

INTRAMOLEKULARE REAKTIONEN VON ALKYLCARBENEN

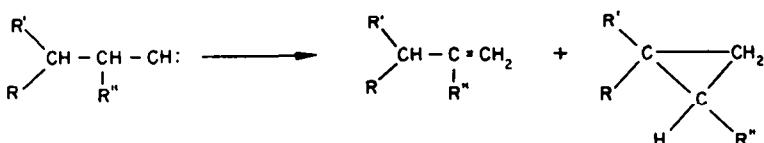
W. KIRMSE und G. WÄCHTERSHÄUSER
Chemisches Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Received 2 August 1965)

Zusammenfassung—Zahlreiche verzweigte Alkylcarbene wurden durch alkalisch-thermische Spaltung der entsprechenden Tosylhydrazone erzeugt. Diese Carbene zeigen bei ihren intramolekularen Einschiebungsreaktionen (Cyclopropanbildung) beträchtliche Selektivität, die stark von sterischen Faktoren abhängt. Die Produktverhältnisse werden durch einen Uebergangszustand erklärt, in dem Carben-Kohlenstoff und C-H-Bindung nahezu eben (ekliptisch) angeordnet sind. Die Selektivität der Alkylcarbene nimmt mit wachsender Molekülgöße zu.

Abstract—Various branched alkylcarbenes have been generated by alkaline decomposition of the corresponding tosylhydrazones. The intramolecular insertion reactions of these carbenes (formation of cyclopropanes) proceed with appreciable discrimination which depends strongly on steric effects. The product ratios are consistently explained by a transition state with approximately planar (eclipsed) configuration of the carbene-carbon and the carbon-hydrogen bond. The selectivity of alkylcarbenes increases with increasing mol. wt.

ALKYLCARBENE liefern unter Verschiebung von β -Wasserstoff Olefine und unter Einschiebung in γ -C-H-Bindungen Cyclopropanderivate:¹



Umlagerungen treten nur bei kleinen Ringen² und bei β -arylstituierten Carbenein³ in grösserem Umfang auf. Obwohl zahlreiche Beispiele bekannt sind, fehlt eine systematische Untersuchung der Faktoren, welche den Verlauf intramolekulärer Carben-Reaktionen bestimmen. Angesichts der statistischen Reaktion des Methylen mit C-H-Bindungen in flüssiger Phase⁴ interessiert besonders die Frage, ob Alkylcarbene eine Selektivität entfalten und wovon diese abhängt. Wir haben eine Reihe

¹ L. Friedman u. H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 5512 (1959); ² W. Kirmse u. W. v. E. Doering, *Tetrahedron* **11**, 266 (1960); ³ L. Friedman u. J. G. Berger, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 492, 500 (1961); ⁴ G. L. Closs, *Ibid.* **84**, 809 (1962); ⁵ E. Schmitz, D. Habisch u. A. Stark, *Angew. Chem.* **75**, 723 (1963); ⁶ W. Kirmse u. B. v. Wedel, *Liebigs Ann.* **666**, 1 (1963); ⁷ H. G. Richey, Jr. u. E. A. Hill, *J. Org. Chem.* **29**, 421 (1964).

⁸ L. Friedman u. H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 1002 (1960); ⁹ I. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless u. L. Friedman, *Ibid.* **87**, 659 (1965).

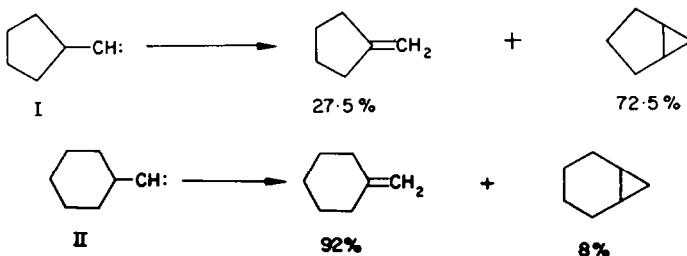
¹⁰ L. Hellerman u. R. L. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 139 (1935); ¹¹ H. Philip u. I. Keating, *Tetrahedron Letters* 523 (1961); ¹² P. B. Sargeant u. H. Shechter, *Ibid.* 3957 (1964).

¹³ W. v. E. Doering, R. G. Butterly, R. G. Laughlin u. N. Chaudhuri, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3224 (1956); ¹⁴ D. B. Richardson, M. C. Simmons u. I. Dvoretzky, *Ibid.* **82**, 5001 (1960); **83**, 1934 (1961).

verzweigter Alkylcarbene durch alkalisch-thermische Spaltung von Aldehyd-tosylhydrazenen erzeugt. Diese Reaktion ist bei Ausschluß von Protonen-Donatoren der Thermolyse von Diazoverbindungen äquivalent.^{1a,5} Unsere Versuche wurden durch Eintropfen einer Lösung des Tosylhydrazons in Diglykoldimethyläther ("Diglyme") in eine siedende Suspension von Natriummethylat in Diglyme ausgeführt (ca. 170°). Methanol und leichtflüchtige Reaktionsprodukte wurden während der Reaktion abdestilliert. Die Gesamtausbeuten an Kohlenwasserstoffen betrugen 70–90%. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte gaschromatographisch, die Identifizierung durch Vergleich mit authentischen Präparaten. In einigen Fällen wurden zur besseren Trennung die Olefine hydriert. Einzelheiten sind dem experimentellen Teil zu entnehmen.

1. Konkurrierende Bildung von Olefinen und Cyclopropanen

Besonders drastisch unterscheidet sich das Verhältnis Olefin–Cyclopropan bei Cyclopentylcarben (I) und Cyclohexylcarben (II). Bei aliphatischen Carbenen mit β-Wasserstoff (vgl. III–V, XII, Tab. 1) variiert dieses Verhältnis nur wenig und liegt zwischen den Extremen I und II.



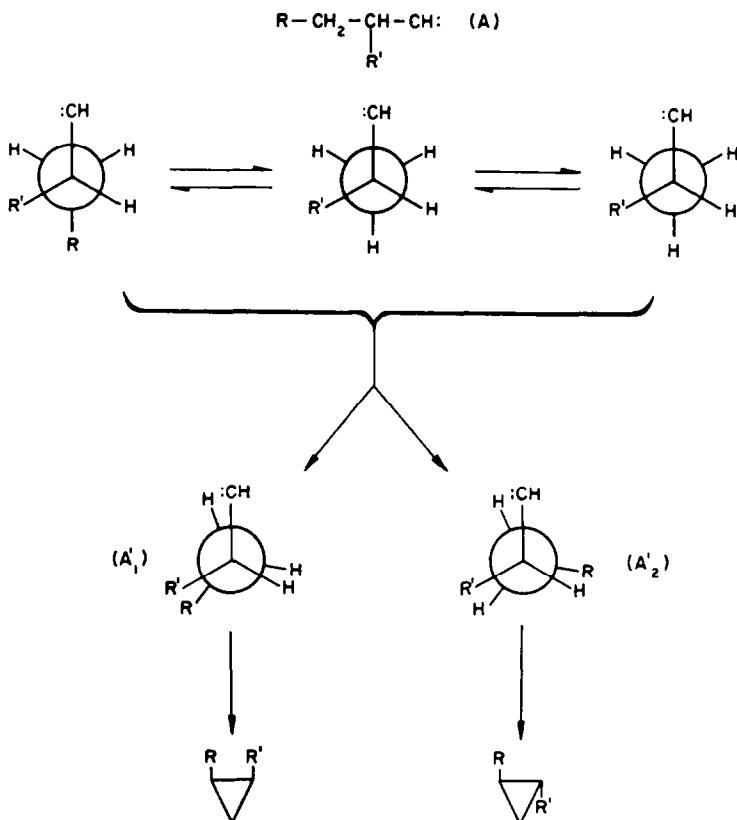
Ahnliche Ergebnisse erhielten bereits Richey und Hill^{1b} bei Eliminierungsreaktionen an Cycloalkylcarbonylchloriden. Wegen des unbekannten Anteils an β-Eliminierung bei ihren Versuchen war eine Bestätigung wünschenswert. Die hohe Cyclopropan-Ausbeute aus I lässt vermuten, daß eine nahezu ebene Anordnung des Carben-Kohlenstoffs, des benachbarten Ring-C-Atoms und der C–H-Bindung für die intramolekulare Einschiebung besonders günstig ist.^{1c} Bei II muss zur Einstellung einer solchen ekliptischen Konformation erhebliche Energie aufgewendet werden.

2. Konkurrierende Bildung cis-trans-isomerer Cyclopropane

Bei aliphatischen Carbenen mit "freier Drehbarkeit" von C–C-Bindungen ist im Ausgangszustand eine gestaffelte Konformation begünstigt. Im Cyclopropan als Endprodukt der Einschiebungsreaktion stehen die Substituenten ekliptisch. Im Übergangszustand sollten demnach stärkere ekliptische Wechselwirkungen als im Ausgangszustand auftreten und das Energieniveau mitbestimmen.⁶ Man darf daher erwarten, dass aus geeigneten Alkylcarbenen (A) mehr *trans*- als *cis*-1,2-Dialkylcyclopropane entstehen, da der Übergangszustand A'₁ energiereicher ist als A'₂. Tab. 1

^a J. W. Powell u. M. C. Whiting, *Tetrahedron* 7, 305 (1959).

^b Mit geringen Modifikationen gilt diese Überlegung auch, wenn die Einstellung eines Konformationsgleichgewichts nicht auf der Stufe des Carbens, sondern der Diazoverbindung erfolgt.

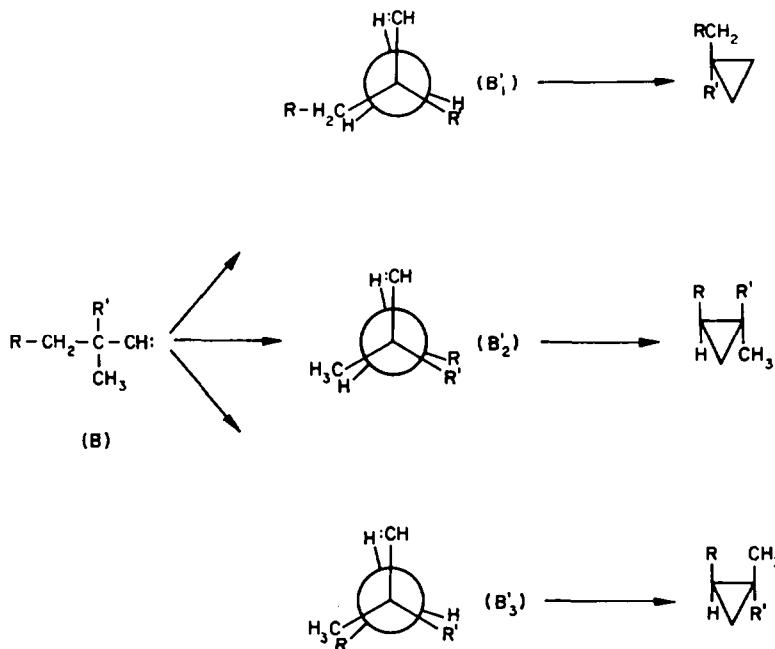


zeigt drei Beispiele (III: $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$; IV: $\text{R} = \text{CH}_3, \text{R}' = \text{C}_2\text{H}_5$; V: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{R}' = \text{CH}_3$), von denen III, bereits von Closs¹⁴ untersucht wurde. Uebereinstimmend mit der Erwartung ist das *cis-trans*-Verhältnis bei IV (0·19) und V (0·18) annähernd gleich und kleiner als bei III (0·30).

3. Konkurrierende Bildung strukturisomerer Cyclopropane

Bei Carbenen des Typs B kann Einschiebung in die primären (1°) C–H-Bindungen der Methylgruppe und die sekundären (2°) C–H-Bindungen der $\text{R}-\text{CH}_2$ -Gruppe erfolgen. Diese Konkurrenz wird nicht nur von der Bindungsart, sondern auch von sterischen Faktoren abhängen. Von den möglichen, annähernd ekliptischen Übergangszuständen ist B_1' (1° -Einschiebung) frei von Alkyl-Alkyl-Wechselwirkungen. Das gleiche gilt für B_2' , falls $\text{R}' = \text{H}$. Nur die Bildung von Monoalkyl-, 1,1-Dialkyl- und *trans*-1,2-Dialkylcyclopropanen erfolgt also ohne erhebliche sterische Einflüsse. Nur die konkurrierende Bildung solcher Produkte vermag Auskunft über eine Bindungsselektivität zu geben. Wie die Carbene III und IV (Tab. 1) zeigen, wird tatsächlich die sekundäre C–H-Bindung bei der intramolekularen Einschiebung gegenüber der primären bevorzugt: die Konkurrenzkonstanten 2° (*trans*)/ 1° sind grösser als 1.

Die Einschiebung in sekundäre C–H-Bindungen unter Bildung von *cis*-1,2-Dialkyl- oder 1,1,2-Trialkylcyclopropanen unterliegt einer sterischen Behinderung (Übergangszustand B_3' mit $\text{R}' = \text{H}$ oder CH_3 und einer Alkyl-Alkyl-Wechselwirkung).



Hieraus resultiert eine scheinbare Bevorzugung der primären C-H-Bindungen: die Konkurrenzkonstanten $2^\circ(cis)/1^\circ$ (III, IV) bzw. $2^\circ/1^\circ$ (VI-X) sind kleiner als 1.

Behandelt man die sterischen Wechselwirkungen im Uebergangszustand als additive Grössen, so sollten folgende Konkurrenzkonstanten $2^\circ/1^\circ$ übereinstimmen:

$$\text{III}(cis) = \text{VI}; \quad \text{IV}(cis) = \text{VII}$$

Gefunden wurde jedoch $\text{III}(cis) = 0.49 < \text{VI} = 0.78$ und $\text{IV}(cis) = 0.47 < \text{VII} = 0.85$. Die Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe scheint bei gleicher sterischer Situation—eine Zunahme der Bindungsselektivität zu bewirken. Ebenso führt eine Vergrösserung von R bei den Carbenen VI–VIII zu einen Anstieg der Konkurrenzkonstanten $2^\circ/1^\circ$, während aus sterischen Gründen ein Absinken zu erwarten wäre. Der entgegenwirkende Effekt kann wieder nur eine Erhöhung der Bindungsselektivität sein, die offenbar mit wachsender Molekülgrösse zunimmt. Für dieses Phänomen gibt es zwei naheliegende Erklärungen:

1. Ein induktiver Effekt der Alkylgruppen kann sich sowohl auf den Carbene-Kohlenstoff (Verminderung der Elektrophilie) als auch auf die C-H-Bindungen (Erhöhung der Elektronendichte) auswirken.

2. Ein "Abkühlungseffekt" kann die Selektivität des Carbens erhöhen, falls der intramolekulare Energieausgleich rascher als die Reaktion, diese wiederum rascher als der Energieausgleich mit der Umgebung erfolgt. (Der Einfluss einer Ueberschussergie ist bei vielen Carben-Reaktionen deutlich.⁷ Obwohl der Diazo-Zerfall endotherm ist,⁸ benötigt er doch eine erhebliche Aktivierungsenergie, die zunächst in den Molekülbruchstücken verbleibt.)

⁷ H. M. Frey, *Excess Energy in Carbene Reactions*, in W. Kirmse, *Carbene Chemistry* S. 217. Academic Press, New York and London (1964).

⁸ C. B. Moore u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **41**, 3504 (1964); G. v. Bünau, P. Potzinger u. G. O. Schenck, *Tetrahedron* **21**, 1293 (1965).

TABELLE 1. ERGEBNISSE DER ALKALISCH-THERMISCHEN SPALTUNG VON TOSYLHYDRAZONEN

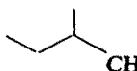
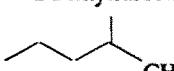
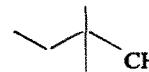
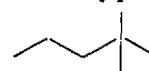
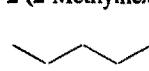
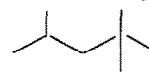
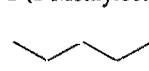
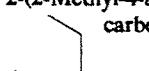
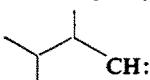
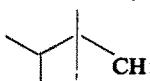
Carben R—CH: aus Tosylhydrazon R—CH=N—NH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅ ,	Produkte	Relative Ausbeute %	Konkurrenz ^a 2°/1° <i>trans</i> <i>cis</i>
2-Butylcarben  III	2-Methyl-1-buten Aethylcyclopropan <i>trans</i> -1,2-Dimethyl- cyclopropan <i>cis</i> -1,2-Dimethyl- cyclopropan	63·5 (63) ¹⁴ 21·5 (20) 11·5 (12) 3·5 (5)	1·60 0·49
2-Pentylcarben  IV	2-Methyl-1-penten n-Butylcyclopropan <i>trans</i> -1-Aethyl-2-methyl- cyclopropan <i>cis</i> -1-Aethyl-2-methyl- cyclopropan	62 19 16 3·0	2·54 0·47
3-Pentylcarben  V	2-Aethyl-1-buten <i>trans</i> -1-Aethyl-2-methyl- cyclopropan <i>cis</i> -1-Aethyl-2-methyl- cyclopropan	73·5 22·5 4·0	
2-(2-Methylbutyl)carben  VI	1-Aethyl-1-methyl- cyclopropan 1,1,2-Trimethylcyclopropan	79·5 20·5	0·78
2-(2-Methylpentyl)carben  VII	1-Propyl-1-methyl- cyclopropan 1,1-Dimethyl-2-äthyl- cyclopropan	78 22	0·85
2-(2-Methylhexyl)carben  VIII	1-Butyl-1-methyl- cyclopropan 1,1-Dimethyl-2-propyl- cyclopropan	76 24	0·95
2-(2,4-Dimethylpentyl)carben  IX	1-Isobutyl-1-methyl- cyclopropan 1,1-Dimethyl-2-isopropyl- cyclopropan	76 24	0·95
2-(2-Methyloctyl)carben  X	1-Hexyl-1-methyl- cyclopropan 1,1-Dimethyl-2-pentyl- cyclopropan	75·5 24·5	0·97
2-(2-Methyl-4-äthylhexyl) carben  XI	1-(2-Aethylbutyl)-1-methyl- cyclopropan 1,1-Dimethyl-2-(3-pentyl)- cyclopropan	75 25	1·00

TABELLE. 1. Fortsetzung

Carben R—CH: aus Tosylhydrazen R—CH=N—NHSO ₂ C ₇ H ₇	Produkte	Relative Ausbeute %	Konkurrenz ^a 3°/1°
2-(3-Methylbutyl)carben 	2,3-Dimethyl-1-butene Isopropylcyclopropan 1,1,2-Trimethylcyclopropan	71.0 19.6 5.4	0.83
2-(2,3-Dimethylbutyl)carben 	1-Methyl-1-isopropyl- cyclopropan 1,1,2,2-Tetramethyl- cyclopropan	94 6	0.38

* 2°/1° = sekundäre C—H-Bindung/primäre C—H-Bindung

3°/1° = tertiäre C—H-Bindung/primäre C—H-Bindung

Die Konkurrenzkonstanten beziehen sich auf jeweils eine C—H-Bindung und sind aus den Produktverhältnissen durch statistische Korrektur (Division durch die Zahl gleichwertiger C—H-Bindungen) abgeleitet.

Die Untersuchung der Carbene VIII–XI führte nicht zu einer Klärung des Problems, da sich die Konkurrenzkonstanten nur noch wenig ändern.

Im Ende der Tab. 1 sind zwei Beispiele (XII, XIII) angeführt, in denen primäre und tertiäre C—H-Bindungen um den Carben-Kohlenstoff konkurrieren. Die Einschiebung in eine tertiäre C—H-Bindung lässt sich nicht verwirklichen, ohne daß im Uebergangszustand mindestens eine Alkyl—Alkyl-Wechselwirkung auftritt (XII). Die Bindungsselektivität ist daher nicht eindeutig festzulegen. Ein Vergleich von XII mit VI (gleiche sterische Situation, gleiche Molekülgroße) spricht für eine geringe Bevorzugung von tertiärem gegenüber sekundärem Wasserstoff. Bei Uebergang von XII zu XIII bewirkt die zusätzliche sterischen Behinderung (zwei Alkyl—Alkyl-Wechselwirkungen im Uebergangszustand) ein starkes Absinken der Konkurrenzkonstanten.

Zusammenfassend beobachten wir bei den intramolekularen Einschiebungsreaktionen der Alkylcarbene folgende Einflüsse:

1. Eine Bindungsselektivität zugunsten von sekundären und (wahrscheinlich) tertiären C—H-Bindungen. Eine derartige Selektivität wurde auch bei den intermolekularen Einschiebungsreaktionen von Carbalkoxycarbenen⁹ und Arylcarbenen¹⁰ gefunden.

2. Eine sterische Hinderung bei der Bildung von *cis*-Dialkyl- und Trialkylcyclopropanen.

3. Eine Zunahme der Selektivität mit wachsender Molekülgroße, deren Ursache noch ungeklärt ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Darstellung der Ausgangsmaterialien

2,3-Dimethylbutanal wurde nach Barnes und Budde¹¹ aus Isopropylmagnesiumbromid und Chloraceton dargestellt. Nur bei sorgfältiger Kühlung mit Trockeneis—Aceton während der ersten

⁹ W. v. E. Doering u. L. H. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 4947 (1956); **83**, 1989 (1961).

¹⁰ C. D. Gutsche, G. L. Bachman u. R. S. Coffey, *Tetrahedron* **18**, 617 (1962).

¹¹ R. A. Barnes u. W. M. Budde, *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2339 (1946).

Stufen konnten nennenswerte Mengen des Aldehyds gewonnen werden. Das Rohprodukt wurde über sein Bisulfit-Addukt gereinigt.

Neoalkylaldehyde wurden nach Stork und Dowd¹² durch Alkylierung der Magnesiumsalze von Schiffsschen Basen dargestellt.

Zu einer Lösung von EtMgBr in Tetrahydrofuran—dargestellt aus 1·1 Mol Aethylbromid und 1·1 Mol Mg in 1 L. Lösungsmittel—wurde in der Kälte unter gutem Rühren 1 Mol des Alkyliden-cyclohexylamins¹³ zugetropft. Danach wurde das Gemisch solange am Rückfluss erhitzt, bis sich kein Aethan mehr entwickelte. Die Dauer der Gasentwicklung wechselte zwischen 5 und 24 Stunden.

TABELLE 2. NEOALKYLALDEHYDE

Ausgangsprodukte	Aldehyd	Ausbeute %	Sdp.	n_D^{20}	Fp.(DNP)*
(1) + Aethyljodid	2,2-Dimethylbutanal	43	102	1·4060	145
(1) + n-Propyljodid	2,2-Dimethylpentanal	36	132	1·4061	115
(1) + i-Propyljodid	2,2,3-Trimethylhexanal	30	128	1·4108	146
(1) + n-Butyljodid	2,2-Dimethylhexanal	28	146	1·4192	135
(1) + n-Hexyljodid	2,2-Dimethyloctanal	25	88 ₅₀	1·4456	131
(1) + 2-Aethylbutyljodid	2,2-Dimethyl-4-äthylhexanal	23	101 ₁₂₄	1·4830	126
(2) + Aethyljodid	2,2-Diäthylbutanal	40	77 ₁₈	1·4308	155

* Dinitrophenylhydrazon

Danach wurde in der Kälte unter gutem Rühren 1 Mol Alkyljodid zugetropft. Nachdem die anfänglich stark exotherme Reaktion etwas abgeklungen war, wurde das Gemisch noch 5 h am Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich MgBr und MgI ab. Die Lösung wurde von dem Salz abfiltriert und am Rotavapor vom grössten Teil des Lösungsmittels befreit. Die Restlösung wurde mit 2 Mol 10% iger Salzsäure zum Sieden erhitzt. Danach war die Schiff'sche Base hydrolysiert. Der Aldehyd liess sich mit Aether extrahieren und nach Trocknung dieser Lösung durch Destillation über eine Kolonne isolieren.

In Tabelle 2 sind die so dargestellten Aldehyde mit ihren Eigenschaften zusammengestellt.

In jedem Fall zeigte das Aldehydproton im NMR-Spektrum ein Singulettignal.

Alkylidenamine. (1) Isobutylidencyclohexylamin: Ausb.: 75% Kp₁₁: 68° n_D^{20} : 1,4570. (2) 2-Aethylbutylidencyclohexylamin: Ausb.: 60% Kp₁₁: 102° n_D^{20} : 1,4583.

2-Methylpentanal wurde durch Alkylierung des n-Propylidencyclohexylamins mit Propyljodid dargestellt. Diese Reaktion verläuft nicht einheitlich. Es wurden drei Aldehyde isoliert. Sie konnten mit Hilfe des präparativen Gaschromatographen getrennt werden. Ihre Eigenschaften stimmen mit folgenden Strukturen überein.

2-Methylpentanal. Kp. 116°, n_D^{20} : 1,4000 Fp. (DNP) 104° (in Uebereinstimmung mit den Literaturangaben).¹⁴ Das NMR-Signal des Aldehydprotons ist ein Dublett. Ausbeute 7%.

2-Methylpentenal-2. Kp. 136°, n_D^{20} : 1,4475. Das rote Dinitrophenylhydrazon schmilzt bei 161°. Alle Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.¹⁵

2,2-Dipropylpropanal. Kp. 165°, Fp. (DNP) 149°. Das Aldehydproton zeigt im NMR-Spektrum ein Singulettignal. Ausbeute 17%.

Dieser letzte Aldehyd entsteht durch eine doppelte Alkylierung. 2-Methylpentenal entsteht durch Aldolkondensation unter dem Einfluß überschüssiger Base.

¹² G. Stork u. S. R. Dowd, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 2178 (1963).

¹³ K. N. Campbell, A. H. Sommers u. B. K. Campbell, *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 82 (1944).

¹⁴ K. C. Brannock u. G. R. Lappin, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 6052 (1955).

¹⁵ M. Häussermann, *Helv. Chim. Acta* 34, 1482 (1951).

2-Methylbutanal wurde analog durch Alkylieren von n-Propylidencyclohexylamin mit Aethyljodid dargestellt. Auch hier entstand neben 2-Methylpentenal der monoalkylierte Aldehyd und der dialkylierte Aldehyd.

2-Methylbutanal. Kp. 90°, Fp. (DNP) 125°,¹⁶ Ausbeute 5%.

2,2-Diäthylpropanal. Kp. 130°, Fp. (DNP) 122°,¹⁷ Ausbeute 11%.

2,2,4-Trimethylpentanal wurde durch Oxidation von käuflichem 2,2,4-Trimethylpentanol im Zweiphasen-System Wasser-Benzol mit Chromschwefelsäure nach¹⁸ erhalten, Ausbeute 30%. Kp.₁₅ 55°, n_D^{20} : 1,4510, Fp. (DNP) 125°. Das Aldehydproton zeigt im NMR-Spektrum ein Singulett-Signal.

Tosylhydrazone wurden aus den Aldehyden auf folgende Weise dargestellt: Der Aldehyd wurde einer Lösung der äquivalenten Menge p-Toluolsulfonsäurehydrazid in 1%iger äthanolischer Salzsäure zugesetzt. Je nach Art des Aldehyds blieb diese Mischung 1–3 Stdn. stehen. Danach wurde mit Wasser verdünnt. In vielen Fällen schied sich das Tosylhydrazon dabei kristallin ab. Es wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet (Methode a). Manchmal schied sich das Tosylhydrazon ölig ab. Dieses Öl wurde in Äther aufgenommen und die Ätherlösung getrocknet. Nach dem Abdampfen i. Vak. hinterblieb ein zähes Öl, da beim Anreiben bald erstarrte (Methode b). Die Produkte ließen sich aus Äthanol-Wasser, Cyclohexan, Petroläther oder Pentan umkristallisieren. Die Eigenschaften und Analysenergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Das Tosylhydrazon des 2-Methylbutanals (III) wurde bereits von Closs¹⁴ beschrieben.

2. Alkalisch-thermische Spaltung der Tosylhydrazone

(a) **Leichtflüchtige Reaktionsprodukte.** Das Tosylhydrazon (0,02 Mol) wurde in trockenem Diäthylen-glykoldimethyläther (Diglyme; 30 ml) gelöst und unter gutem Rühren in eine Suspension von Natrium-methylat (0,1 Mol) in siedendem Diglyme (100 ml) eingetropft. In einigen Fällen konnte eine vorübergehende Gelbfärbung durch die entstehende Diazoverbindung beobachtet werden. Die Reaktionsprodukte, einschließlich Methanol, destillierten unter diesen Bedingungen rasch über ein kurzes Rohr (2 × 15 cm) mit anschließender Ätherbrücke und Schlangenkühler ab. Das Destillat wurde in einer mit Trockeneis-Aceton gekühlten Vorlage aufgefangen. Nachdem alles Tosylhydrazon zugegeben war, wurde noch solange destilliert, bis das Diglyme überzugehen begann. In den Reaktionskolben wurde anschließend noch Pentan eingetropft, um die Ätherbrücke und den Schlangenkühler nachzuspülen. Das Destillat wurde mit Pentan verdünnt und zur Entfernung des Methanols und Diglymes einmal mit Wasser ausgeschüttelt. Die Pentanphase wurde mit Natriumsulfat getrocknet anschließend gaschromatographisch untersucht.

(b) **Schwerflüchtige Reaktionsprodukte.** Falls die Reaktionsprodukte in der Nähe von Diglyme oder höher sieden (C_8-C_{10}), wurde die Umsetzung wie oben ausgeführt, die erkaltete Reaktionslösung mit dem Destillat wieder vereinigt, mit ca. 700 ml Wasser versetzt und mehrfach mit Pentan ausgeschüttelt. Die getrockneten Pentanauszüge wurden durch Destillation über eine gute Kolonne konzentriert und gaschromatographisch untersucht.

3. Analyse der Reaktionsprodukte

I, II. Die Trennung und Identifizierung erfolgte ähnlich wie bei Richey und Hill.¹⁹ Bicyclo[3.1.0]-hexan und Bicyclo[4.1.0]heptan (Norcaran) wurden zu Vergleichszwecken mit Hilfe der Simmons-Reaktion²⁰ dargestellt.

III. Die Zuordnung der Reaktionsprodukte folgt Closs.¹⁴ Durch eine Säulen kombination von 6 m Tetraäthylenglykoldimethyläther (20%) auf Sterchamol (= TGL) in einem Eisbad und 4 m Siliconöl (15%) auf Sterchamol (= 0) bei Raumtemperatur glauben wir die schwierige gaschromatographische Trennung verbessert zu haben. Obwohl die Peaks des Aethylcyclopropans und des cis-1,2-Dimethylcyclopropans auch bei uns nicht vollständig getrennt werden, halten wir die geringe Abweichung unserer Werte von den früheren¹⁴ für signifikant.

¹⁶ M. P. Linstead u. J. T. W. Mann, *J. Chem. Soc.* 2064 (1930); J. D. Roberts u. C. Green, *J. Amer. Chem. Soc.* 68, 214 (1946).

¹⁷ S. Sarel u. M. S. Newman, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 5416 (1956).

¹⁸ R. Kuhn u. C. Grundmann, *Ber. Drsd. Chem. Ges.* 70, 1894 (1937).

TABELLE 3. TOSYLHYDRAZONE

Ausgangsaldehyd	Methode ^a	Umkrist. aus ^b	Fp.	Bruttoformel	Molgew.	Analysenergebnisse		
						C	H	N
I Cyclopentyl-aldehyde	a	Ae	101	C ₁₃ H ₁₈ N ₂ O ₂ S	266.36	Ber. Gef.	58.61 58.71	6.81 6.72
II Cyclohexyl-aldehyd	a	Ae	100	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	280.38		60.01 59.81	7.10 7.26
IV 2-Methylpentanal	b	P	86	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	268.37		58.17 58.08	7.51 7.48
V 2-Aethylbutanal	a	Ae	104	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	268.37		58.17 58.34	7.51 7.50
VI 2,2-Dimethylbutanal	b	Pä	65	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	268.37		58.17 58.50	7.51 7.43
VII 2,2-Dimethylpentanal	a	Ae	52	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	282.40		59.54 59.53	7.85 7.87
VIII 2,2-Dimethylhexanal	b	P	65	C ₁₅ H ₂₄ N ₂ O ₂ S	296.42		60.78 60.37	8.16 8.00
IX 2,2,4-Trimethyl-pentanal	a	Ae	95	C ₁₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	296.42		60.78 60.43	8.16 8.01
X 2,2-Dimethyloctanal	b	P	55	C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₂ S	324.47		62.97 62.63	8.70 8.66
XI 2,2-Dimethyl-4-äthylhexanal	b	P	54	C ₁₇ H ₂₈ N ₂ O ₂ S	324.47		62.97 63.00	8.70 8.57
XII 2,3-Dimethylbutanal	b	C	76	C ₁₃ H ₂₀ N ₂ O ₂ S	268.37		58.17 58.14	7.51 7.50
XIII 2,2,3-Trimethyl-butanal	b	C	71	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₂ S	282.40		59.54 59.46	7.85 7.98
								9.92 10.11

^a siehe Text S. (S. 8 of proof)^b Ae = Aethanol/Wasser; P = Pentan; Pä = Petroläther; C = Cyclohexan

IV. Alle Produkte wurden auf der 6 m TGL-Säule bei Raumtemperatur getrennt. Die Cyclopropane wurden zum Vergleich aus 1-Penten bzw. *cis*- und *trans*-2-Penten nach Simmons¹⁹ hergestellt.

V. 2-Aethyl-1-butene und *trans*-1-Aethyl-2-methylcyclopropan wurden auf der TGL-Säule nicht getrennt. Die Analyse gelang nach Hydrierung des Gemisches mit Raney-Nickel bei 20° und 1 atm. 2-Aethyl-1-butene wurde in 3-Methylpentan übergeführt, während die Cyclopropane unverändert blieben.

VI. Die Trennung der isomeren Cyclopropane gelang mit 6 m TGL oder 4 m O bei Raumtemperatur. 1-Aethyl-1-methylcyclopropan wurde aus 2-Methyl-1-butene nach Simmons,¹⁹ 1,1,2-Trimethylcyclopropan aus Mesityloxid über 3,5,5-Trimethylpyrazolin²⁰ dargestellt.

VII-XI. Die in kleinerer Menge (statistischer Faktor 3:1) entstehenden 1,1,2-Trialkylcyclopropane haben stets eine kleinere Retentionszeit als die 1,1-Dialkylcyclopropane. Für VII und XI wurden Vergleichssubstanzen aus den entsprechenden Olefinen nach Simmons hergestellt; für VIII, X und XI stützt sich die Zuordnung nur auf die Retentionszeiten und Mengenverhältnisse.

XII. 2,3-Dimethyl-1-butene und Isopropylcyclopropan haben auf der TGL-Säule gleiche Retentionszeiten. Die Auswertung war nach Hydrierung des Olefins zu 2,3-Dimethylbutan möglich. Isopropylcyclopropan wurde aus 2-Isopropyl-1,3-dibrompropan durch Behandlung mit Zinkstaub dargestellt,²¹ 1,1,2-Trimethylcyclopropan nach.²⁰

XIII. Die Vergleichspräparate 1-Methyl-1-isopropylcyclopropan und 1,1,2,2-Tetramethylcyclopropan wurden durch Simmons-Reaktion¹⁹ aus 2,3-Dimethyl-1-butene bzw. 2,3-Dimethyl-2-butene erhalten. Die Trennung erfolgt glatt auf der TGL-Säule bei 40°.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit. G. W. dankt der Friedrich-Ebert-Stiftung für ein Promotionsstipendium.

¹⁹ H. E. Simmons u. R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **Ibid.** **80**, 5323 (1958); E. P. Blanchard u. H. E. Simmons, *Ibid.* **86**, 1337 (1964); H. E. Simmons, E. P. Blanchard u. R. D. Smith, *Ibid.* **86**, 1347 (1964); R. S. Shank u. H. Shechter, *J. Org. Chem.* **24**, 1825 (1959).

²⁰ B. A. Kazanskii, M. Y. Lukina u. V. A. Ovodova, *Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk* 878 (1954); *Chem. Abstr.* **49**, 13906 (1955).

²¹ H. Pines, W. D. Huntsman u. V. N. Ipatieff, *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 2314 (1953).