

Wolfgang Kirmse, Hans Jakob Schladetsch und Hans-Walter Bücking

## Reaktionen $\gamma$ -substituierter Alkylcarbene

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

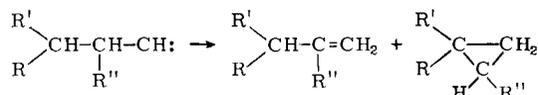
(Eingegangen am 17. Februar 1966)



An  $\gamma$ -substituierten Alkylcarbenen des Typs **2** wurden die konkurrierenden intramolekularen Einschleibungsreaktionen mit verschiedenen C—H-Bindungen untersucht. Phenyl-, Vinyl-, Methoxy- und Dimethylaminogruppen erschweren die Einschleibung in benachbarte C—H-Bindungen. Die Substituentenwirkung ist vorwiegend induktiv. Die Bedeutung dieses Resultats für den Übergangszustand der Einschleibungsreaktion wird diskutiert.

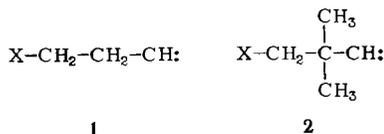


Alkylcarbene liefern unter Verschiebung von  $\beta$ -Wasserstoff Olefine und unter Einschleibung in  $\gamma$ -C—H-Bindungen Cyclopropanderivate<sup>1)</sup>:



Die Strukturabhängigkeit der Cyclopropanbildung haben wir eingehend untersucht und folgende Einflüsse beobachtet<sup>2)</sup>: a) eine Bindungsselektivität zugunsten von sekundären und (wahrscheinlich) tertiären C—H-Bindungen; b) eine sterische Hinderung bei der Bildung von *cis*-1.2-Dialkyl- und 1.1.2-Trialkyl-cyclopropanen; c) eine Zunahme der Selektivität mit wachsender Molekülgröße, deren Ursache noch ungeklärt ist.

Wir berichten nun über Substituenteneffekte bei der Cyclopropanbildung, um den Mechanismus der intramolekularen Einschleibungsreaktionen weiter zu erhellen. Da 2-substituierte Äthylcarbene (**1**) keine oder geringe Cyclopropan-Ausbeuten ergaben, wandten wir uns bald verzweigten Carbenen des Typs **2** zu.

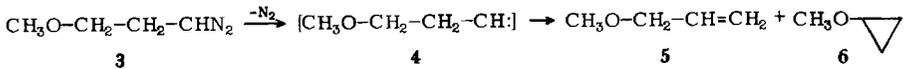


### [2-Methoxy-äthyl]-carben (**4**)

Als Ausgangsmaterial für [2-Methoxy-äthyl]-carben (**4**) wurde 3-Methoxy-1-diazopropan (**3**) aus dem entsprechenden Nitrosoharnstoff dargestellt (Ausb. bis 80%). Die Identität von **3** wurde durch Umsetzung mit 3.5-Dinitro-benzoesäure zum 3.5-Dinitro-benzoesäure-[3-methoxy-propylester] gesichert.

<sup>1)</sup> I. Hine, *Divalent Carbon*, S. 110—112, Ronald Press Co., New York 1964; W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Kap. 3, Academic Press Inc., New York 1964.

<sup>2)</sup> W. Kirmse und G. Wächtershäuser, *Tetrahedron* [London] **22**, 63 (1966).



Die Ergebnisse einiger Versuche mit **3** sind in Tab. 1 angegeben. Nur die Photolyse ergab brauchbare Ausbeuten an flüchtigen Reaktionsprodukten, während die kupferkatalysierte Zersetzung vorwiegend zu Verharzung führte.

Tab. 1. Zersetzungsprodukte des 3-Methoxy-1-diazo-propan (3)

| Methoden                | Lösungsmittel | 5 <sup>a)</sup> | 6 <sup>a)</sup> |
|-------------------------|---------------|-----------------|-----------------|
| Photolyse <sup>b)</sup> | Cyclohexan    | 61              | 3               |
| Photolyse               | Benzol        | 30              | —               |
| Cu-Katalyse             | Cyclohexan    | 4.7             | —               |
| Cu-Katalyse             | Benzol        | 6.6             | —               |

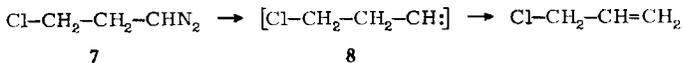
<sup>a)</sup> Ausbeute in %, bezogen auf **3**.

<sup>b)</sup> Hg-Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen-Ges. Hanau.

Methoxycyclopropan (**6**) wurde bei der Photolyse von **3** in Cyclohexan in geringer Menge erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeit mit der einer authentischen Probe<sup>3)</sup>. 3-Methoxy-propen-(1) (**5**) konnte auch präparativ abgetrennt und durch sein IR-Spektrum charakterisiert werden.

### [2-Chlor-äthyl]-carben (**8**)

3-Chlor-1-diazo-propan (**7**) wurde ebenfalls durch Alkalisplaltung des *N*-Nitroso-*N*-[3-chlor-propyl]-harnstoffs in benzolischer Lösung erhalten und durch Umwandlung in den 3.5-Dinitro-benzoesäureester des 3-Chlor-propanols-(1) charakterisiert. Belichtung oder kupferkatalysierte Zersetzung der benzolischen Lösungen von **7** ergab ausschließlich Allylchlorid (Ausb. 22.5 bzw. 19%).



In einem Versuch, das Carben **8** durch  $\alpha$ -Eliminierung<sup>4)</sup> zu erzeugen, wurde eine benzolische Suspension von Phenylnatrium mit 1.3-Dichlor-propan umgesetzt. Dabei entstand in ca. 10-proz. Ausbeute ein Gemisch von 62% Allylchlorid und 38% Cyclopropylchlorid. (Allylchlorid und Cyclopropylchlorid konnten präparativ nicht getrennt werden. Die Identifizierung erfolgte gaschromatographisch mit Hilfe authentischer Proben.) Ein Vergleich mit der Zersetzung von **7** legt es nahe, die Bildung des Cyclopropylchlorids aus 1.3-Dichlor-propan auf eine 1.3-Eliminierung der metallorganischen

<sup>3)</sup> W. T. Olson, H. F. Hipsher, C. M. Buess, I. A. Goodman, I. Hart, J. H. Lamneck jr. und L. C. Gibbons, J. Amer. chem. Soc. **69**, 2451 (1947).

<sup>4)</sup> Zusammenfassung: W. Kirmse, Angew. Chem. **77**, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 1 (1965).



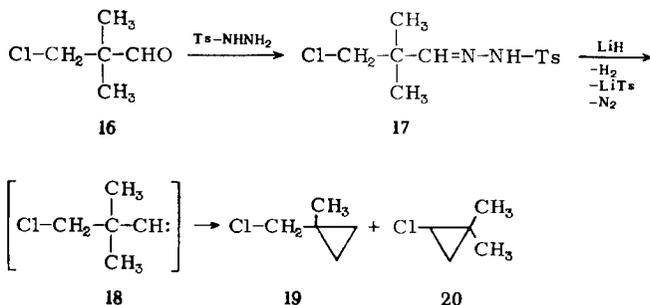
Tab. 2. Pyrolyse von 12

| Methode                                 | Ausb. % | Zusammensetzung % |     |         |
|---|---------|-------------------|-----|---------|
|   |         | 14                | 15  | Olefine |
| 11 + NaOCH <sub>3</sub> , Diglyme, 160° |         | 61                | 1.2 | 34      |
| 12 Diglyme, 160°                        | 64      | 77                | 1.5 | 20      |
| 12 Diglyme, 160°                        |         | 83                | 1.5 | 15      |

1-Methoxy-2.2-dimethyl-cyclopropan (**15**) wurde wegen der geringen Menge durch gaschromatographischen Vergleich mit einer authentischen Probe<sup>8)</sup> identifiziert. Während **14** und **15** bei Hydrierung mit Adams-Katalysator in Pentan unverändert blieben, gingen die in Tab. 2 erwähnten „Olefine“ (mindestens 3 Komponenten) hauptsächlich in 1-Methoxy-2-methyl-butan über (gaschromatographischer Vergleich). Da die Umsetzung von **11** mit Natriummethylat einen deutlich höheren Olefin-Anteil ergab als die Pyrolyse von **12**, dürfte die Olefinbildung auf eine protonenkatalysierte Zersetzung der Diazoverbindung durch Methanol zurückgehen. Einen thermischen Zerfall von **14** oder **15** haben wir unter unseren Versuchsbedingungen nicht beobachtet.

### [2-Chlor-1.1-dimethyl-äthyl]-carben (**18**)

3-Chlor-2.2-dimethyl-propanol-(1)<sup>9)</sup> wurde zum 3-Chlor-2.2-dimethyl-propanal-(1) (**16**) oxydiert und hieraus das Tosylhydrazon (**17**) dargestellt. Die alkalisch-thermische Spaltung von **17** mit Natriummethylat ergab keine flüchtigen Reaktionsprodukte; das Chlor fand sich als Chlorid wieder. Als schwächer nucleophile Base wurde Lithiumhydrid (Suspension in Dekalin) verwendet, da es bei anderen Tosylhydrazonen ähnliche Ergebnisse wie Natriummethylat lieferte<sup>10)</sup>. Auch hier war die Ausbeute an flüchtigen Produkten gering und die Zahl der Komponenten so groß, daß eine Analyse auch auf Golay-Säulen nicht gelang.



<sup>8)</sup> U. Schöllkopf und W. Pitteroff, Chem. Ber. 97, 636 (1964). Wir danken Herrn Prof. Schöllkopf sehr für die Überlassung dieses Präparats.

<sup>9)</sup> A. C. Farthing, J. chem. Soc. [London] 1955, 3648.

<sup>10)</sup> W. Kirmse, B. v. Bülow und H. Schepp, Liebigs Ann. Chem. 691, 41 (1966), und dort zit. Lit.



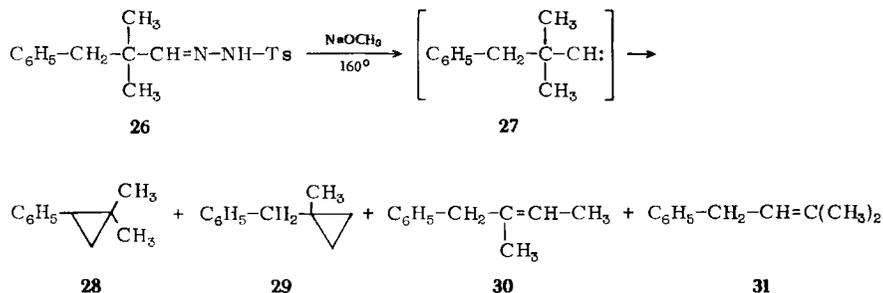
Tab. 3. Alkalisch-thermische Spaltung von **21**

| Ansatz<br>mMol <b>21</b> a) | N <sub>2</sub> ccm | Produktverteilung |             |
|-----------------------------|--------------------|-------------------|-------------|
|                             |                    | % <b>23</b>       | % <b>24</b> |
| 25                          | 600                | 92.2              | 7.8         |
| 10                          | 250                | 92.3              | 7.7         |
| 10                          | 250                | 94.7              | 5.3         |
| 10                          | 250                | 93.9              | 6.1         |

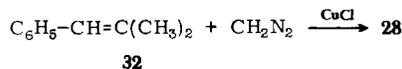
a) mit 2.5-fachem Überschuß Natriummethylat.

### [1.1-Dimethyl-2-phenyl-äthyl]-carben (**27**)

Das Tosylhydrazon des 2.2-Dimethyl-3-phenyl-propanals-(1)<sup>14)</sup> (**26**) wurde mit überschüssigem Natriummethylat in siedendem Diglyme zersetzt. Dabei entstanden 4 Produkte (Gesamtausbeute 70–90%), die sich durch präparative Gaschromatographie trennen ließen. Ihre Struktur wurde wie folgt im Sinne der Formeln **28**–**31** festgelegt:



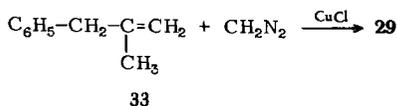
Das NMR-Spektrum von **28** zeigt ein Multiplett bei 9.35  $\tau$  (Cyclopropan-Protonen), das von einem Singulett bei 9.25  $\tau$  nicht scharf getrennt ist (zusammen 5H). Das Singulett bei 9.25  $\tau$  schreiben wir der *cis*-Methylgruppe zu, die über der Ebene des Phenylrests liegt und durch das Feld des diamagnetischen Kreisstroms eine zusätzliche Abschirmung erfährt<sup>15)</sup>. Es folgen ein Singulett bei 8.8  $\tau$  (3H, *trans*-CH<sub>3</sub>), ein Multiplett bei 8.0–8.3  $\tau$  (1H, Cyclopropan-Proton in Benzylstellung) und ein Singulett bei 2.85  $\tau$  (5H, Phenyl-Protonen). **28** wurde ferner aus 2-Methyl-1-phenyl-propen-(1) (**32**) durch kupferkatalysierte Umsetzung mit Diazomethan erhalten. Die gaschromatographischen Retentionszeiten der Präparate aus **26** und **32** stimmten überein.



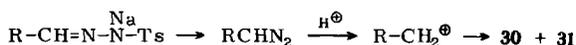
Das NMR-Spektrum von **29** zeigt ein Multiplett bei 9.55–9.8  $\tau$  (4H, Cyclopropan-Protonen) und Singulett bei 9.05  $\tau$  (3H, –CH<sub>3</sub>), 7.5  $\tau$  (2H, Benzyl-CH<sub>2</sub>) und 2.8  $\tau$  (5H, Phenyl-Protonen). Die kupferkatalysierte Umsetzung von Diazomethan mit 2-Methyl-1-phenyl-propen-(2) (**33**) ergab ebenfalls **29**.

<sup>14)</sup> G. Stork und S. R. Dowd, J. Amer. chem. Soc. **85**, 2178 (1963).

<sup>15)</sup> G. L. Closs und R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. **86**, 4042 (1964).



Die Olefine **30** und **31** konnten durch Vergleich mit authentischem 2-Methyl-1-phenyl-buten-(2)<sup>16)</sup> bzw. 2-Methyl-4-phenyl-buten-(2)<sup>16)</sup> identifiziert werden. Über die Mengenverhältnisse unterrichtet Tab. 4. In ihr ist auch eine Thermolyse des Li-Salzes von **26** — dargestellt aus **26** und *n*-Butyllithium nach l. c.<sup>17)</sup> — aufgenommen. Da in diesem Versuch kein Methanol entsteht, sollten protonenkatalysierte Nebenreaktionen weitgehend zurückgedrängt sein. Das andere Extrem stellt eine Zersetzung von **26** mit Natriumglykolat in Glykol dar, die weitgehend unter Protonierung der Diazo-Verbindung über Carbonium-Ionen verläuft<sup>6,18)</sup>:

Tab. 4. Alkalisch-thermische Spaltung von **26**

| Ansatz   | Produktverteilung % |           |           |                   |
|--|---------------------|-----------|-----------|-------------------|
|  | <b>28</b>           | <b>29</b> | <b>30</b> | <b>31</b>         |
| <b>26</b> + NaOCH <sub>3</sub> (2.5facher Überschuß) |                     |           |           |                   |
| <b>26</b> in Diglyme, 160°                           | 9.6                 | 58.0      | 22.4      | 10.0              |
| <b>26</b> in Diglyme, 160°                           | 8.7                 | 55.3      | 25.9      | 10.1              |
| <b>26</b> in Diglyme, 160°                           | 10.5                | 67.5      | 15.1      | 6.9               |
| <b>26</b> in Diglyme, 160°                           | 12.8                | 70.8      | 12.0      | 4.4               |
| <b>26</b> -Li-Salz in Diglyme, 160°                  | 14.4                | 71.7      | 5.5       | 2.1 <sup>a)</sup> |
| <b>26</b> + Na-Glykolat in Glykol, 170—180°          | 0.6                 | 19.9      | 46.4      | 33.1              |

<sup>a)</sup> Bei diesem Versuch entstand eine weitere Substanz unbekannter Struktur (6.3%).

Die Werte der Tab. 4 lassen vermuten, daß die Bildung der Olefine **30** und **31** vorwiegend auf eine Protonenkatalyse zurückgeht. Ob daneben in geringem Umfang eine Carben-Umlagerung stattfindet, ist nicht zu entscheiden (das Isomerenverhältnis **30/31** ist in Diglyme etwas höher als in Glykol).

### Diskussion der Ergebnisse

Konkurrierende intramolekulare Einschleppungsreaktionen werden zweckmäßig durch „Konkurrenzkonstanten“ charakterisiert, z. B.  $2^\circ/1^\circ = \text{Reaktivität einer sekundären C-H-Bindung/Reaktivität einer primären C-H-Bindung}$ . Die Konkurrenzkonstanten sind aus den Produktverhältnissen durch statistische Korrektur (Division durch die Zahl gleichwertiger C-H-Bindungen) abgeleitet.

In Tab. 5 sind die Carbene **13**, **22** und **27** mit früher<sup>2,19)</sup> untersuchten Alkyl- und Alkenylcarbenen verglichen. Der Einfluß der Substituenten X auf die Reaktivität der

<sup>16)</sup> P. Warrick jr. und W. H. Saunders jr., J. Amer. chem. Soc. **84**, 4095 (1962).

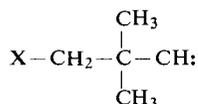
<sup>17)</sup> G. M. Kaufmann, I. A. Smith, G. G. van der Stouw und H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. **87**, 935 (1965).

<sup>18)</sup> C. H. De Puy und D. H. Froemdsdorf, J. Amer. chem. Soc. **82**, 634 (1960).

<sup>19)</sup> W. Kirmse und D. Graßmann, Chem. Ber. **99**, 1746 (1966).

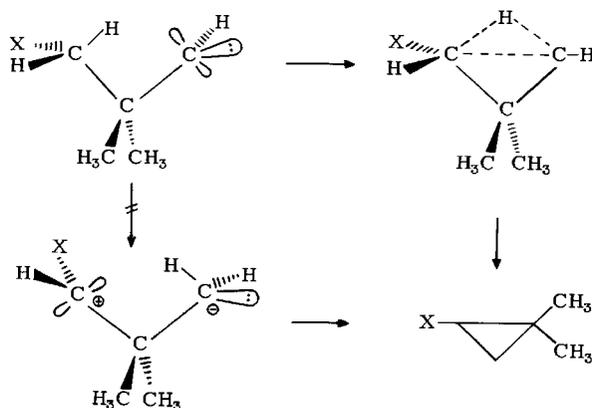
benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe ist relativ gering. Vergrößerung des Alkylrests führt zu einem schwachen Anstieg der Konkurrenzkonstanten (vgl. die Diskussion in I. c. 2<sup>1</sup>), während Phenyl-, Vinyl-, Dimethylamino- und Methoxygruppen die Einschlebung in die benachbarten C—H-Bindungen erschweren.

Tab. 5  
Konkurrenzkonstanten intramolekularer  
Einschiebungsreaktionen bei Carbenen



|       |                                    |   |  |  |
|-------|------------------------------------|---|--|--|
| X     | —CH <sub>3</sub> <sup>2)</sup>     | —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> <sup>2)</sup> | —CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>2)</sup> | —CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub> <sup>2)</sup> |
| 2°/1° | 0.78                               | 0.85  | 0.95   | 0.95   |
| X     | —CH=CH <sub>2</sub> <sup>19)</sup> | —C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>                  | —N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                | —OCH <sub>3</sub>  |
| 2°/1° | 0.43                               | 0.50  | 0.21   | 0.06   |

Da die Raumerfüllung der Alkylgruppen mindestens vergleichbar ist, können hierfür keine sterischen Faktoren verantwortlich sein. Das Bild der Substituentenwirkung entspricht weitgehend einem induktiven Effekt, während die Fähigkeit zur Mesomerie keine bedeutende Rolle spielt. Dieses Ergebnis wirft einiges Licht auf den Übergangszustand der Reaktion. Wasserstoff-Übertragung und C—C-Verknüpfung müssen synchron und nicht in zeitlicher Folge ablaufen. Würde die Reaktion etwa durch eine 1,3-Hydridverschiebung eingeleitet, so sollte die positive (Partial-) Ladung auf C-3 durch mesomeriefähige Substituenten stabilisiert und die Einschlebung in dieser Position gefördert werden.



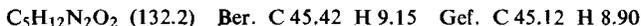
Offenbar stellen die nichtbindenden Elektronen des Carbens die C—C-Bindung im gleichen Maß her, wie der Wasserstoff abgezogen wird, ohne daß es zur Ausbildung von Partialladungen kommt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

### [2-Methoxy-äthyl]-carben (4)

*N*-[3-Methoxy-propyl]-harnstoff: 178 g (2 Mol) 3-Methoxy-propylamin (Chemische Werke Hüls) wurden vorsichtig mit konz. Salzsäure neutralisiert, eine Lösung von 182 g (2.25 Mol) Kaliumcyanat in 400 ccm Wasser hinzugegeben und 3 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Am Rotationsverdampfer wurde das Wasser entfernt und der Rückstand mit heißem Essigester (600 ccm) ausgezogen. Ausb. 237 g (90%), Schmp. (aus Essigester) 77–78°.



*N*-Nitroso-*N*-[3-methoxy-propyl]-harnstoff: Eine Lösung von 27.6 g (0.3 Mol) Distickstofftetroxid in 100 ccm Äther wurde während 45 Min. bei 0–5° zu einer Suspension von 33 g (0.25 Mol) *N*-[3-Methoxy-propyl]-harnstoff und 49 g (0.6 Mol) wasserfreiem Natriumacetat in 250 ccm trockenem Äther gegeben. Nach weiteren 15 Min. wurde abgesaugt; durch Ausziehen des Rückstandes mit Methylenchlorid erhielt man 18.8 g des Nitrosoharnstoffs, aus dem Filtrat weitere 0.7 g (Ausb. 48%). Zers.-P. (aus Äther) 97°. Elementaranalysen konnten wegen der leichten Zersetzlichkeit von diesem und den folgenden Nitrosoharnstoffen nicht angefertigt werden.

3-Methoxy-1-diazo-propan (3): 70 ccm 50-proz. Kalilauge und 200 ccm Benzol (Cyclohexan) wurden auf 5–10° abgekühlt und unter kräftigem Schütteln in ca. 10 Min. 12.8 g (0.08 Mol) des Nitrosoharnstoffs zugesetzt. Die Benzolphase wurde dekantiert, die Lauge dreimal mit je 40 ccm Benzol nachgewaschen und die Diazo-Lösung 30 Min. über festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Gehaltsbestimmung durch Titration mit Benzoesäure ergab maximal 82% Ausbeute. Umsetzung mit 3,5-Dinitro-benzoesäure lieferte 3,5-Dinitro-benzoesäure-[3-methoxy-propylester], Schmp. 64–65°, Misch-Schmp. mit einer authent. Probe ohne Depression.

Zersetzung von 3: Die Belichtungen wurden bei Raumtemperatur mit einer Labor-Tauchlampe Q 81 (Quarzlampen-Ges. Hanau) ausgeführt. 0.03–0.04 Mol 3 wurden in 4.5 Stdn. photolysiert. Die Lösung der Reaktionsprodukte wurde langsam über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne destilliert bis 10 ccm Lösungsmittel übergegangen waren.

Zur katalytischen Zersetzung fügte man die Diazo-Lösung unter Rühren tropfenweise zu einer Suspension von Kupferpulver in siedendem Benzol (Cyclohexan). Die Reaktionsprodukte und wenig Lösungsmittel destillierten laufend über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne ab.

Analyse der Reaktionsprodukte: 3-Methoxy-propen-(1) (5) konnte aus einigen Ansätzen durch fraktionierte Destillation rein erhalten werden. Sein IR-Spektrum stimmte mit dem einer authent. Probe überein. Die Ausbeutebestimmung erfolgte gaschromatographisch (Beckman GC 2, 4 m-Säule mit 15% Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Sterchamol, 40°, 20 psi. Wasserstoff) durch Vergleich mit Lösungen bekannter Konzentration. Bei Belichtung in Cyclohexan fanden wir im Gaschromatogramm eine kleine Menge Methoxycyclopropan (6) (Retentionszeit 6.7 Min.) als Schulter der 3-Methoxy-propen-(1)-Bande (Ret.-Zeit 6.0 Min.). Zur besseren Auswertung wurde mit Adams-Katalysator in Pentan hydriert. Danach erschien Methoxycyclopropan unverändert bei 6.7 Min., übereinstimmend mit einer authent. Probe<sup>3)</sup>. 3-Methoxy-propen-(1) war in 1-Methoxy-propan übergegangen (Ret.-Zeit 4.2 Min., übereinstimmend mit einer authent. Probe).

### [2-Chlor-äthyl]-carben (8)

*N*-[3-Chlor-propyl]-harnstoff: 97.5 g (0.75 Mol) 3-Chlor-propylamin-hydrochlorid<sup>20)</sup>, in 60 ccm Wasser gelöst, und 67.5 g (0.83 Mol) Kaliumcyanat, in 110 ccm Wasser gelöst, wurden

<sup>20)</sup> A. J. Speziale und P. C. Hamm, J. Amer. chem. Soc. 78, 2556 (1956).

bei 20–30° gemischt. Nach 24 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemp. wurde der Niederschlag abfiltriert, getrocknet und mit siedendem Essigester ausgezogen. Ausb. 75.1 g (73%), Schmp. 98–99°.

$C_4H_9ClN_2O$  (136.6) Ber. C 35.17 Cl 25.96 N 20.51 Gef. C 35.23 Cl 25.87 N 20.25

*N-Nitroso-N-[3-chlor-propyl]-harnstoff*: Eine Lösung von 18.4 g (0.2 Mol)  $N_2O_4$  in 100 ccm Äther wurde bei 0–5° zu einer Suspension von 27.5 g (0.2 Mol) *N*-[3-Chlor-propyl]-harnstoff und 25 g (0.3 Mol) wasserfreiem Natriumacetat in 200 ccm Äther getropft. Nach 15 Min. wurde die Äther-Lösung (A) dekantiert und der Rückstand zweimal mit je 50 ccm Äther gewaschen (B). Die Lösung A wurde so rasch wie möglich am Rotationsverdampfer eingengt; sobald sich ein Kristallbrei der Nitrosoverbindung bildete, unterbrach man das Abdestillieren, gab sofort Eiswasser zu, schüttelte kräftig durch und filtrierte ab. Die Nitrosoverbindung wurde so lange mit Eiswasser gewaschen, bis keine tränenerregenden Stoffe mehr anhafteten. Selbst bei rascher Aufarbeitung zersetzte sich Lösung A gelegentlich. Lösung B war beständiger und wurde analog aufgearbeitet. Ausb. 17 g (51%), Zers.-P. (aus Äther/Petroläther) 88–89°.

*3-Chlor-1-diazo-propan* (7): Die Darstellung folgte den Angaben zu **3**, Ausb. 47%. Durch Abdestillieren des Benzols bei Raumtemp. und ca. 36 Torr konnte die Diazo-Lösung konzentriert werden (geringer Verlust an 7). Mit 3,5-Dinitro-benzoesäure wurde *3,5-Dinitro-benzoesäure-[3-chlor-propylester]* erhalten, Schmp. 76°<sup>21</sup>). Auch die Zers. von 7 folgte den Angaben zu **3**.

*Umsetzung von 1,3-Dichlor-propan mit Phenylnatrium*: Eine Suspension von *Phenylnatrium* in Benzol (dargestellt aus 4 g Natrium und 8.6 ccm Chlorbenzol in 25 ccm Benzol) ließ man bei 10° in eine Lösung von 37.7 g (0.33 Mol) *1,3-Dichlor-propan* in 20 ccm Benzol unter Rühren eintropfen. Nach 2 Stdn. wurde die flüssige Phase durch Zentrifugieren abgetrennt und fraktioniert destilliert. Bis 80° übergehende Anteile wurden in einer auf –70° gekühlten Vorlage aufgefangen (0.5 ccm) und gaschromatographisch untersucht. 14.5 g *1,3-Dichlor-propan* wurden zurückgewonnen.

*Analyse der Reaktionsprodukte*: Gaschromatographisch (Fraktometer 116, Perkin-Elmer; Säule: 6 m, 15% Tetraäthylenglykoldimethyläther auf Sterchamol; 2 kg/cm<sup>2</sup> Wasserstoff; 56°) wurde *Cyclopropylchlorid*<sup>22</sup>) (Ret.-Zeit 14.7 Min.) von *Allylchlorid* (Ret.-Zeit 16.8 Min.) getrennt und durch Vergleich mit authent. Proben identifiziert. Bei der Zers. von 7 war kein *Cyclopropylchlorid* nachweisbar. Die Ausbeutebestimmung erfolgte durch Vergleich mit *Allylchlorid*-Lösungen bekannter Konzentration.

### [2-Methoxy-1.1-dimethyl-äthyl]-carben (13)

*1,1,3-Trimethoxy-2,2-dimethyl-propan* (**10**): 128 g (0.87 Mol) *3,3-Dimethoxy-2,2-dimethyl-propanol-(1)*<sup>23</sup>) in 100 ccm trockenem Äther ließ man innerhalb 1 Stde. zu einer Suspension von 1 Mol *Natriumhydrid* in 300 ccm Äther tropfen. Nach 24 Stdn. Rühren wurde der Äther abdestilliert und der Rückstand während 1.5 Stdn. mit 213 g (1.5 Mol) *Methyljodid* versetzt. Nach weiteren 2 Stdn. Rühren fügte man 300 ccm Äther zu, filtrierte und wusch den Rückstand mit Äther aus. Fraktionierte Destillation ergab 95.2 g (68%) **10**, Sdp.<sub>15</sub> 50–53°.

In saurer alkoholischer Lösung fällte *2,4-Dinitro-phenylhydrazin* das *2,4-Dinitro-phenylhydrazon des 3-Methoxy-2,2-dimethyl-propanals-(1)*, Schmp. 136–137°<sup>24</sup>).

<sup>21</sup>) Tables for Identification of Organic Compounds (Supplement to Handbook of Chemistry and Physics), S. 31, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland 1960.

<sup>22</sup>) V. A. Slabey, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4928 (1952).

<sup>23</sup>) E. Späth und L. Pallan-Raschik, Mh. Chem. **79**, 447 (1948).

<sup>24</sup>) C. S. Rondstedt jr. und G. J. Mantell, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3307 (1962).

*Tosylhydrazon des 3-Methoxy-2.2-dimethyl-propanals-(1)* (**11**): Zu einer Lösung von 47.0 g (0.25 Mol) *Tosylhydrazin*<sup>25)</sup> in 500 ccm 2*n* HCl wurden 32.4 g (0.2 Mol) **10** gegeben. Unter Rühren bei Raumtemp. schied sich **11** als bald erstarrendes Öl ab. Nach 7 Stdn. wurde abgesaugt und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 51.3 g (90%), Schmp. 56–57°.

$C_{13}H_{20}N_2O_3S$  (284.4) Ber. C 54.90 H 7.09 N 9.85 Gef. C 54.98 H 7.02 N 9.89

*Natriumsalz von 11* (**12**): Zu 11.4 g (40 mMol) **11** in 15 ccm absol. Äthanol fügte man die Lösung von 0.95 g (0.041 g-Atom) Natrium in 20 ccm Äthanol, gab nach 30 Min. 80 ccm Äther zu und saugte das ausgefallene **12** ab; Ausb. 12 g (98%). Die im IR-Spektrum (KBr) von **11** auftretende NH-Bande bei 3170/cm fehlt bei **12**.

*Thermolyse von 12*: 12 g (39 mMol) **12** wurden unter Rühren in 50 ccm absol. Diglykoldimethyläther („Diglyme“) bis zum Sdp. des Lösungsmittels erhitzt. Außer den Reaktionsprodukten destillierten ca. 5 ccm Diglyme in die gut gekühlte Vorlage. Bei fraktionierter Destillation erhielten wir 2.53 g einer bei 75–90° siedenden, farblosen Flüssigkeit, die zur Gaschromatographie eingesetzt wurde.

*Alkalisches-thermische Spaltung von 11*: Einer Suspension von 3.24 g (60 mMol) Natrium-methylat in 75 ccm Diglyme ließ man unter Rühren 14.2 g (50 mMol) **11** in 75 ccm Diglyme während 75 Min. zutropfen. Die Reaktionsprodukte destillierten mit etwas Diglyme in eine gut gekühlte Vorlage ab.

*Analyse der Reaktionsprodukte*: Das Hauptprodukt (**14**) wurde durch präparative Gaschromatographie (Säule 4 m  $\times$  3 cm, 15% Dinonylphthalat auf Sterchamol, 50°, 0.5 at Helium) abgetrennt (aus 7.48 g Destillat 1.63 g **14**), Sdp. 88–89°.

$C_6H_{12}O$  (100.2) Ber. C 71.92 H 12.08 Gef. C 71.96 H 11.91

*NMR* (in  $CCl_4$ ) vgl. S. 2581.

*Analytische Gaschromatographie*: Fraktometer F 6 (Perkin-Elmer), 2 m-Säule „A“ (Dicyclphtalat). 50°, 0.8 kg/cm<sup>2</sup> Wasserstoff.

*Retentionszeiten*: Methanol 1.8 Min., **15**<sup>8)</sup> 8.3 Min., **14** 12.1 Min., Olefine (mindestens 3 Komponenten), 15.2–19.3 Min.; Mengenverhältnisse s. Tab. 2.

### [2-Chlor-1.1-dimethyl-äthyl]-carben (**18**)

*3-Chlor-2.2-dimethyl-propanol-(1)*: *2.2-Dimethyl-propandiol-(1.3)* wurde mit *Thionylchlorid* in Pyridin nach l. c.<sup>9)</sup> umgesetzt. Da durch fraktionierte Destillation kein reines Präparat zu erhalten war, rührte man das Rohprodukt (83.8 g, Sdp.<sub>15</sub> 55–80°) mit 600 ccm Petroläther und 110 g gepulvertem, wasserfreiem Calciumchlorid 15 Stdn. und nach Zusatz von weiteren 55 g Calciumchlorid nochmals 6 Stdn. bei Raumtemperatur. Der Niederschlag, welcher den größten Teil des Alkohols gebunden hatte, wurde abfiltriert, mit Petroläther gewaschen, in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Trocknen des Ätherauszuges über Magnesiumsulfat und fraktionierte Destillation ergaben 41.3 g, nochmalige Behandlung der Petroläther-Lösung weitere 6.6 g reines *3-Chlor-2.2-dimethyl-propanol-(1)*, Sdp.<sub>35</sub> 86–87°, Schmp. 35°.

*Tosylhydrazon des 3-Chlor-2.2-dimethyl-propanals-(1)* (**17**): 90 ccm Benzol und eine Lösung von 15 g *Kaliumdichromat* in 100 ccm Wasser und 14 ccm konz. Schwefelsäure wurden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Unter kräftigem Rühren ließ man während 15 Min. 12.2 g (0.1 Mol) *3-Chlor-2.2-dimethyl-propanol-(1)*, in 10 ccm Benzol gelöst, zutropfen. Innerhalb von 4 Min. wurde mit Eiswasser gekühlt, die Benzol-Phase abgetrennt und nochmals mit 50 ccm Benzol ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert. Nach Abtrennen des Benzols

<sup>25)</sup> K. Freudenberg und F. Blümmel, Liebigs Ann. Chem. **440**, 45 (1924).

enthielt die unter 80°/15 Torr übergehende Fraktion (4.7 g) den *Aldehyd 16*. Ohne weitere Reinigung wurde diese Fraktion mit einer Mischung aus 20ccm Methanol, 50ccm Wasser, 20ccm konz. Salzsäure und 6.0 g *Tosylhydrazin*<sup>25)</sup> 12 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das kristallin anfallende **17** wurde abgesaugt, mit Petroläther gründlich gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Ausb. 6.6 g (23%), Schmp. 79–80°.

$C_{12}H_{17}ClN_2O_2S$  (288.8) Ber. C 49.90 H 5.93 N 9.70 Gef. C 49.78 H 5.84 N 9.92

*Zersetzung von 17 mit Lithiumhydrid*: 2.9 g (10 mMol) **17** wurden mit 0.1 g *Lithiumhydrid* in 40ccm trockenem Dekalin auf 180–185° erhitzt. In 45 Min. destillierten über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen 1.7 g ab, die bei erneuter Destillation 0.61 g einer unter 100° siedenden Fraktion ergaben. Die gaschromatographische Analyse dieser Fraktion (Fraktometer F 6, Perkin-Elmer, 4 m-Säule „A“ = Didecylphthalat, 90°, 63ccm/Min. Wasserstoff) ließ nur **20**<sup>12)</sup> als letzte von mindestens 9 Komponenten klar erkennen (Ret.-Zeit 12.8 Min.). Hydrierung des Produkt-Gemisches mit Adams-Katalysator in Pentan vereinfachte das Bild wesentlich, doch hatten auf der A-Säule **19**<sup>11)</sup> und 1-Chlor-2-methyl-butan<sup>26)</sup> — ein wahrscheinliches Hydrierungsprodukt — gleiche Retentionszeiten. Die Trennung dieser beiden Substanzen gelang auf einer 50 m-Golay-Säule 1G3 (Polypropylenglykol) (40°, 115ccm/Min. Helium, Strömungsteilung 1:100). Retentionszeiten: 2-Chlor-2-methyl-butan 5.3 Min., 1-Chlor-2-methyl-butan 7.3 Min., **19** 8.1 Min., **20** 11.8 Min.

#### [2-Dimethylamino-1.1-dimethyl-äthyl]-carben (**22**)

*Tosylhydrazon des Dimethylaminopivalaldehyds (21)*: 1.87 g (10 mMol) *Tosylhydrazin*<sup>25)</sup> wurden in 15ccm trockenem Pyridin gelöst und 1.29 g (10 mMol) *Dimethylaminopivalaldehyd*<sup>13)</sup> hinzugegeben. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp. wurde filtriert und die Lösung am Rotationsverdampfer (Badtemp. 50°) eingeeengt. Der zähflüssige Rückstand gab beim Anreiben unter Petroläther eine farblose, krist. Substanz, aus Methylcyclohexan Schmp. 75°, Ausb. 1.97 g (67%).

$C_{14}H_{23}N_3O_2S$  (297.4) Ber. C 56.54 H 7.80 N 14.16 Gef. C 56.96 H 7.79 N 14.03

Die im IR-Spektrum (KBr-Preßling) der Tosylhydrazone stets vorhandene N–H-Bande bei 3200/cm ist im Spektrum von **21** nur schwach zu sehen. Statt dessen tritt eine breite Absorption bei 2300–2800/cm auf.

*Alkalisches-thermische Spaltung von 21*: 2.97 g (10 mMol) **21** in 20ccm Diglyme ließ man einer Suspension von 1.5 g (25 mMol) *Natriummethylat* in 20ccm siedendem Diglyme zutropfen. Die Reaktionsprodukte destillierten über eine kurze Kolonne in eine gut gekühlte Vorlage. Nach Ende der Stickstoffentwicklung wurde durch Eintropfen einigerccm n-Pentan nachgespült. Das Destillat bildete bei Raumtemp. zwei Phasen. Die Pentan-Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und fraktioniert destilliert: 1.17 g Reaktionsprodukte, Sdp. 80 bis 120°.

*Gaschromatographie der Reaktionsprodukte*: a) Präparativ: Aerograph A90 P3 (Wilkins), 6 m Cyansilicon-Säule XF-1150, 65°, 190ccm Helium/Min. Von drei Substanzen mit den Retentionszeiten 8.4 Min. (**24**), 12.7 Min. (Methanol) und 16.5 Min. (**23**) konnte letztere in hinreichender Menge isoliert werden.

$C_7H_{15}N$  (113.2) Ber. C 74.28 H 13.34 N 12.38 Gef. C 74.00 H 13.12 N 12.62

*NMR* (in  $CCl_4$ ) vgl. S. 2583.

b) Analytisch: Fraktometer F 6 (Perkin-Elmer), 2 m-Säule „K“ (Polyäthylenglykol), 60°, 60ccm Wasserstoff/Min. Retentionszeiten: **24** 1.8 Min.; **23** 3.4 Min.; **24** wurde mit Hilfe des nachstehenden Vergleichspräparates identifiziert.

<sup>26)</sup> W. v. E. Doering und W. Kirmse, *Tetrahedron* [London] **11**, 272 (1960).

*1-Dimethylamino-2.2-dimethyl-cyclopropan (24)*: Eine ätherische Lösung von *Diazomethan* (aus 16 g Nitrosomethylharnstoff, 150 ccm Äther und 40 ccm 30-proz. Kalilauge) tropfte man langsam in eine siedende Mischung von 6.2 g *1-Dimethylamino-2-methyl-propen-(1)* (**25**)<sup>27)</sup>, 20 ccm Äther und 0.5 g Kupfer(I)-chlorid. Der zufließende Äther wurde über eine kurze Kolonne laufend abdestilliert. Nach beendeter Reaktion wurde filtriert, destilliert und die bei 80–110° übergende Fraktion durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt: Aerograph (Wilkens), 6 m-Säule Carbowax 20M; 65°, 220 ccm Helium/Min.; Retentionszeiten: **25** 3.0 Min.; **24** 4.1 Min. (Ausb. ca. 10%).

$C_7H_{15}N$  (113.2) Ber. C 74.28 H 13.34 N 12.38 Gef. C 74.16 H 13.15 N 12.58

#### [1.1-Dimethyl-2-phenyl-äthyl]-carben (**27**)

*Tosylhydrazon des 2.2-Dimethyl-3-phenyl-propanals-(1)* (**26**): 38 g (0.2 Mol) *Tosylhydrazin*<sup>25)</sup> wurden in 150 ccm einer 1-proz. Lösung von Salzsäure in Äthanol gelöst, 32 g (0.2 Mol) *2.2-Dimethyl-3-phenyl-propanal-(1)*<sup>14)</sup> zugegeben und 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen in Eis wurde **26** durch Zugabe von 150 ccm Wasser abgeschieden. Nach Absaugen und Waschen mit Wasser und wenig eiskaltem Äther Ausb. 87%, Schmp. 137°.

$C_{18}H_{22}N_2O_2S$  (330.4) Ber. C 65.43 H 6.72 N 8.48 Gef. C 65.42 H 6.68 N 8.67

*Alkalisches-thermische Spaltung von 26*: Ausführung wie bei **21**, jedoch ohne Abdestillieren der Reaktionsprodukte. Nach beendeter Stickstoffentwicklung wurde abgekühlt, mit 100 ccm Wasser verdünnt und zweimal mit je 30 ccm n-Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentan-Auszüge wurden noch zweimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen, um die letzten Spuren Diglyme zu entfernen, über Natriumsulfat getrocknet, das Pentan über eine Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch untersucht.

Zur Darstellung des *Lithiumsalzes von 26* ließ man eine Lösung von 2.8 g *n-Butyllithium* in 28 ccm n-Hexan in eine Lösung von 12.5 g **26** in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran in 5 Min. entropfen. Nach 30 Min. wurde das Lösungsmittel abgezogen, der feste, gelbliche Rückstand in Diglyme gelöst und diese Lösung in siedendes Diglyme eingetroppt. Aufarbeitung wie oben.

Zur Umsetzung von **26** in Glykol wurden 6.6 g (20 mMol) **26**, in 20 ccm Glykol gelöst, in eine auf 170–180° erhitze Lösung von 1 g Natrium in 50 ccm Glykol getropft. Aufarbeitung wie oben.

*Gaschromatographie der Reaktionsprodukte*: a) Präparativ: Aerograph A90 P3 (Wilkens), 6 m Siliconsäule SF 96, 160°, 200 ccm Helium/Min. Von vier Substanzen mit den Retentionszeiten 8.0 Min. (**28**), 9.2 Min. (**29**), 10.3 Min. (**30**) und 11.4 Min. (**31**) wurden abgetrennt:

##### *1.1-Dimethyl-2-phenyl-cyclopropan (28)*

$C_{11}H_{14}$  (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.40 H 9.62

##### *1-Methyl-1-benzyl-cyclopropan (29)*

$C_{11}H_{14}$  (146.2) Ber. C 90.35 H 9.65 Gef. C 90.34 H 9.47

NMR (in  $CCl_4$ ) vgl. S. 2584.

*2-Methyl-1-phenyl-buten-(2)* (**30**) und *2-Methyl-4-phenyl-buten-(2)* (**31**) wurden mit Hilfe authentischer Proben<sup>16)</sup> identifiziert.

b) Analytisch: Fraktometer F 6 (Perkin-Elmer), 4 m-Säule „O“ (Siliconfett DC), 160°, 44 ccm Wasserstoff/Min.; Retentionszeiten: **28** 10.1 Min., **29** 11.1 Min., **30** 12.4 Min., **31** 13.4 Min.

<sup>27)</sup> K. C. Brannock und R. D. Burpitt, J. org. Chemistry **26**, 3576 (1961).

*Darstellung von 28 und 29:* Durch Umsetzung von *Phenylmagnesiumbromid* mit *3-Chlor-2-methyl-propen-(1)* nach l. c.<sup>28)</sup> wurde in 66-proz. Ausb. ein Gemisch von 82% *2-Methyl-1-phenyl-propen-(2)* (**33**) und 18% *2-Methyl-1-phenyl-propen-(1)* (**32**) erhalten (gaschromatographische Analyse: Fraktometer F 6, 2m-Säule „A“ = Didecylphthalat, 175°, 44 ccm Wasserstoff/Min.; Retentionszeiten: **33** 5.3 Min., **32**, 7.3 Min.). Umsetzung dieses Gemisches mit *Diazomethan* in Äther unter Kupfer(I)-chlorid-Katalyse (Ausführung vgl. **24**) ergab nur ein neues Produkt (Ret.-Zeit 8.4 Min.), das sich als identisch mit **29** erwies.

*Wasserabspaltung aus Isopropylphenylcarbinol*<sup>29)</sup> lieferte ein Gemisch von 90% **32** und 10% **33**. Umsetzung mit *Diazomethan* in Äther unter Kupfer(I)-chlorid-Katalyse führte zu **28** und **29** in vergleichbaren Mengen. Wie erwartet, reagiert **33** bei der Methylenierung erheblich rascher als **32**.

<sup>28)</sup> C. M. Buess, I. V. Korrabinos, P. V. Kunz und L. C. Gibbons, Nat. Advisory Committee Aeronaut., Techn. Note Nr. 1021 (1946); C. A. **41**, 4113 (1947).

<sup>29)</sup> C. E. Boord, A. L. Henne, K. W. Greenlee, W. L. Perilstein und J. M. Derfer, Ind. Engng. Chem. **41**, 609, 612 (1949) und dort zit. Lit. [69/66]