

- [56] D. H. R. Barton, W. B. Motherwell in B. M. Trost, C. R. Hutchinson (Hrsg.): *Organic Synthesis Today and Tomorrow*, Pergamon, Oxford 1981, S. 1.
- [57] G. E. Keck, D. F. Kachensky, E. J. Enholm, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1462; siehe auch G. E. Keck, J. B. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5829.
- [58] R. R. Webb, S. Danishefsky, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1357.
- [59] J. E. Baldwin, D. R. Kelly, C. B. Ziegler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 133.
- [60] G. Stork, P. M. Sher, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 6765.
- [61] D. H. R. Barton, G. Kretzschmar, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1055.
- [62] H. Horler, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1985.
- [63] G. A. Kraus, K. Landgrebe, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3939.
- [64] B. Giese, J. Meister, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2558.
- [65] G. M. Whitesides, J. San Filippo, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 6611; C. L. Hill, G. M. Whitesides, *ibid.* 96 (1974) 870.
- [66] M. Devaud, *J. Organomet. Chem.* 220 (1982) C27.
- [67] B. Giese, G. Kretzschmar, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3160.
- [68] R. P. Quirk, R. E. Lea, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 2558; G. A. Russell, D. Guo, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5239.
- [69] H. L. Roberts in H. J. Emeleus, A. G. Sharpe (Hrsg.): *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. Vol. 11. Academic Press, New York 1968, S. 309.
- [70] Y. Matsuka, M. Kodama, S. Ito, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4081.
- [71] S. Danishefsky, E. Taniyama, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 15.
- [72] S. Danishefsky, S. Chackalamannil, B.-J. Uang, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2231.
- [73] E. J. Corey, C. Shih, N. Y. Shih, K. Shimoji, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5013.
- [74] B. Giese, G. Kretzschmar, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 965.
- [75] G. A. Russell, H. Tashtoush, P. Ngoviwatchai, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4622.
- [76] B. Giese, K. Heuck, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3759; *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1829; B. Giese, U. Lüning, *Synthesis* 1982, 735.
- [77] J. Barluenga, J. Lopez-Prado, P. J. Campos, G. Asensio, *Tetrahedron* 39 (1983) 2863.
- [78] B. Giese, T. Haßkerl, U. Lüning, *Chem. Ber.* 117 (1984) 859.
- [79] A. P. Kozikowski, T. R. Nieduzak, J. Scripko, *Organometallics* 1 (1982) 675.
- [80] K. Heuck, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1980.
- [81] A. P. Kozikowski, J. Scripko, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2051.
- [82] B. Giese, K. Heuck, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1572.
- [83] S. Danishefsky, E. Taniyama, R. R. Webb, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 11.
- [84] H. B. Henbest, B. Nicholls, *J. Chem. Soc.* 1959, 227; H. B. Henbest, R. S. McElhinny, *ibid.* 1959, 1834; S. Moon, B. Waxman, *Chem. Commun.* 1967, 1283; L. E. Overman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1197; P. Chamberlain, G. H. Whitham, *J. Chem. Soc. B* 1970, 1382; P. A. Bartlett in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, Orlando 1984, S. 430; A. R. Chamberlin, R. L. Muholand, *Tetrahedron* 40 (1984) 2297.
- [85] B. Giese, D. Bartmann, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1197; Y. Matsaki, M. Kodama, S. Ito, *ibid.* 1979, 2901; S. Thaisivongs, D. Seebach, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 7407; K. E. Harding, R. Stephens, D. R. Hollingsworth, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 4631.
- [86] B. Giese, K. Heuck, H. Lenhardt, U. Lüning, *Chem. Ber.* 117 (1984) 2132.
- [87] B. Giese, H. Harnisch, U. Lüning, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1345.
- [88] R. Henning, H. Urbach, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5343.
- [89] U. Lüning, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1984.
- [90] B. Giese, J. Meixner, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2783; B. Giese, G. Kretzschmar, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3175.
- [91] K. P. Zeller, H. Straub, H. Leditschke in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie*, Bd. XIII/2b, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1974, S. 201.
- [92] B. Giese, W. Zwick, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3766.
- [93] a) B. Giese, W. Zwick, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3569; b) *Chem. Ber.* 115 (1982) 2526.
- [94] B. Giese, W. Zwick, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1264.
- [95] W. Zwick, *Dissertation*, Technische Hochschule Darmstadt 1981.
- [96] B. Giese, H. Horler, W. Zwick, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 931.
- [97] D. Seebach, *Angew. Chem.* 91 (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 239.
- [98] B. Giese, H. Horler, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3221; siehe auch D. A. Lindsay, J. Lusztyk, K. U. Ingold, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 7087.
- [99] A. N. Nesmeyanov, O. A. Reutov, A. S. Loseva, M. Y. Khorlina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* 1959, 50; *Chem. Abstr.* 53 (1959) 14965.
- [100] B. Giese, U. Erfort, *Angew. Chem.* 94 (1982) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 130; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 250.
- [101] B. Giese, U. Erfort, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1240.
- [102] B. Giese, R. Engelbrecht, U. Erfort, *Chem. Ber.* 118 (1985) 1289.

## ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

### 1,4-Addition von Dihalogencarbenen an 1,3-Diene\*\*

Von *Herbert Mayr\** und *Ulrich W. Heigl*

*Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet*

Singulett-Carbene reagieren mit 1,3-Dienen üblicherweise unter 1,2-Addition zu Vinylcyclopropanen<sup>[1]</sup>. Theoretische Studien zeigen, daß der Übergangszustand der

ebenfalls Orbitalsymmetrie-erlaubten konzertierten 1,4-Addition durch closed-shell-Repulsionen<sup>[2a]</sup>, insbesondere die Vier-Elektronen-Wechselwirkung zwischen  $\psi_1$ (Dien) und  $\sigma$ (Carben), destabilisiert wird<sup>[1,2]</sup>. Nur in Ausnahmefällen, wie bei den Homo-1,4-Additionen von Dihalogencarbenen an Norbornadien<sup>[3a]</sup> oder der Benzvalen-Synthese durch intramolekulare Carben-Addition<sup>[3b]</sup>, ist dieser Reaktionstyp bevorzugt. Außer einigen Verbindungen, die als Folgeprodukte von 1,4-Addukten interpretiert wurden<sup>[4a]</sup>, sind 0.6% 1,4-Addukt aus Dichlorcarben und 1,2-Bis(methylen)cycloheptan der bisher einzige Hinweis auf eine intermolekulare 1,4-Addition eines Singulett-Carbens an ein 1,3-Dien<sup>[4b]</sup>.

1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-4,5-bis(methylen)cyclopentan **1**, das durch Bromierung und zweifache HBr-Abspaltung aus Octamethylcyclopenten<sup>[5]</sup> leicht hergestellt werden kann, ist ein für 1,4-Additionen prädestiniertes Modell, da es ein *cis*-fixiertes 1,3-Dien-System enthält, bei dem der Zugang zu den Positionen 2 und 3 sterisch behindert ist.

Behandelt man **1** in Petrolether bei 0°C 4 h mit Chloroform und Kalium-*tert*-butylalkoholat, erhält man 76% eines Gemisches aus **2a** und **3a** (73 : 27) (Tabelle 1). **2a** ist unter den Reaktionsbedingungen stabil, da nach 30 h Reaktionszeit das gleiche Produktverhältnis beobachtet wird.

[\*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. U. W. Heigl  
Institut für Chemie der Medizinischen Universität  
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck  
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.  
Dr. I. Löffler, Erlangen, danken wir für eine Gasphasenthermolyse.

Analog entstehen mit Bromoform die Addukte **2b** und **3b** im Verhältnis 70:30 in 80% Gesamtausbeute. **2a** und **3a** lassen sich chromatographisch trennen und durch ihre NMR-Spektren eindeutig charakterisieren (Tabelle 2)<sup>[6]</sup>. Reines **3a** erhält man auch durch Blitzthermolyse des **2a/b**-Gemisches in einem Quarzrohr bei 350°C.

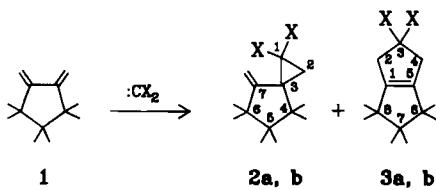


Tabelle 1. 1,2- und 1,4-Addition von CX<sub>2</sub> an das 1,3-Dien 1.

X	Reaktionsbedingungen	2 : 3
a Cl	KO/Bu/CHCl <sub>3</sub> /Petrolether/0°C	73 : 27
a Cl	PhHgCCl <sub>3</sub> /Toluol/100°C/1 h	79 : 21
b Br	KO/Bu/CHBr <sub>3</sub> /Petrolether/0°C	70 : 30
b Br	PhHgCBr <sub>3</sub> /Toluol/80°C/1 h	73 : 27

Erzeugt man die beiden Carbene aus Phenyl(trihalogen-methyl)quecksilber<sup>[7]</sup> in Toluol bei 100°C (CCl<sub>2</sub>) bzw. 80°C (CBr<sub>2</sub>), beobachtet man nach 1 h Reaktionszeit ein 2 : 3-Verhältnis von 79 : 21 bzw. 73 : 27. Stündliche Probenahme zeigt, daß sich **2a** und **2b** unter diesen Bedingungen langsam zu einem bisher nicht identifizierten Produkt zersetzen, so daß innerhalb von 5 h das 2 : 3-Verhältnis auf 72 : 28 bzw. 65 : 35 abnimmt. Die langsame Veränderung des Produktverhältnisses beweist jedoch eindeutig, daß die nach einer Stunde beobachteten Addukte **3a,b** nicht als Umlagerungsprodukte von **2a** bzw. **2b** gedeutet werden können.

Tabelle 2. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Carben-Additionsprodukte **2** und **3**. Bei Werten in Klammern ist die Zuordnung unklar.

C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	=CH <sub>2</sub> oder C-8	
<b>2a</b>	67.63	26.29	(45.46)	(46.31)	(47.81)	(48.95)	159.39	107.31
	Methyldsignale bei 20.32 (doppelte Int.),				23.07	26.94	28.64	29.66
<b>2b</b>	38.18	27.85	(45.39)	(46.37)	(46.68)	(49.58)	160.37	107.98
	Methyldsignale bei 20.38,	20.41,	23.49,	27.90,	28.51,	29.85		
<b>3a</b>	145.00	51.39	92.22	51.39	145.00	(46.35)	(51.02)	△ C-6
	Methyldsignale bei 21.78	und 23.84 (doppelte Int.)						
<b>3b</b>	145.97	54.12	65.83	54.12	145.97	(46.41)	(51.33)	△ C-6
	Methyldsignale bei 21.84	und 23.84 (doppelte Int.)						

Da bei der Reaktion von CCl<sub>2</sub> und CBr<sub>2</sub> mit **1** die 1,2- und 1,4-Addition in vergleichbarem Ausmaß nebeneinander ablaufen, handelt es sich bei diesem Dien um ein geeignetes Modell, um die theoretischen Voraussagen zur 1,4-Addition<sup>[2]</sup> zu überprüfen und den Vorschlägen über einen zweistufigen Ablauf bestimmter Carben-Additionen<sup>[8]</sup> nachzugehen. Es liegt auf der Hand, daß **1** als 1,3-Dien mit normaler 1,4-, aber stark verringelter 1,2-Reaktivität auch als mechanistische Sonde für weitere Reaktionen nutzbar ist, an denen sich 1,3-Diene üblicherweise als „2-Einheiten beteiligen.

Eingegangen am 4. März 1985 [Z 1201]

[1] R. A. Moss, M. Jones, Jr. in R. A. Moss, M. Jones, Jr. (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Vol. 2. Wiley, New York 1981, Kap. 3.

[2] a) H. Fujimoto, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1167; b) W. W.

Schoeller, E. Yurtsever, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7548; W. W. Schoeller, N. Aktekin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 20; c) andere Interpretation: N. L. Bauld, D. Wirth, *J. Comput. Chem.* 2 (1981) 1.

[3] a) C. W. Jefford, nT. Kabengele, J. Kovacs, U. Burger, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 104; später Arbeiten siehe [1]; b) U. Burger, G. Gandillon, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4281.

[4] a) H. Hart, J. W. Raggon, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4891; L. W. Jenneskens, F. J. de Kanter, L. A. M. Turkenburg, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 40 (1984) 4401; b) L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 769; siehe auch L. W. Jenneskens, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 97 (1985) 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 7.

[5] H. Klein, H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1027.

[6] <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **2a**: δ = 0.86, 0.90, 1.00, 1.06 (doppelte Int.), 1.15 (5s; CH<sub>3</sub>), 1.53 (s; CH<sub>2</sub>), 4.64, 5.04 (2s; Vinyl-H); **2b**: δ = 0.85, 0.91, 1.06, 1.10 (doppelte Int.), 1.17 (5s; CH<sub>3</sub>), 1.70 (s; CH<sub>2</sub>), 4.60, 5.08 (2s; Vinyl-H); **3a**: δ = 0.87 (s; 2CH<sub>3</sub>), 0.96 (s; 4CH<sub>3</sub>), 3.15 (s; 2CH<sub>2</sub>); **3b**: δ = 0.86 (s; 2CH<sub>3</sub>), 0.95 (s; 4CH<sub>3</sub>), 3.38 (s; 2CH<sub>2</sub>).

[7] D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 65.

[8] E. V. Dehmlow, R. Kramer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 706; B. Giese, W.-B. Lee, C. Neumann, *ibid.* 94 (1982) 320 bzw. 21 (1982) 310.

## 1,4-Addition von Dihalogencarbenen an 1,3-Diene\*\*

Von *Leonardus W. Jenneskens, Willem H. de Wolf und Friedrich Bickelhaupt\**

Die 1,4-Addition von Singulett-Carbenen an 1,3-Diene ist nach theoretischen Berechnungen nicht ausgeschlossen, wenn auch vielleicht gegenüber der bekannten 1,2-Addition erschwert<sup>[11]</sup>; dagegen wurde sie bisher nur in sehr wenigen Fällen direkt<sup>[2]</sup> oder indirekt<sup>[3]</sup> beobachtet<sup>[4,5]</sup>. Den ersten Fall einer eindeutigen intermolekularen 1,4-Addition hatten wir bei der Reaktion von Dichlorcarben mit 1,2-Bis(methylen)cycloheptan gefunden und mit der cisoiden Konformation des 1,3-Diens erklärt<sup>[2b]</sup>. Wir berichten hier über eine Untersuchung mit dem Ziel, den Geltungsbereich dieser neuartigen Reaktion genauer abzustecken.

Wir haben zunächst die 1,2-Bis(methylen)cycloalkane **1–4** unter weitgehend standardisierten Bedingungen<sup>[6]</sup> mit Dihalogencarbenen CX<sub>2</sub> **5** umgesetzt. Neben den erwarteten Hauptprodukten **6** der 1,2-Addition fanden wir, abhängig von der Ringgröße und den Halogensubstituenten, wechselnde Anteile der 1,4-Addukte **7** (Tabelle 1).

Vergleichsexperimente mit 2,3-Dimethylbutadien und den gleichen Dihalogencarbenen ergaben ausschließlich 1,2-Addukte; innerhalb der Fehlergrenze war das 1,4-Addukt nicht nachzuweisen (<sup>1</sup>H-NMR, GLC: <0.1% **7**). Wie wir bereits früher gezeigt hatten, lagert sich **6b** (n=5) unter den Reaktionsbedingungen nicht zu **7b** (n=5) um; auch **6d** (n=5) ergibt selbst bei 110°C kein **7d** (n=5). Das überraschend allgemeine Auftreten der 1,4-Addition bei **1–4** muß der erzwungenen cisoiden Konformation zugeschrieben werden. Ein radikalischer Verlauf oder eine nucleophile Addition eines Trihalogenmethan-Anions ist sehr unwahrscheinlich, da in diesen Fällen auch 1,4-Addukte von 2,3-Dimethylbutadien zu erwarten wären. Als Alternative bleibt also nur eine mehr oder weniger konzentrierte Addition, wobei die Frage nach dem Auftreten eines kurzlebigen, gemeinsamen Zwischenproduktes<sup>[11]</sup> anhand unserer Experimente noch nicht beantwortet werden kann.

[\*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. L. W. Jenneskens, Dr. W. H. de Wolf  
Vakgroep Organische Chemie, Vrije Universiteit  
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung für Chemische Forschung in den Niederlanden (SON) mit einer Subvention (L. W. J.) der niederländischen Organisation für Grundlagenforschung (ZWO) unterstützt.