

- [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. Mulholland, *Tetrahedron* **40** (1984) 2297.
- [85] B. Giese, D. Bartmann, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1197; Y. Matsaki, M. Kodama, S. Ito, *ibid.* **1979**, 2901; S. Thaisrivongs, 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. Luszyk, 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^[1]. Theoretische Studien zeigen, daß der Übergangszustand der

ebenfalls Orbitalsymmetrie-erlaubten konzentrierten 1,4-Addition durch closed-shell-Repulsionen^[2a], insbesondere die Vier-Elektronen-Wechselwirkung zwischen ψ_1 (Dien) und σ (Carben), destabilisiert wird^[1,2]. Nur in Ausnahmefällen, wie bei den Homo-1,4-Additionen von Dihalogencarbenen an Norbornadien^[3a] oder der Benzvalen-Synthese durch intramolekulare Carben-Addition^[3b], ist dieser Reaktionstyp bevorzugt. Außer einigen Verbindungen, die als Folgeprodukte von 1,4-Addukten interpretiert wurden^[4a], 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^[4b].

1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-4,5-bis(methylen)cyclopentan **1**, das durch Bromierung und zweifache HBr-Abspaltung aus Octamethylcyclopenten^[5] 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. J. Löffler, Erlangen, danken wir für eine Gasphasenenthermolyse.

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)^[6]. Reines **3a** erhält man auch durch Blitzthermolyse des **2a/3a**-Gemisches in einem Quarzrohr bei 350°C.

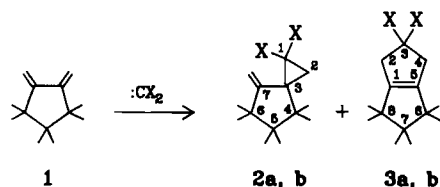


Tabelle 1. 1,2- und 1,4-Addition von CX₂ an das 1,3-Dien **1**.

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

Erzeugt man die beiden Carbene aus Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber^[7] in Toluol bei 100°C (CCl₂) bzw. 80°C (CBr₂), 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. ¹³C-NMR-Daten der Carben-Additionspunkte **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 ₂ oder C-8
2a	67.63	26.29 (45.46)	(46.31)	(47.81)	(48.95)	159.39	107.31	
	Methylsignale bei 20.32 (doppelte Int.), 23.07, 26.94, 28.64, 29.66							
2b	38.18	27.85 (45.39)	(46.37)	(46.68)	(49.58)	160.37	107.98	
	Methylsignale bei 20.38, 20.41, 23.49, 27.90, 28.51, 29.85							
3a	145.00	51.39	92.22	51.39	145.00 (46.35)	(51.02)	≅ C-6	
	Methylsignale bei 21.78 und 23.84 (doppelte Int.)							
3b	145.97	54.12	65.83	54.12	145.97 (46.41)	(51.33)	≅ C-6	
	Methylsignale bei 21.84 und 23.84 (doppelte Int.)							

Da bei der Reaktion von CCl₂ und CBr₂ 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^[2] zu überprüfen und den Vorschlägen über einen zweistufigen Ablauf bestimmter Carben-Additionen^[8] nachzugehen. Es liegt auf der Hand, daß **1** als 1,3-Dien mit normaler 1,4-, aber stark verringerter 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, N. T. Kabengele, J. Kovacs, U. Burger, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 104; spätere 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. 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] ¹H-NMR (CDCl₃): **2a**: δ = 0.86, 0.90, 1.00, 1.06 (doppelte Int.), 1.15 (5s; CH₃), 1.53 (s; CH₂), 4.64, 5.04 (2s; Vinyl-H); **2b**: δ = 0.85, 0.91, 1.06, 1.10 (doppelte Int.), 1.17 (5s; CH₃), 1.70 (s; CH₂), 4.60, 5.08 (2s; Vinyl-H); **3a**: δ = 0.87 (s; 2CH₃), 0.96 (s; 4CH₃), 3.15 (s; 2CH₂); **3b**: δ = 0.86 (s; 2CH₃), 0.95 (s; 4CH₃), 3.38 (s; 2CH₂).

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

[8] E. V. Dehmow, 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^[1]; dagegen wurde sie bisher nur in sehr wenigen Fällen direkt^[2] oder indirekt^[3] beobachtet^[4,5]. 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^[2b]. 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^[6] mit Dihalogencarbenen CXY **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 (¹H-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^[11] 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.