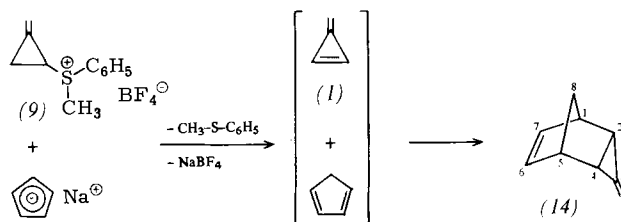


pentadienid in Furan/THF wird mit 13% Ausbeute^[8] ein Kohlenwasserstoff der Summenformel C₉H₁₀ isoliert, dem nach spektroskopischen Daten die Struktur (14) zukommt:



Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 1) entspricht die Linienzahl der Symmetrie des Moleküls. Die ¹H-NMR-Signale bei $\delta = 5.81$ (6-H/7-H) und 3.00 (1-H/5-H) sind typisch für Norbornene, während das Multiplett bei $\delta = 4.98$ (Methylengruppe an C-3) fast die gleiche chemische Verschiebung aufweist wie die exocyclische CH₂-Gruppe von (13) (5.1). Aus Entkopplungsexperimenten geht die Zuordnung der Signale bei $\delta = 1.93$ (2-H/4-H) und 1.84 (8-H/8'-H) sowie die *endo*-Konfiguration von (14) hervor. – Im ¹³C-NMR-Spektrum absorbieren C-6/C-7 ($\delta = 133.4$) und C-1/C-5 (45.0) in dem für Norbornene typischen Bereich, während das Signal von C-8 (63.7) etwas nach höheren Frequenzen verschoben ist^[9]; die Ringspannung des Dreirings gibt sich in der charakteristisch kleinen Frequenz (20.7) der Signale von C-2/C-4 zu erkennen, und die chemischen Verschiebungen der C-Atome der exocyclischen Doppelbindung (142.9, C-3 und 102.2, C-9) sind ebenfalls typisch.

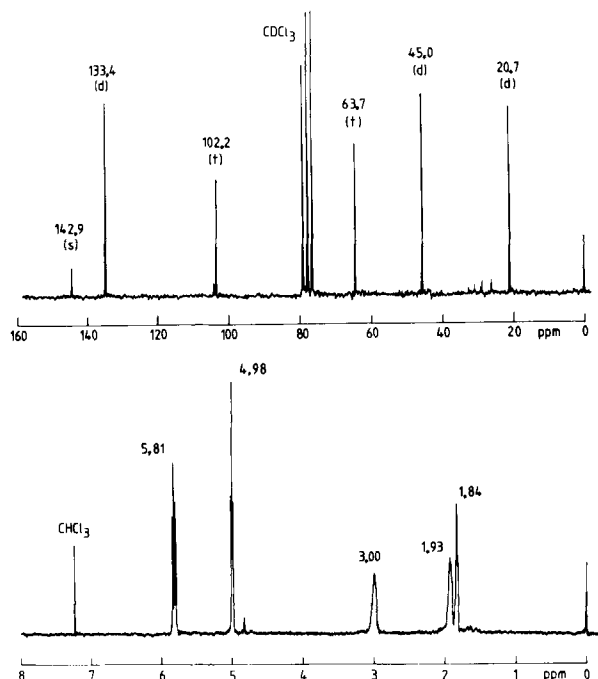


Abb. 1. NMR-Spektren von (14). Unten: ¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz). Oben: ¹³C-NMR (CDCl₃, 25 MHz).

Aus Eliminations- und Abfangversuchen an substituierten Methylencyclopropanen wie (7)–(9) ergeben sich somit überzeugende Hinweise, daß das reaktive Methylencyclopropen (1) intermediär auftritt.

Arbeitsvorschrift

(9): Zu einer Lösung von 2 mmol Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 3 mL wasserfreiem CH₃NO₂ wird unter N₂ bei 0°C eine Lösung von 2 mmol (6)^[3] in 2 mL wasserfreiem CH₃NO₂ getropft. Nach 2 h Rühren bei 0°C wird die gelbbraune Lösung bei 5 Torr/20°C eingeeengt, der Rückstand dreimal mit je 5 mL Pentan gewaschen und am Hochvakuum bei 20°C getrocknet: Braunes Öl, Ausbeute laut ¹H-NMR ca. 95%.

(14): Zu einer Suspension von 2 mmol (9) in 10 mL wasserfreiem Furan werden unter N₂ innerhalb von 40 min bei Raumtemperatur 3 mmol Natrium-cyclopentadienid in 2 mL wasserfreiem THF getropft. Das anfänglich zitronengelbe, dann rotbraune Reaktionsgemisch (mit schlieriger Ausfällung) wird 4 h gerührt, dann 14 h bei 0°C aufbewahrt. Nach Zugabe von 10 mL Wasser wird dreimal mit je 15 mL Pentan extrahiert; die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und bei 200 Torr/0–20°C eingeeengt. Chromatographie mit Pentan an 10 g Silicagel [(14) läuft mit der Lösungsmittelfront] und präparative Gaschromatographie an 10% Carbowax bei 60°C ergeben analysenreines (14). Ausbeute 13%.

Eingegangen am 9. Januar 1981 [Z 830]

- [1] Hinweise auf Versuche zur Synthese von (1) und (2): F. Fisher, D. E. Applequist, J. Org. Chem. 30, 2089 (1965); M. Oda, R. Breslow, J. Pecoraro, Tetrahedron Lett. 1972, 4419; M. Neuenschwander, W. K. Schenk, Chimia 29, 217 (1975).
- [2] W. E. Billups, A. J. Blakeney, N. T. Chamberlain, J. Org. Chem. 41, 3771 (1976).
- [3] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, M. Neuenschwander, Chimia 35, 57 (1981). (4) ist aus Bromoform und Phenylvinylsulfid mit NaOH durch Phasentransfer-Katalyse mit 49% Ausbeute zugänglich.
- [4] a) K. G. Taylor, J. Chaney, J. Am. Chem. Soc. 94, 8924 (1972); C. A. Stein, T. H. Morton, Tetrahedron Lett. 1973, 4939; b) K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 97, 949 (1975); Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 3288 (1977).
- [5] Während die Methylierung von Lithium-cyclopropylcarbenoiden unproblematisch ist, bereitet deren Umsetzung mit elektrophilen Cyclopentadienen Schwierigkeiten. Bei kleiner Raumbeanspruchung der Gruppe X in (3) kann Cyclopentenon eingesetzt werden; G. Sabbioni, A. Weber, R. Galli, M. Neuenschwander, Chimia 35, 95 (1981).
- [6] A. Weber, Dissertation, Universität Bern 1978.
- [7] Ähnliche Ausbeuten an (10) und (11) werden bei der Umsetzung des Sulfons (8) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in *tert*-Butylalkohol sowie mit Natrium-methanolat in Methanol erzielt.
- [8] Bei Verwendung von Basen mit nucleophilen Eigenschaften können Umalkylierungen eintreten, die die Ausbeuten der Abfangprodukte des Typs (10) und (11) reduzieren.
- [9] Diese chemische Verschiebung ist für C-8 von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-enen mit *endo*-ständigem Dreiring typisch. Vgl. z. B. H. Günther, W. Herzig, H. Seel, S. Tobias, J. Org. Chem. 45, 4329 (1980).

Photoreaktionen sterisch gehinderter Ketene

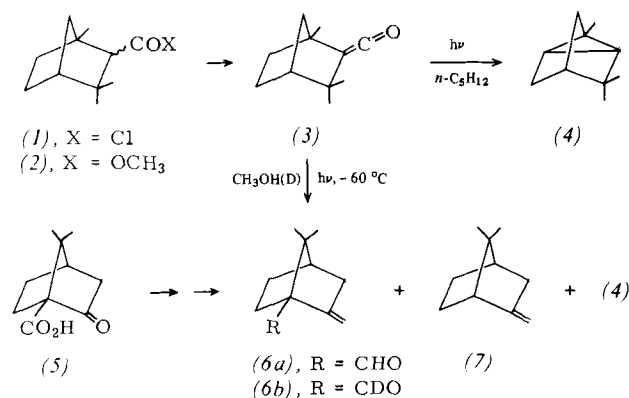
Von Wolfgang Kirmse und Walter Spaleck^[*]

Die Bildung von Methylen durch Gasphasen-Photolyse von Keten ist gut untersucht^[1]. In Lösung wurden Ketene nur selten als Carben-Quelle herangezogen, da sie rasch dimerisieren und mit Nucleophilen reagieren. Wir fanden bei sterisch gehinderten Dialkylketenen neben der Carben-Bildung neuartige Photoreaktionen, die auf eine „Umpolung“ in angeregten Zuständen hinweisen.

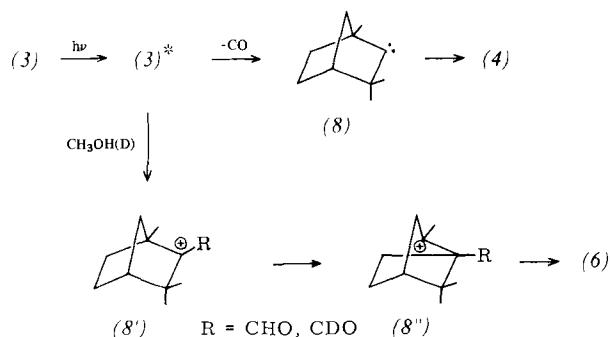
Die Säurechloride (1)^[2], (9)^[3] und (19)^[4] ergaben mit Triethylamin (Benzol, 130–140°C, Einschlußrohr) die Ketene (3) (19%), (11) (30%) und (20) (45%) (Ausb. jeweils nach Reinigung durch präparative Gaschromatographie).

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. W. Spaleck
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Belichtung von (3) in Pentan (Hg-Hochdruckbrenner, Quarz, N₂) führte zu Cyclofench (4), dem typischen C—H-Einschiebungsprodukt des Carbens (8). Mit Methanol reagierte (3) bei Raumtemperatur rasch zu einem Gemisch der Ester (2) (*exo:endo* = 1:10). Bei -60 °C gelang die Photolyse von (3) in Konkurrenz mit der Methanol-Addition. Hierbei entstanden (4) und (6a) anfangs im Verhältnis 1:1; bei längerer Belichtung erfolgte Photodecarbonylierung von (6a) unter Bildung von α -Fench (7).

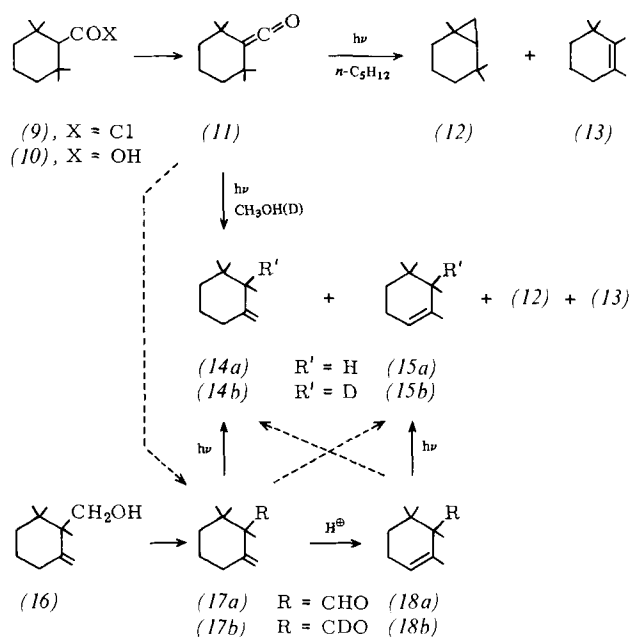


Die Konstitution des überraschenden Photoprodukts (6a) wurde durch eine unabhängige Synthese aus Ketopin-säure (5)^[5] gesichert (1. CH₂N₂, 2. Ph₃P=CH₂, 3. LiAlH₄, 4. Dicyclohexylcarbodiimid/H₃PO₄/Dimethylsulfoxid (DMSO), Gesamtausbeute 34%). Formal entsteht (6a) aus (3) durch Wasserstoff-Übertragung von der 1-Methylgruppe auf das Keten-Kohlenstoffatom. Es handelt sich jedoch nicht um eine intramolekulare Reaktion, denn die Belich-

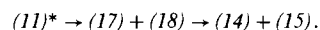


tung von (3) in CH₃OD ergab (6b). Wir formulieren die neuartige Photoisomerisierung als Protonierung des angeregten Ketens (3)* zum Carbenium-Ion (8'), das in einer Wagner-Meerwein-Umlagerung (8'') ergibt; dessen Deprotonierung führt schließlich zum Aldehyd (6a) bzw. (6b). Nach quantenchemischen Berechnungen trägt der Carbonyl-Kohlenstoff des Ketens im Grundzustand eine positive, in den angeregten Zuständen (³A₂ und ¹A₂) eine negative Partialladung^[6]. Die Reaktion (3)* \rightarrow (6) liefert hierfür eine experimentelle Bestätigung.

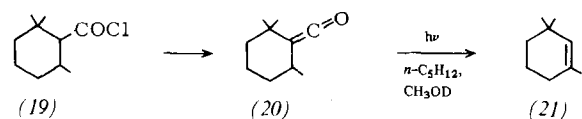
Belichtung des Ketens (11) in Pentan ergab (12) und (13) im Verhältnis 30:1. Dieses Resultat ist typisch für β -verzweigte Carbene, die Einschiebung in γ -C—H-Bindungen gegenüber der Wanderung von Alkylgruppen bevorzugen^[7]. Mit Methanol reagierte (11) im Dunkeln erst innerhalb von Tagen. Bei der Photolyse von (11) in Methanol entstanden neben (12) (30%) und (13) (6%) zusätzlich die Alkene (14a) (34%) und (15a) (15%). Der Aldehyd (17a) konnte - auch bei -60 °C - nur nach kurzer Bestrahlungsdauer in geringer Menge (1-2%) nachgewiesen werden.



Zum Vergleich wurde (17a) aus dem Alkohol (16)^[8] hergestellt (Dicyclohexylcarbodiimid/H₃PO₄/DMSO, 65%) und mit 4-Toluolsulfonsäure (Benzol, 80 °C, 44%) zu (18a) isomerisiert. Die Belichtung von (17a) in Methanol ergab vorwiegend (14a) (70-75%) neben (13) und (15a); aus (18a) entstand neben (13) und (14a) vorwiegend (15a) (80-85%). Beide Aldehyde wurden rascher umgesetzt als das Keten (11), so daß sie sich bei dessen Photolyse nicht anreichern können. Die Belichtung von (11) in CH₃OD führte zu (14b) mit 0.96 D/mol und (15b) mit 0.94 D/mol, während (12) nur 0.11 D/mol enthält. Diese Befunde machen auch für (11) eine Photoprotonierung mit anschließender Umlagerung sehr wahrscheinlich, d. h. die Bildung von (14) und (15) auf dem Reaktionsweg



Dagegen ergab die Belichtung von (20) in Pentan und Methanol ausschließlich 1,3,3-Trimethylcyclohexen (21), das β -C—H-Einschiebungsprodukt des durch Decarbonylierung entstehenden Carbens^[7]; in CH₃OD entstand (21)



ohne signifikanten Deuterium-Einbau. Offenbar verläuft die CO-Abspaltung aus (20)* wesentlich rascher als die Reaktion mit Methanol.

Eingegangen am 16. Februar 1981 [Z 831]

- [1] Übersicht: W. Kirmse: Carbene Chemistry, Academic Press, New York 1971, S. 9-14.
- [2] L. Carlsen, H. Egsgaard, E. Schaumann, H. Mrozek, W.-R. Klein, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1980, 1557. In dieser Arbeit ist nur ein massenspektrometrischer Nachweis beschrieben; (3) wurde aber nicht isoliert.
- [3] Herstellung der Carbonsäure (10): M. de Botton, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 2212.
- [4] D. Shive, J. Horeczy, G. Wash, H. L. Lochte, J. Am. Chem. Soc. 64, 385 (1942).
- [5] P. D. Bartlett, L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. 69, 3189 (1939).
- [6] a) J. L. Del Bene, J. Am. Chem. Soc. 94, 3713 (1974); b) L. B. Harding, W. A. Goddard III, ibid. 98, 6093 (1976).
- [7] Siehe [1], S. 236-241.
- [8] H. R. Vogt, H. Schinz, Helv. Chim. Acta 37, 1779 (1954).