

α -ELIMINIERUNG AN VERZWEIGTEN HALOGEN- UND DIHALOGENALKANEN

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

(Received 2 August 1965)

Abstract—The α -elimination of hydrogen chloride from 1-chloroalkanes, and the α -elimination of iodine from 1,1-diiodoalkanes have been studied with particular emphasis on the formation of isomeric cyclopropanes. The product ratios are compared to those obtained by the pyrolysis of diazoalkanes. The intermediates produced by the α -eliminations are found to insert more selectively into secondary and tertiary carbon-hydrogen bonds. Treatment of 1,1-diiodoneoalkanes with Na, Li and Mg affords predominantly cyclopropanes whereas Zn and Cu produce olefins *via* rearrangements of the Wagner-Meerwein type.

Zusammenfassung—Die α -Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 1-Chloralkanen und die α -Eliminierung von Jod aus 1,1-Dijodalkanen wurden untersucht, besonders in Hinblick auf die Bildung isomerer Cyclopropane. Die Produktverhältnisse werden mit denen der Diazoalkan-Pyrolyse verglichen. Man findet, daß sich die Zwischenstufen der α -Eliminierung selektiver in sekundäre und tertiäre C-H-Bindungen einschieben. Einwirkung von Na, Li und Mg auf 1,1-Dijodneoalkane führt überwiegend zu Cyclopropanen, während Zn und Cu unter Wagner-Meerwein-Umlagerung Olefine liefern.

α -ELIMINIERUNGEN verschiedener Art an Halogen- und Dihalogen-alkanen führen zu Cyclopropanderivaten.¹ Mit Hilfe markierter Verbindungen wurde die Cyclopropanbildung als intramolekulare Einschleibsreaktion erkannt.² Die Umsetzung von Lithium-alkylen mit Methylenchlorid führt zu ähnlichen Ergebnissen^{2a,3}. Die qualitative Übereinstimmung dieser Reaktionen untereinander und mit der Pyrolyse von Diazoalkanen gab Veranlassung, Alkylcarbene als gemeinsame Zwischenstufen zu postulieren.^{1,2} Jedoch fehlt es auch nicht an kritischen Stimmen, die das Auftreten von Carbenen bei Eliminierungsreaktionen ablehnen.⁴ Während sich die Kritik zunächst auf die Olefin-Addition richtete, haben kürzlich Goldstein und Doblier⁵ auch die intramolekulare Einschleibung zu Cyclopropanderivaten metallorganischen Zwischenstufen zugeschrieben. Sie fanden bei α -Eliminierung an deuterierten 1,1-Dihalogen-2,2-dimethylpropanen eine Abhängigkeit des Isotopieeffekts von der Art des Halogens und schlossen daraus auf eine Beteiligung des Halogens am Ubergangszustand der Einschleibsreaktion.

Die vorliegende Arbeit versucht auf anderem Wege, die Zwischenstufen der α -Eliminierung besser als bisher zu charakterisieren. Bei der alkalisch-thermischen

¹ Zusammenfassung: W. Kirmse, *Angew. Chem.* 77, 6 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 6 (1965).

^{2a} W. Kirmse und W. v. E. Doering, *Tetrahedron* 11, 266 (1960); ^b L. Friedman und J. G. Berger, *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 492, 500 (1961); ^c P. S. Skell und A. P. Krapcho, *Ibid.* 83, 754 (1961).

³ G. L. Closs, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 809 (1962).

^{4a} H. Hoberg, *Liebigs Ann.* 656, 1 (1962); ^b W. T. Miller, Jr, und D. M. Whalen, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2089 (1964).

⁵ M. J. Goldstein und W. R. Dolbier, Jr., *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 2293 (1965).

Spaltung von Tosylhydrazonen (= Pyrolyse von Diazoalkanen) hatten wir beobachtet,⁶ dass verzweigte Alkylcarbene bei ihren intramolekularen Reaktionen eine Bindungsselektivität zeigen und von sterischen Faktoren beeinflusst werden. Wir besitzen damit einen empfindlichen Test, der die "Identität" verschieden erzeugter Zwischenstufen zu prüfen erlaubt.

1. α -Eliminierung von Chlorwasserstoff aus 1-Chloralkanen

Setzt man primäre Alkylchloride mit Natrium um, so bewirken intermediär auftretende Natriumalkyle eine α -Eliminierung von Chlorwasserstoff an überschüssigem Alkylchlorid. Auch wenn β -Eliminierung möglich ist, erzielt man einen hohen Anteil an α -Eliminierung.² Nach dieser Methode haben wir einige Alkylchloride (I, II, V) umgesetzt, die β -Wasserstoff enthalten (Tab. 1) Das nach Gl. 2 gebildete Alkan ist in Tab. 1 nicht aufgeführt.

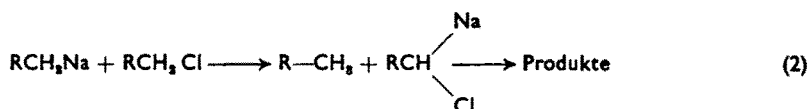


TABELLE 1. α -ELIMINIERUNG AN 1-CHLORALKANEN (DEKALIN, ca. 170°)

Ausgangsmaterial	Produkte	Relative Ausbeute %
1-Chlor-2-methylbutan (I) + Na	2-Methyl-1-buten	58
	Aethylcyclopropan	19.5
	<i>trans</i> -1,2-Dimethylcyclopropan	18
	<i>cis</i> -1,2-Dimethylcyclopropan	4.5
1-Chlor-2-äthylbutan (II) + Na	2-Aethyl-1-buten	52
	<i>trans</i> -1-Aethyl-2-methylcyclopropan	44
	<i>cis</i> -1-Aethyl-2-methylcyclopropan	4
	1-Aethyl-1-methylcyclopropan	65.5 (65.5) ²⁰
1-Chlor-2,2-dimethylbutan (III) + NaNH ₂	1,1,2-Trimethylcyclopropan	34.5 (34.5)
1-Chlor-2,2,4-trimethylpentan (IV) + NaNH ₂	1-Methyl-1-isobutylcyclopropan	64
	1,1-Dimethyl-2-isopropylcyclopropan	36
1-Chlor-2,3-dimethylbutan (V) + Na	2,3-Dimethyl-1-buten	61
	Isopropylcyclopropan	24
	1,1,2-Trimethylcyclopropan	15
1-Chlor-2,2,3-trimethylbutan (VI) + NaNH ₂	1-Methyl-1-isopropylcyclopropan	85
	1,1,2,2-Tetramethylcyclopropan	15

Bei Neoalkylchloriden ist die Reaktion (2) sterisch behindert, so daß die Umsetzung mit Na schlechte Ausbeuten gibt. In diesen Fällen (III, IV, VI) wurde die α -Eliminierung mit Natriumamid durchgeführt. Friedman und Berger²⁰ haben bereits gezeigt, daß die Eliminierung mit Natriumalkylen und Natriumamid bei Abwesenheit von β -Wasserstoff übereinstimmende Ergebnisse liefert. Bei unseren Versuchen wurde das Alkylchlorid in eine schwach siedende Dispersion von Na bzw. Natriumamid in Dekalin eingetropft, um die Bedingungen denen der Pyrolyse von Diazoalkanen anzugleichen.

* W. Kirmse und G. Wächtershäuser, *Tetrahedron* **22**, 63 (1966).

Zur besseren Uebersicht sind in Tab. 2 die Produktverhältnisse in Konkurrenzkonstanten ausgedrückt und mit den Ergebnissen der Diazoalkan-Zersetzung verglichen. Die Konkurrenzkonstanten beziehen sich auf die Einschlebung in jeweils eine primäre (1°), sekundäre (2°) oder tertiäre (3°) C—H—Bindung und werden aus den Produktverhältnissen durch Korrektur mit der Zahl gleichwertiger C—H-Bindungen erhalten.

TABELLE 2. KONKURRENZKONSTANTEN DER CYCLOPROPANBILDUNG
AUS RCHN_3 UND $\text{R—CH}_2\text{Cl}$

R	Konkurrenz	R—CHN_3 Pyrolyse	$\text{R—CH}_2\text{Cl}$ + $\text{Na}(\text{NaNH}_2)$
2-Butyl-	$2^\circ\text{trans}/1^\circ$	1.60	2.77
	$2^\circ\text{cis}/1^\circ$	0.49	0.69
	<i>cis/trans</i>	0.30	0.25
3-Pentyl-	<i>cis/trans</i>	0.18	0.091
2-(2-Methylbutyl)-	$2^\circ/1^\circ$	0.78	1.59
2-(2,4-Dimethylbutyl)-	$2^\circ/1^\circ$	0.96	1.69
2-(3-Methylbutyl)-	$3^\circ/1^\circ$	0.83	1.80
2-(2,3-Dimethylbutyl)-	$3^\circ/1^\circ$	0.38	1.06

Aus Tab. 2 geht mit großer Deutlichkeit hervor, dass die Produktbildung bei Diazozersetzung und α -Eliminierung eine ähnliche Strukturabhängigkeit zeigt. Man findet auch bei der α -Eliminierung die früher⁶ diskutierten Effekte: (a) eine Bindungsselektivität zugunsten von sekundären und tertiären C—H-Bindungen; (b) eine sterische Behinderung der Bildung von *cis*-1,2-Dialkyl- und Trialkylcyclopropanen. Alle Konkurrenzkonstanten sind bei der α -Eliminierung grösser als bei der Diazo-Pyrolyse. Die Zwischenstufen der α -Eliminierung sind demnach selektiver; besonders die Bindungsselektivität scheint stärker ausgeprägt zu sein.

2. Eliminierung von Jod aus 1,1-Dijodalkanen

Die Umsetzung einiger 1,1-Dijodalkane mit verschiedenen Metallen wurde in Diäthyläther bei Raumtemperatur durchgeführt (Tab. 3). Die Ergebnisse sind mit denen der Tab. 1 wegen der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen nicht streng vergleichbar, doch ergeben sich bei III und VII sowie VI und VIII (Umsetzung mit Na) nur geringe Unterschiede. Der Halogen-Metall-Austausch zwischen VII oder VIII und Methylolithium hat das gleiche Ergebnis wie die Umsetzung mit Li-Metall.

Zink und Kupfer führen zu wesentlich anderen Resultaten als Na, Li und Mg. Methylenjodid reagiert bekanntlich mit verkupfertem Zink zu relativ stabilem Jodmethylzinkjodid, das zur Umwandlung von Olefinen in Cyclopropane grosse präparative Bedeutung erlangt hat (Simmons-Smith-Reaktion).⁷ Von höheren Dijodalkanen wurden bisher 1,1-Dijodäthan,^{7a} 1,1-Dijodpropan,⁸ 2,2-Dijodpropan^{7c} und 1,1-Dijod-2-methylpropan⁸ nach Simmons ungesetzt. Dabei entstanden vorwiegend

^{7a} H. E. Simmons und R. D. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5323 (1958); ^b E. P. Blanchard und H. E. Simmons, *Ibid.* **86**, 1337 (1964); ^c H. E. Simmons, E. P. Blanchard und R. D. Smith, *Ibid.* **86**, 1347 (1964); Weitere Literatur in W. Kirmse, *Carbene Chemistry* S. 28–34. Academic Press, New York and London (1964).

⁸ R. C. Neumann, Jr., *Tetrahedron Letters* 2541 (1964).

unter Wasserstoff-Verschiebung Olefine. Die von uns untersuchten 1,1-Dijod-neoalkane liefern ebenfalls vorwiegend Olefine, die aus einer Alkylwanderung (Wagner-Meerwein-Umlagerung) hervorgehen. Die Cyclopropanbildung tritt zumindest bei VII und VIII stark zurück.

Aus Tab. 3 lassen sich zwei charakteristische Grössen ableiten, die den Einfluss des Metalls auf die Eliminierungsreaktion wiedergeben: (a) das Verhältnis Olefin-Cyclopropan; (b) die Konkurrenzkonstanten der Cyclopropanbildung. Wie die

TABELLE 3. UMSETZUNG VON 1,1-DIJODALKANEN MIT METALLEN
(DIÄTHYLÄTHER, RAUMTEMPERATUR)

Dijodalkan	Produkte	Relative Ausbeute				
		Na	Li	Mg	Zn	Cu
1,1-Dijod-2,2-dimethylbutan (VII)	1-Aethyl-1-methylcyclopropan	67	56	53	0.8	1.1
	1,1,2-Trimethylcyclopropan	32	35.5	39	1.7	1.9
	3-Methyl-2-penten (<i>cis</i> + <i>trans</i>)	1	7.9	7.8	90	83.5
	2-Methyl-2-penten	—	0.6	Spur	7.5	13.5
1,1-Dijod-2,2,3-trimethylbutan (VIII)	1-Methyl-1-isopropylcyclopropan	88	87.5	69.5	3.0	2.3
	1,1,2,2-Tetramethylcyclopropan	11	8.5	20.0	2.0	2.0
	3,4-Dimethyl-2-penten (<i>cis</i> + <i>trans</i>)	1	3.7	10.0	94.5	92.0
	2,4-Dimethyl-2-penten	—	0.3	0.5	0.5	3.7
1,1-Dijod-2,2-diäthylbutan (IX)	1,1-Diäthyl-2-methylcyclopropan				34	42
	3-Aethyl-3-hexen				66	58

Zusammenstellung in Tab. 4 zeigt, ändern sich diese Grössen gleichsinnig: dem Ansteigen der Olefin-Ausbeuten entspricht ein Anstieg der Selektivität bei der Cyclopropanbildung. Daher überrascht es nicht, dass aus IX auch mit Zn und Cu relativ grosse Mengen Cyclopropan entstehen. Verbindung IX bietet sechs sekundäre C—H-Bindungen an, VII nur zwei. Ausserdem ist zur Olefinbildung aus IX eine Aethylwanderung erforderlich. Bei VII ist die Methylwanderung (Bildung von 3-Methyl-2-penten) gegenüber der Aethylwanderung (Bildung von 2-Methyl-2-penten) stark bevorzugt. Berücksichtigt man diese Faktoren, so fügt sich IX in das Gesamtbild der Tab. 3 recht gut ein.

TABELLE 4. EINFLUSS DES METALLS AUF DIE REAKTIONEN DER
1,1-DIJODALKANE

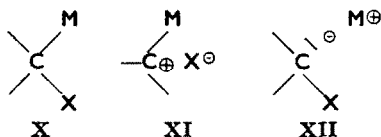
	VII		VIII	
	Olefin Cyclopropan	Konkurrenz 2°/1°	Olefin Cyclopropan	Konkurrenz 3°/1°
Na	0.01	1.44	0.01	0.74
Li	0.09	1.70	0.04	0.60
Mg	0.13	2.18	0.12	1.74
Zn	39	6.4	19	4.0
Cu	32	5.2	22	5.2

3. Diskussion der Ergebnisse

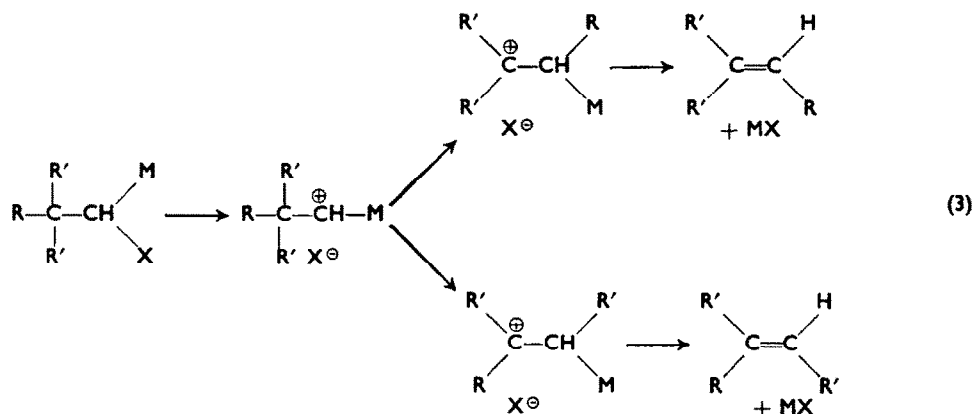
Metallorganische Zwischenstufen X sind für alle hier behandelten Eliminierungsreaktionen direkt oder indirekt nachgewiesen worden.⁹ Für die Reaktionen dieser Zwischenstufen lassen sich zwei Extremfälle XI und XII postulieren. XI ist ein metallsubstituiertes Carbonium-Ion, XII ein halogensubstituiertes Carbanion. Dem Extrem

* W. Kirmse und B. v. Wedel, *Liebigs Ann.* **676**, 1 (1964); vgl. auch loc. cit.¹

XI wird man sich nähern, wenn die Kohlenstoff-Metall-Bindung möglichst kovalent, die Kohlenstoff-Halogen-Bindung möglichst polar ist. Umgekehrt wird man sich dem Extrem XII nähern, wenn die Kohlenstoff-Metall-Bindung stark polar, die Kohlenstoff-Halogen-Bindung aber möglichst kovalent ist.



Von den hier behandelten Beispielen sollte $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cu}$; $\text{X} = \text{J}$ dem Extrem XI am nächsten kommen. Dem entspricht das elektrophile Verhalten des Jodmethylzinkjodids bei der Reaktion mit Olefinen. Die von uns beobachteten Alkylwanderungen lassen sich ebenfalls mit einer Postitivierung des Kohlenstoffs gut erklären. Formal kann man den Vorgang in Teilschritte zerlegen (Gl. 3), die in Wirklichkeit mehr oder weniger synchronisiert sein dürften.



Die Lage der Doppelbindung ist durch die Stellung des Metallatoms festgelegt. Wie Tab. 3 lehrt, entstehen aus VII-IX nur die durch (3) gegebenen Olefine und keine Isomeren. Die aus Tab. 3 ablesbare Wanderungstendenz $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 > i\text{-C}_3\text{H}_7$ entspricht ebenfalls einer Wagner-Meerwein-Umlagerung.

Dem Extrem XII sollte man mit $\text{M} = \text{Na}$ am nächsten kommen. Erwartungsgemäß entstehen hier praktisch keine Olefine und die Cyclopropanbildung erfolgt mit geringster Selektivität. Der deutliche Unterschied gegenüber der Zersetzung von Diazoalkanen (Tab. 2) weist jedoch darauf hin, dass am Uebergangszustand der Einschiebungsreaktion das (Metall-)Halogenid noch beteiligt ist.¹⁰ Auf Grund unserer Ergebnisse möchten wir den von Closs¹¹ geprägten Begriff "carbenoide Reaktionen" nur auf die α -Eliminierungen mit Alkalimetallen, nicht aber auf die Simmons-Reaktion anwenden.

¹⁰ Neben einer Struktur XII mit aufgeweiteter C—X-Bindung* kann man sich auch eine Wechselwirkung zwischen dem Halogenid-Ion und dem leeren p-Orbital eines Singulett-Carbens vorstellen ("Carben-Komplex"). Der wesentliche Unterschied liegt in der Hybridisierung des Kohlenstoffs.

¹¹ G. L. Closs und R. A. Moss, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 4042 (1964).

EXPERIMENTELLER TEIL

1-Chlor-2-methylbutan (I) und seine Umsetzung mit Na wurden bereits beschrieben,¹³ cis-1,2-Dimethylcyclopropan wurde damals wegen unvollständiger Trennung von Aethylcyclopropan nicht bemerkt. Die verbesserte gaschromatographische Analyse⁶ und die Ausführung der Reaktion in Dekalin führen zu den Ergebnissen der Tab. 1.

1-Chlor-2-äthylbutan (II) wurde aus 2-Aethylbutanol-1 mit Thionylchlorid in Pyridin¹³ dargestellt. In einem Dreihalskolben (250 ml) wurden 50 ml Dekalin und 0,5 g (22 mMol) Na unter N₂ auf 180° erhitzt. Unter kräftigem Rühren wurden 20 mMol des Alkylchlorids in 30 ml Dekalin gelöst eingetropft. Die Reaktionsprodukte destillierten über eine Aetherbrücke und einen Schlangenkühler ab und wurden in einer auf -70° gekühlten Vorlage kondensiert. Nach beendeter Zugabe wurde abdestilliert, bis das Dekalin überzugehen begann, und mit etwas Pentan nachgespült.

Die gaschromatographische Analyse der Reaktionsprodukte auf einer 6 m-TGL-Säule (20% Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Sterchamol) bei Raumtemperatur bringt keine Trennung von 2-Aethyl-1-buten und trans-1-Aethyl-2-methylcyclopropan.⁶ Durch katalytische Hydrierung mit Raney-Ni in Pentan (Raumtemperatur, 1 atm.) wird 2-Aethyl-1-buten in 3-Methylpentan übergeführt. Da 3-Methylpentan im Reaktionsgemisch bereits vorhanden ist (entstanden nach Gl.2), ist eine quantitative Auswertung nur durch Kombination der Gaschromatogramme vor und nach der Hydrierung möglich.

1-Chlor-2,2-dimethylbutan (III). Aus 2,2-Dimethylbutanol-1 wurde nach Smith und Carlsson¹⁴ der Trimethylsilyläther dargestellt (Ausb. 90%, Kp. 146°, n_D^{20} 1,4036). Hieraus erhielten wir mit Thionylchlorid und Chinolin-hydrochlorid nach Sommer¹⁵ III (Ausb. 13%, Kp. 117°, n_D^{20} 1,4190). III wurde bereits von Whitmore und Carney¹⁶ beschrieben, die aber wahrscheinlich kein reines Präparat in Händen hatten.¹⁶ Die Umsetzung von III wurde wie bei II, jedoch mit 2 Äquivalenten Natriumamid, ausgeführt. Unsere Resultate stimmen mit denen von Friedmann und Berger¹⁷ überein.

1-Chlor-2,2,4-trimethylpentan (IV) wurde aus 2,4,4-Trimethylpentanol-1 nach einer Vorschrift von Wiley¹⁷ durch Chlorieren mit Triphenylphosphindichlorid in trockenem Dimethylformamid erhalten. Ausb. 64%, Kp.₇₆ 88–90°, n_D^{20} 1,4350. Gef.: C, 64,3; H, 11,3. Ber. für C₈H₁₇Cl: C, 64,6; H, 11,5%. Die Umsetzung von IV mit Natriumamid erfolgte wie bei III, die Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte nach loc. cit.⁶

1-Chlor-2,3-dimethylbutan (V) wurde nach Scott und Heller¹⁸ durch photochemische Chlorierung von 2,3-Dimethylbutan dargestellt. Gleichzeitig entstandenes 2-Chlor-2,3-dimethylbutan wurde durch 2 tägiges Schütteln mit 10% Na₂CO₃-Lösung und anschliessend mit 5% AgNO₃-Lösung entfernt. Die Umsetzung erfolgte wie bei II, die Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte nach loc. cit.⁶

1-Chlor-2,2,3-trimethylbutan (VI). Zur Darstellung von 2,2,3-Trimethylbutanol-1 wurde aus 2,3-Dimethyl-2-buten in einer Prins-Reaktion¹⁹ 4,4,5,5-Tetramethyl-1,3-dioxan gewonnen (Fp. 82°; Ausb. 71%). Durch katalytische Hydrierung mit Kupferchromit-Katalysator bei 300° und 330 atm. wurde hieraus 2,2,3-Trimethylbutanol erhalten,²⁰ das laut Gaschromatogramm nur 1% Verunreinigungen enthält. (Ausb. 38%; Kp. 149°; n_D^{20} 1,4320.) Das NMR-Spektrum zeigte für die —CH₂—OH-Gruppe ein scharfes Singulett. Der Alkohol wurde nach Wiley¹⁷ mit Triphenylphosphindichlorid in Dimethylformamid in VI übergeführt. Ausb. 68%; Kp₁₀₀ 73–74°; n_D^{20} 1,4328. (Gef.: C, 62,5; H, 11,2. Ber. für C₇H₁₅Cl: C, 62,8; H, 10,8%.)

¹³ W. v. E. Doering und W. Kirmse, *Tetrahedron* **11**, 272 (1960).

¹⁴ F. C. Whitmore, M. R. Feuske, D. Quiggle, H. Bernstein, T. P. Carney, S. Lawroski, A. H. Popkin, R. B. Wagner, W. R. Wheeler und J. S. Whitaker, *J. Amer. Chem. Soc.* **62**, 795 (1940).

¹⁵ B. Smith und O. Carlsson, *Acta Chem. Scand.* **17**, 455 (1963).

¹⁶ L. H. Sommer, H. D. Blankman und P. C. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 803 (1954).

¹⁷ F. C. Whitmore und T. P. Carney, *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 2633 (1941).

¹⁸ G. A. Wiley, R. L. Hershkowitz, B. M. Rein und B. C. Chung, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 964 (1964).

¹⁹ R. B. Scott und M. S. Heller, *J. Org. Chem.* **20**, 1159 (1955).

²⁰ J. C. Munday und A. H. Matuszak, *U.S.P.* 2,490,276 (1949); (to Standard Oil Development Co.); *Chem. Abstr.* **44**, 6425 (1950).

²¹ H. Nienburg und W. Friedrichsen, *D.B.P.* 844,891 (1952); (Badische Anilin- u. Soda-Fabrik); *Chem. Abstr.* **47**, 5422 (1953).

Das erhaltene Chlorid war gaschromatographisch rein und zeigte im NMR-Spektrum für die $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe ein scharfes Singulett. Die Umsetzung mit Natriumamid erfolgte wie bei III, die Trennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte nach loc.cit.*

1,1-Dijod-2,2-dimethylbutan (VII). Analog zur Darstellung des 1,1-Dijod-2,2-dimethylpropan²¹ wurde aus 2,2-Dimethylbutanal⁶ das Hydrazone hergestellt (Ausb. 65%; $K_{p_{0.5}}$ 90°; n_D^{20} 1.4570) und mit Jod in Aether-Triäthylamin in VII übergeführt. Ausb. 60%; $K_{p_{0.5}}$ 64–65°; n_D^{20} 1.6005. (Gef. C, 21.7; H, 3.9; J, 74.6. Ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{J}_2$: C, 21.3; H, 3.6; J, 75.1%.)

Umsetzung mit Methylolithium. Dijodid (5 mMol) in Aether (4 ml) wurden zu einer MeLi-Lösung getropft, die aus 1.42 g MeJ und 0.15 g Li in 6 ml Aether bereitet worden war. Anschliessend wurde die Aetherlösung mit Wasser ausgeschüttelt, getrocknet und gaschromatographisch untersucht (6 m-TGL-Säule bei Raumtemperatur).⁶ Das Mengenverhältnis der gebildeten Cyclopropanderivate war temperaturabhängig:

Reaktionstemperatur	36°	–15°
1-Aethyl-1-methylcyclopropan	64	58
1,1,2-Trimethylcyclopropan	36	42

Umsetzung mit Metallen. In ca. 2 ml trockenem Aether wurde ca. 1 mMol VII gelöst und ein Ueberschuss des jeweiligen Metalls zugesetzt. Nach Zugabe einer Spur Jod wurde bis zu einer Woche geschüttelt. Die Metalle zeigten etwa folgende Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit: $\text{Li} > \text{Zn}$ (mit Cu aktiviert) $> \text{Na} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Cu}$. Die Reaktionslösungen wurden direkt gaschromatographisch untersucht. Falls (bei langsamer Reaktion) noch Dijodid vorliegt, darf die Temperatur des Einspritzblocks 70° nicht übersteigen, um eine Zersetzung des Dijodids zu vermeiden. Ausser den bereits beschriebenen Cyclopropanderivaten⁶ waren hier die durch Umlagerung entstehenden Olefine zu analysieren. Eine alkalisch-thermische Spaltung des 2,2-Dimethylbutanal-tosylhydrazons⁶ in Glykol ergab alle Isomeren, die von einer protonenkatalysierten Wagner-Meerwein-Umlagerung zu erwarten sind: 2-Methyl-1-penten (15%), 2-Aethyl-1-buten (14%), 2-Methyl-2-penten (11%), *cis* und *trans*-3-Methyl-2-penten (48%). Die fünf Olefine wurden voneinander und von den Cyclopropanderivaten auf der 6 m-TGL-Säule getrennt und mit Hilfe von Vergleichspräparaten zugeordnet. Die Umsetzung von VII mit Metallen ergab nur 2-Methyl-2-penten und *cis*- und *trans*-3-Methyl-2-penten. Die Mengenverhältnisse sind Tab. 3 zu entnehmen.

1,1-Dijod-2,2,3-trimethylbutan (VIII) wurde aus 2,2,3-Trimethylbutanal⁶ über das Hydrazone (Ausb. 72%; $K_{p_{0.5}}$ 97–98°; n_D^{20} 1.4670) dargestellt. Ausb. 83%; $K_{p_{0.5}}$ 73–74°; n_D^{20} 1.5965. (Gef. C, 24.0; H, 4.1; J, 72.0. Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{J}_2$: C, 23.9; H, 4.0; J, 72.1%.)

Die Umsetzungen von VIII wurden wie bei VII ausgeführt. Mit MeLi war auch bei VIII eine Temperaturabhängigkeit zu beobachten:

VIII + MeLi in Aether	36°	–2°	–42°
1-Methyl-1-isopropylcyclopropan	91.5	90.8	94.5
1,1,2,2-Tetramethylcyclopropan	8.5	9.2	5.5

Die Umsetzung von VIII mit Metallen ergab ausser den Cyclopropanderivaten 3 Olefine. 2,4-Dimethyl-2-penten hatte von diesen auf der 6 m-TGL-Säule die niedrigste Retentionszeit und wurde durch Vergleich identifiziert. (Die Umsetzung von Diisopropylketon-tosylhydrazon mit Natriummethylat in Diglykoldimethyläther lieferte fast reines 2,4-Dimethyl-2-penten.) 2,4-Dimethyl-1-penten lag im Reaktionsgemisch nicht vor. (Ein Vergleichspräparat wurde aus 2,4-Dimethylpentanol durch Tschugaeff-Reaktion hergestellt.) Von den weiteren, durch Methylwanderung gebildeten Olefinen wurden nicht alle Isomeren auf der TGL-Säule vollständig getrennt. Daher wurde das Reaktionsgemisch aus der Umsetzung von VIII mit Zink in Pentan bei –70° ozonisiert. Die gebildeten Ozonide liessen sich glatt mit Raney-Nickel spalten und die entstehenden Ketone direkt gaschromatographisch untersuchen. Nur Aceton und Methylisopropylketon wurden gefunden. Man darf daraus schliessen, dass neben 2,4-Dimethyl-2-penten (\rightarrow Aceton) nur 3,4-Dimethyl-2-penten (*cis* + *trans*) (\rightarrow Methylisopropylketon) vorlag.

Zur Ueberprüfung der Methode wurde das Tosylhydrazon des 2,2,3-Trimethylbutanals⁶ mit Natriumglykolat in Glykol²² bei 180° umgesetzt und das Gemisch der Reaktionsprodukte wie oben

²¹ D. H. R. Barton, R. E. O'Brien und S. Sternhell, *J. Chem. Soc.* 470 (1962).

²² J. W. Powell und M. C. Whiting, *Tetrahedron* 7, 305 (1959); C. H. De Puy und D. H. Froemdsdorf, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 634 (1960).

ozonisiert. Neben Aceton (aus 2,4-Dimethyl-2-penten) und Methylisopropylketon (aus 3,4-Dimethyl-2-penten) wurden hier auch Methylisobutylketon (aus 2,4-Dimethyl-1-penten), Aethylisopropylketon (aus 2-Aethyl-3-methyl-1-buten) und Methyläthylketon (aus 2,3-Dimethyl-2-penten) gefunden. Demnach sind hier alle von einer protonenkatalysierten Wagner-Meerwein-Umlagerung erwarteten Isomeren entstanden und in Form ihrer Abbauprodukte nachweisbar.

1,1-Dijod-2,2-diäthylbutan (IX) wurde aus 2,2-Diäthylbutanal⁸ über das Hydrazone (Ausb. 66%; Kp_{60} 107°; n_D^{20} 1.4693) dargestellt. IX entstand in 74% Ausb., konnte aber im Gegensatz zu VII und VIII nicht völlig rein erhalten werden. $Kp_{0.5}$ 104°; n_D^{20} 1.5900. (Gef: C, 27.3; H, 4.5; J, 67.9. Ber. für $C_8H_{16}J_2$: C, 26.3; H, 4.4; J, 69.3%.)

Verbindung IX wurde nur mit Cu und Zn umgesetzt. Das Gaschromatogramm zeigte neben 1,1-Diäthyl-2-methylcyclopropan (s.u.) eine weitere Komponente. Ozonisierung des Gemisches wie unter VIII beschrieben ergab Diäthylketon, das wahrscheinlich aus 3-Aethyl-3-hexen entstanden war.

Zur Bestätigung wurde das Tosylhydrazon des 2,2-Diäthylbutanals nach loc.cit.⁸ dargestellt (Methode a). Fp. (aus Aethanol-Wasser) 98°. (Gef: C, 60.7; H, 8.0; N, 9.3. Ber. für $C_{18}H_{24}N_2O_2S$: C, 60.8; H, 8.2; N, 9.4%.)

Umsetzung dieses Tosylhydrazons mit Natriummethylat in Diglykoldimethyläther⁸ ergab fast reines 1,1-Diäthyl-2-methylcyclopropan, identisch mit dem Produkt aus IX und Zn oder Cu.

Umsetzung des Tosylhydrazons mit Natriumglykolat in Glykol¹² lieferte neben wenig Cyclopropan zwei Olefine, von denen eines mit dem Produkt aus IX und Zn (Cu) übereinstimmte. Ozonisierung des Gemisches liess Diäthylketon und Aethylpropylketon entstehen. 3-Aethyl-3-hexen und 3-Aethyl-2-hexen (*cis* + *trans*) sind die erwarteten Produkte der protonenkatalysierten Wagner-Meerwein-Umlagerung, aus denen diese Ketone hervorgehen. Der Vergleich der Ozonisierungsansätze zeigt, dass aus IX mit Metallen nur 3-Aethyl-3-hexen entsteht. Das gleiche Produkt könnte auch aus einer Isomerisierung von IX zu 3-Aethyl-3,4-dijodhexan unter dem Einfluss von Metallhalogeniden hervorgehen. Das vicinale Dijodid würde bei Raumtemperatur spontan Jod abspalten. Wir haben daher geprüft, ob aus IX unter der Einwirkung von Zinkjodid Olefine entstehen. Auch bei längerer Einwirkung blieb IX weitgehend unverändert.

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