

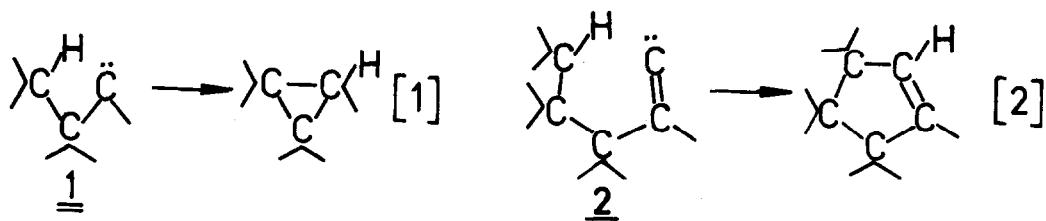
INTRAMOLEKULARE C-H-INSERTION BEI ALKYLIDEN-CARBENOÏDEN  
ZU CYCLOPENTEN-DERIVATEN

Rolf Hartmuth Fischer, Manfred Baumann und Gert Köbrich <sup>+</sup>

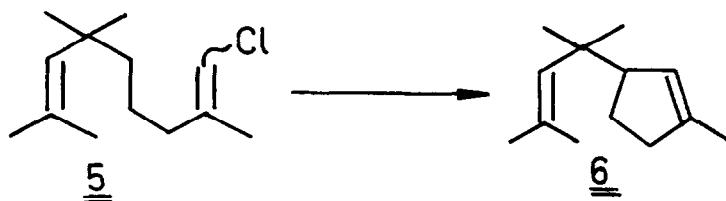
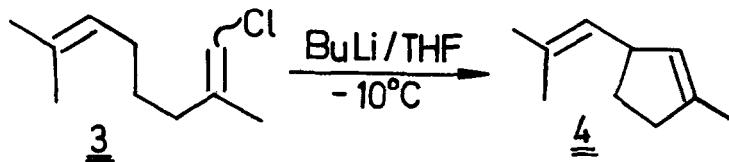
Institute für Organische Chemie der Universität Heidelberg und der Technischen Universität Hannover  
D-3000 Hannover, Schneiderberg 1B

(Received in Germany 31 January 1974; received in UK for publication 13 February 1974)

Im Gegensatz zur eingehend untersuchten <sup>1)</sup> intramolekularen C-H-Insertion bei Alkylcarbenen 1 (bzw. deren Carbenoiden) zu Cyclopropanen (Gl. [1]) sind C-H-Insertionen bei Alkylidencarbenen 2 (bzw. -carbenoiden) bislang unbekannt <sup>2)</sup>. Wir fanden das erste Beispiel bei der  $\alpha$ -Eliminierung am Chlorolefin 3 mit n-Butyllithium in THF bei  $-10^{\circ}\text{C}$ . Statt eines überbrückten Methylenencyclopropan <sup>3)</sup> entstand in 62%



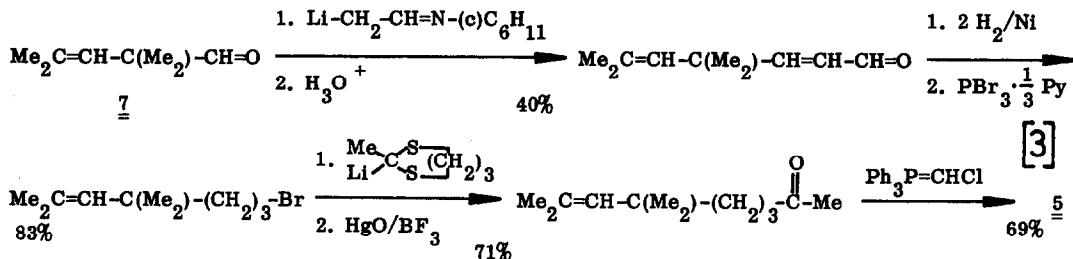
Reinausbeute 1-Methyl-3-isobutenylcyclopent-1-en (4) [ $n_{\text{D}}^{20} = 1.4687$ ,  $K_{\text{p}}_{12} 55-56^{\circ}\text{C}$ ] neben 13% Kupplungsprodukt 3 ( $n_{\text{D}}^{20} = 1.4553$ ,  $K_{\text{p}}_{14} 116-120^{\circ}\text{C}$ ). Unter gleichen Bedingungen, jedoch bei  $-60^{\circ}\text{C}$ , entstand aus dem Substrat 5 in hoher Ausbeute ein etwa hälftiges Gemisch des Cyclopentens 6 [ $n_{\text{D}}^{20} = 1.4575$ ,  $K_{\text{p}}_{12} 89-90^{\circ}\text{C}$ ] und des Kupplungsproduktes 5 ( $n_{\text{D}}^{20} = 1.4491$ ,  $K_{\text{p}}_{0.5} 72-73^{\circ}\text{C}$ ).



Diese Ergebnisse legen zwei Schlußfolgerungen nahe, die inzwischen durch eine systematische Untersuchung <sup>4)</sup> bestätigt wurden:

1. Die C-H-Einschiebung findet gemäß Gl. [2] stets in der 5-Position statt.
2. Das Produktverhältnis hängt stark von der Reaktionstemperatur ab: Höhere Temperatur begünstigt die C-H-Insertion gegenüber der Cl/Bu-Substitution.

Darstellung der Substrate 3 und 5: Chlormethylenierung <sup>5)</sup> des Ketons 3 (C=O statt C=CHCl) <sup>6)</sup> ergibt 3 [Ausb. 74%,  $n_D^{20} = 1.4685$ ,  $K_p$   $91-92^\circ\text{C}$ ]. 5 ist aus 7 <sup>7)</sup> durch die in Gl. [3] skizzierte Folge zugänglich, deren Kern drei lithiumorganische Reaktionen - gezielte Aldolkondensation <sup>8)</sup>, nucleophile Acetylierung <sup>9)</sup> und Wittig-Chlormethylenierung <sup>5)</sup> - bilden <sup>10)</sup>.



Die Struktur der genannten Verbindungen wurde elementaranalytisch und spektroskopisch gesichert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

#### LITERATUR

- 1) W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2. Aufl., S. 236 ff, Academic Press, 1971.
- 2) G. Köbrich et al., Angew. Chem. 79, 15 (1967) [I. E. 6, 41], 84, 557 (1972) [I. E. 11, 473].
- 3) M. Baumann und G. Köbrich, Tetrahedron Lett. 1974, vorstehend, und dort zitierte Lit.
- 4) D. Marx, unveröffentlichte Versuche; Diplomarbeit, Techn. Univers. Hannover, 1973.
- 5) G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. 99, 689 (1966), und dort zitierte Lit.
- 6) M. Julia, S. Julia und R. Guégan, Bull. Soc. Chim. France 1960, 1072.
- 7) R. H. Hasek, R. D. Clark und J. H. Chaudet, J. Org. Chem. 26, 3130 (1961).
- 8) G. Wittig und H. Reiff, Angew. Chem. 80, 8 (1968) [I. E. 7, 7], und dort zitierte Lit.
- 9) D. Seebach, Synthesis 1, 17 (1969) und dort zitierte Lit.; E. Vedejs und P. L. Fuchs, J. Org. Chem. 36, 366 (1971).
- 10) Näheres s. M. Baumann, Dissertation, Techn. Univers. Hannover, 1972.