

Bei Verminderung der MOA-Konzentration sollte die Ausbeute an (5b) sinken und die an (6b) steigen. Dies ist in der Tat der Fall: Die Umsetzung von (1e), KF und drei, zwei oder einem Moläquivalent MOA in DMSO bei 55°C lieferte (5b)/(6b)-Gemische der Zusammensetzung 15% und 54%, 12% und 60% bzw. 8% und 66%.

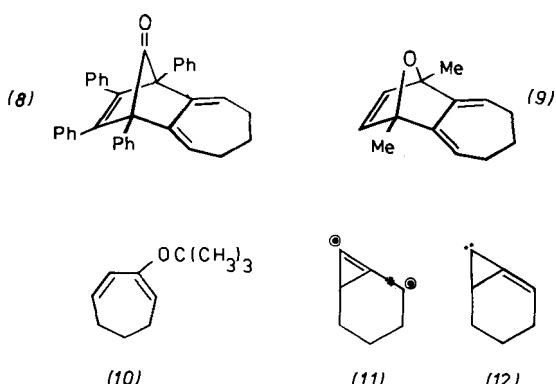


Tabelle 1. NMR-Daten ( $\delta$ -Werte, in CDCl<sub>3</sub>) der Addukte (4), (6), (8), (9) und (10).

- (4) <sup>1</sup>H-NMR: 1.52–1.90 (m, 2 H), 2.02–2.41 (m, 4 H), 5.82 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 2 H), 6.98–8.03 (m, 14 H). <sup>13</sup>C-NMR: 24.4 (t), 30.7 (t), 89.6 (s), 119.6 (d), 124.3 (d), 126.6 (d), 127.0 (d), 127.8 (d), 128.3 (d), 136.0 (s), 140.1 (s), 147.0 (s)
- (6a) <sup>1</sup>H-NMR: 1.49–1.90 (m, 2 H), 2.00–2.44 (m, 4 H), 4.67 (s, 2 H), 5.96 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 2 H), 7.00–7.40 (m, 8 H). <sup>13</sup>C-NMR: 24.0 (t), 31.0 (t), 57.6 (d), 122.9 (d), 125.8 (d), 126.5 (d), 136.4 (s), 142.9 (s)
- (6b) <sup>1</sup>H-NMR: 1.37–1.83 (m, 2 H), 1.93–2.42 (m, 4 H), 4.03 (s, 3 H), 4.51 (s, 1 H), 5.75 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 1 H), 6.15 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 1 H), 6.87–7.52 (m, 8 H). <sup>13</sup>C-NMR: 24.3 (t), 30.3 (t), 31.0 (t), 56.7 (q), 56.8 (d), 86.8 (s), 121.0 (d), 122.6 (d), 124.6 (d), 125.4 (d), 125.8 (d), 126.0 (d), 136.0 (s), 136.2 (s), 141.6 (s)
- (8) <sup>1</sup>H-NMR: 1.72–2.16 (m, 2 H), 2.23–2.67 (m, 4 H), 5.97 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 2 H), 6.80–7.41 (m, 20 H). <sup>13</sup>C-NMR: 24.6 (t), 31.3 (t), 67.8 (s), 126.7 (d), 126.8 (d), 127.2 (d), 127.5 (d), 127.7 (d), 129.7 (d), 130.6 (d), 132.8 (s), 135.4 (s), 138.5 (s), 143.8 (s), 201.1 (s)
- (9) <sup>1</sup>H-NMR: 1.55 (s, 6 H), 1.67–1.97 (m, 2 H), 2.12–2.50 (m, 4 H), 5.63 (t,  $J$  = 4.5 Hz, 2 H), 6.09 (s, 2 H)
- (10) <sup>1</sup>H-NMR: 1.28 (s, 9 H), 1.41–2.07 (m, 2 H), 2.07–2.53 (m, 4 H), 5.13–5.75 (m, 3 H). <sup>13</sup>C-NMR: 24.5 (t), 29.1 (q), 31.3 (t), 32.4 (t), 77.6 (s), 109.1 (d), 123.0 (d), 129.0 (d), 158.7 (s)

Das Ausmaß der Umwandlung (2)  $\rightarrow$  (7) hängt außer von der Natur und Konzentration des Abfängers auch stark von der Temperatur ab. So bildeten sich aus (1e) und KF mit Tetraphenylcyclopentadienon oder 2,5-Dimethylfuran in DMSO bei 100°C nur die Addukte (8) und (9) (30% bzw. 38%). Unsere früheren Arbeiten, bei denen (2) durch HCl-Abspaltung aus (1a) mit LDA bei –20°C in THF gebildet wurde, hatten keine Hinweise für die Umlagerung (2)  $\rightarrow$  (7) erbracht. Indes läßt sich auch mit (1a) als Ausgangsmaterial diese Isomerisierung nachweisen: So entstanden bei der Reaktion von (1a) mit 6 Äquivalenten Kalium-*tert*-butylalkoholat in THF bei 35°C 44% des Enolethers (10). Dessen Bildung kann mit der Umwandlung (2)  $\rightarrow$  (7) und nachfolgender Addition des *tert*-Butylalkoholat-Restes an die reaktive Doppelbindung C2–C3 von (7) gedeutet werden. Bei Zusatz von Anthracen zum System (1a)/KO<sub>2</sub>Bu/THF und Erhöhung der Temperatur auf 65°C wird neben (5a) und (10) auch (6a) gebildet<sup>[8]</sup>.

Die Umlagerung (2)  $\rightarrow$  (7), bei der zwei gegenüberliegende Seitenbindungen der Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Einheit in (2) gebrochen werden, ist nach den Woodward-Hoffmann-Regeln<sup>[9]</sup> als Synchronreaktion verboten. Eine stufenweise Isomerisierung von (2) zu (7) mit dem Diradikal (11) oder dem Carben (12) als Zwischenstufe ist deshalb nicht ausgeschlossen.

Eingegangen am 2. Februar 1981 [Z 860]

- [1] U. Szeimies-Seebach, A. Schöffer, R. Römer, G. Szeimies, Chem. Ber. 114, 1767 (1981).
- [2] T. H. Chan, D. Massuda, J. Am. Chem. Soc. 99, 936 (1977).
- [3] (1e) wurde aus (1d) (R. T. Taylor, L. A. Paquette, J. Org. Chem. 43, 242 (1978)) über die Metallierung der 7-Position durch *n*-Butyllithium und Reaktion der metallorganischen Zwischenstufe mit *p*-Toluolsulfonylborimid synthetisiert (G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel, J. Harnisch, Tetrahedron Lett. 1977, 2135).
- [4] U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, Nouv. J. Chim. 3, 357 (1979).
- [5] G. Wittig, J. Meske-Schüller, Justus Liebigs Ann. Chem. 711, 76 (1968).
- [6] U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 100, 3966 (1978).
- [7] Setzt man bei der Reaktion von (1e), KF und Anthracen das Addukt (5b) zu, so läßt sich unter den Endprodukten (5a), (6a) und (5b) *kein* (6b) nachweisen. Die Umsetzung von (1e), KF und MOA mit zugefügtem (5a) führt zum analogen Ergebnis.
- [8] (10) kann nicht durch Anlagerung von KO<sub>2</sub>Bu an (2) und nachfolgende Isomerisierung von (1f) zu (10) entstanden sein: Im System (1a)/KO<sub>2</sub>Bu/Anthracen/THF (35°C) steigt bei Erhöhung der Anthracen-Konzentration die Ausbeute an (5a), während die von (10) sinkt. Hingegen bewirkt die Variation der KO<sub>2</sub>Bu-Konzentration weder eine Verschiebung der Ausbeute an (5a) noch der an (10). Die beiden Abfänger konkurrieren also nicht um dieselbe Zwischenstufe.
- [9] R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 2045 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).

## Cyclopropanierungen mit Dimethylcarben

Von Peter Fischer und Gerhard Schaefer<sup>[1]</sup>

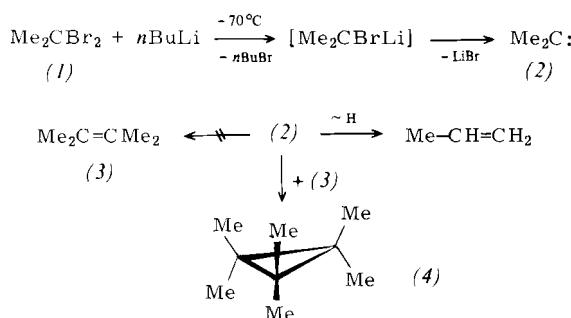
Dimethylcarben, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C: (2), fehlte bisher in der breiten Palette synthetisch nutzbarer Carbene. Addition von (2) an 2,3-Dimethyl-2-buten (3) wäre z. B. ein naheliegender Syntheseweg zu Hexamethylcyclopropan (4)<sup>[1]</sup>, das wir für systematische <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen von Methylcyclopropanen benötigten<sup>[2]</sup>; (4) konnte bisher nur in geringer Ausbeute<sup>[3a]</sup> oder als Nebenprodukt<sup>[3b]</sup> hergestellt werden.

[1] Prof. Dr. P. Fischer, Dipl.-Chem. G. Schaefer

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Bei Versuchen zur Erzeugung und Umsetzung von (2) durch Thermolyse von 2-Diazopropan<sup>[4a]</sup>, Dimethylketen<sup>[4b]</sup> oder Dimethyldiazirin<sup>[4c]</sup> wurde stets nur Propen erhalten. Intermediär gebildetes  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ : isomerisiert unter diesen Bedingungen zu rasch, als daß das Dimer (3)<sup>[4b]</sup> oder, in Gegenwart von Olefinen, Cyclopropan-Derivate gebildet werden könnten<sup>[4c]</sup>. Bei der Zersetzung von 2-Diazopropan in Gegenwart von NO läßt sich ESR-spektroskopisch das stabilisierte Iminoxylradikal  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NO}^\circ$  nachweisen<sup>[5]</sup>, ein indirekter Beweis für die Existenz von (2). Lediglich mit dem aus 2,2-Dibrompropan und Chrom(II)-Salzen in Dimethylformamid/Wasser erhältlichen Carbenoid glückte eine Addition von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ : an in diesem System lösliche Olefine wie Allylalkohol<sup>[6]</sup>.

Um zu prüfen, ob eine  $\alpha$ -Eliminierung an 2,2-Dihalogenpropanen auch in unpolaren Medien möglich ist, haben wir 2,2-Dibrompropan (1)<sup>[7]</sup> in Diethylether in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-but-en (3) als Carbenfänger mit Alkyllithium-Verbindungen im Molverhältnis 1:1:1 umgesetzt. Mit *n*-Butyllithium erhielten wir bei  $-30^\circ\text{C}$  neben unumgesetztem (3) das Cycloaddukt (4) (Ausbeute 20%, bezogen auf umgesetztes Olefin). Bei Versuchen mit Methyl- oder Isopropyllithium ließen sich durch Gaschromatographie (GC) oder durch GC/MS allenfalls Spuren von (4) nachweisen. Dieser Befund ist in Einklang mit der von Gilman angegebenen Reaktivitätsabstufung der Alkyllithium-Verbindungen beim Metall-Halogen-Austausch<sup>[8]</sup>.



Legt man nach Schlosser<sup>[9]</sup> Tetramethylethylendiamin (TMEDA) oder Kalium-*tert*-butylalkoholat als Hilfsbase in der Reaktionsmischung vor, um die Metallierungskraft von Butyllithium zu erhöhen, unterbleibt die Cyclopropanierung, da diese Basen bereits selbst mit (1) reagieren; die Ausbeute der Reaktion ist bei gleichzeitiger Zugabe von TMEDA und Butyllithium nicht höher als ohne Hilfsbasen. Bei  $-70^\circ\text{C}$  erhöht sich die Ausbeute an (4) auf knapp 50% (bei weiterer Temperaturniedrigung geht sie wieder etwas zurück); daher wurde die Cyclopropanierung bei  $-70^\circ\text{C}$  optimiert.

Da (3) stets zu 35–45% zurückgewonnen wurde<sup>[10]</sup>, lag es nahe, den Olefinanteil zu halbieren; die Ausbeute an (4), bezogen auf umgesetztes (3), bleibt jedoch unverändert. Auch bei Verdoppelung des Butyllithium-Anteils sowie bei vierfachem Olefinüberschuß wurden immer nur 45–50% (4) erhalten. Im ersten Fall entsteht als Beiprodukt wesentlich schwieriger abzutrennendes *n*-Octan, im zweiten kann nur die Hälfte des im Überschuß eingesetzten Olefins zurückgewonnen werden.

Unter den für (3) optimierten Bedingungen haben wir eine Reihe anderer CC-Doppelbindungssysteme mit dem Dimethylcarben umgesetzt (Tabelle 1). Die von (3) über Cyclohexen zu 1-Dodecen sinkende Ausbeute deutet darauf hin, daß die Addition von  $(\text{CH}_3)_2\text{C}$ : ein relativ nucleophiles olefinisches Substrat erfordert. Die schlechten Er-

gebnisse mit  $\beta,\beta$ -Dimethyl- und  $\beta$ -Methoxystyrol (Ausbeuten um 1%, bezogen auf die eingesetzte Menge Olefin) könnten auf einer Reaktion dieser Substrate mit Butyllithium beruhen.

Tabelle 1. Addition von Dimethylcarben (2) an Olefine.

Olefin	zurückgewonnenes Olefin [%] [a]	Ausb., bez. auf verbrauchtes Olefin [%] [b]
$\text{Me}_2\text{C}=\text{CMe}_2$	45	46
Cyclooctatetraen	24	16
Cyclohexen	55	27
2-Norbornen	68	—
Styrol	12	44
1-Dodecen [c, d]	83	9
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CMe}_2$ [d]	86	3
$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OMe}$ [d]	78 [e]	6

[a] Bei der Rektifikation oder präparativen Gaschromatographie in reiner Form zurückgehaltenes Substrat (in % der eingesetzten Menge). [b] Alle Verbindungen sind durch Vergleich mit authentischem Material oder durch ihre spektralen Daten ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR, MS) eindeutig charakterisiert. [c] Mit der doppelten Menge Lösungsmittel wegen zu geringer Löslichkeit bei  $-70^\circ\text{C}$ . [d] Aufgrund der sehr geringen Ausbeuten wurden je 80 mmol der Edukte umgesetzt. [e] Das *E/Z*-Verhältnis im Cycloaddukt entspricht genau dem *E/Z*-Verhältnis des Styrols (je 60:40).

### Arbeitsvorschrift

In Reinstargon-Atmosphäre unter völligem Ausschluß von Feuchtigkeit werden zu je 20 mmol Olefin und 2,2-Dibrompropan<sup>[7]</sup> in 20 mL wasserfreiem Diethylether bei  $-78^\circ\text{C}$  20 mL einer 1.0 M etherischen Lösung von *n*-Butyllithium<sup>[11]</sup> so zugetropft, daß die Innentemperatur  $-70$  bis  $-75^\circ\text{C}$  nicht übersteigt (ca. 1 h). Man läßt die Lösung innerhalb von 12 h auf Raumtemperatur erwärmen, wobei sich nach ca. 1 h ein farbloser Niederschlag abscheidet, versetzt mit 30 mL Wasser, extrahiert die wäßrige Phase mehrmals mit Ether und trocknet die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$ . Das Lösungsmittel wird vorsichtig abdestilliert, der Rückstand rektifiziert oder durch präparative GC getrennt (HUPE APG 402, Säulen 400  $\times$  1 cm, Füllung 10% SE 30 auf Chromosorb P, Trägergas  $\text{N}_2$ ). Bei der Umsetzung von 1.68 g (3) werden so 0.66 g (4) erhalten, daneben gewinnt man 0.73 g Olefin zurück (Ausb. 26%, bezogen auf eingesetztes Olefin).

Eingegangen am 6. Februar 1981 [Z 859]

- [1] 1,3-Dipolare Cycloaddition von 2-Diazopropan und anschließende Pyrazolinzersetzung ergibt nur bei elektronenarmen Olefinen befriedigende Ausbeuten. – *M. Franck-Neumann*, Angew. Chem. 80, 42 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 65 (1968); *M. Schneider, A. Rau*, Angew. Chem. 91, 239 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 231 (1979).
- [2] *G. Schaefer*, Dissertation, Universität Stuttgart 1981.
- [3] a) *R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord*, J. Am. Chem. Soc. 77, 1751 (1955); b) *H. U. Hostettler*, Tetrahedron Lett. 1965, 1941.
- [4] a) *J. M. Figuera, E. Fernandez*, An. Quim. 67, 213 (1971); b) *R. A. Holroyd, F. E. Blacet*, J. Am. Chem. Soc. 79, 4830 (1957); c) *H. M. Frey, I. D. R. Stevens*, J. Chem. Soc. 1963, 3514.
- [5] *A. R. Forrester, J. S. Sadd*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 631.
- [6] *C. E. Castro, W. C. Kray*, J. Am. Chem. Soc. 88, 4447 (1966).
- [7] *W. Kirmse, B. Graf von Wedel*, Justus Liebigs Ann. Chem. 666, 1 (1963). – Für das Gelingen der Carbenreaktion ist ein von Aceton und/oder  $\alpha$ -Bromacetone völlig freies Dibrompropan essentiell.
- [8] *H. Gilman, F. W. Moore, O. Baine*, J. Am. Chem. Soc. 63, 2479 (1941).
- [9] *M. Schlosser, J. Hartmann*, Angew. Chem. 85, 544 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 508 (1973).
- [10] Daß (3) durch Dimerisierung von (2) nachgebildet wird, haben wir durch die Ergebnisse der Umsetzungen mit anderen Olefinen ausschließen können, wo durch GC oder GC/MS kein 2,3-Dimethyl-2-but-en nachzuweisen war.
- [11] *H. Gilman, J. A. Beel, C. G. Brannen, M. W. Bullock, G. E. Dunn, L. S. Miller*, J. Am. Chem. Soc. 71, 1499 (1949).