

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%.

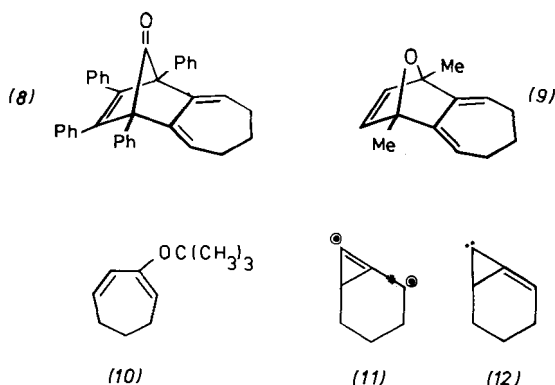


Tabelle 1. NMR-Daten ( $\delta$ -Werte, in CDCl<sub>3</sub>) der Addukte (4), (6), (8), (9) und (10).

(4)	<sup>1</sup> H-NMR: 1.52–1.90 (m, 2H), 2.02–2.41 (m, 4H), 5.82 (t, $J=4.5$ Hz, 2H), 6.98–8.03 (m, 14H). <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, 2H), 2.00–2.44 (m, 4H), 4.67 (s, 2H), 5.96 (t, $J=4.5$ Hz, 2H), 7.00–7.40 (m, 8H). <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, 2H), 1.93–2.42 (m, 4H), 4.03 (s, 3H), 4.51 (s, 1H), 5.75 (t, $J=4.5$ Hz, 1H), 6.15 (t, $J=4.5$ Hz, 1H), 6.87–7.52 (m, 8H). <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, 2H), 2.23–2.67 (m, 4H), 5.97 (t, $J=4.5$ Hz, 2H), 6.80–7.41 (m, 20H). <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, 6H), 1.67–1.97 (m, 2H), 2.12–2.50 (m, 4H), 5.63 (t, $J=4.5$ Hz, 2H), 6.09 (s, 2H)
(10)	<sup>1</sup> H-NMR: 1.28 (s, 9H), 1.41–2.07 (m, 2H), 2.07–2.53 (m, 4H), 5.13–5.75 (m, 3H). <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)→(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)→(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)→(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-*t*Bu/THF und Erhöhung der Temperatur auf 65 °C wird neben (5a) und (10) auch (6a) gebildet<sup>[8]</sup>.

Die Umlagerung (2)→(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. Schöffner, 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*-Toluolsulfonylbromid 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-*t*Bu an (2) und nachfolgende Isomerisierung von (1f) zu (10) entstanden sein: Im System (1a)/KO-*t*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-*t*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. 8, 781 (1969).

## Cyclopropanierungen mit Dimethylcarben

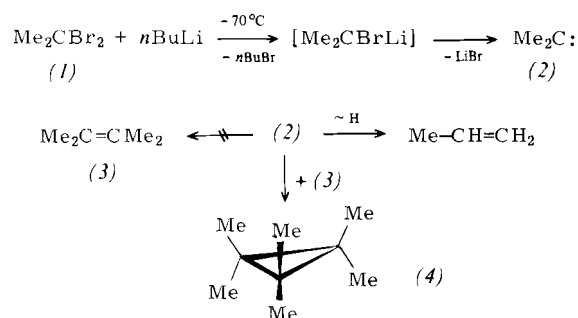
Von Peter Fischer und Gerhard Schaefer<sup>[\*]</sup>

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.

[\*] 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 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>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 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=NO<sup>•</sup> 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 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C: an in diesem System lösliche Olefine wie Allylkohol<sup>[6]</sup>.

Um zu prüfen, ob eine  $\alpha$ -Eliminierung an 2,2-Dihalo-*propanen* auch in unpolaren Medien möglich ist, haben wir 2,2-Dibrompropan (1)<sup>[7]</sup> in Diethylether in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten (3) als Carbenfänger mit Alkylolithium-Verbindungen im Molverhältnis 1:1:1 umgesetzt. Mit *n*-Butyllithium erhielten wir bei –30 °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 Alkylolithium-Verbindungen beim Metall-Halogen-Austausch<sup>[8]</sup>.



Legt man nach Schlosser<sup>[9]</sup> Tetramethylethyldiamin (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 °C erhöht sich die Ausbeute an (4) auf knapp 50% (bei weiterer Temperaturniedrigung geht sie wieder etwas zurück); daher wurde die Cyclopropanierung bei –70 °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 daraufhin, daß die Addition von (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>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]
Me <sub>2</sub> C=CMe <sub>2</sub>	45	46
Cyclooctatetraen	24	16
Cyclohexen	55	27
2-Norbornen	68	—
Styrol	12	44
1-Dodecen [c, d]	83	9
Ph-CH=CMe <sub>2</sub> [d]	86	3
Ph-CH=CH-OMe [d]	78 [e]	6

[a] Bei der Rektifikation oder präparativen Gaschromatographie in reiner Form zurückerhaltenes Substrat (in % der eingesetzten Menge). [b] Alle Verbindungen sind durch Vergleich mit authentischem Material oder durch ihre spektralen Daten (<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR, MS) eindeutig charakterisiert. [c] Mit der doppelten Menge Lösungsmittel wegen zu geringer Löslichkeit bei –70 °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 °C 20 mL einer 1.0 M etherischen Lösung von *n*-Butyllithium<sup>[11]</sup> so zugetropft, daß die Innentemperatur –70 bis –75 °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 MgSO<sub>4</sub>. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abdestilliert, der Rückstand rektifiziert oder durch präparative GC getrennt (HUPE APG 402, Säulen 400 × 1 cm, Füllung 10% SE 30 auf Chromosorb P, Trägergas N<sub>2</sub>). 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 Pyrazolinzerersetzung 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. Figueroa, 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  $\alpha$ -Bromaceton 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-buten 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).