ⁻³	90	0,05
10 ⁻²	3·10 ⁻³	120	1,4
10 ⁻²	5·10 ⁻³	60	13
5·10 ⁻³	2·10 ⁻³	60	7
10 ⁻²	4·10 ⁻³	60	23

[a] Alle Versuche in Pentan bei -30 °C.

hältnis TiCl₄/Al(SiMe₃)₃·Et₂O ab, die besten Ergebnisse wurden bisher bei einem Verhältnis von 5:2 erzielt. Dies ist der erste Katalysator, bei dem zumindest im ersten Polymerisationsschritt keine Übergangsmetall-Kohlenstoff-, sondern eine Übergangsmetall-Silicium-Bindung vorliegen dürfte. Im Gegensatz zu den üblichen Ziegler-Natta-Systemen wird hier die Aluminiumkomponente im Unterschluß verwendet. Bemerkenswert ist auch die tiefe Polymerisationstemperatur.

Arbeitsvorschrift

a) Lösliches Katalysatorsystem: Die Titankomponente wird in einem 1 L-Polymerisationsgefäß in Toluol vorgelegt, die Aluminiumkomponente, in Toluol gelöst, dazugegeben, und Ethen mit einem Überdruck von 150 mbar eingeleitet. Die Polymerisation wird durch Zugabe von Methanol abgebrochen. Nach Filtration wird das Polymerisat mit Methanol, das einige mL konz. Salzsäure enthält, gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

b) Heterogenes Katalysatorsystem: Man läßt beide Katalysatorkomponenten in einem 50 mL-Kolben unter Schutzgas vorreagieren. Nach 30 min gibt man die Mischung in ein 1 L-Polymerisationsgefäß und verfährt wie bei a).

c) System TiCl₄/Al(SiMe₃)₃·Et₂O: In einem 300 mL-Kühlmantelgefäß wird TiCl₄ in Pentan vorgelegt, die Lösung auf -30 °C abgekühlt und dabei mit Ethen gesättigt.

Anschließend wird in Pentan gelöstes Al(SiMe₃)₃·Et₂O mit einer Spritze über eine Serumkappe zugegeben. Der Ethenüberdruck beträgt 150 mbar. Abbruch und Aufarbeitung erfolgen wie bei a).

Eingegangen am 17. Juli 1980 [Z 784 b]

- [1] K. Ziegler et al. veröffentlichten von 1927–1953 ca. 32 Artikel und Patentschriften, beginnend mit DRP 487 727 (1930), endend mit Belg. Pat. 527 736 (1954).
- [2] L. Rösch, Angew. Chem. 89, 497 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 480 (1977); L. Rösch, G. Altnau, J. Organomet. Chem. 195, 47 (1980).
- [3] Hergestellt durch stöchiometrische Umsetzung von Al(SiMe₃)₃·Et₂O mit AlCl₃ in Pentan.
- [4] J. Boor: Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations. Academic Press, New York 1979.
- [5] L. Rösch, G. Altnau, W. Erb, J. Pickardt, N. Bruncks, J. Organomet. Chem. 197, 51 (1980).
- [6] Als Titankomponente wurde ein Magnesium-fixierter Katalysator verwendet, der durch Umsetzung von Titanetetrachlorid mit Magnesiummethanolat in Hexan bei 60 °C hergestellt wurde. Prof. K.-H. Reichert, Technische Universität Berlin, danken wir für diesen Katalysator.
- [7] G. A. Razuvaev, V. N. Latyeva, L. I. Vyshinskaya, A. V. Malysheva, G. A. Vasil'eva, Dokl. Akad. Nauk SSSR 237, 605 (1977).

Eine ungewöhnliche, doppelte intramolekulare Cyclisierung – Strukturanalyse des 2,6-Dibrom-4,8-dimethyl-tetracyclo[3.3.0.0^{2,8}.0^{4,6}]octan-3,7-dions^[**]

Von Krystina Kratzat, Franz W. Nader und
Thea Schwarz^[*]

Professor Karl Freudenberg zum 95. Geburtstag gewidmet

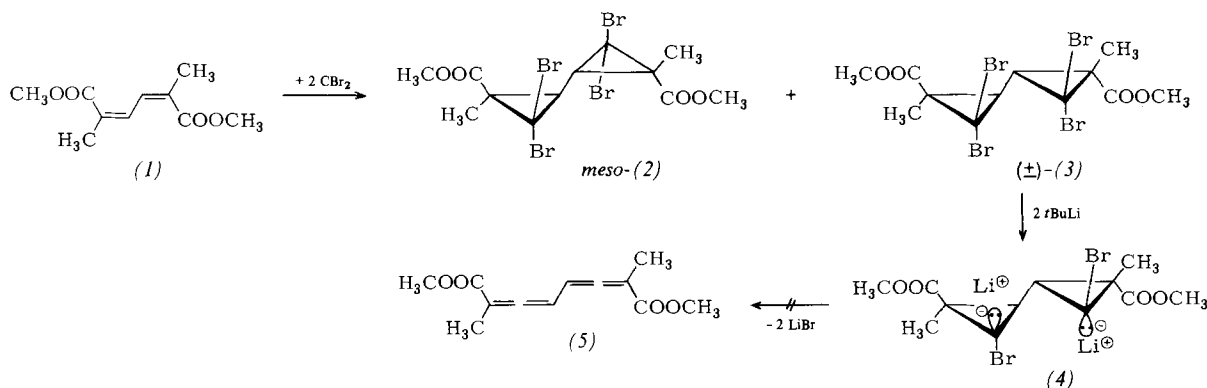
Bei unseren strukturchemischen Untersuchungen an Cumulen^[1] suchten wir Zugang zu Bisallen-1,6-dicarbon-säure-Derivaten. Am aussichtsreichsten erschien die klassische Herstellung von Allenen aus 1,1-Dihalogenocyclopropanen nach der Doering-Methode^[2]. Auf diesem Weg gelang es, neben einer Vielzahl von Allen-Derivaten^[3a] erstmals Pentatetraene zu synthetisieren^[3b]; daneben wurden so auch acyclische^[4a] und cyclische^[4b] Bisallene hergestellt. Damit sollte ein Syntheseweg für den Bisallen-dicarbon-säurediester (5) zur Verfügung stehen, wenn man von den Tetrabrombicyclopropyldicarbonsäureestern (2) und (3) ausgeht.

Die doppelte Dibromcarbenaddition an (Z,Z)-2,5-Dimethylmuconsäuredimethylester^[5] (1) gelang phasentransferkatalysiert bei 50–70 °C mit etwa 20% Gesamtausbeute. Durch säulenchromatographische Trennung konnten neben den erwarteten Stereoisomeren *meso*-(2) und (±)-(3) noch zwei weitere diastereomere Addukte rein erhalten werden, die als Folge der partiellen Isomerisierung von (Z,Z)-(1) zu (E,E)-(1) auftraten. Die konfigurative Zuordnung war auf spektroskopischem und chemischem Wege möglich^[6].

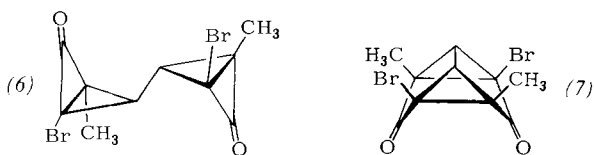
Setzt man (3) mit *tert*-Butyllithium (*t*BuLi) oder Lithiumdiisopropylamid bei -60 °C in Ether um, so erhält man ein kristallines Produkt, das nach Elementaranalyse und dem Massenspektrum die Bruttozusammensetzung C₁₀H₈Br₂O₂ aufweist. Nach den NMR-spektroskopischen Daten muß diese Verbindung symmetrisch aufgebaut sein. Das ¹H-NMR-Spektrum enthält nur zwei Singuletts im Verhältnis 1:3, die auf aliphatische Methinprotonen (δ=3.15) und Methylgruppen (δ=1.48) hindeuten; die Signale ähneln den entsprechenden im Edukt (3). Das ¹³C-

[*] Priv.-Doz. Dr. F. W. Nader, Dr. K. Kratzat, T. Schwarz
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

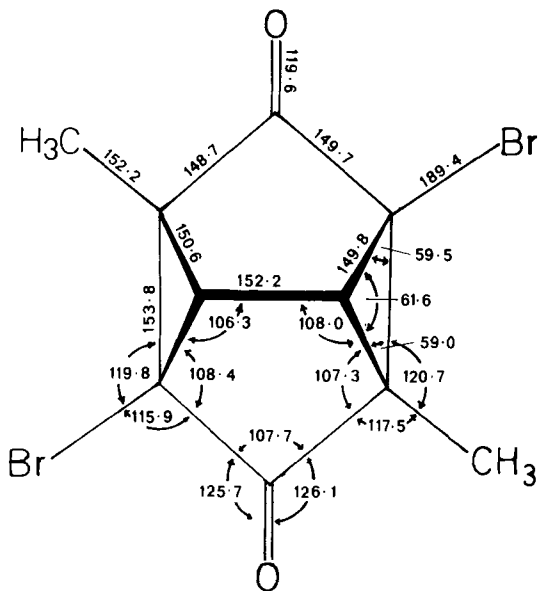
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.



NMR-Spektrum zeigt Signale für fünf verschiedene C-Atome. Aufgrund ihrer Lage und der Off-Resonance-Entkopplung konnte folgende Zuordnung getroffen werden: C=O (δ =196.75), Methin-C—H (40.21), CH₃ (13.46), sowie zwei aliphatische, quartäre C-Atome (43.66, 37.19). Damit kann eindeutig ausgeschlossen werden, daß die Metallierung von (3) zur Bildung eines Allensystems führt. Vielmehr muß das Produkt durch intramolekulare Kondensation eines aus der Metallierung von (3) resultierenden Dicarbanions mit den beiden Esterfunktionen entstehen. Erfolgt diese Kondensation auf der α -Bromcarbanion-Zwischenstufe (4), so könnten sich die beiden Strukturen (6) und (7) ergeben; greift das Carbanion jeweils die Estergruppe am selben Cyclopropylrest an, so entsteht das hochgespannte Bis-bicyclobutanon (6), wird jeweils die Estergruppe des anderen Cyclopropylrests angegriffen, so bildet sich der Tetracyclus (7).



Die Struktur (6) läßt sich aufgrund der C=O-Schwingungsfrequenz von 1748 cm⁻¹ (für ein Cyclopropanon wäre ca. 1850 cm⁻¹ zu erwarten) sowie der Untersuchung der analogen Reaktion an einer Modellverbindung^[7] mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen.



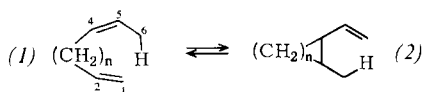
fand nur ein stereospezifischer Br/H-Austausch zum *trans*-2-Brom-1-methyl-cyclopropan-carbonsäureethylester statt. Dies zeigt, daß sich ein außergewöhnlich stabiles Carbanion in *syn*-Stellung zur Esterfunktion bildet, eine Tatsache, die in Einklang mit der Stereochemie der beiden Cyclisierungsprodukte (7) und (9) ist.

- [8] Raumgruppe $P2_1/c$; $a = 801.4$, $b = 1073.7$, $c = 1221.4$ pm, $\beta = 97.55^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Struktur wurde nach der direkten Methode mit der multi-solution-Technik [G. Germain, M. M. Woolfson, Acta Crystallogr. B 24, 91 (1968); siehe auch H. W. Kaufman, L. Leiserowitz, ibid. B 26, 442 (1970)] gelöst. Die Positionen der H-Atome ergaben sich aus der $|F_o - F_c|$ -Differenzkarte. Die Verfeinerung mit 2531 Reflexen (davon 589 unbeobachtet) konvergiert bei einem R-Faktor von 5.2%.
- [9] Elementaranalyse und Massenspektrum (Molpeak bei $m/e = 380$) liefern die Summenformel $C_{12}H_{14}Br_2O_4$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.35$ (s, 3 H, CH_3), 2.69 (s, 1 H), 3.81 (s, 3 H, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 169.40$ (C=O), 52.19 (OCH_3), 49.60 (quart. C), 45.71 (quart. C), 39.02 (CH), 19.01 (CH_3).

Stereoselektive Cyclopropanthesen durch „Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebungen“^[**]

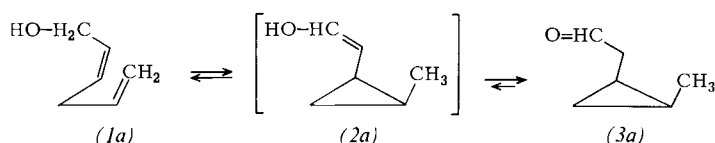
Von Frank-Gerrit Klärner, Wolfgang Rüngeler und Werner Maifeld^[*]

Die thermisch induzierte 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung $(1) \rightleftharpoons (2)$ ($n = 1$) gehört zu den intramolekularen En-Reaktionen, die bei der stereoselektiven Synthese cyclischer Verbindungen von Bedeutung sind^[1]. Während bei $n > 2$ das Gleichgewicht $(1) \rightleftharpoons (2)$ auf der Seite des Carbocyclus liegt, verschieben bei $n = 1$ Ringspannungseffekte das Gleichgewicht zugunsten des acyclischen Diens^[2].



Die Anwendung dieser Reaktion beschränkte sich deswegen trotz ihres einheitlichen Verlaufs bisher auf stereoselektive Olefinsynthesen (z. B. 1,4,7-Cyclononatrien^[3a] oder Cecropia-Juvenilhormon^[3b]). Prinzipiell sollte die Reaktion in umgekehrter Weise für stereoselektive Cyclopropanthesen geeignet sein, wenn es gelänge, das Gleichgewicht, z. B. durch einen Substituenteneffekt, zur cyclischen Seite zu verschieben. Einen großen Effekt erwartet man, wenn sich während der Reaktion eine C=O -Doppelbindung auf Kosten einer instabileren C=C -Doppelbindung bilden kann^[4]. Wir haben daher das thermische Verhalten der *cis*-2,5-Hexadien-1-ole $(1a)-(1e)$ untersucht.

Als Primärprodukt der Wasserstoffverschiebung von $(1a)$ sollte das Enol $(2a)$ gebildet werden, das sich durch Enol-Keto-Tautomerisierung zum Aldehyd $(3a)$ stabilisieren kann. Nach einer Abschätzung der Bildungsenthalpien mit Benson-Inkrementen^[5] lieferte die Enol-Keto-Tautomerisierung den Energiegewinn, damit die Umlagerung $(1a) \rightarrow (3a)$ exotherm wird ($\Delta\Delta H_f^\circ = -8.8 \text{ kcal/mol}$). Die

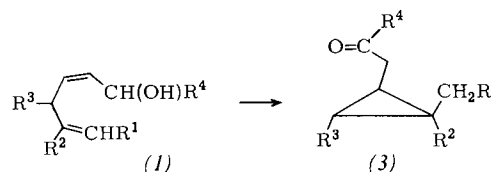


[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. W. Rüngeler, cand. chem. W. Maifeld
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Umlagerung $(1) \rightarrow (2)$ ($n = 1$) ist dagegen endotherm ($\Delta\Delta H_f^\circ = +6.4 \text{ kcal/mol}$).

$(1b)-(1e)$ lassen sich analog der Synthese von $(1a)$ ^[6], ausgehend von Propargylalkohol und substituierten Alkylhalogeniden, in zwei Stufen durch basische, Cu^\oplus -katalysierte CC-Verknüpfung und anschließende selektive, katalytische *cis*-Hydrierung der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung herstellen. Die Thermolyse von $(1a)-(1e)$ in der Gasphase^[7] führt bei ca. 260°C zu den luftempfindlichen Aldehyden $(3a)-(3d)$ ^[8] bzw. dem Keton $(3e)$ in Ausbeuten zwischen 75 und 90% (Tabelle 1). Nicht isolierte Nebenprodukte werden nur in einem geringen Ausmaß (<3%) gebildet.



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	H	H	H	H
b	H	H	CH ₃	H
c	CH ₃	H	CH ₃	H
d	H	CH ₃	H	H
e	H	H	H	CH ₃

Tabelle 1. Ergebnisse der Thermolyse von $(1a)-(1e)$ bei 263.3°C in der Gasphase.

Reaktion	Halbwertszeit [min]	ΔG^\ddagger [kcal/mol]	Ausb. an (3) [%] [a]
$(1a) \rightarrow (3a)$	569	43.5	82
$(1b) \rightarrow (3b)$	40	40.7	90
$(1c) \rightarrow (3c)$	286	42.8	85
$(1d) \rightarrow (3d)$	490	43.4	75
$(1e) \rightarrow (3e)$	203	42.5	85

[a] Die Ausbeute wurde gaschromatographisch (35 m-Glaskapillarsäule „Marlophen“, 1 mL He/min, Strömungsteilung 1:60, 90°C) gegen *p*-Diethylbenzol als Standard ermittelt. Die Werte beziehen sich auf umgesetztes Edukt nach zwei Halbwertszeiten.

Die strukturelle und stereochemische Zuordnung der Produkte wurde hauptsächlich anhand der 250-MHz- ^1H -NMR-Spektren getroffen (Tabelle 2). Besonders charakteristisch sind hier die Kopplungskonstanten 3J_c und 3J_t der vicinalen, *cis*- bzw. *trans*-ständigen Cyclopropanwasserstoffatome, die durch Doppelresonanzexperimente ermittelt wurden. Erwartungsgemäß^[9] findet man für $(3a)-(3e)$

Tabelle 2. ^1H -NMR-Daten von $(3a)-(3e)$ (250 MHz, C_6D_6).

$(3a)$: $\delta = -0.44$ (q, 3-H^a [a], $^2J_{\text{gem.}} = -4.4 \text{ Hz}$, $^3J_{t,1-H,3-H^a} = J_{t,2-H,3-H^a} = 4.4 \text{ Hz}$), 0.56 (m, 3-H^a [b], $^3J_{c,1-H,3-H^a} = ^3J_{c,2-H,3-H^a} = 8.7 \text{ Hz}$), 0.67 (m, 1,2-H), 0.80 (d, CH₃), 1.85 (m, $\text{CH}_2\text{—CHO}$), 9.38 (t, $\text{CH}_2\text{—CHO}$).
 $(3b)$: $\delta = -0.09$ (m, 3-H^a, $^3J_{t,1-H,3-H^a} = ^3J_{t,2-H,3-H^a} = 4.4 \text{ Hz}$, $^3J_{3-H^a,3-CH_3} = 6.0 \text{ Hz}$), 0.44 (m, 1,2-H), 0.82 (d, 3-CH₃), 0.96 (d, 2-CH₃), 1.89 (m, $\text{CH}_2\text{—HO}$), 9.40 (t, $\text{CH}_2\text{—CHO}$).
 $(3c)$: $\delta = -0.05$ (m, 3-H^a, $^3J_{t,1-H,3-H^a} = ^3J_{t,2-H,3-H^a} = 4.8 \text{ Hz}$, $^3J_{3-H^a,CH_3} = 6.3 \text{ Hz}$), 0.33 (m, 2-H, $J_{c,1-H,2-H} = 8.2 \text{ Hz}$), 0.52 (m, 1-H), 0.91 (t, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 0.99 (d, 3-CH₃), 1.06 (m, $\text{CH}_2\text{—CH}_3$), 1.90 (m, $\text{CH}_2\text{—CHO}$), 9.40 (t, $\text{CH}_2\text{—CHO}$).
 $(3d)$: $\delta = -0.20$ (t, 3-H^a, $^2J_{\text{gem.}} = -4.5 \text{ Hz}$, $^3J_{t,1-H,3-H^a} = 4.5 \text{ Hz}$), 0.37 (dd, 3-H^a, $^3J_{c,1-H,3-H^a} = 8.2 \text{ Hz}$), 0.83 (s, 3-CH₃), 0.95 (s, 3-CH₃), 1.87 (m, $\text{CH}_2\text{—CHO}$), 9.46 (t, $\text{CH}_2\text{—CHO}$).
 $(3e)$: $\delta = -0.35$ (q, 3-H^a, $^2J_{\text{gem.}} = -4.6 \text{ Hz}$, $J_{t,1-H,3-H^a} = J_{t,2-H,3-H^a} = 4.6 \text{ Hz}$), 0.65 (m, 3-H^a, $J_{c,1-H,3-H^a} = J_{c,2-H,3-H^a} = 8.5 \text{ Hz}$), 0.76 (m, 1,2-H), 0.89 (d, 2-CH₃), 1.77 (s, $\text{CH}_2\text{—COCH}_3$), 2.0 (t, $\text{CH}_2\text{—COCH}_3$).

[a] s = *syn*. [b] a = *anti* (bezüglich der 1-CH₂COR⁴-Gruppe).