

Wolfgang Kirmse und Dietrich Graßmann

## Reaktionen der $\omega$ -Alkenylcarbene

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

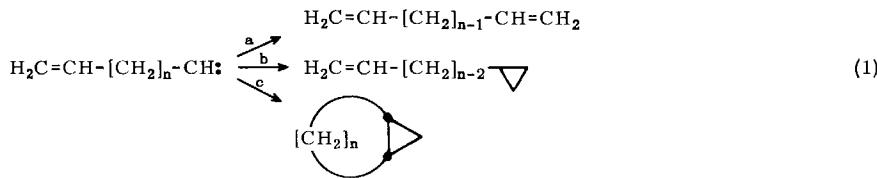
(Eingegangen am 15. Dezember 1965)



Aus  $\omega$ -Alkenylcarbenen entstehen als Hauptprodukte  $\alpha,\omega$ -Diene. Intramolekulare Addition zu Bicycloalkanen findet nicht statt, wenn die Carbene photolytisch aus Diazoverbindungen erzeugt werden. „Komplexbildung“ der Carbene (katalytische Diazozersetzung,  $\alpha$ -Eliminierung) führt zu intramolekularer Addition in einem von der Kettenlänge abhängigen Ausmaß (Maximum bei  $C_6$ ).



Alkylcarbene reagieren intramolekular mit  $\beta$ - und  $\gamma$ -C—H-Bindungen unter Bildung von Olefinen und Cyclopropanen<sup>1)</sup>. Bei Alkenylcarbenen ist daneben eine intramolekulare Addition zu Bicycloalkanen (Gl. 1c) denkbar:



Die Literatur gibt keine klare Auskunft, unter welchen Bedingungen Reaktion (1c) erfolgreich mit (1a) und (1b) konkurriert.

2.3-Ungesättigte Carbene ( $n = 0$ ) nehmen eine Sonderstellung ein: sie liefern Cyclopropene<sup>2)</sup>, H-Verschiebung zu Allenen findet nicht statt. Bei 3,4-ungesättigten Carbenen ( $n = 1$ ) gelangen einige intramolekulare Additionen zu gespannten Bi- und Tricyclen<sup>3)</sup>. Photolyse von Allyldiazomethan bei  $-78^\circ$  gab Butadien (H-Verschiebung) und Bicyclobutan (Addition) im Verhältnis 5 : 1<sup>3a)</sup>. 3-Diazomethyl-cyclopenten<sup>3b)</sup> bzw. 3-Diazomethyl-3-methyl-cyclopenten<sup>3c)</sup> lieferten Tricyclo[2.1.1.0<sup>5,6</sup>]hexan bzw. 1-Methyl-tricyclo[2.1.1.0<sup>5,6</sup>]hexan in mäßiger Ausbeute. Ein zweifach (2.3 und 6.7) ungesättigtes Carben ist Zwischenstufe

1) J. Hine, Divalent Carbon, S. 110—112, Ronald Press Co., New York 1964; W. Kirmse, Carbene Chemistry, Kap. 3, Academic Press Inc., New York 1964.

2) 2a) G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1003, 2015 (1961); **85**, 99 (1963).  
2b) G. L. Closs, L. E. Closs und W. A. Böll, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3796 (1963).  
2c) H. H. Stechl, Chem. Ber. **97**, 2681 (1964). 2d) F. Fisher und D. E. Applequist, J. org. Chemistry **30**, 2089 (1965). 2e) A. C. Day und M. C. Whiting, Chemical Communications **1965**, 292.

3) 3a) D. M. Lemal, F. Menger und G. W. Clark, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2529 (1963).  
3b) D. M. Lemal und K. S. Shim, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 3231. 3c) G. L. Closs und R. B. Larrabee, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 287.

einer Synthese des Thujopsens<sup>4)</sup>; man erhielt 10% Addition an die 2,3-Doppelbindung, 4% an die 6,7-Doppelbindung. Aus Cyclohepten-(4)-yl-carben entstand Tricyclo[5.1.0.0<sup>4,8</sup>]octan (2%)<sup>5)</sup>, aus Cyclopenten-(3)-yl-methyl-carben Tricyclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptan(Nortricyclen) (3%)<sup>5)</sup>.

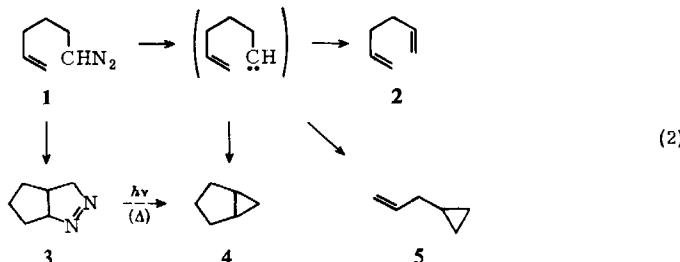
Von einer systematischen Untersuchung einfacher  $\omega$ -Alkenylcarbene erhofften wir besseren Einblick in die Konkurrenz der Reaktionen (1a)–(1c). Besonders interessierte uns, welchen Einfluß die Bildungsweise des Carbens auf die Produktverteilung hat. Ein „freies“ Carben wird sich anders verhalten als die „carbenoiden“ Zwischenstufen, die bei der katalytischen Diazo-Zersetzung und der  $\alpha$ -Eliminierung diskutiert werden<sup>6)</sup>.

## 1. Penten-(4)-yl-carben

### Zersetzung von 1-Diazo-hexen-(5)

1-Diazo-hexen-(5) (**1**) ist auch in Lösung sehr unbeständig. Versuche zur Umsetzung von *N*-Nitroso-*N*-(hexen-(5)-yl)-harnstoff in Äther mit konzentrierter wäßriger Kalilauge bei 0° führten nur zu einer vorübergehenden Gelbfärbung der Ätherphase. Etwas bessere Ergebnisse lieferte diese Methode bei Verwendung von 1,2-Dimethoxy-äthan (DMÄ). Lösungen von **1** in Äther oder Methylcyclohexan (MCH) erhielten wir in folgender Weise: Zu einer Lösung von Natrium-diäthylenglykolat in Diäthylenglykol wurde bei 0° eine Lösung des Nitrosoharnstoffs in Äther oder MCH zugetropft und die gebildete Diazoverbindung mit dem Lösungsmittel im Vakuum in eine auf –78° gekühlte Vorlage abdestilliert.

Die Lösungen von **1** entfärbten sich beim Stehenlassen ohne Stickstoffentwicklung. Als Reaktionsprodukt fanden wir 2,3-Diaza-bicyclo[3.3.0]octen-(2) (**3**), identisch mit einem aus Cyclopenten und Diazomethan<sup>7)</sup> dargestellten Präparat. Beispiele für eine rasche intramolekulare Pyrazolinbildung sind bereits bekannt<sup>5)</sup>. Eine teilweise Umwandlung von **1** in **3** dürfte bei allen Darstellungsverfahren eintreten. Daher war zu prüfen, ob **3** in die erwarteten Folgeprodukte des Penten-(4)-yl-carbens, **2**, **4** und **5** übergehen kann (Gl. 2). Unter den später angewandten Bedingungen der katalytischen Zersetzung von **1**, der Aufarbeitung und Gaschromatographie blieb **3** unverändert. (Erst oberhalb 200° erfolgte Pyrolyse von **3** unter Bildung von **4**.) Dagegen wurde **3**



<sup>4)</sup> G. Büchi und J. D. White, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2884 (1964).

<sup>5)</sup> M. Schwarz, A. Besold und E. R. Nelson, J. org. Chemistry **30**, 2425 (1965).

<sup>6)</sup> Zusammenfassung: W. Kirmse, Angew. Chem. **77**, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1 (1965); vgl. a. W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Tetrahedron [London] **22**, 73 (1966), und dort zitierte Literatur.

<sup>7)</sup> H. Paul, I. Lange und A. Kausmann, Chem. Ber. **98**, 1789 (1965).

bei Belichtung zum Teil in **4** übergeführt. Zwar verlief die Photolyse von **3** viel langsamer als die von **1**, doch ist nicht auszuschließen, daß bei Belichtung von **1** kleine Mengen Bicyclo[3.1.0]hexan (**4**) über **3** entstehen.

Die unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Zersetzungsprodukte von **1** sind in Tab. 1 zusammengestellt. Neben Umsetzungen mit destillierten Lösungen von **1** wurden auch Reaktionen „in situ“ ausgeführt, bei denen der Katalysator bereits während der Darstellung von **1** anwesend war. Die Gesamtausbeuten sind bei diesem Verfahren höher.

Tab. 1. Zersetzung von 1-Diazo-hexen-(5)

<b>R</b> = $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-[\text{CH}_2]_3-$	<b>Reaktion</b>	<b>Lösungs-</b> <b>mittel</b>	<b>Temp.</b>	<b>% Gesamt-</b> <b>ausb.<sup>a,c</sup></b>	<b>2b<sup>b</sup></b>	<b>Hexadien-</b> <b>(1,4)<sup>b</sup></b> <b>(cis + trans)</b>	<b>4b<sup>b</sup></b>	<b>5b,c<sup>b</sup></b>	<b>Hexen-(1)<sup>d</sup></b>
<b>R-CHN<sub>2</sub>, hν</b>	Äther	–78°	3–10	73	23.3	1.1	2.6	13.0	
	DMA <sup>e</sup>	–10°	12.5	81.6	16.8	1.6	—	8.1	
	MCH <sup>f</sup>	–78°	10	87.9	12.1	—	—	2.7	
<b>R-CHN<sub>2</sub>, Cu</b>	Äther	–10°	11	73.2	9.7	17.1	—	8.0	
	DMA <sup>e</sup>	0°	11	71.8	15.5	12.7	—	4.9	
	MCH	–10°	16	84.2	13.6	2.2	—	1.7	
<b>R-CHN<sub>2</sub>, CuCl</b>	Äther	–10°	10–14	58	5.6	35.8	0.6	8.0	
	DMA <sup>e</sup>	0°	44	72.3	9.9	17.8	—	5.9	
	MCH	–10°	—	83.7	14.3	2.0	—	2.5	
<b>R-CHN<sub>2</sub>, AgJ</b>	DMA <sup>e</sup>	0°	16	62.5	37.5	—	—	7.7	
<b>R-CHN<sub>2</sub>, NaHSO<sub>4</sub></b>	Äther	–10°	10–16	80.1	19.9	—	—	8.0	
	DMA <sup>e</sup>	0°	10	71.4	28.6	—	—	3.5	
<b>R-CHN<sub>2</sub>, p-Toluolsulfinsäure</b>	Äther	–10°	—	79.4	20.6	—	—	13.0	
	DMA <sup>e</sup>	0°	—	65.5	34.5	—	—	13.2	
<b>R-CHN<sub>2</sub>, Selbstzersetzung</b>	DMA <sup>e</sup>	0°	0.9	67.2	32.8	—	—	12.2	
<b>NO</b>	—	—	—	—	—	—	—	—	
	<b>R-CH<sub>2</sub>-N-CONH<sub>2</sub> + KOH, Cu</b>	Äther	0°	11	50.1	15.7	33.6	0.6	12.0
<b>NO</b>	MCH	0°	16	74.9	22.2	2.9	—	0.3	
	—	—	—	—	—	—	—	—	
<b>R-CH<sub>2</sub>-N-CONH<sub>2</sub> + Cu-Oleat + KOH</b>	Äther	0°	48	83.5	3.7	12.2	0.6	1.0	
	MCH	0°	47	86.4	13.1	0.5	—	—	

<sup>a</sup>) bezogen auf eingesetzten *N*-Nitroso-*N*-[hexen-(5-yl)-harnstoff.

<sup>b</sup>) bezogen auf  $\Sigma \text{C}_6\text{H}_{10} = 100$ .

<sup>c</sup>) nicht in allen Ansätzen bestimmt.

<sup>d</sup>) bezogen auf  $\Sigma \text{C}_6\text{H}_{10} + \text{C}_6\text{H}_{12} = 100$ .

<sup>e</sup>) 1,2-Dimethoxy-athan.

<sup>f</sup>) Methylcyclohexan.

Die Reaktionsprodukte wurden — mit Ausnahme von **5** — durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert. Nach Hydrierung des Produktgemisches mit Adams-Katalysator in Pentan lagen n-Hexan, n-Propylcyclopropan und Bicyclo[3.1.0]hexan vor, die alle mit Vergleichspräparaten identifiziert wurden.

Die Verbindungen **2**, **4** und **5** sind das Ergebnis einer carbenoiden Reaktion im Sinne der Gl. (1) und (2). Ferner findet man Hexadien-(1,4), das nicht aus dem Carben hervorgehen kann; es entsteht wahrscheinlich durch eine konkurrierende säure-katalysierte Reaktion. In Tab. 1 sind einige Versuche mit sauren Katalysatoren aufgenommen, die einen hohen Anteil an Hexadien-(1,4) liefern. Auch bei der Photolyse von **1** entsteht recht viel Hexadien-(1,4), da diese Umsetzung längere Zeit benötigt. Angesichts der Olefin-Zusammensetzung wird man fragen, ob überhaupt ein nennens-

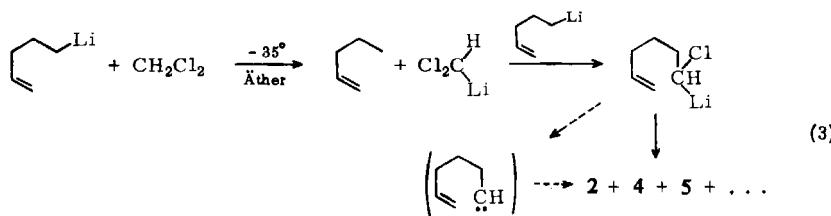
werter Teil der Diazoverbindung durch Licht zerstört worden ist. Einen positiven Hinweis gibt die Bildung von 2.6% 5, das bei der Säurekatalyse nicht entsteht. Bei n-Alkylcarbenen liegen die Ausbeuten an Alkylcyclopropanen zwischen 3 und 10%<sup>1)</sup>.

Hexen-(1) betrachten wir nicht als Zersetzungsprodukt von 1. Die Menge an Hexen-(1) ist stark von den Reaktionsbedingungen bei der Darstellung von 1 abhängig. So entstand bei der Destillationsmethode (Äther) mit einem Äquivalent Base bis zu 45% Hexen-(1), während bei einem zehnfachen Basenüberschüß der Anteil auf 8–19% zurückging. Die geringe Menge Hexen-(1) bei den Umsetzungen in MCH geht darauf zurück, daß hier die Diazolösung durch Einengen im Vakuum von niedrigsiedenden Komponenten befreit werden konnte. Alle diese Hinweise sprechen dafür, daß Hexen-(1) bereits bei der Darstellung von 1 entsteht und in die Diazolösung eingeschleppt wird.

In Tab. 1 interessieren besonders die Ausbeuten an 4. Nur bei den kupferkatalysierten Reaktionen erfolgt intramolekulare Addition in erheblichem Ausmaß. Die Wirkung der Kupfer(salz)-Katalysatoren ist lösungsmittelabhängig. Die besten Ausbeuten wurden in Äther erzielt; in DMA ist ein deutlicher und in MCH ein sehr starker Abfall festzustellen. Silber und seine Salze bewirken keine intramolekulare Addition. Es sei daran erinnert, daß die geringen, bei der Photolyse von 1 erhaltenen Mengen an 4 auf dem Umweg über 3 entstanden sein können.

#### Umsetzung von Penten-(4)-yl-lithium mit Methylenchlorid

Die Umsetzung von Lithiumalkylen mit Methylenchlorid wurde mehrfach untersucht<sup>8)</sup>. Es treten Zwischenstufen auf, die im Verhalten Ähnlichkeit, aber keine völlige Übereinstimmung mit „freien“ Alkylcarbenen zeigen. Man nimmt daher eine Beteiligung des Lithiumhalogenids am Übergangszustand dieser „carbenoiden“ Reaktionen an<sup>8f)</sup>. Den wahrscheinlichen Reaktionsverlauf im hier vorliegenden Fall skizziert Gl. (3).

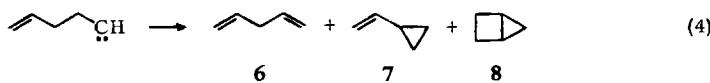


In einer Gesamtausbeute von 60–70% entstand ein Gemisch von  $C_6H_{10}$ -Kohlenwasserstoffen folgender Zusammensetzung: 2 (77.8%), Hexadien-(1,4) (6.4%), 4 (14.9%), 5 (0.9%). Danach nimmt diese Reaktion eine Mittelstellung zwischen der kupferkatalysierten und der photolytischen Zersetzung des 1-Diazo-hexens-(5) ein. Die Zusammenhänge zwischen Reaktionstyp und Ausmaß der intramolekularen Addition werden am Schluß der Arbeit zusammenfassend diskutiert.

<sup>8a)</sup> G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4996 (1959). <sup>8b)</sup> W. Kirmse und W. v. E. Doering, Tetrahedron [London] **11**, 266 (1960). <sup>8c)</sup> G. L. Closs, J. Amer. chem. Soc. **84**, 809 (1962). <sup>8d)</sup> M. J. Goldstein und S. J. Baum, ebenda **85**, 1885 (1963). <sup>8e)</sup> W. Kirmse und B. G. v. Bülow, Chem. Ber. **96**, 3316, 3323 (1963). <sup>8f)</sup> M. J. Goldstein und W. R. Dolbier jr., J. Amer. chem. Soc. **87**, 2293 (1965).

## 2. Buten-(3)-yl-carben

Die möglichen Folgeprodukte des Buten-(3)-yl-carbens und die Ergebnisse verschiedener Umsetzungen zeigen Gl. (4) und Tab. 2.



Tab. 2.  $C_5H_8$ -Kohlenwasserstoffe nach Gl. (4)

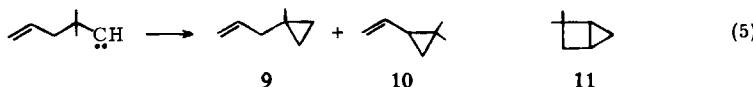
Reaktion $R = H_2C=CH-[CH_2]_2-$	Lösungs- mittel	Temp.	6	7	8
$\begin{matrix} NO \\   \\ R-CH_2-N-CONH_2 \end{matrix}$ + KOH, Cu	Äther	0°	91	9	—
	Hexan	0°	92	8	0.3 (?)
$R-Li + CH_2Cl_2$	Äther	-35°	96	4	

Mit 1-Diazo-penten-(4) wurden nur katalytische Umsetzungen „in situ“ ausgeführt, da diese bei 1-Diazo-hexen-(5) maximale Ausbeuten an Bicycloalkan ergeben hatten. Aber selbst unter diesen Bedingungen konnte Bicyclo[2.1.0]pentan (8) weder direkt noch nach katalytischer Hydrierung in Form von Cyclopentan nachgewiesen werden (8 wird unter Spaltung der inneren Cyclopropanbindung leicht zu Cyclopentan hydriert<sup>9)</sup>). In einem Versuch wurde zu 0.3% eine Substanz gefunden, deren gaschromatographische Retentionszeit für Cyclopentan sprach. Dieser Wert kann mit Vorbehalt als Maximalausbeute an **8** angesehen werden.

Pentadien-(1.4) (6) und Vinylcyclopropan (7) entstanden in einem Verhältnis, das etwa der Relation Olefin zu n-Alkylcyclopropan bei n-Alkylcarbenen entspricht. 6 und 7 wurden durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert. Als Nebenprodukt trat Penten-(1) auf (vgl. hierzu die Diskussion unter 1.).

### 3. 1,1-Dimethyl-buten-(3)-yl-carben

Da bei Buten-(3)-yl-carben die Wasserstoffverschiebung aus der 2-Stellung Hauptreaktion war, wurde ein weiteres Carben gleicher Kettenlänge untersucht, dessen 2-Stellung durch zwei Methylgruppen besetzt ist. Hier kann nur die Einschiebung in  $\gamma$ -C—H-Bindungen mit einer evtl. intramolekularen Addition konkurrieren (Gl. 5).



Die Verwendung von 2,2-Dimethyl-penten-(4)-al-(1) als Ausgangsmaterial bedingt einige Varianten bei der Bildung des Carbens. Die alkalisch-thermische Spaltung von *p*-Toluolsulfonyl(= Tosyl)hydrazone ist in protonenfreien Lösungsmitteln der Thermolyse von

<sup>9)</sup> R. Criegee und A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957).

Diazoverbindungen äquivalent<sup>10)</sup>. Diese Umsetzung wurde auch in Gegenwart von Kupferpulver ausgeführt; sie unterscheidet sich von den Versuchen der Abschnitte 1. und 2. durch die höhere Temperatur. Eine weitere Diazo-Zersetzung „in situ“ wurde durch Oxydation des Aldehyd-hydrazons mit Quecksilber(II)-oxyd in Gegenwart von Kupferpulver bewirkt. Als  $\alpha$ -Eliminierung wurde ein Halogen-Metall-Austausch an 1.1-Dijod-2.2-dimethyl-penten-(4) mit Methylolithium ausgeführt; diese Reaktion war an geminalen Dihalogenalkanen eingehend untersucht<sup>11)</sup> worden.

Tab. 3.  $C_7H_{12}$ -Kohlenwasserstoffe aus 2.2-Dimethyl-penten-(4)-al-(1)

Umsetzung $R = H_2C=CH-CH_2-C(CH_3)_2-$	%	Cyclopropane <b>9 : 10</b>	Diene %
$R-CH=N-NH-Ts + NaOCH_3$ „Diglyme“, 170°	>95	87.4 : 12.6	<5
$R-CH=N-NH-Ts + NaOCH_3 + Cu$ „Diglyme“, 170°	30–40	80.5 : 19.5	60–70
$R-CH=N-NH_2 + HgO + NaOCH_3 + Cu$ „Diglyme“, 165–170°	60–70	81.7 : 18.3	30–40
$R-CH_2$ zu $CH_3Li$ Äther, 36°	~100	82.9 : 17.1	~0
$CH_3Li$ zu $R-CH_2$ Äther, 36°	~100	80.3 : 19.7	~0

Aus dem Produktgemisch der alkalisch-thermischen Tosylhydrazone-Spaltung ließ sich 1-Methyl-1-allyl-cyclopropan (**9**) in reiner Form abtrennen. Das NMR-Spektrum zeigt bei 0.2 ppm ein wenig aufgelöstes Multiplett (4 H, Cyclopropan-Protonen), bei 1.01 ppm ein scharfes Singulett (3 H, Methyl-Protonen), bei 1.96 ppm ein Dublett (mit Feinstruktur) (2 H, Allyl-Protonen), bei 5.0 ppm (2 H) und 5.5–6.0 ppm (1 H) Multipletts (Vinyl-Protonen). 2.2-Dimethyl-1-vinyl-cyclopropan (**10**) konnte nur im Gemisch mit **9** erhalten werden. Das NMR-Spektrum des Gemisches zeigt neben den Signalen von **9** zwei Singulette bei 1.04 und 1.08 ppm, die den beiden Methylgruppen von **10** zugeordnet werden. Zur weiteren Bestätigung der Struktur wurde das Gemisch von **9** und **10** mit Adams-Katalysator hydriert. Dabei entstanden 1-Methyl-1-propyl-cyclopropan und 2.2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopropan. Diese waren bereits in anderem Zusammenhang hergestellt worden<sup>12)</sup> und erwiesen sich als identisch mit den hier erhaltenen Produkten.

**9** und **10** entstehen bei der alkalisch-thermischen Spaltung des 2.2-Dimethyl-penten-(4)-al-(1)-tosylhydrazons im Verhältnis 87 : 13. Aus dem gesättigten Analogon, 2.2-Dimethyl-pentanal-tosylhydrazone, werden unter gleichen Bedingungen 1-Methyl-1-propyl-cyclopropan und 2.2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopropan im Verhältnis 78 : 22

10) 10a) *L. Friedman* und *H. Shechter*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 5512 (1959). 10b) *J. W. Powell* und *M. C. Whiting*, Tetrahedron [London] **7**, 305 (1959).

11) 11a) *W. R. Moore* und *H. R. Ward*, J. org. Chemistry **25**, 2073 (1960); **27**, 4179 (1962); J. Amer. chem. Soc. **83**, 2019 (1961). 11b) *W. Kirmse* und *B. v. Wedel*, Liebigs Ann. Chem. **666**, 1 (1963); **676**, 1 (1964).

12) *W. Kirmse* und *G. Wächtershäuser*, Tetrahedron [London] **22**, 63 (1966).

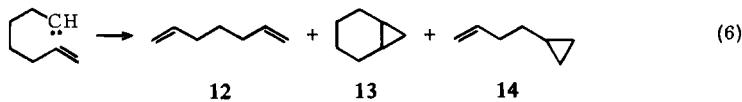
erhalten<sup>12)</sup>. Die Vinylgruppe in 3-Stellung hat demnach einen hemmenden Einfluß auf die Reaktivität der benachbarten C—H-Bindungen. Das Verhalten 3-substituierter Alkylcarbene wird an anderer Stelle eingehender diskutiert werden<sup>13)</sup>. Bei den katalytischen Reaktionen und  $\alpha$ -Eliminierungen der Tab. 3 ist eine Verschiebung im Produktverhältnis zugunsten von **10** festzustellen. Analoge Effekte werden bei den entsprechenden Alkan-Derivaten beobachtet<sup>14)</sup>.

Neben den Cyclopropanderivaten **9** und **10** entstanden bei den Versuchen der Tab. 3 in wechselnden Mengen Gemische von Dienen, die bei der Hydrierung in 2- und 3-Methyl-hexan übergingen. Diese Produkte bilden sich bei einer säurekatalysierten Zersetzung der Diazooverbindung durch Wagner-Meerwein-Umlagerung. Derartige Reaktionen treten auch bei der kupfer(salz)-katalysierten Zersetzung von Diazoalkanen auf<sup>15)</sup>; der Katalysator wirkt als Lewis-Säure (vgl. Abschnitt 6.2.).

2,2-Dimethyl-bicyclo[2.1.0]pentan (**11**), das Produkt einer intramolekularen Addition, dürfte sich bei katalytischer Hydrierung wie die Stammverbindung **8** verhalten und in 1,1-Dimethyl-cyclopentan übergehen, das in den hydrierten Produktgemischen nicht nachzuweisen war. Auch bei einem Buten-(3)-yl-carben ohne 2-ständigen Wasserstoff kommt es demnach nicht zu intramolekularer Addition.

#### 4. Hexen-(5)-yl-carben

Die erwarteten Folgeprodukte des Carbens zeigt Gl. (6); die Ergebnisse der Zersetzung von 1-Diazo-hepten-(6) sind in Tab. 4 zusammengestellt. Während Lösungen von 1-Diazo-hepten-(6) in DMÄ relativ bequem erhältlich waren, konnten Umsetzungen in Äther nur „in situ“ vorgenommen werden.



Nach katalytischer Hydrierung der Produktgemische lagen n-Heptan, Norcaran (**13**) und n-Butylcyclopropan vor, die durch Vergleich mit authentischen Substanzen identifiziert wurden.

Tab. 4 bietet ein ähnliches Bild wie Tab. 1, jedoch liegen die Ausbeuten an Bicycloalkan bei 1-Diazo-hepten-(6) deutlich niedriger als bei 1-Diazo-hexen-(5). Die Frage der Pyrazolinbildung aus 1-Diazo-hepten-(6) wurde nicht untersucht; bei der Photolyse könnte **13** aber auch hier über ein Pyrazolin entstanden sein.

Die Umsetzung von Hexen-(5)-yl-lithium mit Methylenchlorid in Äther bei  $-35^\circ$  ergab 99.5% **12** und 0.5% **13**. Die entsprechende Reaktion des Penten-(4)-yl-lithiums lieferte 15% Bicyclo[3.1.0]hexan. Die Tendenz zu intramolekularer Addition nimmt mit wachsender Kettenlänge auch bei der  $\alpha$ -Eliminierung ab.

13) W. Kirmse, H. J. Schladetsch und H. Bücking, in Vorbereitung.

14) W. Kirmse und G. Wächtershäuser, Tetrahedron [London] **22**, 73 (1966).

15) W. Kirmse und K. Horn, in Vorbereitung.

Tab. 4. Zersetzung von 1-Diazo-hepten-(6)

R - H <sub>2</sub> C=CH-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -	Reaktion	Lösungsmittel	Temp.	% Gesamt- ausb. <sup>a)</sup>	12 <sup>b)</sup>	Heptadien- (1,5) <sup>b)</sup> (cis + trans)	13 <sup>b)</sup>	14 <sup>b,c)</sup>	Hepten-(1) <sup>d)</sup>
R - CHN <sub>2</sub> , hν		DMÄ <sup>e)</sup>	-10°	11	83.7	6.2	1.9	8.2	0.6
R - CHN <sub>2</sub> , Cu		DMÄ	0°	55	97.5	1.0	1.0	0.5	1.1
R - CHN <sub>2</sub> , CuCl		DMÄ	0°	50	98.5	1.0	0.5	—	1.1
R - CHN <sub>2</sub> , AgJ		DMÄ	0°	60	90.0	10.0	—	—	0.4
R - CHN <sub>2</sub> , NaHSO <sub>4</sub>		DMÄ	0°	15	79.1	20.9	—	—	1.3
R - CHN <sub>2</sub> , p-Toluolsulfinsäure NO		DMÄ	0°	25	76.7	23.3	—	—	0.8
R - CH <sub>2</sub> -N-CONH <sub>2</sub> , KOH, Cu NO		DMÄ	0°	50	95.6	2.0	2.4	—	1.1
R - CH <sub>2</sub> -N-CONH <sub>2</sub> , KOH, AgJ		Äther	0°	15	77.3	2.9	17.8	2.0	8.9
R - CH <sub>2</sub> -N-CONH <sub>2</sub> , KOH, AgJ, Äther		Äther	0°	59	98.0	2.0	—	—	0.5

a) C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe, bez. auf eingesetzten *N*-Nitroso-*N*-(hexen-(5)-yl)-harnstoff.

b) bez. auf  $\Sigma$  C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> = 100.

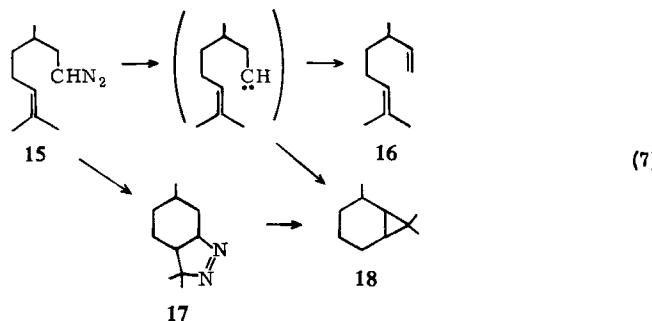
c) nicht in allen Ansätzen bestimmt.

d) bez. auf  $\Sigma$  C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> + C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> = 100.

e) 1,2-Dimethoxy-äthan.

## 5. 2,6-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carben

Ein Hexen-(5)-yl-carben mit drei zusätzlichen Methylgruppen ist vom Citronellal aus zugänglich. Während die Methylgruppe in 3-Stellung des Carbens dessen Verhalten kaum beeinflussen wird, könnte die zweifache Methylsubstitution der endständigen Doppelbindung die intramolekulare Addition erleichtern (Gl. 7). Die Bildung von Caran (18) aus 1-Diazo-3,7-dimethyl-octen-(6) (15) wird in der Literatur ohne nähere Angaben erwähnt<sup>16)</sup>. Wir haben die alkalisch-thermische Spaltung des Citronellal-tosylhydrazons und die Oxydation von Citronellal-hydrazen mit Quecksilberoxyd untersucht; beide Reaktionen wurden mit und ohne Kupferkatalysator ausgeführt (Tab. 5).



2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) (16) wurde mit Hilfe seines IR-Spektrums<sup>17)</sup> identifiziert. Bei Hydrierung mit Adams-Katalysator wurde nur die endständige Doppelbindung abgesättigt; das erhaltene 2,6-Dimethyl-octen-(2) war identisch mit einem

<sup>16)</sup> G. Büchi, referiert durch P. de Mayo in Advances in Organic Chemistry, Vol. II, S. 411, Interscience Publishers Inc., New York 1960.

<sup>17)</sup> R. Fischer, G. Lardelli und O. Jeger, Helv. chim. Acta 34, 1577 (1951).

Präparat, das durch Wolff-Kishner-Reduktion von Citronellal-hydrazone dargestellt wurde. Zur Gewinnung des Carans wurde das Reaktionsgemisch durch Ozonisierung von ungesättigten Anteilen befreit und gaschromatographisch gereinigt. Das IR-Spektrum dieses Präparates stimmte mit dem von authentischem Caran (aus  $\Delta^3$ -Caren<sup>18)</sup>) überein. Bei der Gaschromatographie auf einer 50-m-Golay-Säule zeigten jedoch beide Präparate zwei unvollständig getrennte Peaks in unterschiedlichem Mengenverhältnis. Wir vermuten, daß es sich um die *cis-trans*-Isomeren des Carans handelt.

Tab. 5. Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{18}$  aus Citronellal

R = $(CH_3)_2C=CH-[CH_2]_2-CH(CH_3)-CH_2-$	Reaktion	Temp.	% Gesamt- ausb.	16	18
$R-CH=N-NH-Ts + NaOCH_3$ „Diglyme“		165–170°	15	96	4
$R-CH=N-NH-Ts + NaOCH_3 + Cu$ „Diglyme“		165–170°	17	84	16
$R-CH=N-NH-Ts + NaOCH_3$ „Diglyme“ + „Triglyme“		100–110°	17	89	11
$R-CH=N-NH-Ts + NaOCH_3 + Cu$ „Diglyme“ + „Triglyme“		100–110°	19	77	23
$R-CH=N-NH_2 + HgO$ „Diglyme“		165–170°	31	88	12
$R-CH=N-NH_2 + HgO + Cu$ „Diglyme“		165–170°	35	77	23
$R-CH=N-NH_2 + HgO + Cu$ „Diglyme“		100–110°		78	22
$R-CH=N-NH_2 + HgO + Cu$ Äther		25°		65	35
$R-CH=N-NH_2 + HgO + Cu$ Äther		0°	3	50	50

Die Rolle des Pyrazolins 17 bei der Bildung des Carans konnte nicht völlig geklärt werden. Bei dem Versuch, die Diazoverbindung 15 durch trockene Pyrolyse des Lithiumsalzes von Citronellal-tosylhydrazone nach 1. c.<sup>19)</sup> darzustellen, entstanden neben ca. 17% 15 bereits erhebliche Mengen Caran. 17 dürfte demnach bereits bei wesentlich niedrigerer Temperatur (100–130°) zerfallen als 3. Wir erklären damit die Temperaturabhängigkeit der Caran-Ausbeuten: bei hoher Temperatur zerfällt die Diazoverbindung rasch, es entsteht wenig 17 und daher wenig Caran. Bei tiefer Temperatur geht ein größerer Teil der Diazoverbindung in 17 über, das sich zu 18 umsetzt. Für die Frage der intramolekularen Carben-Addition ist der Vergleich von Thermolyse und Kupfer-Katalyse aufschlußreich. Bei gleicher Temperatur bewirkt Kupfer-Zusatz einen deutlichen Anstieg der Caran-Ausbeute. Da Kupfer keinen Einfluß auf Bildung und Zerfall des Pyrazolins hat, muß zumindest der Zuwachs an 18 von 11–12% einer intramolekularen „carbenoiden“ Addition zugeschrieben werden.

<sup>18)</sup> Herrn Dr. K. Gollnick, MPI f. Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, danken wir für dieses Präparat. Es enthielt außer Caran noch ca. 5% einer weiteren Komponente. Nach W. Cocker, P. V. R. Shannon und P. A. Staniland, Chemical Communications [London] 1965, 254, entstehen bei der katalyt. Hydrierung von (+)- $\Delta^3$ -Caren *cis*-(–)-Caran und 1.1.4-Trimethyl-cycloheptan.

<sup>19)</sup> G. M. Kaufmann, J. A. Smith, G. G. van der Stouw und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 87, 935 (1965).

## 6. Diskussion der Ergebnisse

### 6.1. Strukturabhängigkeit der intramolekularen Addition

Alle in dieser Arbeit zur Bildung von  $\omega$ -Alkenylcarbenen oder ähnlichen Zwischenstufen angewandten Methoden zeigen den gleichen Einfluß der Kettenlänge. Die Ausbeuten an Bicyclo[n.1.0]alkanen ändern sich in der Reihenfolge  $n = 2 < 3 > 4$ . Völlig analoge Verhältnisse findet man bei den entsprechenden Carbonium-Ionen<sup>20)</sup>. Die Solvolysesgeschwindigkeit von  $\omega$ -Alkenyltosylaten und die Ausbeuten an Cyclisierungsprodukten (Cycloalkene und Cycloalkanol-ester) zeigen ein Maximum bei C<sub>6</sub>. Alkylsubstituenten an der Doppelbindung fördern die kationische Cyclisierung. Für die carbinoide intramolekulare Addition konnten wir einen gleichen Effekt nicht mit Sicherheit nachweisen. Die Versuche der Abschnitte 4. und 5. sind wegen unterschiedlicher Bedingungen nicht streng vergleichbar, und die Bicycloalkan-Ausbeuten unterscheiden sich wenig. Einen nur geringen Einfluß von Alkylsubstituenten beobachtete schon Skell<sup>21)</sup> bei der kupfer(salz)-katalysierten Reaktion von Diazoessigester mit verschiedenen Olefinen.

### 6.2. Abhängigkeit der intramolekularen Addition vom Reaktionstyp

Photolyse eines Diazoalkens führt nur zu geringen Ausbeuten an Bicycloalkan, das überdies aus einem Pyrazolin hervorgegangen sein kann. „Freie“  $\omega$ -Alkenylcarbene zeigen mithin keine oder sehr geringe Neigung zu intramolekularer Addition. Entsprechend verhalten sich photolytisch erzeugte, ungesättigte Ketocarbene<sup>22)</sup> und Alkoxy carbonyl-carbene<sup>23)</sup>. Die kurze Lebensdauer und geringe Selektivität dieser Zwischenstufen dürfte die Hauptursache für das Ausbleiben intramolekularer Additionen sein.

Die kupfer(salz)-katalysierte Zersetzung von Diazoalkenen führt zu Zwischenstufen mit deutlich anderen Eigenschaften. Wahrscheinlich nimmt das Kupfer(-Ion) eine Beziehung zu den nichtbindenden Elektronen des Carben-Kohlenstoffs auf. Die Fähigkeit zu Einschiebungsreaktionen wird hierdurch vermindert<sup>21, 24, 25)</sup>, die Tendenz zum Angriff auf  $\pi$ -Elektronen (Olefine<sup>24)</sup>, Aromaten<sup>25)</sup> und n-Elektronen (Halogenide<sup>26)</sup>, Äther, Sulfide etc.) verstärkt. Die Auslösung der Wagner-Meerwein-

20) 20a) P. D. Bartlett, Liebigs Ann. Chem. **653**, 45 (1962). 20b) W. S. Johnson, D. M. Bailey, R. Owyang, R. A. Bell, B. Jaques und J. K. Cranaall, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1959 (1964). 20c) P. D. Bartlett, W. D. Closson und Th. J. Cogdell, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1308 (1965).

21) P. S. Skell und R. M. Etter, Proc. chem. Soc. [London] **1961**, 443.

22) W. v. E. Doering, E. T. Fosse und R. L. Kaye, Tetrahedron [London] **21**, 25 (1965).

23) W. Kirmse und H. Dietrich, Chem. Ber. **98**, 4027 (1965).

24a) M. F. Dull und P. G. Abend, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2588 (1959). 24b) G. Wittig und K. Schwarzenbach, Liebigs Ann. Chem. **650**, 1 (1962). 24c) W. v. E. Doering und W. Roth, Tetrahedron [London] **19**, 715 (1963). 24d) E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 673. 24e) W. Roth, Liebigs Ann. Chem. **671**, 10 (1964). 24f) R. E. Pinoock und J. I. Wells, J. org. Chemistry **29**, 965 (1964). 24g) W. v. E. Doering und J. F. Coburn jr., Tetrahedron Letters [London] **1965**, 991. 24h) W. Grimme, H. Hoffmann und E. Vogel, Angew. Chem. **77**, 348 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 354 (1965).

25) E. Müller und Mitarbb., Z. Naturforsch. **15b**, 753 (1960); Liebigs Ann. Chem. **661**, 38 (1963); **662**, 38 (1963); **675**, 63 (1964); Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1047, 1501; **1964**, 1525; **1965**, 423, 2673.

26) W. Kirmse und M. Kapps, Angew. Chem. **77**, 679 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 691 (1965).

Umlagerung durch Kupfer(salz)-Katalyse (s. Abschnitt 3. und 1.c.<sup>15)</sup>) und die Orientierungsregeln bei der Reaktion mit Aromaten<sup>25)</sup> stehen mit dieser Vorstellung im Einklang. Sie bietet auch Ansätze zum Verständnis der Lösungsmittelabhängigkeit (Abschnitte 1. und 4.) bei kupfer(salz)-katalysierten intramolekularen Additionen. Die Ausbeuten an Bicycloalkanen aus Diazoalkenen nehmen in der Reihe Äther > 1.2-Dimethoxy-äthan > Methylcyclohexan ab. Wahrscheinlich ist weder eine zu geringe Solvatation (MCH) noch eine zu starke (Chelat)Bindung (DMÄ) des Kupfer-Ions günstig. Typische Chelat-Komplexe des Kupfers (z. B. Cu-Acetylacetonat) katalysieren die Zersetzung von Diazoverbindungen nicht<sup>15)</sup>. Ein zweiter Typ additionsfähiger Zwischenstufen liegt in den Lithium- $\alpha$ -halogen-alkenylen vor, die bei der  $\alpha$ -Eliminierung durchlaufen werden<sup>6,8)</sup>. Hier bewirkt das Lithiumhalogenid eine Stabilisierung des Carbens und wird wahrscheinlich in einem Reaktionsschritt durch das Olefin verdrängt. In seiner Additionsbereitschaft ordnet sich dieser Typ zwischen den „freien“ Carbenen und den „Carben-Kupfer-Komplexen“ ein.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Max-Buchner-Forschungsstiftung danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### 1. Penten-(4)-yl-carben

*[Hexen-(5)-yl]-harnstoff:* Zu einer Suspension von 4.2 g (110 mMol) feingepulvertem  $\text{LiAlH}_4$  in 300 ccm trockenem Äther tropfte man unter Eiskühlung und Rühren während 1 Stde. 9.6 g (100 mMol) *Hexen-(5)-säurenitril*<sup>27)</sup> in 20 ccm Äther und rührte 2 Stdn. bei Raumtemp. nach. Unter Kühlung und starkem Rühren wurden nacheinander 4.4 ccm Wasser, 3.3 ccm 20-proz. Natronlauge und 15.4 ccm Wasser zugegeben. Die Ätherlösung wurde von dem granulierten Niederschlag abgetrennt und dieser mehrfach mit Äther ausgezogen. Nach Trocknen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  wurde in die Ätherlösung Chlorwasserstoff eingeleitet und das ausgefallene *1-Amino-hexen-(5)-hydrochlorid* unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt. Ausb. 9 g. Dieses Produkt wurde in 70 ccm Wasser gelöst, mit 2n NaOH auf pH 8–9 gebracht, mit 6.5 g (80 mMol) *Kaliumcyanat* in wenig Wasser versetzt und 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte *[Hexen-(5)-yl]-harnstoff* aus. Ausb. 8.7 g (61 %, bez. auf Hexen-(5)-säurenitril). Schmp. 92–93° (aus Wasser).

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (142.2) Ber. C 59.12 H 9.70 N 19.70 Gef. C 59.22 H 9.15 N 19.55

*N-Nitroso-N-[hexen-(5)-yl]-harnstoff:* 7.0 g (50 mMol) *[Hexen-(5)-yl]-harnstoff* in 50 ccm Eisessig wurden bei 0° durch langsame Zugabe von 4.5 g (65 mMol) *Natriumnitrit* in 10 ccm Wasser nitrosiert. Bei vorsichtigem Verdünnen mit Eiswasser fiel der *Nitrosoharnstoff* in gelben Kristallen aus (Ausb. 63%). Nach Waschen mit Wasser und Trocknen Schmp. 61 bis 62° (Zers.). Elementaranalysen waren wegen der Zersetzung dieser und der folgenden Nitrosoharnstoffe nicht möglich.

*1-Diazo-hexen-(5) (1):* Lösungen von 1 in 1.2-Dimethoxy-äthan (DMÄ) ließen sich aus *N-Nitroso-N-[hexen-(5)-yl]-harnstoff* durch Zugabe von 40-proz. *Kalilauge* bei 0° darstellen.

Lösungen von 1 in Äther wurden wie folgt erhalten: Ein 250-ccm-Dreihalskolben trug Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Kapillare für  $\text{N}_2$ -Zuleitung und war über eine Ätherbrücke mit einer auf –78° gekühlten Vorlage verbunden. In 40 ccm Diäthylenglykol

<sup>27)</sup> L. B. La Forge, N. Grenn und W. A. Gersdorff, J. Amer. chem. Soc. 70, 3707 (1948).

wurden 2.3 g (0.1 g-Atom) *Natrium* gelöst, auf 0° abgekühlt und unter starkem Rühren eine Lösung von 1.7 g (10 mMol) *N-Nitroso-N-[hexen-(5-yl)-harnstoff* in 10 ccm Äther bei 6 Torr Druck rasch zugetropft. **1** destillierte mit dem Äther in die gekühlte Vorlage. Mit weiteren 20 ccm Äther wurde restliches **1** übergetrieben.

Lösungen von **1** in Methylcyclohexan (MCH) wurden analog dargestellt; wegen der geringen Löslichkeit des Nitrosoharnstoffs in MCH wurden eine Lösung des Nitrosoharnstoffs in Diäthylenglykol und MCH gleichzeitig zugegeben.

#### Umsetzungen von **1**

*Selbstzersetzung:* Lösungen von **1** die sich beim Stehenlassen entfärbt hatten, enthielten *2,3-Diaza-bicyclo[3.3.0]octen-(2)* (**3**)<sup>7</sup>, das gaschromatographisch (Fraktometer F6, Säule O = 2 m, 15% Silicofett DC auf Celite 545, 130°, 1 at, 75 ccm/Min. H<sub>2</sub>) abgetrennt und identifiziert wurde (Retentionszeit 5.2 Min.). Über weitere, bei der Selbstzersetzung entstehende Produkte vgl. Tab. 1.

*Photolyse:* In einem Dewar-Gefäß durch Methanol/Trockeneis gekühlte Diazolösung wurde in Pyrex-Gefäßen von oben mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner bestrahlt (1–2 Stdn.).

*Katalyt. Zersetzung:* Die Diazolösung wurde in kleinen Portionen zu einer Suspension des Katalysators gegeben. Das verwendete Kupferpulver war durch Zink aus einer CuSO<sub>4</sub>-Lösung gefällt<sup>28)</sup> worden.

*Umsetzungen „in situ“:* Ein Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkübler wurde mit 2 g Kupferkatalysator und einer Lösung von 3.4 g (20 mMol) *N-Nitroso-N-[hexen-(5-yl)-harnstoff* in 25 ccm Äther beschickt. Zu dem heftig gerührten Gemisch wurden 10 ccm 40-proz. *Kalilauge* getropft. In einem angeschlossenen Azotometer ließ sich die Stickstoffentwicklung verfolgen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Ätherlösung über KOH getrocknet.

#### Umsetzung von Penten-(4)-yl-lithium mit Methylenechlorid

Eine Lösung von *Penten-(4)-yl-lithium* in Äther wurde durch Umsetzung äquimolarer Mengen von *1-Brom-penten-(4)*<sup>27)</sup> und feinverteiltem *Lithium* bei –20 bis –40° gewonnen. *Methylenechlorid* (etwa 30% Überschuß) in Äther wurde bei –35° zugetropft. Aus der Wärmeentwicklung und ausfallendem LiCl konnte auf eine rasche Reaktion geschlossen werden (vgl. auch l. c.<sup>28)</sup>). Die Ätherlösung wurde nach Erwärmen auf Raumtemp. mit Wasser, 2n HCl und Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet.

*Vergleichssubstanzen:* Bicyclo[3.1.0]hexan<sup>29)</sup> (**4**) wurde durch kupferchlorid-katalysierte Umsetzung von *Diazomethan*<sup>24c)</sup> mit Cyclopenten erhalten; *n-Propylcyclopropan*<sup>30)</sup> analog aus *Penten-(1)*. *Hexadien-(1,5)* (**2**) wurde aus Allylbromid und Magnesium<sup>31)</sup> dargestellt. *cis*- und *trans-Hexadien-(1,4)*<sup>32)</sup> entstanden als Hauptprodukte bei der alkalisch-thermischen Spaltung von *Hexen-(5)-on-(2)-tosylhydrazone*, Schmp. 98.5–99° (aus Methanol/Wasser).

C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (266.4) Ber. C 58.61 H 6.81 N 10.51 Gef. C 59.04 H 7.04 N 10.69

Zur Darstellung und Umsetzung von Tosylhydrazenen vgl. l. c.<sup>12)</sup>. Das Produktgemisch bestand aus 8.3% *Hexadien-(1,5)*, 72.2% *trans-Hexadien-(1,4)* und 19.5% *cis-Hexadien-(1,4)*.

<sup>28)</sup> *F. Ebel, R. Brunner und P. Mangelli*, Helv. chim. Acta **12**, 23 (1929).

<sup>29)</sup> *H. E. Simmons und R. D. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4256 (1959).

<sup>30)</sup> *G. L. Closs und L. E. Closs*, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5723 (1960).

<sup>31)</sup> *A. Turk und H. Chanan*, Org. Syntheses **27**, 7 (1947).

<sup>32)</sup> *B. H. Shoemaker und C. E. Boord*, J. Amer. chem. Soc. **53**, 1505 (1931).

Die Zuordnung der *cis-trans*-Isomeren stützt sich auf die Mengenverhältnisse (Carben-Reaktionen liefern stets überwiegend *trans*-Olefine<sup>1)</sup>) und die Retentionszeiten (*cis*-Alkene und Diene haben auf der TGL-Säule stets höhere Retentionszeiten).

*Gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte*

a) *Präparativ*: Gaschromatograph GC2 (Beckman), Säule 6 m, 15% „Tetraglyme“ auf Sterchamol, 40°, 20 ccm/Min. Wasserstoff. Mit dieser Anordnung wurde Bicyclo[3.1.0]hexan von den Hexadienen getrennt.

b) *analytisch* (Fraktometer F6, Perkin-Elmer):

Säule	TGL <sup>a)</sup>	A <sup>b)</sup>	IG3 <sup>c)</sup>
Länge	6 m	4 m	50 m
Säulentemp.	50°	50°	40°
Eingangsdruck (at) H <sub>2</sub>	1.5	1.4	1.5
Durchfluß (ccm/Min.) H <sub>2</sub>	129	116	
Strömungsteilung			1/200

Substanz	Retentionszeiten					
	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> <sub>rel.</sub> (Min.)	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> <sub>rel.</sub> (Min.)	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> <sub>rel.</sub> (Min.)
Hexan (Standard)	5.80	1.00	6.91	1.00	3.56	1.00
Hexen-(1)	7.28	1.26	6.91	1.00	3.57	1.00
Hexadien-(1.5)	8.80	1.52	6.91	1.00	3.61	1.01
<i>trans</i> -Hexadien-(1.4)	10.22	1.76	8.18	1.18	3.79	1.06
<i>cis</i> -Hexadien-(1.4)	11.05	1.91	8.72	1.26	3.88	1.09
Bicyclo[3.1.0]hexan	16.00	2.76	15.78	2.28	4.88	1.37
n-Propylcyclopropan (nach Hydrierung)	8.53	1.47	8.63	1.25		

a) 15% Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Chromosorb W (60/80).

b) 15% Di-n-decylphthalat auf Chromosorb R (60/80).

c) Golaysäule, 0.25 mm Durchmesser, mit Polypropylenglykol.

## 2. Buten-(3)-yl-carben

*N-[Penten-(4)-yl]-phthalimid*: 23 g (150 mMol) *1-Brom-penten-(4)*<sup>27)</sup>, 30 g (160 mMol) *Phthalimid-kalium*, 100 ccm Dimethylformamid und 0.2 g Kaliumjodid wurden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 200 g Eis gegossen, mit Chloroform extrahiert und die Auszüge mit 1*n* KOH, Wasser, 0.5*n* HCl und Wasser gewaschen. Beim Einengen des Lösungsmittels i. Vak. fiel *N-[Penten-(4)-yl]-phthalimid* aus. Ausb. 23 g (71%). Schmp. 34—35° (aus Äthanol).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (215.3) Ber. C 72.53 H 6.09 N 6.51 Gef. C 71.95 H 5.84 N 6.73

*[Penten-(4)-yl]-harnstoff*: 15 g *N-[Penten-(4)-yl]-phthalimid* wurden in 100 ccm Äthanol mit 5.7 g 92-proz. *Hydrazinhydrat* 2 Stdn. gekocht, mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt und 2 weitere Stdn. bei 70° gehalten. Der Kristallbrei (Phthalhydrazid) wurde abgesaugt, mit 50 ccm 2*n* HCl und 50 ccm Wasser gewaschen. Nach Abdampfen des Filtrats verblieben 9.5 g rohes *1-Amino-penten-(4)-hydrochlorid*. Es wurde, wie bei *[Hexen-(5)-yl]-harnstoff* beschrieben, mit 6.5 g *Kaliumcyanat* umgesetzt. Man erhielt 4.2 g (48%) *[Penten-(4)-yl]-harnstoff*, Schmp. 81.5—82.5° (aus Wasser).

C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O (128.2) Ber. C 56.22 H 9.44 N 21.86 Gef. C 56.27 H 9.85 N 22.41

*N-Nitroso-N-[penten-(4)-yl]-harnstoff*: 2.0 g (15 mMol) *[Penten-(4)-yl]-harnstoff* wurden in 10 ccm Eisessig bei 0° durch langsames Zutropfen von 1.4 g (20 mMol) *Natriumnitrit* in 10 ccm Wasser während 1 Stde. nitrosiert. Beim Verdünnen mit 40 ccm Eiswasser fiel der *Nitrosoharnstoff* aus. Ausb. 1.3 g (57%), Schmp. 65—66°.

*Umsetzungen* wurden wie unter 1. ausgeführt.

*Vergleichssubstanzen:* Pentadien-(1.4)<sup>32)</sup> (6) wurde durch Dehydrohalogenierung von 1.5-Dibrom-pentan<sup>33)</sup> mit Kalium-tert.-butylat in Triäthylenglykol bei 200° erhalten. Vinylcyclopropan<sup>34)</sup> (7) fiel bei der Umsetzung von Cyclopropylmethylketon-tosylhydrazone mit Natriumamid in Dekalin an<sup>35)</sup>.

*Gaschromatographische Analyse* (Fraktometer F6, Perkin-Elmer):

Säule	TGL	A	3G2 a)
Länge	6 m	4 m	50
Säulentemp.	27°	27°	27°
Eingangsdruck (at) H <sub>2</sub>	1.75	1.00	0.50
Durchfluß (ccm/Min.) H <sub>2</sub>	75	72	
Strömungsteilung			1/100
Substanz	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> <sub>rel.</sub>	Retentionszeiten
			<i>t</i> (Min.)
			<i>t</i> <sub>rel.</sub>
Pentan (Standard)	7.95	1.00	2.92
Penten-(1)	9.77	1.23	1.00
Pentadien-(1.4)	12.70	1.60	7.60
Vinylcyclopropan	24.35	3.06	1.00
Cyclopentan	17.05	2.14	6.70
			2.29
			11.88
			1.56

a) Golaysäule, 0.50 mm Durchmesser, mit Squalan, 50 m.

### 3. 1.1-Dimethyl-but-en-(3)-yl-carben

*2.2-Dimethyl-penten-(4)-al-(1)-tosylhydrazone:* In einer Lösung von 9.3 g (50 mMol) *Tosylhydrazin* in 25 ccm Wasser und 5 ccm Eisessig wurden unter gutem Rühren 6.6 g (60 mMol) reines (!) *2.2-Dimethyl-penten-(4)-al-(1)*<sup>36)</sup> suspendiert. Das *Tosylhydrazone* entstand als zäher Brei, der beim Abkühlen kristallisierte. Rohausb. 85%. Schmp. 39.5–40.5° (aus Pentan).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (280.4) Ber. C 60.05 H 7.19 N 9.99 Gef. C 60.03 H 7.10 N 10.20

Die alkalisch-thermische Spaltung des *Tosylhydrazons* mit Natriummethylat in „Diglyme“ folgte einer früher gegebenen Vorschrift<sup>12)</sup>. Bei der katalyt. Zersetzung wurden 2.0 g Kupfer (gefällt) zugesetzt.

*2.2-Dimethyl-penten-(4)-al-(1)-hydrazone:* Die Darstellung gelang analog einer Vorschrift für *Pivaldehyd-hydrazone*<sup>37)</sup>. Nach Fraktionieren über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne wurde in 49-proz. Ausb. ein Präparat vom Sdp.<sub>12</sub> 73–74°, *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.4713, erhalten. Im IR-Spektrum ist die NH<sub>2</sub>-Bande (3360, 3190/cm) und die C=N-Bande (1608/cm), aber keine Carbonylbande zu sehen.

*Oxydation des Hydrazons und katalyt. Zersetzung „in situ“:* 20 mMol *Hydrazone* in 30 ccm „Diglyme“ wurden in ein kräftig gerührtes Gemisch von 13 g (60 mMol) gelbem *Quecksilberoxyd*, 0.5 g *Natriummethylat*, 2.0 g *Kupferkatalysator* und 50 ccm „Diglyme“ eingetropft. Die entwickelte Stickstoffmenge betrug 60–90% d. Th. Aufarbeitung wie bei der *Tosylhydrazone*-Zersetzung.

*1.1-Dijod-2.2-dimethyl-penten-(4)* wurde analog einer Vorschrift für *1.1-Dijod-2.2-dimethyl-propan*<sup>37)</sup> dargestellt. Fraktionierte Destillation unter Stickstoff lieferte in 55-proz. Ausb. ein blaßgelbes Öl, Sdp.<sub>0.3</sub> 80–81°, *n*<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.5934.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>J<sub>2</sub> (350.0) Ber. C 24.02 H 3.46 J 72.52 Gef. C 25.55 H 3.74 J 70.30

<sup>33)</sup> D. W. Andrus, Org. Syntheses **23**, 67 (1943).

<sup>34)</sup> V. A. Slabey, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4930 (1952).

<sup>35)</sup> W. Kirmse, B. G. v. Bülow und H. Schepp, Liebigs Ann. Chem. **691**, 41 (1966).

<sup>36)</sup> K. C. Brannock, J. Amer. chem. Soc. **81**, 3379 (1959).

<sup>37)</sup> D. H. R. Barton, R. E. O'Brien und S. Sternhell, J. chem. Soc. [London] **1962**, 470.

Wie die Analyse zeigt, ist durch Destillation kein völlig reines Präparat zu erhalten. Daß jedoch hauptsächlich die gewünschte Verbindung vorliegt, ergibt sich aus dem NMR-Spektrum: 1.12 ppm, Singulett, 6H (2 CH<sub>3</sub>—); 2.25 ppm, Dublett (mit Feinstruktur), 2H (Allylprotonen); 5.20 ppm, Singulett, 1H (—CH<sub>2</sub>—); 5.0—5.4 ppm, Multiplett, 2H und 5.4 bis 6.0 ppm, Multiplett, 1H (—CH=CH<sub>2</sub>).

IR (Film): 3020, 2940, 2900, 2845, 1643, 1460, 1385, 1360, 1085, 996 920, 893 und 872/cm.

*Umsetzung mit Methylolithium:* In einem 100-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflußkühler) wurden unter Stickstoff zu einer siedenden Lösung von Methylolithium aus 0.62 g (88 mg-Atom) *Lithium* und 5.7 g (40 mMol) *Methyljodid* in 30 ccm Äther 20 mMol *Dijodid* in 100 ccm Äther getropft. Nach beendeter Reaktion wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt, die Ätherlösung mit 2n HCl und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

#### Trennung der Reaktionsprodukte

a) *Präparativ:* Aerograph (Wilkens), Säule 5 m × 9 mm, 20% Siliconfett auf Chromosorb P (60/80), 30°, 200 ccm/Min. Helium.

*1-Methyl-1-allyl-cyclopropan* (**9**) und *2,2-Dimethyl-1-vinyl-cyclopropan* (**10**) wurden unvollständig getrennt. Durch geeignete „Schnitte“ wurden die Fraktionen A und B erhalten. A erwies sich auf analytischen Säulen (s. u.) als reines **9**, B als ein Gemisch aus 80% **9** und 20% **10**.

*1-Methyl-1-allyl-cyclopropan* (NMR-Spektrum vgl. S. 1751).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub> (96.1) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.40 H 12.59

b) *analytisch* (Fraktometer F6, Perkin-Elmer):

Säule	TGL	1G3
Länge	6 m	50
Säulentemp.	40°	40°
Eingangsdruck (at)	2.0	0.8
Durchfluß (ccm/Min.) H <sub>2</sub>	200	
Strömungsteilung		1/100
Substanz	Retentionszeiten	
	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> (Min.)
2,2-Dimethyl-pentan	8.85	1.00
2,2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopropan	11.95	1.35
1-Methyl-1-propyl-cyclopropan	16.45	1.86
1-Methyl-1-allyl-cyclopropan	19.70	2.23
2,2-Dimethyl-1-vinyl-cyclopropan	22.0	2.49
1,1-Dimethyl-cyclopentan	16.45	1.86
		8.30

*Katalyt. Hydrierung:* Mit Adams-Katalysator (PtO<sub>2</sub>) in Pentan bei Normaldruck und Raumtemp. Im Gaschromatogramm der hydrierten Produktgemische (Bedingungen s. oben) waren 2,2-Dimethyl-1-äthyl-cyclopropan und 1-Methyl-1-propyl-cyclopropan nachweisbar. Diese Verbindungen waren früher<sup>12)</sup> bei der alkalisch-thermischen Spaltung des 2,2-Dimethyl-pentanal-tosylhydrazons erhalten worden. 1,1-Dimethyl-cyclopentan (das Hydriungsprodukt von **11**) war nicht nachzuweisen. Es wurde aus 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclopentan-ditosylat<sup>38)</sup> durch Reduktion mit Lithiumalanat dargestellt, wobei analog zur Reduktion des 1-Menthyl-tosylats<sup>39)</sup> verfahren wurde. Das IR-Spektrum dieses Präparats stimmte mit dem in der Literatur<sup>40)</sup> angegebenen überein.

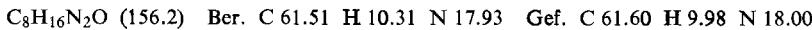
<sup>38)</sup> E. Buchta und K. Geibel, Liebigs Ann. Chem. **648**, 36 (1961).

<sup>39)</sup> E. R. Alexander, J. Amer. chem. Soc. **72**, 3796 (1950).

<sup>40)</sup> DMS-Kartei Nr. 4724, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1963/64.

#### 4. Hexen-(5)-yl-carben

[*Hepten-(6)-yl]-harnstoff*: *Hepten-(6)-säurenitril*<sup>41)</sup> wurde wie *Hexen-(5)-säurenitril* (S. 1756) mit *Lithiummalat* zum Amin reduziert und dieses mit *Kaliumcyanat* in den *Harnstoff* übergeführt. Ausb. 52%, Schmp. 103–104° (aus Wasser).



*N-Nitroso-N-[hepten-(6)-yl]-harnstoff* wurde wie seine Homologen durch Nitrosierung mit *Natriumnitrit* in Eisessig erhalten. Ausb. 73%, Schmp. 54–56° (Zers.).

Die *Darstellung und Umsetzung von 1-Diazo-hepten-(6)*, sowie die *Reaktion von Hexen-(5)-yl-lithium* aus 1-Brom-hexen-(5)<sup>42)</sup> mit *Methylenchlorid* erfolgten nach den Angaben der Abschnitte 1. und 2.

*Gaschromatographische Analyse* (Fraktometer F6, Perkin-Elmer):

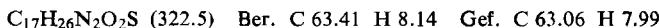
Säule	TGL	A	O <sup>a)</sup>	3G2
Länge	6 m	4 m	4 m	50 m
Säulentemp.	70°	80°	80°	50°
Eingangsdruck (at)	2	1.75	2.0	1.0
Durchfluß (ccm/Min.) H <sub>2</sub>	170	123	53	
Strömungsteilung				1/100
Substanz	Retentionszeiten (Min.)			
Heptan	6.30	4.45	9.08	8.25
Hepten-(1)	7.75			
Heptadien-(1.6)	9.00			
<i>trans</i> -Heptadien-(1.5)	9.7			
<i>cis</i> -Heptadien-(1.5)	10.8			
n-Butylcyclopropan	8.94	5.55	10.45	9.05
Norcaran	18.95	11.30	17.80	16.25

<sup>a)</sup> 15% Siliconfett DC auf Celite 545 (60/100).

Die Zuordnung der isomeren Heptadiene gründet sich auf die Erfahrungen hinsichtlich Mengenverhältnis und Retentionszeit bei den Hexadienen (Abschnitt 1.). Als Vergleichssubstanzen für das hydrierte Reaktionsgemisch (Adams-Katalysator, Atmosphärendruck, Raumtemp.) wurden n-Butylcyclopropan<sup>43)</sup> und Norcaran<sup>28)</sup> aus Hexen-(1) bzw. Cyclohexen durch kupfersalz-katalysierte Methylen-Addition<sup>24c)</sup> dargestellt.

#### 5. 2,6-Dimethyl-hepten-(5)-yl-carben

*Citronellal-tosylhydrazon*: Eine Lösung von 18.6 g (0.1 Mol) *Tosylhydrazin* in 300 ccm Äthanol und 15 ccm Eisessig wurde mit 15.4 g (0.1 Mol) *Citronellal* in 20 ccm Äthanol versetzt. Das Reaktionsgemisch stand 2 Std. bei Raumtemp., dann wurde auf 0° abgekühlt und das *Tosylhydrazon* durch Zusatz von Eiswasser abgeschieden. Ausb. 25.6 g (78%); Schmp. 56.5–57.5° (aus Methanol). Das bei Raumtemp. unbeständige *Tosylhydrazon* ist im Kühlschrank einige Zeit haltbar.



<sup>41)</sup> Chemische Werke Hüls AG, Belg. Pat. 621013 (1962), C. A. 59, 7377g (1963).

<sup>42)</sup> R. E. Lyle, E. J. DeWitt und J. C. Pattison, J. org. Chemistry 21, 61 (1956).

<sup>43)</sup> J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer und C. E. Boord, J. org. Chemistry 20, 275 (1955).

Das eingesetzte Citronellal bestand nach gaschromatographischer Analyse (Golaysäule 1G27 = Polyphenyläther, 50 m, 160°, 1.5 at H<sub>2</sub>) aus zwei Substanzen (Retentionszeiten 7.8 und 8.7 Min.) im Verhältnis 68 : 32 (α- und β-Citronellal?). Das Tosylhydrazone scheint jedoch einheitlich zu sein (selektive Reaktion oder Isomerisierung bei seiner Bildung?). 6.4 g Citronellal-tosylhydrazone wurden mit 50 ccm 2n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Die übergehenden Produkte wurden in Pentan aufgenommen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Gaschromatogramm (Bedingungen wie oben) zeigte nun die beiden Isomeren im Verhältnis 14 : 86. Bei den Umsetzungen des Citronellal-tosylhydrazons wurden keine Hinweise auf Folgeprodukte des α-Isomeren erhalten.

*Alkalisch-thermische Spaltung des Citronellal-tosylhydrazons:* Die Umsetzungen mit *Natriummethylat* bei 165–170° wurden wie üblich<sup>12)</sup> in siedendem „Diglyme“ ausgeführt. Destillat und Rückstand wurden mit Wasser verdünnt und mit Pentan extrahiert. Die getrockneten Pentan-Auszüge wurden durch Destillation über eine Kolonne vom größeren Teil des Lösungsmittels befreit.

Zur Umsetzung bei 100–110° wurden in einem 100-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Kapillare, Destillationsbrücke) 3.2 g (60 mMol) *Natriummethylat* in 30 ccm „Triglyme“ vorgelegt. Bei 100–110° Innentemp. und 55–60 Torr wurde eine Lösung von 6.4 g (20 mMol) Citronellal-tosylhydrazone in 10 ccm „Diglyme“ zugetropft, wobei die Reaktionsprodukte zusammen mit „Diglyme“ überdestillierten. Aufarbeitung wie oben.

*Umsetzungen mit Citronellal-hydrazone:* *Citronellal-hydrazone*<sup>44)</sup> wurde nach der in Abschnitt 3. angegebenen Methode mit *Quecksilberoxyd*, *Natriummethylat* und *Kupferpulver* umgesetzt. Bei 165–170° und 100–110° wurde in „Diglyme“ gearbeitet (rasche Reaktion). Die Umsetzungen bei 25 und 0° in Äther benötigten etwa 2 Stdn. bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung. Citronellal-azin<sup>44)</sup>, ein wahrscheinliches Nebenprodukt der Hydrazon-oxydation, blieb in einem Kontrollversuch unter den obigen Reaktionsbedingungen unzersetzt.

*Katalyt. Hydrierung:* Bei der Hydrierung des Produktgemisches mit Adams-Katalysator in Pentan (Raumtemp., Atmosphärendruck) blieb *Caran* (18) unverändert. 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) (16) lieferte größtenteils 2,6-Dimethyl-octen-(2) und in geringer Menge 2,6-Dimethyl-octan. 2,6-Dimethyl-octen-(2)<sup>44)</sup> wurde zum Vergleich durch Wolff-Kishner-Reduktion von Citronellal in der Variante nach *Huang-Minlon*<sup>45)</sup> dargestellt.

#### Gaschromatographische Trennung der Reaktionsprodukte

a) *Präparativ:* Auf einer Säule 4 m × 3 cm, 20 % Siliconöl 550 auf Sterchamol, 130°, 0.5 at, 2 l/Min. Helium (Umwälzanlage), wurden 2,6-Dimethyl-octadien-(2,7) (16) und *Caran* (18) weitgehend getrennt. 16 wurde in reiner Form erhalten; sein IR-Spektrum stimmte mit dem in der Literatur<sup>17)</sup> angegebenen überein. Dagegen konnte 18 nicht völlig oleinfrei (IR-Bande bei 1640/cm) abgetrennt werden. 2.8 g der Reaktionsprodukte wurden in Pentan bei –78° ozonisiert. Nach raschem Absaugen der in Pentan unlöslichen Ozonide über eine Nutsche wurde die Pentanlösung mit NaHSO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abdestillieren des Pentans wurde 18 erneut gaschromatographisch gereinigt. Das IR-Spektrum war nun mit dem einer authent. Probe<sup>18)</sup> identisch.

<sup>44)</sup> M. D. Sutherland, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5944 (1953).

<sup>45)</sup> Huang-Minlon, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2487 (1946).

b) *analytisch* (Fraktometer F6, Perkin-Elmer):

Säule	1G3	O
Länge	50 m	6 m
Säulentemp.	100°	120°
Eingangsdruck (at)	1.5	2.5
Durchfluß (ccm/Min.) H <sub>2</sub>		43
Strömungsteilung	1/200	
Substanz	Retentionszeiten (Min.)	
2,6-Dimethyl-octan	5.43	
2,6-Dimethyl-octadien-(2,7)	6.15	11.38
2,6-Dimethyl-octen-(2)	6.38	
Caran	7.22	15.60

[559/65]