

Wolfgang Kirmse und Dietrich Graßmann

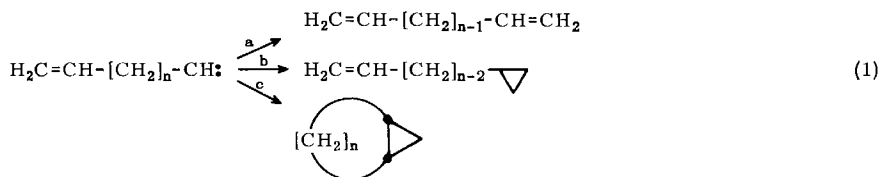
Reaktionen der ω -Alkenylcarbene

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 15. Dezember 1965)

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

Alkylcarbene reagieren intramolekular mit β - und γ -C—H-Bindungen unter Bildung von Olefinen und Cyclopropanen¹⁾. 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 Cyclopropene²⁾, H-Verschiebung zu Allenen findet nicht statt. Bei 3,4-ungesättigten Carbenen ($n = 1$) gelangen einige intramolekulare Additionen zu gespannten Bi- und Tricyclen³⁾. Photolyse von Allyldiazomethan bei -78° gab Butadien (H-Verschiebung) und Bicyclobutan (Addition) im Verhältnis 5 : 1^{3a)}. 3-Diazomethyl-cyclopenten^{3b)} bzw. 3-Diazomethyl-3-methyl-cyclopenten^{3c)} lieferten Tricyclo[2.1.1.0^{5,6}]hexan bzw. 1-Methyl-tricyclo[2.1.1.0^{5,6}]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.

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 Thujopsens⁴); man erhielt 10% Addition an die 2.3-Doppelbindung, 4% an die 6.7-Doppelbindung. Aus Cyclohepten-(4)-yl-carben entstand Tricyclo[5.1.0.0⁴⁻⁸]octan (2%)⁵, aus Cyclopenten-(3)-yl-methyl-carben Tricyclo[2.2.1.0²⁻⁶]heptan(Nortricyclen) (3%)⁵.

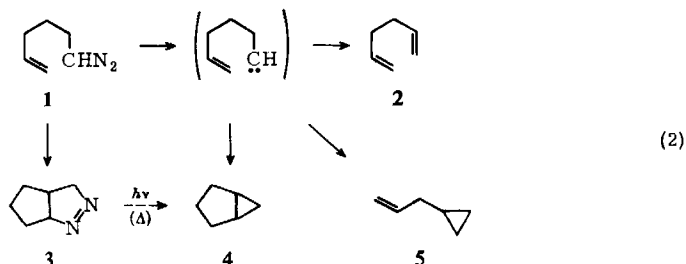
Von einer systematischen Untersuchung einfacher ω -Alkenylcarbene erhofften wir besseren Einblick in die Konkurrenz der Reaktionen (1a)–(1c). Besonders interessierte uns, welchen Einfluß die Bildungsweise des Carbens auf die Produktverteilung hat. Ein „freies“ Carben wird sich anders verhalten als die „carbenoiden“ Zwischenstufen, die bei der katalytischen Diazo-Zersetzung und der α -Eliminierung diskutiert werden⁶.

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 Diazomethan⁷) dargestellten Präparat. Beispiele für eine rasche intramolekulare Pyrazolinbildung sind bereits bekannt⁵). 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**



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

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

6) 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.

7) 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)

Reaktion R = H ₂ C=CH-[CH ₂] ₃ -	Lösungs- mittel	Temp.	% Gesamt- ausb. ^{a,c}	2 ^b	Hexadien- (1.4) ^b (cis + trans)	4 ^b	5 ^{b,c}	Hexen-(1) ^d
R-CHN ₂ , hv	Äther	-78°	3-10	73	23.3	1.1	2.6	13.0
	DMÄ ^e	-10°	12.5	81.6	16.8	1.6		8.1
	MCH ^f	-78°	10	87.9	12.1			2.7
R-CHN ₂ , Cu	Äther	-10°	11	73.2	9.7	17.1		8.0
	DMÄ	0°	11	71.8	15.5	12.7		4.9
	MCH	-10°	16	84.2	13.6	2.2		1.7
R-CHN ₂ , CuCl	Äther	-10°	10-14	58	5.6	35.8	0.6	8.0
	DMÄ	0°	44	72.3	9.9	17.8		5.9
	MCH	-10°		83.7	14.3	2.0		2.5
R-CHN ₂ , AgJ	DMÄ	0°	16	62.5	37.5	-		7.7
R-CHN ₂ , NaHSO ₄	Äther	-10°	10-16	80.1	19.9	-		8.0
	DMÄ	0°	10	71.4	28.6	-		3.5
R-CHN ₂ , <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	Äther	-10°		79.4	20.6	-		13.0
	DMÄ	0°		65.5	34.5	-		13.2
R-CHN ₂ , Selbstzersetzung	DMÄ	0°	0.9	67.2	32.8	-		12.2
R-CH ₂ -N(NO)-CONH ₂ + KOH, Cu	Äther	0°	11	50.1	15.7	33.6	0.6	12.0
	MCH	0°	16	74.9	22.2	2.9		0.3
R-CH ₂ -N(NO)-CONH ₂ + Cu-Oleat + KOH	Äther	0°	48	83.5	3.7	12.2	0.6	1.0
	MCH	0°	47	86.4	13.1	0.5		0.3

a) bezogen auf eingesetzten *N*-Nitroso-*N*-[hexen-(5)-yl]-harnstoff.

b) bezogen auf $\Sigma C_6H_{10} = 100$.

c) nicht in allen Ansätzen bestimmt.

d) bezogen auf $\Sigma C_6H_{10} + C_6H_{12} = 100$.

e) 1,2-Dimethoxy-äthan.

f) 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 säurekatalysierte 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-

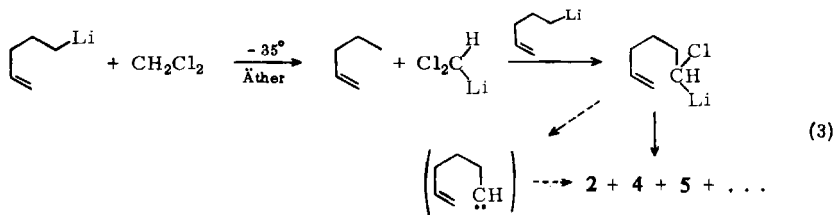
werter Teil der Diazoverbindung durch Licht zerstört worden ist. Einen positiven Hinweis gibt die Bildung von 2.6% **5**, das bei der Säurekatalyse nicht entsteht. Bei *n*-Alkylcarbenen liegen die Ausbeuten an Alkylcyclopropanen zwischen 3 und 10%¹⁾.

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 Basenüberschuß 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 DMÄ 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 untersucht⁸⁾. 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^{8f)}. Den wahrscheinlichen Reaktionsverlauf im hier vorliegenden Fall skizziert Gl. (3).

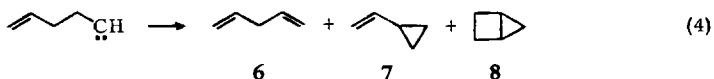


In einer Gesamtausbeute von 60–70% entstand ein Gemisch von C_6H_{10} -Kohlenwasserstoffen folgender Zusammensetzung: **2** (77.8%), Hexadien-(1.4) (6.4%), **4** (14.9%), **5** (0.9%). Danach nimmt diese Reaktion eine Mittelstellung zwischen der kupferkatalysierten und der photolytischen Zersetzung des 1-Diazo-hexens-(5) ein. Die Zusammenhänge zwischen Reaktionstyp und Ausmaß der intramolekularen Addition werden am Schluß der Arbeit zusammenfassend diskutiert.

8) 8a) G. L. Closs und L. E. Closs, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4996 (1959). 8b) W. Kirmse und W. v. E. Doering, Tetrahedron [London] **11**, 266 (1960). 8c) G. L. Closs, J. Amer. chem. Soc. **84**, 809 (1962). 8d) M. J. Goldstein und S. J. Baum, ebenda **85**, 1885 (1963). 8e) W. Kirmse und B. G. v. Bülow, Chem. Ber. **96**, 3316, 3323 (1963). 8f) 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. C₅H₈-Kohlenwasserstoffe nach Gl. (4)

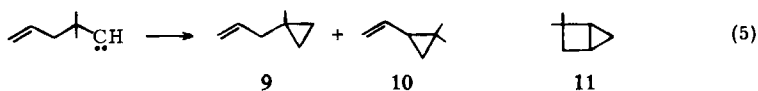
Reaktion R = H ₂ C=CH-[CH ₂] ₂ -	Lösungs- mittel	Temp.	6	7	8
R-CH ₂ -N ^{NO} -CONH ₂ + KOH, Cu	Äther	0°	91	9	—
	Hexan	0°	92	8	0.3 (?)
R-Li + CH ₂ Cl ₂	Äther	-35°	96	4	

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 hydriert⁹⁾). 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 Einschubung in γ -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)hydrazonen ist in protonenfreien Lösungsmitteln der Thermolyse von

⁹⁾ R. Criegee und A. Rimmelin, Chem. Ber. 90, 414 (1957).

Diazoverbindungen äquivalent¹⁰⁾. 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-hydrasons mit Quecksilber(II)-oxyd in Gegenwart von Kupferpulver bewirkt. Als α -Eliminierung wurde ein Halogen-Metall-Austausch an 1.1-Dijod-2.2-dimethyl-penten-(4) mit Methyllithium ausgeführt; diese Reaktion war an geminalen Dihalogenkohlen an eingehend untersucht¹¹⁾ 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 %	9 : 10	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
$R-CHJ_2$ zu CH_3Li Äther, 36°	~100	82.9 : 17.1	~0
CH_3Li zu $R-CHJ_2$ Äther, 36°	~100	80.3 : 19.7	~0

Aus dem Produktgemisch der alkalisch-thermischen Tosylhydrazon-Spaltung ließ sich 1-Methyl-1-allyl-cyclopropan (**9**) in reiner Form abtrennen. Das NMR-Spektrum zeigt bei 0.2 ppm ein wenig aufgelöstes Multipllett (4H, Cyclopropan-Protonen), bei 1.01 ppm ein scharfes Singulett (3H, Methyl-Protonen), bei 1.96 ppm ein Dublett (mit Feinstruktur) (2H, Allyl-Protonen), bei 5.0 ppm (2H) und 5.5–6.0 ppm (1H) 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 Singulett 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 worden¹²⁾ 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)-tosylhydrasons im Verhältnis 87 : 13. Aus dem gesättigten Analogon, 2.2-Dimethyl-pentanal-tosylhydrazon, 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).

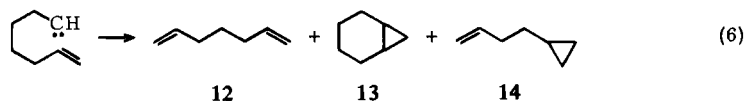
erhalten¹²⁾. Die Vinylgruppe in 3-Stellung hat demnach einen hemmenden Einfluß auf die Reaktivität der benachbarten C—H-Bindungen. Das Verhalten 3-substituierter Alkylcarbene wird an anderer Stelle eingehender diskutiert werden¹³⁾. Bei den katalytischen Reaktionen und α -Eliminierungen der Tab. 3 ist eine Verschiebung im Produktverhältnis zugunsten von **10** festzustellen. Analoge Effekte werden bei den entsprechenden Alkan-Derivaten beobachtet¹⁴⁾.

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 übergangen. Diese Produkte bilden sich bei einer säurekatalysierten Zersetzung der Diazoverbindung durch Wagner-Meerwein-Umlagerung. Derartige Reaktionen treten auch bei der kupfer(salz)-katalysierten Zersetzung von Diazoalkanen auf¹⁵⁾; 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° 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 α -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)

Reaktion R- H ₂ C=CH-[CH ₂] ₄ -	Lösungs- mittel	Temp.	% Gesamt- ausb. ^{a)}	12 ^{b)}	Heptadien- (1,5) ^{b)}	13 ^{b)}	14 ^{b,c)}	Hepten-(1) ^{d)}
R-CHN ₂ , <i>h</i> ν	DMÄ ^{e)}	-10°	11	83.7	6.2	1.9	8.2	0.6
R-CHN ₂ , Cu	DMÄ	0°	55	97.5	1.0	1.0	0.5	1.1
R-CHN ₂ , CuCl	DMÄ	0°	50	98.5	1.0	0.5	—	1.1
R-CHN ₂ , AgJ	DMÄ	0°	60	90.0	10.0	—	—	0.4
R-CHN ₂ , NaHSO ₄	DMÄ	0°	15	79.1	20.9	—	—	1.3
R-CHN ₂ , <i>p</i> -Toluolsulfonsäure	DMÄ	0°	25	76.7	23.3	—	—	0.8
R-CH ₂ - $\overset{\text{NO}}{\underset{ }{\text{N}}}$ -CONH ₂ , KOH, Cu	DMÄ	0°	50	95.6	2.0	2.4	—	1.1
	Äther	0°	15	77.3	2.9	17.8	2.0	8.9
R-CH ₂ - $\overset{\text{NO}}{\underset{ }{\text{N}}}$ -CONH ₂ , KOH, AgJ	Äther	0°	59	98.0	2.0	—	—	0.5

a) C₇H₁₂-Kohlenwasserstoffe, bez. auf eingesetzten *N*-Nitroso-*N*-[hexen-(5)-yl]-harnstoff.

b) bez. auf Σ C₇H₁₂ = 100.

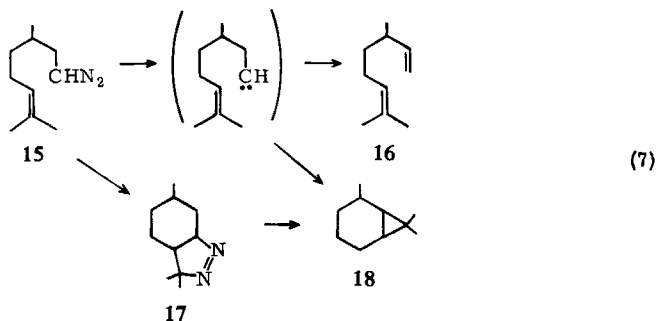
c) nicht in allen Ansätzen bestimmt.

d) bez. auf Σ C₇H₁₂ + C₇H₁₄ = 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 erwähnt¹⁶⁾. Wir haben die alkalisch-thermische Spaltung des Citronellal-tosylhydrazons und die Oxydation von Citronellal-hydrason 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-Spektrums¹⁷⁾ identifiziert. Bei Hydrierung mit Adams-Katalysator wurde nur die endständige Doppelbindung abgesättigt; das erhaltene 2,6-Dimethyl-octen-(2) war identisch mit einem

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

¹⁷⁾ R. Fischer, G. Lardelli und O. Jeger, *Helv. chim. Acta* **34**, 1577 (1951).

Präparat, das durch Wolff-Kishner-Reduktion von Citronellal-hydrason 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 Δ^3 -Caren¹⁸⁾ 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 C₁₀H₁₈ aus Citronellal

R = (CH ₃) ₂ C=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-tosylhydrason nach l. c.¹⁹⁾ 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.

¹⁸⁾ 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 (+)- Δ^3 -Caren *cis*-(-)-Caran und 1.1.4-Trimethyl-cycloheptan.

¹⁹⁾ 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 ω -Alkenylcarbennen oder ähnlichen Zwischenstufen angewandten Methoden zeigen den gleichen Einfluß der Kettenlänge. Die Ausbeuten an Bicyclo[n.1.0]alkanen ändern sich in der Reihenfolge $n = 2 \ll 3 > 4$. Völlig analoge Verhältnisse findet man bei den entsprechenden Carbonium-Ionen²⁰. Die Solvolysesgeschwindigkeit von ω -Alkenyltosylaten und die Ausbeuten an Cyclisierungsprodukten (Cycloalkene und Cycloalkanol-ester) zeigen ein Maximum bei C₆. Alkylsubstituenten an der Doppelbindung fördern die kationische Cyclisierung. Für die carbenoide 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 Skell²¹) 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“ ω -Alkenylcarbene zeigen mithin keine oder sehr geringe Neigung zu intramolekularer Addition. Entsprechend verhalten sich photolytisch erzeugte, ungesättigte Ketocarbene²²) und Alkoxy-carbonyl-carbene²³). 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 Einschleppungsreaktionen wird hierdurch vermindert^{21, 24, 25}), die Tendenz zum Angriff auf π -Elektronen (Olefine²⁴), Aromaten²⁵) und n-Elektronen (Halogenide²⁶), 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. Fossel und R. L. Kaye, Tetrahedron [London] **21**, 25 (1965).

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

²⁴) ^{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. Pincock 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 I. c. ¹⁵⁾) und die Orientierungsregeln bei der Reaktion mit Aromaten ²⁵⁾ 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 ¹⁵⁾. Ein zweiter Typ additionsfähiger Zwischenstufen liegt in den Lithium- α -halogen-alkenylen vor, die bei der α -Eliminierung durchlaufen werden ^{6, 8)}. 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 LiAlH_4 in 300 ccm trockenem Äther tropfte man unter Eiskühlung und Rühren während 1 Stde. 9.6 g (100 mMol) Hexen-(5)-säurenitril ²⁷⁾ 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 K_2CO_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 Zersetzlichkeit dieses und der folgenden Nitrosoharnstoffe nicht möglich.

1-Diazo-hexen-(5) (I): 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 N_2 -Zuleitung und war über eine Ätherbrücke mit einer auf –78° gekühlten Vorlage verbunden. In 40 ccm Diäthylenglykol

²⁷⁾ 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 zuge tropft. **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**)²⁷⁾, das gaschromatographisch (Fraktometer F6, Säule O = 2 m, 15% Siliconfett DC auf Celite 545, 130°, 1 at, 75 ccm/Min. H₂) 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 Std.).

Katalyt. Zersetzung: Die Diazolösung wurde in kleinen Portionen zu einer Suspension des Katalysators gegeben. Das verwendete Kupferpulver war durch Zink aus einer CuSO₄-Lösung gefällt²⁸⁾ worden.

Umsetzungen „in situ“: Ein Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler 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. *Kallilauge* 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 *Methylenchlorid*

Eine Lösung von *Penten-(4)-yl-lithium* in Äther wurde durch Umsetzung äquimolarer Mengen von *1-Brom-penten-(4)*²⁷⁾ und feinverteiltem *Lithium* bei –20 bis –40° gewonnen. *Methylenchlorid* (etwa 30% Überschuß) in Äther wurde bei –35° zuge tropft. Aus der Wärmeentwicklung und ausfallendem LiCl konnte auf eine rasche Reaktion geschlossen werden (vgl. auch l. c.²⁶⁾). Die Ätherlösung wurde nach Erwärmen auf Raumtemp. mit Wasser, 2*n* HCl und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Vergleichssubstanzen: Bicyclo[3.1.0]hexan²⁹⁾ (**4**) wurde durch kupferchlorid-katalysierte Umsetzung von Diazomethan^{24c)} mit Cyclopenten erhalten; *n*-Propylcyclopropan³⁰⁾ analog aus *Penten-(1)*. Hexadien-(1.5) (**2**) wurde aus Allylbromid und Magnesium³¹⁾ dargestellt. *cis*- und *trans*-Hexadien-(1.4)³²⁾ entstanden als Hauptprodukte bei der alkalisch-thermischen Spaltung von *Hexen-(5)-on-(2)-tosylhydrazon*, Schmp. 98.5–99° (aus Methanol/Wasser).

C₁₃H₁₈N₂O₂S (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 Tosylhydrazonen vgl. l. c.¹²⁾. Das Produktgemisch bestand aus 8.3% Hexadien-(1.5), 72.2% *trans*-Hexadien-(1.4) und 19.5% *cis*-Hexadien-(1.4).

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

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

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

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

32) 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*-Olefine¹⁾) 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 ^{a)}	Ab ^{b)}	IG3 ^{c)}
Länge	6 m	4 m	50 m
Säulentemp.	50°	50°	40°
Eingangsdruck (at) H ₂	1.5	1.4	1.5
Durchfluß (ccm/Min.) H ₂	129	116	
Strömungsteilung			1/200

Substanz	Retentionszeiten					
	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> _{rel.}	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> _{rel.}	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> _{rel.}
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
<i>n</i> -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)²⁷⁾, 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).

C₁₃H₁₃NO₂ (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).

C₆H₁₂N₂O (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)³² (6) wurde durch Dehydrohalogenierung von 1.5-Dibrom-pentan³³) mit Kalium-tert.-butylat in Triäthylenglykol bei 200° erhalten. Vinylcyclopropan³⁴) (7) fiel bei der Umsetzung von Cyclopropylmethylketon-tosylhydrazon mit Natriumamid in Dekalin an³⁵).

Gaschromatographische Analyse (Fraktometer F6, Perkin-Elmer):

Säule	TGL	A	3G2 ^{a)}
Länge	6 m	4 m	50
Säulentemp.	27°	27°	27°
Eingangsdruck (at) H ₂	1.75	1.00	0.50
Durchfluß (ccm/Min.) H ₂	75	72	
Strömungsteilung			1/100

Substanz	Retentionszeiten		Retentionszeiten		Retentionszeiten	
	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> _{rel.}	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> _{rel.}	<i>t</i> (Min.)	<i>t</i> _{rel.}
Pentan (Standard)	7.95	1.00	2.92	1.00	7.60	1.00
Penten-(1)	9.77	1.23				
Pentadien-(1.4)	12.70	1.60				
Vinylcyclopropan	24.35	3.06				
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-buten-(3)-yl-carben

2.2-Dimethyl-penten-(4)-al-(1)-tosylhydrazon: 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)*³⁶) suspendiert. Das *Tosylhydrazon* entstand als zäher Brei, der beim Abkühlen kristallisierte. Rohausb. 85%. Schmp. 39.5–40.5° (aus Pentan).

C₁₄H₂₀N₂O₂S (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 Vorschrift¹²). Bei der katalyt. Zersetzung wurden 2.0 g Kupfer (gefällt) zugesetzt.

2.2-Dimethyl-penten-(4)-al-(1)-hydrazon: Die Darstellung gelang analog einer Vorschrift für Pivalaldehyd-hydrazon³⁷). Nach Fraktionieren über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen wurde in 49-proz. Ausb. ein Präparat vom Sdp.₁₂ 73–74°, *n*_D²⁰ 1.4713, erhalten. Im IR-Spektrum ist die NH₂-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 *Hydrazon* 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“ eingetropfelt. Die entwickelte Stickstoffmenge betrug 60–90% d. Th. Aufarbeitung wie bei der *Tosylhydrazon-Zersetzung*.

1.1-Dijod-2.2-dimethyl-penten-(4) wurde analog einer Vorschrift für 1.1-Dijod-2.2-dimethyl-propan³⁷) dargestellt. Fraktionierte Destillation unter Stickstoff lieferte in 55-proz. Ausb. ein blaßgelbes Öl, Sdp._{0.3} 80–81°, *n*_D²⁰ 1.5934.

C₇H₁₂J₂ (350.0) Ber. C 24.02 H 3.46 J 72.52 Gef. C 25.55 H 3.74 J 70.30

³³) D. W. Andrus, Org. Syntheses **23**, 67 (1943).

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

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

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

³⁷) 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 CH₃-); 2.25 ppm, Dublett (mit Feinstruktur), 2H (Allylprotonen); 5.20 ppm, Singulett, 1H (-CHJ₂); 5.0–5.4 ppm, Multipllett, 2H und 5.4 bis 6.0 ppm, Multipllett, 1H (-CH=CH₂).

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

Umsetzung mit Methyllithium: In einem 100-ccm-Dreihalskolben (Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich, Rückflußkühler) wurden unter Stickstoff zu einer siedenden Lösung von Methyllithium 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 2*n* HCl und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet.

Trennung der Reaktionsprodukte

a) *Präparativ:* Aerograph (Wilkins), 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).

C₇H₁₂ (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°
Eingangsdruk (at)	2.0	0.8
Durchfluß (ccm/Min.) H ₂	200	
Strömungsteilung		1/100
Substanz	<i>t</i>	Retentionszeiten
	(Min.)	<i>t</i> _{rel.}
		<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 (PtO₂) 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 früher¹²⁾ bei der alkalisch-thermischen Spaltung des 2,2-Dimethyl-pentanal-tosylhydrazons erhalten worden. 1,1-Dimethyl-cyclopentan (das Hydrierungsprodukt von 11) war nicht nachzuweisen. Es wurde aus 1,1-Bis-hydroxymethyl-cyclopentan-ditosylat³⁸⁾ durch Reduktion mit Lithiumalanat dargestellt, wobei analog zur Reduktion des 1-Methyl-tosylats³⁹⁾ verfahren wurde. Das IR-Spektrum dieses Präparats stimmte mit dem in der Literatur⁴⁰⁾ angegebenen überein.

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

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

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

4. Hexen-(5)-yl-carben

[Hepten-(6)-yl]-harnstoff: Hepten-(6)-säurenitril⁴¹⁾ wurde wie Hexen-(5)-säurenitril (S. 1756) mit Lithiumalanat zum Amin reduziert und dieses mit Kaliumcyanat in den Harnstoff übergeführt. Ausb. 52%, Schmp. 103–104° (aus Wasser).

$C_8H_{16}N_2O$ (156.2) Ber. C 61.51 H 10.31 N 17.93 Gef. C 61.60 H 9.98 N 18.00

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)⁴²⁾ mit Methylenchlorid erfolgten nach den Angaben der Abschnitte 1. und 2.

Gaschromatographische Analyse (Fraktometer F6, Perkin-Elmer):

Säule	TGL	A	O ^{a)}	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 ₂	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			
trans-Heptadien-(1.5)	9.7			
cis-Heptadien-(1.5)	10.8			
n-Butylcyclopropan	8.94	5.55	10.45	9.05
Norcaran	18.95	11.30	17.80	16.25

a) 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-Butylcyclopropan⁴³⁾ und Norcaran²⁸⁾ aus Hexen-(1) bzw. Cyclohexen durch kupfersalz-katalysierte Methylen-Addition^{24c)} 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 Stdn. 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.

$C_{17}H_{26}N_2O_2S$ (322.5) Ber. C 63.41 H 8.14 Gef. C 63.06 H 7.99

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

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

⁴³⁾ 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 H₂) aus zwei Substanzen (Retentionszeiten 7.8 und 8.7 Min.) im Verhältnis 68 : 32 (α - und β -Citronellal?). Das Tosylhydrazon scheint jedoch einheitlich zu sein (selektive Reaktion oder Isomerisierung bei seiner Bildung?). 6.4 g Citronellal-tosylhydrazon wurden mit 50 ccm 2*n* H₂SO₄ versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Die übergelassenen Produkte wurden in Pentan aufgenommen und über MgSO₄ 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.

Alkalisches-thermische Spaltung des Citronellal-tosylhydrazons: Die Umsetzungen mit Natriummethylat bei 165–170° wurden wie üblich¹²⁾ 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-tosylhydrazon in 10 ccm „Diglyme“ zugetropft, wobei die Reaktionsprodukte zusammen mit „Diglyme“ überdestillierten. Aufarbeitung wie oben.

Umsetzungen mit Citronellal-hydrazon: Citronellal-hydrazon⁴⁴⁾ 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-azin⁴⁴⁾, ein wahrscheinliches Nebenprodukt der Hydrazon-oxydation, blieb in einem Kontrollversuch unter den obigen Reaktionsbedingungen unzerlegt.

Katalyt. Hydrierung: Bei der Hydrierung des Produktgemisches mit Adams-Katalysator in Pentan (Raumtemp., Atmosphärendruck) blieb Caran (18) unverändert. 2.6-Dimethyloctadien-(2.7) (16) lieferte größtenteils 2.6-Dimethyl-octen-(2) und in geringer Menge 2.6-Dimethyl-octan. 2.6-Dimethyl-octen-(2)⁴⁴⁾ wurde zum Vergleich durch Wolff-Kishner-Reduktion von Citronellal in der Variante nach Huang-Minlon⁴⁵⁾ 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-Dimethyloctadien-(2.7) (16) und Caran (18) weitgehend getrennt. 16 wurde in reiner Form erhalten; sein IR-Spektrum stimmte mit dem in der Literatur¹⁷⁾ angegebenen überein. Dagegen konnte 18 nicht völlig olefinfrei (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 NaHSO₃-Lösung und Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Abdestillieren des Pentans wurde 18 erneut gaschromatographisch gereinigt. Das IR-Spektrum war nun mit dem einer authent. Probe¹⁸⁾ identisch.

⁴⁴⁾ M. D. Sutherland, J. Amer. chem. Soc. 75, 5944 (1953).

⁴⁵⁾ 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 ₂		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]