

Manfred Schlosser und Gerhard Heinz

Stereoselektivität diastereogener CC-Verknüpfungen, I¹⁾

Die Beeinflussbarkeit der *syn*-Stereoselektivität bei Carben-Additionen an Olefine

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Institut für experimentelle Krebsforschung am Deutschen Krebsforschungs-Zentrum Heidelberg

(Eingegangen am 27. Mai 1970)

Das Verhältnis, in dem diastereomere Cyclopropane gebildet werden, ist von mehreren Faktoren abhängig, insbesondere auch von der Olefin-Konzentration. Vorsicht scheint deshalb geboten zu sein, wenn aus solchen Diastereomerenverhältnissen mechanistische Rückschlüsse gezogen werden sollen.

Stereoselectivity of Diastereogenic CC-Bonding, I¹⁾

Carbene-to-Olefin Addition Reactions: Concentration Dependence of the *syn*-Stereoselectivity

The ratio of formation of diastereoisomeric cyclopropanes depends on several factors, one important of which is the olefin concentration. These findings cast doubts on mechanistic conclusions previously based on such *syn-anti* ratios.

Aus im Gange befindlichen Untersuchungen möchten wir lernen, das Ausmaß der Stereoselektivität einiger „diastereogener“, CC-verknüpfender Reaktionen vorauszusagen und zu beeinflussen sowie deren Ursachen besser zu verstehen²⁾. Im Rahmen dieser umfassenderen Problemstellung haben wir uns auch mit der Stereoselektivität der [2 + 1]-Cycloaddition beschäftigt.

Bekanntlich entsteht bei der Anlagerung eines monosubstituierten Methylens an ein endständiges oder ein *cis*-Olefin gewöhnlich überwiegend das *syn*-konfigurierte Cyclopropan³⁾, obwohl das *anti*-Isomere thermodynamisch meist stabiler ist^{4–6)}. Die *syn*-Stereoselektivität der Carben-Addition kann auf quantenchemischer Grundlage gedeutet werden⁷⁾. Interessanterweise überwiegt jedoch das *syn*-isomere Re-

¹⁾ Vorläufige Mitteil.: M. Schlosser und G. Heinz, Angew. Chem. **81**, 781 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 760 (1969).

²⁾ M. Schlosser, Bull. Soc. chim. France, im Druck; vgl. M. Schlosser in Topics in Stereochemistry (Herausgeber E. L. Eliel und N. L. Allinger), Bd. 5, Interscience Publishers, New York 1970.

³⁾ Übersicht: G. L. Closs in Topics in Stereochemistry (Herausgeber: E. L. Eliel und N. L. Allinger), Bd. 3, Interscience Publishers, New York 1968; W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue, Chem. Taschenbuch Nr. 7, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1969.

⁴⁾ H. M. Frey und D. C. Marshall, J. chem. Soc. [London] **1963**, 5717.

⁵⁾ G. L. Closs und R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4042 (1964).

⁶⁾ U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, J. Paust und H. D. Härtl, Chem. Ber. **97**, 1527 (1964).

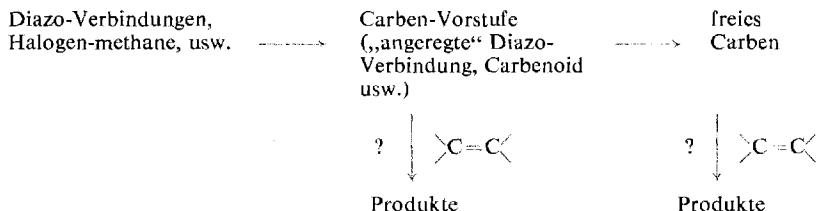
⁷⁾ R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **90**, 1475 (1968); R. Hoffmann, G. D. Zeiss und G. W. VanDine, ebenda **90**, 1485 (1968).

aktionsprodukt nur dann in nennenswertem Umfang, wenn die cyclopropanbildende, kurzlebige Spezies mit Hilfe metallorganischer Basen oder mit Alkoholaten freigesetzt wird. Bedient man sich stattdessen der Thermolyse oder Photolyse von Diazo-Verbindungen, so geht die Stereoselektivität nahezu oder vollständig verloren^{5,8,9)}. Dieses abweichende Verhalten führte zusammen mit anderen Befunden zur Unterscheidung zwischen „Carben“- und „Carbenoid“-Reaktionen⁸⁾. Die *syn*-stereoselektive Addition wäre somit vielleicht nur ein Effekt der beteiligten Metall-Salze und Metall-Verbindungen („Carbenoide“) und keine Eigenschaft „freier“ Carbene.

Im folgenden teilen wir nun Einflüsse auf die Stereochemie der $[2 + 1]$ -Cycloaddition mit, deren Deutung auf der Basis des einfachen Carbenoid-Modells schwerfallen dürfte. Zugleich zeigen wir, daß unter bestimmten Reaktionsbedingungen die Addition des Phenylcarbens an Olefine mit bislang unerreicht hoher Stereoselektivität zustandekommt.

Die Abhängigkeit des *syn*-/*anti*-Verhältnisses von der Natur des eingesetzten Halogenids

Man sollte meinen, daß einfache Konkurrenzexperimente schlüssige Auskunft geben würden, ob sich „freie“ Carbene oder „Carbenoide“ an Olefine unter Cyclopropan-Bildung anlagern. Wenn die kurzlebige Spezies zwischen zwei verschiedenen Reaktionswegen wählen kann, so etwa zwischen der Anlagerung zu einem *syn*- und einem *anti*-ständig substituierten Cyclopropan, bräuchte man lediglich die Reaktionspartner so durchzuvariiieren, daß in jedem Ansatz eine andere Carben-Vorstufe durchlaufen wird, jedoch das Carben — sofern es auftritt — immer dasselbe ist. Eine Verschiebung der Produktverhältnisse würde man dabei nur erwarten, wenn schon die Carben-Vorstufe, und nicht erst das Carben, mit dem Olefin reagiert:



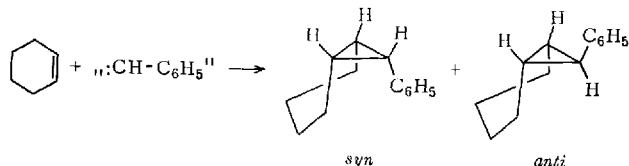
Closs et al. beobachteten als erste einen Einfluß der Entstehungsbedingungen derartiger Zwischenstufen auf die Zusammensetzung ihrer Folgeprodukte. Das in Gegenwart von *cis*-Buten und Pentan thermisch (bei -20°) zersetzte Chlordiazomethan lieferte *syn*- und *anti*-1-Chlor-2,3-dimethyl-cyclopropan im Verhältnis 1 : 1 neben 2- und 3-Methyl-pentylchlorid, wogegen bei der Einwirkung von *n*-Butyllithium auf eine Mischung aus *cis*-Buten, Pentan und Dichlormethan nur die beiden diastereomeren Cyclopropane, jetzt aber im Verhältnis 5,5 : 1, entstanden¹⁰⁾. Man folgerte aus dem unterschiedlichen Reaktionsverlauf, daß in der Chlordiazomethan-Reaktion das hochreaktive Chlorcarben :CH-Cl und bei metallorganischer Arbeitsweise das selektivere „Carbenoid“ Li-CHCl_2 das cyclopropanbildende Agens sei.

⁸⁾ G. L. Closs und J. J. Coyle, a) J. Amer. chem. Soc. **84**, 4350 (1962); b) ebenda **87**, 4270 (1965).

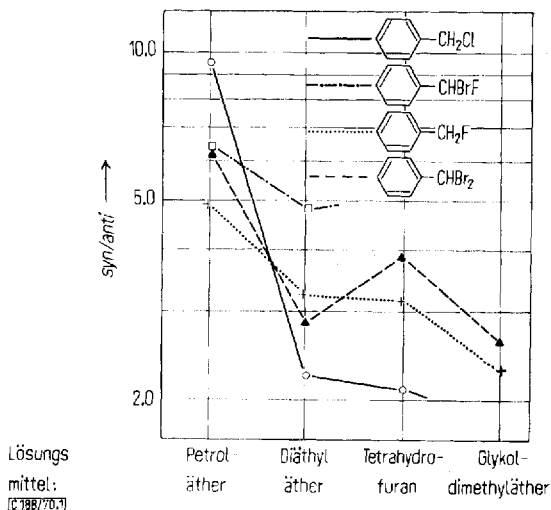
⁹⁾ G. L. Closs, R. A. Moss und J. J. Coyle, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4985 (1962).

¹⁰⁾ G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. **82**, 5723 (1960); G. L. Closs und G. M. Schwartz, ebenda **82**, 5729 (1960).

Wir studierten nun in einer grundsätzlich gleichartigen Untersuchung die relative Bildungsgeschwindigkeit von *syn*- und *anti*-7-Phenyl-norcaran aus Cyclohexen. Es war bekannt, daß das Verhältnis, in dem diastereomere Cyclopropane aus dem Phenylcarben (oder seinen Carbenoiden) hervorgehen, je nach Reaktionsbedingungen erheblich schwanken kann, beispielsweise zwischen 1.0 und 4.7 bei der Anlagerung an *cis*-Buten^{5,11)}.



Zusätzlich prüften wir aber, ob sich die Reaktionsprodukte auch an die Entstehungsgeschichte der *Carbenoid*-Zwischenstufe „erinnern“. Dazu ließen wir *n*-Butyllithium auf Mischungen von Cyclohexen mit Benzylfluorid, Benzylchlorid, Benzylidenbromid und Benzyliden-bromid-fluorid in vier verschiedenen Lösungsmitteln einwirken. Erwartungsgemäß erwiesen sich die beobachteten *syn*-/*anti*-Verhältnisse als sowohl vom Solvens¹²⁾ wie auch von der Natur des vor oder während der Cyclopropan-Bildung eliminierten Lithiumhalogenids¹³⁾ abhängig. Überraschenderweise



Abbild. 1. Verhältnisse von *syn*- zu *anti*-7-Phenyl-norcaran aus Cyclohexen in Petroläther-, Diäthyläther-, Tetrahydrofuran- und Glykoldimethyläther-Lösung mit *n*-Butyllithium sowie Benzylfluorid, Benzylchlorid, Benzylidenbromid oder Benzyliden-bromid-fluorid (die Anordnung der Lösungsmittel auf der Diagramm-Abszisse geschah willkürlich)

¹¹⁾ S. H. Goh, L. E. Closs und G. L. Closs, J. org. Chemistry **34**, 25 (1969).

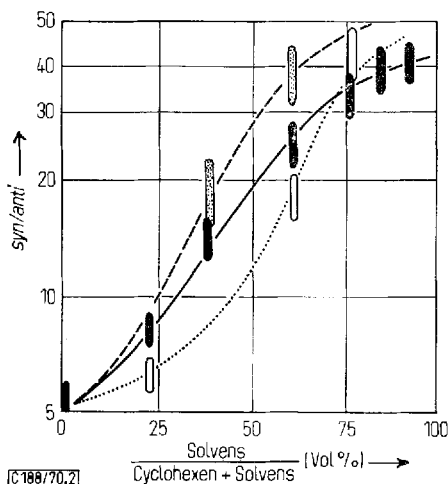
¹²⁾ Vgl. hierzu l. c. 9), S. 4045.

¹³⁾ Vgl. U. Schöllkopf und H. Görth, Liebigs Ann. Chem. **709**, 97 (1967).

lieferten selbst Benzylfluorid und Benzyliden-bromid-fluorid unterschiedliche Produktverhältnisse, obwohl beidemale dieselbe „Carbenoid“-Zwischenstufe, nämlich α -Fluor-benzyllithium, durchlaufen werden sollte*) (Abbild. 1).

Die Abhängigkeit des *syn*-/anti-Verhältnisses von der Konzentration des Reaktionspartners

Unterstellen wir einmal trotz naheliegender Vorbehalte^{8b)}, daß ebenso wie in der Gasphase¹⁴⁾ auch in Lösung unterschiedlich „heiße“ Carbene (oder sogar „Carbenoide“) auftreten können! Dann sollte die Selektivität der Reaktion — erkenntlich am Produktverhältnis — zunehmen, wenn man die Konzentration des Reaktionspartners senkt. Die kurzlebige Zwischenstufe, deren mittlere Lebensdauer entsprechend anwächst, erhält nämlich dadurch Gelegenheit, sich „abzukühlen“. Tatsächlich ließ sich im Falle der Umsetzung zwischen Phenylcarben und Cyclohexen eine derartige Konzentrationsabhängigkeit des Diastereomerenverhältnisses nachweisen: Das Verhältnis, in welchem *syn*- und *anti*-Phenylnorcaran entstanden, betrug 5,7, wenn *n*-Butyllithium auf Benzylidendibromid in reinem Cyclohexen einwirkte, und stieg monoton auf annähernd 40 an, sobald man das Olefin mit zunehmenden Mengen Petroläther (bis zu einem Volumen-Verhältnis 1 : 12) verdünnte (Abbild. 2).

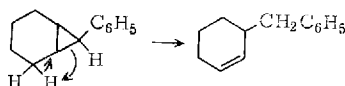


Abbild. 2. Abhängigkeit des Verhältnisses von *syn*- und *anti*-Phenylnorcaran von der Konzentration des Cyclohexens im Reaktionsgemisch bei der Umsetzung von *n*-Butyllithium mit Benzylidendibromid in Petroläther (—), mit Benzylchlorid in Petroläther (.....) sowie mit Benzylchlorid in Toluol (---)

*) Zu bedenken ist freilich, daß aus dem Halogen-Metall-Austausch zwischen Benzylidenbromid-fluorid und *n*-Butyllithium Butylbromid hervorgeht und dieses in langsamer Reaktion mit weiterem *n*-Butyllithium Lithiumbromid freisetzt. Kontrollversuchen zufolge scheint dieses Lithiumbromid jedoch nicht für die Diskrepanz in den *syn*-/anti-Verhältnissen verantwortlich zu sein. Die Untersuchungen zu diesem Punkt werden fortgesetzt.

¹⁴⁾ Übersicht: H. M. Frey, P. P. Gaspar und G. S. Hammond in W. Kirmse, Carbene Chemistry, S. 217—272, Academic Press, New York 1964.

Bei Verwendung von Benzylidendibromid als Phenylcarben-Quelle entstand außer den diastereomeren Phenylnorcaranen sowie großen Mengen *cis*- und *trans*-Stilben ein Gemisch stellungsisomerer Benzyl-cyclohexene, in welchem das 1-Benzyl-cyclohexen-(1) überwog und deren Menge auch bei abnehmender Cyclohexen-Konzentration annähernd konstant blieb, während die Ausbeute an Cycloadditionsprodukten stetig zurückging. Diese Befunde ließen befürchten, daß die konzentrationsabhängige Zunahme des *syn*-/*anti*-Verhältnisses lediglich durch Sekundärprozesse vorgetäuscht würde. Tatsächlich lagerte sich Phenylnorcaran beim Versuch seiner präparativ-gaschromatographischen Isolierung quantitativ in das 3-Benzyl-cyclohexen-(1) um.



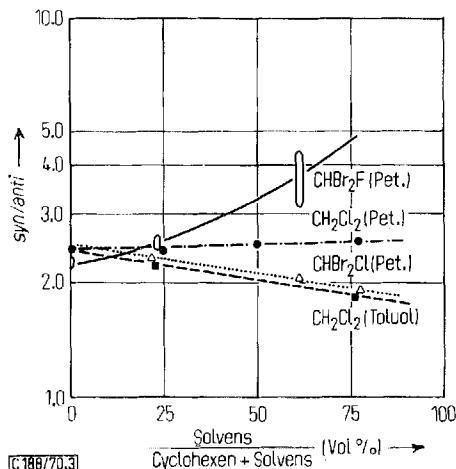
In möglichst „echt“ simulierten Blindversuchen — vor allem auch mit Lithium-Salzen „*in statu nascendi*“ — waren jedoch die diastereomeren 7-Phenyl-norcarane gegenüber *n*-Butyllithium völlig beständig. Restlos überzeugte dann der Nachweis, daß das *syn*-/*anti*-Verhältnis des Phenylnorcarans mit zunehmender Substratverdünnung auch dann ansteigt, wenn man Benzylchlorid anstatt Benzylidendibromid als Carben-Quelle einsetzt, obwohl hierbei überhaupt keine Benzyl-cyclohexene entstehen.

Trotzdem vermochten diese Kontrollen nicht alle Bedenken zu zerstreuen. Denn könnte nicht die Verschiebung des *syn*-/*anti*-Quotienten lediglich auf die Änderung des Reaktionsmediums, also auf einen spezifischen Solvenseffekt¹⁵⁾, zurückzuführen sein? Dieser Einwand ließ sich in doppelter Weise entkräften: Erstens bildeten sich in einem Solvensgemisch aus Penten-(1), Cyclohexen und Petroläther (Volumverhältnis 20 : 77 : 3) 1-Propyl-2-phenyl-cyclopropan und 7-Phenyl-norcaran im *syn*-/*anti*-Verhältnis 3.5 bzw. 4.6, dagegen bei einem Mischungsverhältnis von 20 : 23 : 57 im *syn*-/*anti*-Verhältnis 2.9 bzw. 26! Folglich muß es für die Stereoselektivität der Carben-Addition an ein Olefin unerheblich sein, ob dieses vorwiegend in einem gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoff gelöst ist, solange seine Gesamtkonzentration konstant gehalten wird. Zweitens zeigt der konzentrationsbedingte Gang des *syn*-/*anti*-Verhältnisses einen ähnlichen Verlauf, wenn Toluol anstelle von Petroläther als Lösungsmittel dient (Abbild. 2).

Eine Deutung dieser merkwürdigen Stereoselektivitätsphänomene käme zweifellos verfrüht. Die anschauliche Vorstellung, die Carbene (oder „Carbenoide“) entstünden als „heiße“ (reaktive, unselektive) Spezies und würden erst allmählich „abgekühlt“, erklärt nicht alle Befunde. Auch bei *Halogencarben*-Additionen finden sich nämlich konzentrationsabhängige Verschiebungen der Diastereomerenzusammensetzung wieder. Jedoch nur beim „Fluorcarben“ steigt die *syn*-Selektivität mit wachsender Substratverdünnung an, während sie beim „Chlorcarben“ je nach Reaktionsbedingungen stagniert oder *abnimmt* (Abbild. 3).

¹⁵⁾ Z. B. erkannten P. S. Wharton und A. R. Fritzberg (unveröffentlichte Versuche) einen nachhaltigen Lösungsmiteleinfluß auf das Verhältnis von Cyclopropan-Bildung zu Einschiebung bei der Addition von Dibromcarben oder Äthoxycarbonylcarben an $\Delta^{4a(sa)}$ -Octalin.

Bemerkenswerterweise treffen sich die *syn*-/*anti*-Kurven der Chlorcarben-Addition, wie bereits im Falle der Phenylcarben-Addition beobachtet, ohne Rücksicht auf das Halogen im Ausgangsmaterial in ein und demselben Punkt, wenn unverdünntes Cyclohexen als Solvens und Substrat dient.



Abbild. 3. Relative Bildungsgeschwindigkeit von *syn*- und *anti*-7-Fluor- sowie *syn*- und *anti*-7-Chlor-norcaran in Abhängigkeit von der Cyclohexen-Konzentration, und zwar bei der Einwirkung von *n*-Butyllithium auf Fluordibrommethan in Petroläther (—○—), auf Dichlormethan in Petroläther (—●—), auf Chlordibrommethan in Petroläther (·····△·····) sowie auf Dichlormethan in Toluol (—▲—)

Für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen sind wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, Düsseldorf, sehr zu Dank verpflichtet. Dr. A. Mannschreck, Heidelberg, half uns freundlicherweise die Kernresonanzspektren auszuwerten.

Beschreibung der Versuche

Alle Versuche wurden in Reinstickstoff-Atmosphäre (99.7% N₂) ausgeführt.

Lösungsmittel: Äther wurden durch Abdestillieren von Lithiumaluminiumhydrid getrocknet. Kohlenwasserstoffe wurden zuerst fraktioniert und dann von Natrium-Kalium-Legierung abdestilliert. Der verwendete Petroläther siedete zwischen 40 und 60°.

n-Butyllithium war 1.5 *m* in einem Hexan-Isomerengemisch gelöst. In jenen Ansätzen, bei denen kein oder nur wenig Petroläther zugegen sein sollte, wurde das Butyllithium bei 0.2 Torr vom Hexan befreit und dann in dem berechneten Volumen Cyclohexen, Toluol usw. aufgenommen.

Gaschromatographie¹⁶⁾: Ausbb. wurden meist im Vergleich zu einem „inneren Standard“ ermittelt. Wie man sich in einigen Fällen überzeugte, sprachen die verwendeten Wärmeleitfähigkeits-Detektorsysteme nahezu gleich sensibel auf die gewählten Standard-Substanzen und die zu analysierenden Substanzen an, so daß die Verhältnisse der Peakflächen mit den Verhältnissen der Substanzgewichte gleichgesetzt und auf die Korrektur durch Eichfaktoren verzichtet werden durfte.

Die **Kernresonanzspektren** (60 MHz-Gerät) wurden stets in CCl₄ aufgenommen.

¹⁶⁾ Zahlreiche Gaschromatogramme verdanken wir Herrn W. Haseloff.

Substanzen

syn- und *anti*-7-Fluor-norcaran standen von einer früheren Untersuchung¹⁷⁾ her zur Verfügung. *syn*- und *anti*-7-Chlor-norcaran¹⁰⁾, *syn*- und *anti*-7-Phenyl-norcaran^{8,9)}, 1-Benzyl-cyclohexen-(1)¹⁸⁾, Chlordibrommethan¹⁹⁾ sowie Benzylidendibromid²⁰⁾ und Benzylidenbromid-fluorid²¹⁾ wurden gemäß Literaturangaben hergestellt. Fluordibrommethan wurde auf bekannte Weise gewonnen. Einzelheiten der Darstellung werden an anderer Stelle mitgeteilt²²⁾.

3-Benzyl-cyclohexen-(1): Zu 16.1 g (0.1 Mol) *3-Brom-cyclohexen-(1)*²³⁾ in 20 ccm Hexamethylphosphorsäuretriamid²⁴⁾ tropfte man unter kräftigem Rühren in 60 Min. 100 ccm 1 *m* ätherisches *Benzylmagnesiumbromid*, wobei sich das Reaktionsgemisch trübte, weil sich die beiden Lösungsmittel nicht vollständig mischen; das System erwärmte sich zum Sieden. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1/2 Stde. unter Rückfluß gekocht, worauf der *Gilman*-Test negativ ausfiel. Das Reaktionsgemisch wurde mit verd. *Salzsäure* hydrolysiert und die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Calciumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand destilliert. Bei Sdp.₂₀ 130–135° gingen 11.0 g (64%) *3-Benzyl-cyclohexen-(1)* über, dessen Struktur durch NMR-Spektrum und Analyse gesichert wurde.

C₁₃H₁₆ (172.3) Ber. C 90.67 H 9.33 Gef. C 90.39 H 9.44

NMR (gegen TMS): 5 arom. H δ – 7.1, 2 olefin. H (scheinbar Singulett bei – 5.57, möglicherweise aber kompliziertes Multipl. zwischen – 5.3 und – 5.9), 2 Benzyl-H und 1 Methin-H zwischen – 2.3 und – 2.9 (Benzyl-H scheinbar als Singulett bei – 2.50, vermutlich jedoch kompliz. Multipl. zus. mit Methin-H), 2 Allyl-H – 1.9, 4 weitere aliph. H bei ca. – 1.5.

syn- und *anti*-1-Propyl-2-phenyl-cyclopropan: Zu einem Gemisch von 45 g (0.5 Mol) *Penten-(1)* und 18.6 g (0.15 Mol) *Benzylchlorid* wurden in 3 Stdn. 0.15 Mol *n*-Butyllithium in 100 ccm Petroläther getropft. Nach der Hydrolyse enthielt die organische Phase 19% Benzylchlorid, 70% *Pentylbenzol* sowie 1.0 g (5%) einer schwerer flüchtigen Verbindung, die nach fraktionierter Destillation (Sdp.₁₅ 110–120°) und präparativ-gaschromatographischer Nachreinigung (A 700, 6 m Silikon + Behensäure + Phosphorsäure (10% : 3% : 2%), 130–140°) als *1-Propyl-2-phenyl-cyclopropan* identifiziert wurde.

C₁₂H₁₆ (160.3) Ber. C 89.13 H 10.07 Gef. C 90.17 H 9.50

Erwartungsgemäß waren zwei diastereomere *1-Propyl-2-phenyl-cyclopropane* entstanden. Durch Retentionszeitvergleich mit authent. Material, das aus *trans*-1-Phenyl-penten-(1) durch *Simmons-Smith*-Reaktion gewonnen worden war, wurde dem schwerer flüchtigen Diastereomeren die *trans*(= *anti*-)Konfiguration zugeordnet.

Variation des als Phenylcarben-Quelle verwendeten Halogenids

Zu 40 mMol des Halogenids in 6 ccm Cyclohexen und 6 ccm eines Lösungsmittels (Petroläther, Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Glykoldimethyläther) wurden bei 20° (Wasserbad) in

¹⁷⁾ M. Schlosser und G. Heinz, Angew. Chem. 79, 617 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 629 (1967).

¹⁸⁾ D. Kurssanoff, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2297 (1931).

¹⁹⁾ O. Jacobsen und R. Neumeister, Ber. dtsch. chem. Ges. 15, 599 (1882).

²⁰⁾ C. Siebert, Liebigs Ann. Chem. 341, 15 (1905).

²¹⁾ R. A. Moss, Tetrahedron Letters [London] 1968, 1961.

²²⁾ M. Schlosser und G. Heinz, in Vorbereitung.

²³⁾ K. Ziegler, A. Späth, E. Schaaf, W. Schumann und E. Winkelmann, Liebigs Ann. Chem. 551, 80, 93, 110 (1942); L. Horner und E. H. Winkelmann, Angew. Chem. 71, 349 (1959).

²⁴⁾ Vgl. H. Normant, Angew. Chem. 79, 1029 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1046 (1967); H. F. Ebel und R. Schneider, Angew. Chem. 77, 914 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 878 (1965).

1 Stde. 20 mMol *n*-Butyllithium (in 12.5 ccm Hexan) getropft. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch (1.5 m, 30proz. Silikongummi SE 30, 150°) anhand authent. Vergleichssubstanzen identifiziert. Als Nebenprodukte entstanden wechselnde Mengen *Pentylbenzol*, *Benzylcyclohexen*, *Stilben* und *Bibenzyl* (letzteres, wenn überhaupt, nur in geringer Menge).

Verdünnungseffekt: Variation der Olefin-Konzentration

a) *Darstellung von 7-Phenyl-norcaran aus Cyclohexen und Benzylchlorid (präparativer Ansatz):* Zu 37.8 g (0.3 Mol) *Benzylchlorid* und 90 ccm *Cyclohexen* wurden bei 20° (Wasserbad) in 2 Stdn. 0.3 Mol *n*-Butyllithium in 200 ccm Hexan getropft (magnetisches Rühren). Die organische Phase wurde dann hydrolysiert, gewaschen, getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Laut Gaschromatographie (2 m, 15proz. SE 30, 130°, dann 150°; 2 m, 15% Carbowax, 130°) enthielt das Reaktionsgemisch 2.7% *Benzylchlorid*, 59% *Pentylbenzol*, 15% *syn*- und *anti*-7-*Phenyl-norcaran* (im Verhältnis 13:1), 12% *trans-Stilben* und außerdem 5.6% einer zunächst unbekannten Substanz.

Die unbekannte Substanz wurde durch fraktionierte Destillation (Sdp.₂₀ 122–128°) und präparative Gaschromatographie (A 700, 3 m, 30proz. SE 30, 120–130°) isoliert. Verbrennungsanalyse, IR- und NMR-Spektrum²⁵⁾ (scheinbares Singulett bei δ –5.57, vermutlich aber kompliziertes Multiplett der olefin. H sowie schwach aufgelöste, ineinanderfließende Multipletts bei δ –1.9 und –1.6, bezogen auf Tetramethylsilan, richtiges Intensitätsverhältnis) lassen sich mit der Struktur eines *Bi-[cyclohexen-(2)-yls]* vereinbaren.

$C_{12}H_{18}$ (162.3) Bcr. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.94 H 10.98

Die präparativ-gaschromatographische Abtrennung (3 m, 20proz. SE 30, A 700, Temperatur des Einspritzblocks 240°) mißlang: das aufgefangene Material erwies sich aufgrund des NMR-Spektrums als reines 3-*Benzyl-cyclohexen-(1)*²⁶⁾. Durch mehrmalige fraktionierte Destillation konnte jedoch 7-*Phenyl-norcaran* isoliert werden, das nur noch mit Spuren *trans-Stilben* verunreinigt war. Sein NMR-Spektrum stimmt mit dem von authent. 7-*Phenyl-norcaran* (*syn*: *anti* = 7.5) überein. Der Destillationsrückstand enthielt *trans-Stilben*, das nach einmaliger Kristallisation aus Äthanol bei 120–122° schmolz und dessen Mischprobe mit authent. Material keine Depression ergab.

b) *Darstellung von syn- und anti-7-Phenyl-norcaran in Petroläther oder Toluol ausgehend von Benzylchlorid oder Benzylidendibromid:* Zur Lösung von 20 mMol des *Halogenids* in 6 ccm eines *Petroläther/Cyclohexen*-Gemisches wurden bei 0° in 1 Stde. 10 mMol *n*-Butyllithium in 6.5 ccm des gleichen Gemisches²⁷⁾ getropft. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch anhand authent. Vergleichssubstanzen identifiziert (1.5 m, 15proz. Silikongummi SE 30, 130° → 140°; 2 m, 10% Silikonöl + 3% Behensäure + 2% Phosphorsäure, Standardsubstanz: Undecan). Die Ergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt.

²⁵⁾ Unser Produkt stimmt kernresonanzspektroskopisch bestens mit auf anderem Wege erhaltenen *Bi-[cyclohexen-(2)-yl]* überein (*M. Regitz, H. Scherer und W. Anschütz, Tetrahedron Letters* [London] 1970, 753).

²⁶⁾ In Kontrollversuchen ließ sich zeigen, daß unter den gewählten Bedingungen *Benzyliden-cyclohexan* und 3-*Benzyl-cyclohexen-(1)* den Gaschromatographen unverändert passieren, wogegen 1-*Benzyl-cyclohexen-(1)* teilweise und 7-*Phenyl-norcaran* vollständig zu 3-*Benzyl-cyclohexen-(1)* isomerisiert wird (bearbeitet von Dr. Le Van Chau).

²⁷⁾ Petroläther-freie Lösungen von *n*-Butyllithium in Cyclohexen wurden bereitet, indem man aus der käuflichen Lösung der Organometall-Verbindung das gesamte Hexan i. Vak. abdestillierte und den öligen Rückstand unter Eiskühlung in Cyclohexen aufnahm. Derartige Lösungen wurden stets sogleich weiterverwendet, obgleich sie sich im Blindversuch als haltbar erwiesen hatten.

c) *7-Phenyl-norcaran* und *1-Propyl-2-phenyl-cyclopropan*: Wie unter b) beschrieben, ließ man *n-Butyllithium* auf *Benzylidendibromid* in einer Mischung aus Petroläther, *Cyclohexen* und *Penten-(1)* einwirken. Die gaschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist in der Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 1. Umsetzung von Benzylidendibromid und Benzylchlorid mit *n-Butyllithium* in Gegenwart von Cyclohexen

Halogenid	Solvens	Solvens/ Cyclohexen (v/v)	nicht ver- brauchtes Halogenid	Bi-[cyclo- hexen-(2)- yl]	Pentyl- benzol	Benzyl- cyclo- hexene	Stilben (<i>cis</i> : <i>trans</i>)	7-Phenyl- norcaran ^{b)} (<i>syn</i> : <i>anti</i>)
C ₆ H ₅ CHBr ₂	Petrol- äther	0 : 100	21 %	≤1 %	a)	5–10 %	5–10 %	20 % (5.7)
		23 : 77	24 %	≤1 %	a)	5–10 %	5–10 %	8 % (7.2)
		38.5 : 61.5	19 %	≤1 %	a)	5–10 %	5–10 %	7 % (14.2)
		61.5 : 38.5	14 %	≤1 %	a)	5–10 %	5–10 %	7 % (23.5)
		77 : 23	17 %	≤1 %	a)	5–10 %	5–10 %	7 % (34)
		85 : 15	28 %	≤1 %	a)	5–10 %	5–10 %	3 % (37)
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	Petrol- äther	92.5 : 7.5	31 %	≤1 %	a)	5–10 %	5–10 %	2 % (38)
		23 : 77	54 %	1.4 %	18 %	<1 %	3 % (<0.05)	5 % (6.8)
		61.5 : 38.5	40 %	1 %	34 %	<1 %	4 % (<0.05)	4 % (16.2)
	Toluol	77 : 23	50 %	0.3 %	39 %	<1 %	3 % (<0.05)	2.4 % (40)
		38.5 : 61.5	a)	1.1 %	23 %	<1 %	4 % (<0.05)	3 % (>15)
		61.5 : 38.5	<1 %	0.5 %	11 %	<1 %	3 % (<0.05)	2 % (>30)

a) Wurde nicht bestimmt, war aber vorhanden.

b) Wahrscheinlicher Fehler ± 10–15%.

Tab. 2. Ausbeuten von *syn*- und *anti*-7-Phenyl-norcaran sowie *syn*- und *anti*-1-Propyl-2-phenyl-cyclopropan bei Versuch c) (vorstehend)

Pet. ^{a)} /Cyclohexen/ Penten-(1)	{Pet. ^{a)} + Penten}/ Cyclohexen	zurückgew. Benzyliden- dibromid	1-Propyl- 2-phenyl- cyclopropan (<i>syn</i> : <i>anti</i>) ^{b)}	7-Phenyl- norcaran (<i>syn</i> : <i>anti</i>) ^{b)}
37 : 15 : 13	77 : 23	29 %	3 % (2.9)	2 % (26)
2 : 50 : 13	23 : 77	23 %	2 % (3.5)	6 % (4.6)

a) „Pet.“ bedeutet Petroläther (Siedebereich 40–60°).

b) Wahrscheinlicher Fehler ± 12%.

Tab. 3. Umsetzung von Fluordibrommethan, Chlordinbrommethan und Dichlormethan mit *n-Butyllithium* in Gegenwart von wechselnden Mengen Cyclohexen

Halogen- methan	Solvens	Solvens/ Cyclohexen (v/v)	Penten-(1) a)	7-Fluor- norcaran (<i>syn</i> : <i>anti</i>)	7-Brom- norcaran (<i>syn</i> : <i>anti</i>)	7-Chlor- norcaran (<i>syn</i> : <i>anti</i>)
CHBr ₂ F	Petrol- äther	0 : 100	16 %	18 % (2.24)	10 % (1.11)	—
		23 : 77	10 %	12 % (2.45)	11 % (1.21)	—
		61.5 : 38.5	11 %	4 % (3.8 ^{c)})	15 % (1.13)	—
CHBr ₂ Cl	Petrol- äther	0 : 100	b)	—	4 % (1.2)	9 % (2.45)
		23 : 77	b)	—	3 % (1.1)	10 % (2.30)
		38.5 : 61.5	b)	—	3 % (1.5)	8 % (2.00)
		77 : 23	b)	—	3 % (1.3)	6 % (1.85)
CH ₂ Cl ₂	Petrol- äther	0 : 100	b)	—	—	31 % (2.39)
		25 : 75	b)	—	—	16 % (2.37)
		50 : 50	b)	—	—	16 % (2.46)
		75 : 25	b)	—	—	10 % (2.46)
	Toluol	23 : 77	b)	—	—	8 % (2.15)
		77 : 23	b)	—	—	1 % (1.85)

a) Charakterisiert als 1,2-Dibromid.

b) Nicht bestimmt.

c) Fehler hier ± 20 %, ansonsten ± 3 %.

7-Fluor-norcaran und 7-Chlor-norcaran (Verdünnungsreihen): Zu einer Lösung von 60 mMol Halogenmethan in 18 ccm Solvens-Cyclohexen-Gemisch wurden unter Wasserkühlung (20°) in 45 Min. 30 mMol *n*-Butyllithium in 20 ccm des gleichen Solvens-Cyclohexen-Gemisches getropft. Gaschromatographische Analyse: 1.5 m, 15% Carbowax 20 M, 80°; 1.5 m, 15% Apiezon L, 100° (bei Fluornorcaran-liefernden Ansätzen); 1.5 m, 15% Carbowax 20 M, 100° (bei Chlornorcaran-liefernden Ansätzen); Chlorbenzol (Zugabe nach Hydrolyse) und *n*-Octan als Standardsubstanzen. Tab. 3 enthält die Ergebnisse. Außer den aufgeführten Verbindungen wurde stets *1-Brom-pentan* in schwankenden Mengen gefunden (2–10%). 7-Fluor-7-brom-norcaran oder 7-Chlor-7-brom-norcaran ließen sich niemals auch nur in Spuren nachweisen.

[188/70]