

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.

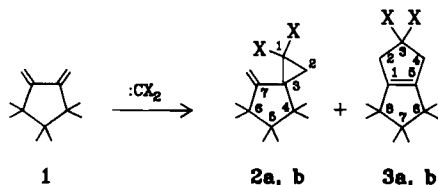


Tabelle 1. 1,2- und 1,4-Addition von CX₂ an das 1,3-Dien 1.

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 π-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.

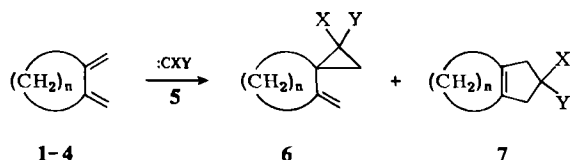


Tabelle 1. 1,2- und 1,4-Additionen von CXY 5 an 1,2-Bis(methylen)cycloalkane 1-4. Bei den Additionen von 5c werden beide Diastereomere von 6c gebildet.

	n	CXY 5	Methode	Ausbeute		
				6 + 7 [%]	6 : 7	
1	3	5b	CCl ₂	[a]	51	0.98 : 0.02
		5c	CBrCl	[a]	53	0.98 : 0.02
		5d	CBr ₂	[a]	60	0.96 : 0.04
2	4	5b	CCl ₂	[a]	60	0.97 : 0.03
		5c	CBrCl	[a]	46	0.96 : 0.04
		5d	CBr ₂	[a]	31	0.90 : 0.10
3	5	5a	CF ₂	[b]	70	1.00 : 0.00
		5b	CCl ₂	[a]	88	0.99 : 0.01
		5c	CBrCl	[a]	80	0.92 : 0.08
		5d	CBr ₂	[a]	79	0.81 : 0.19
				[c]	69	0.87 : 0.13
				[d]	89	0.89 : 0.11
			5e	Cl ₂	[e]	37
4	6	5b	CCl ₂	[a]	78	0.99 : 0.01
		5c	CBrCl	[a]	47	0.93 : 0.07
		5d	CBr ₂	[a]	90	0.90 : 0.10
				[c]	95	0.88 : 0.12
				[d]	75	0.86 : 0.14

[a] Nach Skattebøl [7] aus CHX₂Y und tBuOK in n-Pentan bei 25°C (vgl. [6]).
 [b] Nach Dolbier und Sellers [8] aus [Ph₃PCF₂Br]⁺Br⁻ mit KF bei 25°C (20 h). [c] Nach Seyferth [9] aus PhHgCBr₃ in Benzol bei 80°C (2 h). [d] Nach Seyferth [9] aus PhHgCBr₃ in Toluol bei 110°C (2 h). [e] Nach Baird [10] aus CHI₃ und tBuOK in tBuOH bei -20°C und 16 h Rühren bei Raumtemperatur.

Eine Analyse der Ergebnisse in Tabelle 1 ermöglicht die folgenden vorläufigen Schlußfolgerungen:

1) Die relativen Ausbeuten an 6 und 7 sind nicht stark abhängig von der Erzeugungsweise der Dihalogencarbene. Dies folgt aus den ungefähr konstanten Molverhältnissen von 6d und 7d aus 3 und 4, wenn Dibromcarben 5d nach der Skattebøl-[7] oder der Seyferth-Methode[9] hergestellt wurde. Zwar treten kleinere Verschiebungen auf; diese können aber temperaturbedingt sein, wie der monotone Verlauf des Anteils an 7d mit der Temperatur zeigt (z. B. 7d aus 3: 0.19/25°C, 0.13/80°C, 0.11/110°C). Man kann daher annehmen, daß bei diesen Reaktionen freies Carben auftritt.

2) Elektronische Faktoren spielen bei der 1,4-Addition eine wichtige Rolle. Difluor- 5a und Diiodcarben 5e zeigen keine 1,4-Addition; das Optimum liegt bei Dibromcarben 5d. Auffallend ist, daß Difluorcarben im Gegensatz hierzu am stärksten zur Homo-1,4-Addition an Norbornadien neigt^[4,5]; offenbar sind bei beiden Reaktionstypen unterschiedliche Faktoren entscheidend.

3) Auch sterische Faktoren haben einen großen Einfluß auf die Konkurrenz zwischen 1,2- und 1,4-Addition. Allerdings ist hier eine gewisse Vorsicht angebracht, da für eindeutige Aussagen der Geschwindigkeitsvergleich zwischen verschiedenen Substraten nötig wäre, während die Produktverhältnisse von Tabelle 1 nur die Konkurrenz bezüglich desselben Substrats widerspiegeln. Es fällt jedoch auf, daß beim relativ kleinen Dichlorcarben 5b kaum eine Abhängigkeit von der Ringgröße besteht, während dies bei Bromchlorcarben 5c deutlich und bei Dibromcarben 5d stark ausgeprägt ist. Weiterhin ist bemerkenswert, daß besonders bei Dibromcarben die höchste Ausbeute an 1,4-Addukt beim Siebenring 3 erreicht wird, obwohl sein 1,3-

Dien-System nicht coplanar ist und der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 dieses Systems ungünstiger ist als z. B. beim Fünfring 1.

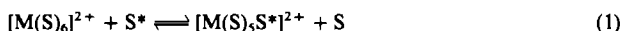
Eingegangen am 25. März,
 in veränderter Fassung am 24. April 1985 [Z 1237]

- [1] a) H. Fujimoto, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1167; b) W. W. Schoeller, N. Aktekin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 20; c) N. L. Bauld, D. Wirth, *J. Comput. Chem.* 2 (1981) 1.
 [2] a) U. Burger, G. Gandillon, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4281; b) L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 769; c) H. Mayr, U. Heigl, *Angew. Chem.* 97 (1985) 567; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 7.
 [3] a) H. Hart, J. W. Raggon, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4891; b) L. W. Jennekens, F. J. J. de Kanter, L. A. M. Turkenburg, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 40 (1984) 4401.
 [4] Übersicht der älteren, teilweise widersprüchlichen Literatur: R. A. Moss, M. Jones, Jr. in R. A. Moss, M. Jones, Jr. (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Vol. 2, Wiley, New York 1981, Kap. 3.
 [5] Zur verwandten Homo-1,4-Addition siehe a) C. W. Jefford, nT. Kabengele, J. Kovacs, U. Burger, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 104; b) C. W. Jefford, V. de los Heros, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* 1976, 703; c) P. M. Kwantes, G. W. Klumpp, *ibid.* 1976, 707.
 [6] Die Experimente nach der Skattebøl-Methode [7] wurden wie folgt ausgeführt: Zu 1-4 (5 mmol) in n-Pentan (5 mL) wurden das betreffende Haloform (CHCl₃, CHBr₂Cl bzw. CHBr₃; 10 mmol) und Kalium-tert-butylalkoholat (10 mmol) gefügt und 18 h bei 25°C gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Ausbeute an 6 und 7 durch Wägung und das Verhältnis 6 : 7 durch ¹H-NMR-Spektroskopie und Gaschromatographie des Gemisches bestimmt. 6 und 7 wurden durch präparative Gaschromatographie (15% SE-30/Chromosorb W, 1.5m) isoliert und durch ¹H-NMR-Spektren und hochaufgelöste Massenspektren charakterisiert. Außerdem wurden 7b (n=3-6) unabhängig durch Blitzthermolyse von 6b (n=3-6) bei 480°C und 4·10⁻² mbar erzeugt: L. W. Jennekens, L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, im Druck. Auch für die anderen Carbenadditionen [8-10] aus Tabelle 1 wurden 5 mmol 3 oder 4 sowie 6 mmol des Carben-Edukts verwendet.
 [7] L. Skattebøl, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 2951.
 [8] W. R. Dolbier, S. F. Sellers, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2494.
 [9] D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 65.
 [10] M. S. Baird, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1976, 54.
 [11] a) K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 4293; b) B. Giese, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 438; c) E. V. Dehmlow, R. Kramer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 706; d) E. V. Dehmlow, W. Broda, N. H. Schladerbeck, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5509.

Solvataustausch an Magnesium([15]Krone-5)-Komplexen als Reaktion erster und zweiter Ordnung**

Von Franz L. Dickert* und Manfred F. Waidhas
 Professor Helmut Behrens zum 70. Geburtstag gewidmet

Mit NMR-Spektroskopie können Solvensmoleküle (S) in der ersten Koordinationssphäre eines Metall-Ions M²⁺ vom freien Lösungsmittel unterschieden werden^[1]. Die Anwendung von DNMR liefert demnach die Dynamik des Solvataustauschprozesses:



Die Variation der Temperatur und des Druckes weist über die Aktivierungsentropie^[1] und das Aktivierungsvolumen^[2] auf den meist dissoziativen Charakter dieser Reaktion hin. Zur mechanistischen Analyse von Gl. (1) wäre es wünschenswert, noch zusätzlich die Konzentration der Solvensmoleküle (S) zu verändern. Die begrenzte Löslich-

[*] Prof. Dr. F. L. Dickert, Dipl.-Chem. M. F. Waidhas
 Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der
 Universität Erlangen-Nürnberg
 Egerlandstraße 3, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.