

Carben-Umlagerungen, XX^{1,2)}

***trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden: Erzeugung und Umlagerungsverhalten**

Udo H. Brinker* und Ilona Fleischhauer^{*)}

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 25. Juli 1985

Aus *trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden(oid) (**18**), das mit Methyllithium bei 0°C aus dem Dibromcarbenaddukt **17** erzeugt wird, entstehen 1- und 2-Vinyl-1,3-cyclopentadien (**19** und **20**) und *trans*-1,2,4,6-Heptatetraen (**21**). Die Mechanismen der Umlagerungen von **18** wurden durch ¹²C-Markierung (¹²C ≥ 99.95%) in **17** überprüft. **21** wird aus **18** durch Bruch der distalen Bindung B des Cyclopropylidens gebildet. Die Öffnung der lateralen Bindung A in **18** löst die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C-Verschiebung aus. Das umgelagerte Carben **28** stabilisiert sich auf drei Wegen. Das Produktverhältnis der konkurrierenden Reaktionen in **18** ist temperaturabhängig. Bei tieferen Temperaturen überwiegt die Carben-Carben-Umlagerung **18** → **28**, bei höheren Temperaturen findet vermehrt die Bildung von **21** statt. – Bei der Erzeugung von **18** durch Pyrolyse der Organozinnverbindung **34** begünstigt die für die Zersetzung notwendige hohe Temperatur (260°C) die Allenbildung und unterdrückt die Carben-Carben-Umlagerung. – **21** entsteht ebenfalls, wenn **18** aus dem *N*-Nitrosoharnstoff **36b** freigesetzt wird. Unter den angewandten Reaktionsbedingungen zersetzen sich **19** und **20**. – Eine neue Methode zur Erzeugung von Carben(oid)en wird beschrieben.

Carbene Rearrangements, XX^{1,2)}

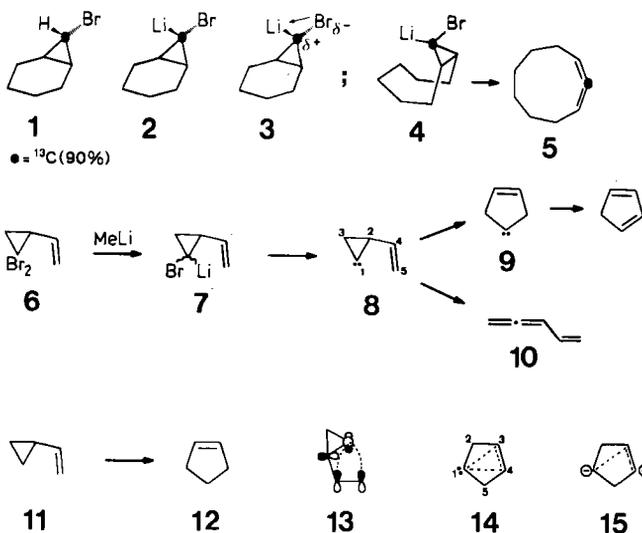
***trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidene: Generation and Reactive Behavior**

1- and 2-vinyl-1,3-cyclopentadiene (**19** and **20**) and *trans*-1,2,4,6-heptatetraene (**21**) are formed from *trans*-2-(1,3-butadienyl)cyclopropylidene(oid) (**18**), which is generated from the dibromocarbene adduct **17** with methyllithium at 0°C. The mechanisms of the rearrangements of **18** have been examined by ¹²C-labeling (¹²C ≥ 99.95%) in **17**. **21** is formed from **18** by rupture of the distal bond B of the cyclopropylidene. Breakage of the lateral bond A in **18** induces a carbene-carbene rearrangement with 1,3-C migration. The rearranged carbene **28** stabilizes itself by three routes. The product ratio of the competing reactions in **18** is temperature dependent. At lower temperatures the carbene-carbene rearrangement **18** → **20** predominates, at higher temperatures increased formation of **21** takes place. – If **18** is generated by pyrolysis of the organotin compound **34**, the high temperature (260°C) necessary for the decomposition favors the allene formation and suppresses the carbene-carbene rearrangement. – **21** is also formed when **18** is released from the *N*-nitrosoourea **36b**. **19** and **20** decompose under the reaction conditions. – A new method for the generation of carben(oid)s is described.

^{*)} Neue Anschrift: Homburg Degussa Pharma Gruppe, Daimlerstr. 25, D-6000 Frankfurt 1.

Das Reaktionsverhalten von Cyclopropyridenen ist detailliert untersucht^{3,4}. In der Regel gehen aus unterschiedlichen Vorstufen erzeugte Singulett-Cyclopropyridene als typische Reaktionen die präparativ interessante Umlagerung zu Allenen ein⁵. Nach MINDO/2-Rechnungen⁶ wird für diesen Prozeß, der bereits bei Temperaturen $< -50^{\circ}\text{C}$ abläuft, mit $13.7\text{ kcal mol}^{-1}$ eine größere Aktivierungsenergie benötigt als z. B. für die Addition von Cyclopropyridenen an Olefine, für die eine Aktivierungsbarriere von 5.8 kcal mol^{-1} berechnet wurde. Konkurrierend mit der Allenbildung finden intra-^{2,7} bzw. intermolekulare⁸ Additionen zu Spiropentanen statt. Unter bestimmten Voraussetzungen bleibt die Umlagerung zu Allenen aus oder ist nur von untergeordneter Bedeutung. Einschleppungsreaktionen⁹ bestimmen dann das Produktbild. Aus alkylierten Cyclopropyridenen können durch C–H-Einschiebungsreaktionen⁹ Bicyclo[1.1.0]butane entstehen. Cyclopropyridene in bi- und tricyclischen Systemen bilden C–H-Insertionsprodukte, wenn die Umlagerung zu Allenen aus Spannungsgründen erschwert ist^{7c,10}. Aus geminalen Dibromcyclopropanen mit *n*-Butyllithium bei -100°C erzeugte Cyclopropyriden-Carbenoide konnten ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden¹¹. Der Carbenoid-Kohlenstoff in **2** weist gegenüber C-7 in **1** eine starke Tieffeldverschiebung von 62.5 ppm auf. Die Metallierung von **1** und damit die Erzeugung des Cyclopropyriden-Carbenoids **2** ist mit einer Abnahme der Elektronendichte an C-7 und einer Konzentration negativer Ladung am Bromatom verbunden. Das ¹³C-NMR-Experiment stützt die Vorstellung, daß eine gelockerte C–Br-Bindung in Bromlithiocyclopropan-Carbenoiden vorliegt, wie in **3** angedeutet ist¹². Der Ablauf der Umlagerung zum Allen ließ sich spektroskopisch verfolgen, wenn das bei -100°C erzeugte Carbenoid **4** erwärmt wurde¹¹. Zwischen -80 und -60°C setzte der Zerfall ein, der sich durch Auftreten des Signals dokumentierte, das dem zentralen Allen-Kohlenstoffatom des 1,2-Cyclononadiens (**5**) zukommt. Die Umwandlung **4** → **5** erfolgt unter Lösung der dem Carben(oid)-C-Atom gegenüberliegenden, d. h. distalen, Bindung. Auf metallorganischem Weg erzeugte Halogenlithiocyclopropan-Carbenoide stimmen in ihren intramolekularen Reaktionen weitgehend mit denen freier Cyclopropyridene überein^{3a,b,4}. Im folgenden wird daher von Cyclopropyridenen gesprochen, auch wenn diese mit Lithiumhalogenid, Alkylolithium bzw. mit Lösungsmitteln komplexiert sind.

Ein anomaler Reaktionsverlauf wird bei vinylsubstituierten Cyclopropyridenen beobachtet. Die cheletrope Addition des Carbens an die Doppelbindung ist hier aus sterischen Gründen nicht



möglich. Sie würde außerdem zu stark gespannten Strukturen führen. Vinylcyclopropylidene können sich deshalb unter Beteiligung der Doppelbindung in Cyclopentadiene umlagern. In dieser 1962 von Skattebøl entdeckten Reaktion werden ausgehend von 1,1-Dibrom-2-vinylcyclopropan (**6**) bei der Umsetzung mit Methylolithium bei -78°C 86% 1,3-Cyclopentadien gebildet^{7a, 13}). Die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung **8** \rightarrow **10** konkurriert nur noch zu 14%. Das Carben(oid) **8** wird durch Halogen-Metall-Austausch **6** \rightarrow **7** und nachfolgende α -Eliminierung von Lithiumbromid erzeugt.

Die Beteiligung von Carben(oid)en als Zwischenstufen in der Skattebøl-Umlagerung wurde von Warner¹⁴) in Frage gestellt. Aufgrund eigener Untersuchungen an bicyclischen Systemen favorisierte er einen Carbokationen-Mechanismus¹⁴).

Vinylcyclopropylidene können auch aus den entsprechenden *N*-Nitrosoharnstoffen¹⁵) durch Umsetzung mit Basen über intermediäre Diazoverbindungen freigesetzt werden^{16, 17}). Für ein methylsubstituiertes Vinylcyclopropyliden wurde gezeigt, daß die Produkte der konkurrierenden Reaktionen, Cyclopentadien und Allen, in nahezu gleichem Verhältnis gebildet werden, ungeachtet dessen, ob man das Carben(oid) über die Diazoverbindung oder aus dem entsprechenden Dibromcarbenaddukt erzeugt¹⁷). Dieses Ergebnis spricht für eine in beiden Reaktionen von der Art der Erzeugung weitgehend unabhängigen, ähnlichen Zwischenstufe.

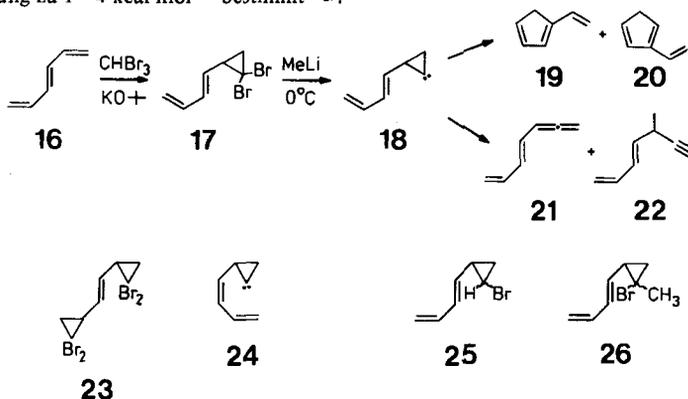
Vinylcyclopropylidene **8** gehen eine Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C-Verschiebung unter Bruch der lateralen Bindung C-1 – C-2 zu 3-Cyclopentenylidenen **9** ein, die sich durch 1,2-H-Verschiebung zu Cyclopentadienen stabilisieren¹⁸). Im Gegensatz zu den wechselseitigen Umlagerungen von Arylcarbenen und aromatischen Carbenen¹⁹) ist bei der Reorganisation vom Typ **8** \rightarrow **9** die Carben-Funktion vor und nach der Umlagerung am gleichen Kohlenstoffatom lokalisiert.

Die Vinylcyclopropyliden-3-Cyclopentenyliden-Umlagerung **8** \rightarrow **9** entspricht formal der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung **11** \rightarrow **12**²⁰). Für den Prozeß **11** \rightarrow **12** werden Temperaturen oberhalb 300°C und damit Aktivierungsenergien von ca. 50 kcal mol^{-1} benötigt²¹). Für die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung wird ein Ablauf über Diradikale als Zwischenstufen favorisiert. Die Carben-Carben-Umlagerung **8** \rightarrow **9** findet dagegen bereits bei -78°C statt. Aufgrund der Leichtigkeit, mit der die Umwandlung abläuft, könnte man einen konzertierten Reaktionsablauf vermuten, bedingt durch günstige elektronische Wechselwirkungen. Wird das Elektronenpaar des Carbens ignoriert, so ist die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C-Verschiebung **8** \rightarrow **9** nach der Woodward-Hoffmann-Terminologie²²) als $[\pi 2_s + \sigma 2_a]$ -Reaktion aufzufassen, wobei der Carben-Kohlenstoff unter Inversion wandert.

Die Gegenwart des Carbens muß für den gewaltigen Temperaturunterschied von ca. 400°C der strukturell eng verwandten Umlagerungen verantwortlich sein. Die im Vergleich zu **11** leicht ablaufende Umlagerung des Vinylcyclopropylidens (**8**) kann dadurch verursacht sein, daß eine Wechselwirkung des leeren p-Orbitals des Carbens mit der Doppelbindung unter Ausbildung eines π -Komplexes **13** erfolgt^{13b}). Nach dieser Vorstellung assistiert das leere p-Orbital bei der Bindungsbildung C-1 – C-5. – Die HOMO-LUMO-Betrachtung^{13b, 23}) führt zum gleichen Ergebnis. Die Stabilisierung des Übergangszustandes wird durch eine Verteilung der Elektronen zwischen Doppelbindung und dem leeren p-Orbital des Carbens erreicht. – Zur Beschreibung des Verlaufs der Carben-Carben-Umlagerung **8** \rightarrow **9** läßt sich ebenfalls mit Erfolg die „MO-Following-Methode“²⁴) heranziehen. Schließlich wird nach quantenmechanischen Rechnungen (MINDO/3)²⁵) die Umlagerung **8** \rightarrow **9** durch eine π -Komplex-Bildung zwischen dem π -MO der Doppelbindung und dem leeren p-Atomorbital des Singulett-Cyclopropylidens (σ^2) eingeleitet. Der interne π -Komplex **13** geht in ein Carben mit delokalisierten Elektronen über (zwei Elektronen-drei-Zentren-Bindung). Das nichtklassische Carben **14** wandelt sich anschließend in 3-Cyclopentenyliden (**9**) um. Die Aktivierungsenergie für die Umlagerung **8** \rightarrow **9** wurde zu $13.8\text{ kcal mol}^{-1}$ berechnet. Dieser Wert stellt eine obere Grenze dar²⁵). – Die bei der Umwand-

lung **13** → **14** intermediär auftretende Polarisierung entspricht der des resonanzstabilisierten Zwitterions **15**, das von *Skattebøl* als Zwischenstufe vorgeschlagen wurde^{13a)}.

In einem bicyclischen System wurde kürzlich die Aktivierungsbarriere der *Skattebøl*-Umlagerung zu 1–4 kcal mol⁻¹ bestimmt^{16a)}.



Auf metallorganischem Weg eingeleitete Carben-Carben-Umlagerungen, bei denen der wandernde divalente Kohlenstoff seine Identität behält, sind mit zwei Ausnahmen^{8e, f, 26)} auf 1,3-Alkylverschiebungen vom Typ **8** → **9** beschränkt. Ersatz der Vinylgruppe in **8** durch eine 1,3-Butadieneinheit ergibt die konfigurationsisomeren *cis*- und *trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidene (**24** und **18**), die Modellverbindungen zum Studium von Carben-Carben-Umlagerungen mit 1,3- und/oder 1,5-Kohlenstoffverschiebungen darstellen. Während die 1,3-Verschiebung in **18** und **24** stattfinden kann, verfügt das *cis*-Isomere **24** zusätzlich über die strukturellen Voraussetzungen für die bisher noch nicht beobachtete 1,5-Verschiebung des divalenten Kohlenstoffs.

In dieser Mitteilung wird über die Erzeugung und das Umlagerungsverhalten des *trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidens (**18**) berichtet²⁾.

Erzeugung von *trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (**18**) aus *trans*-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (**17**)

1,3,5-Hexatrien wurde nach *Hwa* et al.²⁷⁾ dargestellt und das anfallende *cis*- und *trans*-Isomerengemisch (ca. 30:70) gaschromatographisch getrennt. Wegen der Polymerisationsneigung des *trans*-Hexatriens (**16**) erzeugte man das Dibromcarben(oid) bei -50°C aus Bromoform (1.5 Moläquiv.) und Kalium-*tert*-butylat (3 Moläquiv.). Neben dem Monoaddukt **17**²⁸⁾ (42% Ausbeute) fielen auch 26% des Bis-dibromcarbenadduktes **23**^{2b, 13i, j)} an. Es wurde ausschließlich die Cyclopropanierung der terminalen Doppelbindungen des Hexatriens beobachtet. Die Umsetzung von **17** mit Lithiumbromid-haltigem Methylolithium (1.5 Moläquiv.) bei 0°C ergab die isomeren Vinylcyclopentadiene **19** und **20**²⁹⁾ und *trans*-1,2,4,6-Heptatetraen (**21**)³⁰⁾. **21** wird aus **18** durch Cyclopropylen-Allen-Umlagerung gebildet. Dagegen reagiert **18** offenbar unter Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C- und anschließender 1,2-H-Verschiebung, gefolgt von 1,5-H-Wanderungen zu 1- und 2-Vinyl-1,3-cyclopentadien (**19**, **20**).

Zusätzlich entstehen bei 0°C in geringer Menge 5-Methyl-1,3-heptadien-6-in (**22**) und X^1 und X^2 (s. Tab. 1). Mit zunehmendem Methylolithium-Überschuß gewinnen diese Verbindungen an Bedeutung bei gleichzeitigem Rückgang der Allenbildung.

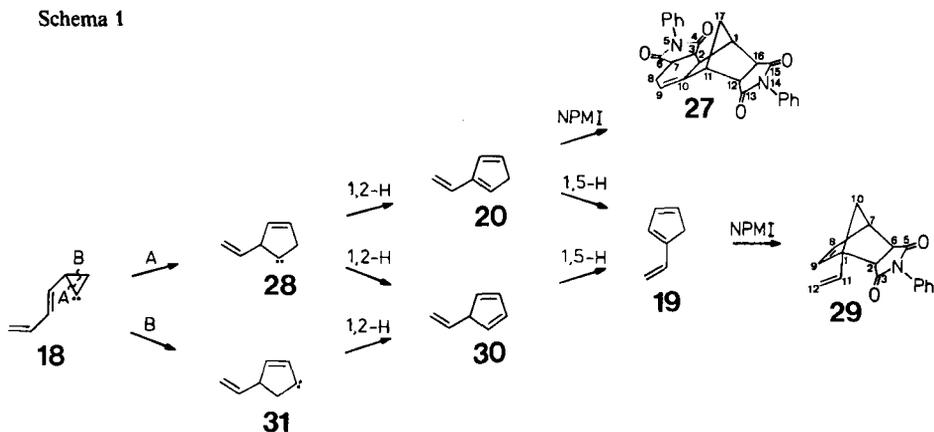
Tab. 1. Produktverteilung der Reaktion von **17** bei 0°C

Moläquivv. MeLi	19 + 20	21	22	X ¹	X ²	Σ
1.5	46	34	7	2	4	93%
2.0	41	13	15	8	10	87%

Der prozentuale Anteil der Vinylcyclopentadiene **19** und **20** dagegen erweist sich als nahezu unabhängig von der eingesetzten Alkylolithiummenge. Bei Verwendung von ca. 3 Moläquivalenten Methylolithium kann Allen **21** nicht mehr nachgewiesen werden. Die Entstehung von **22** läßt sich durch basenkatalysierte Isomerisierung von **21** zum terminalen Acetylen und dessen nachfolgende Methylierung erklären. Die zwei nicht identifizierten Komponenten X¹ und X² dürften ebenfalls Folgeprodukte des Heptatetraens **21** sein.

Ferner werden bei 0°C mit insgesamt 5–6% Ausbeute die diastereomeren *cis*- und *trans*-1-Brom- und -1-Brom-1-methyl-2-(*trans*-1,3-butadienyl)cyclopropane (**25** und **26**) im Verhältnis 1:1 bzw. 3:1 gefunden, die durch Protonierung bzw. Methylierung des durch Halogen-Metall-Austausch gebildeten Lithiumorganyls entstanden sein dürften.

Die aus **18** durch Bindungsbruch A bzw. B resultierenden umgelagerten Carbene **28** bzw. **31** können sich primär nur zu 2- und 5-Vinyl-1,3-cyclopentadien (**20** bzw. **30**) stabilisieren. Die 1,2-Wasserstoffverschiebung in **28** zu **30** sollte nur in untergeordnetem Maß ablaufen, da mit **20** das thermodynamisch stabilere Produkt gebildet werden dürfte. Weiterhin inserieren Carbene im allgemeinen bevorzugt in tertiäre C–H-Bindungen³¹. Dagegen sollte das aus **18** nach Weg B gebildete umgelagerte Carben **31** ausschließlich zu **30** reagieren.



Die Beantwortung der Frage, nach welcher Reaktionsfolge die gefundenen Vinylcyclopentadiene entstanden sind, wird dadurch erschwert, daß bereits unter den Reaktionsbedingungen (0°C) bzw. beim Aufarbeiten (< 15°C) mit dem Ablauf von 1,5-Wasserstoffverschiebungen³² in **19**

und **20** gerechnet werden muß. Für Cyclopentadien wurde durch Isotopenverteilung die Aktivierungsenergie der 1,5-H-Verschiebung bei 45 °C zu 24 kcal mol⁻¹ bestimmt³³). Die Höhe der Energiebarriere zwischen den einzelnen Cyclopentadienderivaten und damit die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung hängt vom jeweiligen Substituenten ab³⁴). So liegt das 5-Isomere des Methylcyclopentadiens bei 25 – 28 °C nur in Mengen < 5% vor. Das 1- und 2-Isomere dagegen werden im gleichen Verhältnis vorgefunden^{34,35}). Eindeutig überwiegt das 1-Isomere bei Phenyl- oder (Methoxycarbonyl)cyclopentadien. Diese Präferenz, die auf der Verlängerung des konjugierten Systems beruht, wird auch bei Vinylcyclopentadien erwartet. Die Situation wird dadurch weiter kompliziert, daß überschüssiges Methyllithium **19**, **20** und **30** in das Vinylcyclopentadienyl-Anion überführen kann, das nach Protonierung (Aufarbeitung) ein anderes Verhältnis von **19** und **20** liefert als primär vorgelegen hat.

Die Charakterisierung der rasch zur Polymerisation neigenden Vinylcyclopentadiene **19** und **20** in isomerenreiner Form gelang nicht. Beim Versuch ihrer präparativen gaschromatographischen Auftrennung fand jeweils nur eine Anreicherung der einzelnen Isomeren statt. Daher wurden sie aus dem Reaktionsgemisch nach dem Aufarbeiten (Temp. < 15 °C) durch Diels-Alder-Reaktion mit *N*-Phenylmaleinimid (NPMI) in stabile Derivate übergeführt. Die Dien-Synthese von 1-Vinyl-1,3-cyclopentadien (**19**) mit NPMI ergibt das 1:1-Addukt **29** mit 10% Ausbeute, während 2-Vinyl-1,3-cyclopentadien (**20**) nach primärer Diels-Alder-Reaktion erneut mit dem Dienophil zum schwerlöslichen 1:2-Addukt **27** (Ausb. 4%) reagiert. Ob *endo*- oder *exo*-Additionen stattgefunden haben, kann nicht entschieden werden. Das Ausbeuteverhältnis muß nicht das ursprüngliche Verhältnis von **19** und **20** widerspiegeln. Unter den angewandten Bedingungen wurde eine [4 + 2]-Cycloaddition von Heptatetraen **21** und NPMI nicht beobachtet³⁶).

Hydrierung (Pt/C; Ether) des Reaktionsgemisches nach Zerstörung des überschüssigen Methyllithiums mit Wasser und kurzem Trocknen (Temp. < 15 °C) liefert nahezu ausschließlich Ethylcyclopentan und *n*-Heptan (57:31) mit 20% Aubeute.

Reaktion von ¹²C-markiertem *trans*-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan ([¹²C]-**17**) mit Methyllithium und nachfolgende Umsetzung mit NPMI

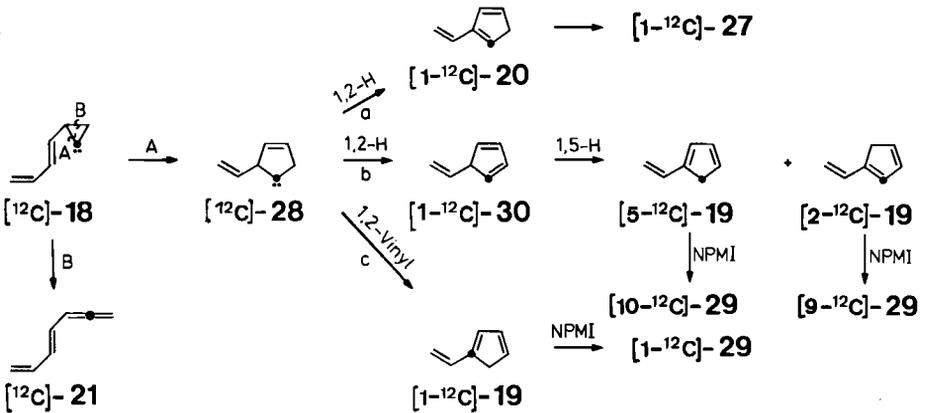
Um zwischen den mechanistischen Alternativen der Vinylcyclopentadienbildung zu unterscheiden, wurde eine ¹²C-Markierung (¹²C > 99,95%) an C-1 des Dibromcarbenaddukts **17** benutzt. Diese Methode zur Reaktionsaufklärung wurde schon von Günther³⁷) und Skattebøl¹⁸) angewendet.

trans-1,3,5-Hexatrien (**16**) wurde mit [¹²C]Deuteriobromoform, das aus käuflichem [¹²C]Deuteriochloroform (¹²C-Isotopenreinheit > 99,95%) durch Reaktion mit Ethylbromid und Aluminiumtrichlorid dargestellt worden war³⁸), zu [1-¹²C]-*trans*-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan ([¹²C]-**17**) umgesetzt. Dessen Reaktion mit Methyllithium unter den Bedingungen der Umsetzung von **17** und anschließende Zugabe von NPMI lieferte wiederum Heptatetraen [¹²C]-**21** und die 1:1- bzw. 1:2-Diels-Alder-Addukte [¹²C]-**29** und [¹²C]-**27**. Von diesen und den entsprechenden Verbindungen mit natürlicher Isotopenverteilung wurden jeweils ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen.

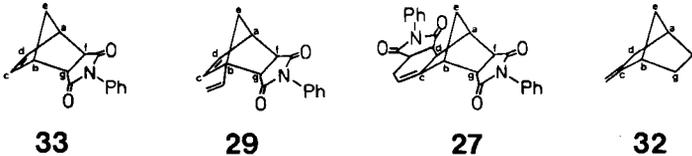
Ein eindeutiges Resultat ergibt der Spektrenvergleich von markiertem und unmarkiertem *trans*-1,2,4,6-Heptatetraen ([¹²C]-**21** und **21**). Im Spektrum von [¹²C]-**21** fehlt

das Signal bei $\delta = 212.8$, das in der Verbindung mit natürlicher Isotopenverteilung dem zentralen Allenkohlenstoffatom zugeordnet wurde. Wie erwartet wird für die Bildung von **21** die distale Bindung des Cyclopropylidens **18** geöffnet.

Schema 2



Tab. 2. Ausgewählte δ -Werte aus den ^{13}C -NMR-Spektren von **27**, **29**, **32** und **33**^{a)} (d. A. = diese Arbeit)



	Lösungs- mittel	a	b	c	d	e	f	g	Ref.
33	CDCl_3	(45.3) d (45.6)	(45.3) d (45.6)	134.5 d	134.5 d	52.1 t	(45.6) d (45.3)	(45.6) d (45.3)	d. A.
29	CDCl_3	(45.4) d (47.7) (49.7)	60.7 s	(136.5) d (136.9) (134.5)	(134.5) d (136.5) (136.9)	56.6 t	(47.7) d (49.7) (45.4)	(49.7) d (47.7) (45.4)	d. A.
27	CD_2Cl_2	(40.2) d (38.9)	44.9 d	144.3 s	(38.9) d (40.2)	43.3 t	(48.7) d (48.9)	(48.9) d (48.7)	d. A.
32	CS_2	37.0 d	45.6 d	154.3 s	(38.4) t (39.2)	(39.2) t (38.4)	(28.3) t (29.9)	(29.9) t (28.3)	^{39b)}

^{a)} Alle Werte in ppm. Bei nicht eindeutigen Zuordnungen sind die Signallagen in Klammern angegeben.

Erleichtert wurde die Analyse der komplexen ^{13}C -NMR-Spektren von **27** und **29** durch Heranziehen von Modellsubstanzen wie 2-Methylenbornan (**32**)³⁹⁾ und das zu diesem Zweck synthetisierte NPMI-Addukt des Cyclopentadiens **33** (s. Tab. 2). Der

Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren von markiertem und nicht markiertem 1:1-Addukt ^{12}C -**29** und **29** zeigt, daß auch für die markierte Verbindung alle Kohlenstoffatome registriert sind (s. Tab. 5). Ein quantitativer Vergleich entsprechender Signalintensitäten war deshalb notwendig.

In der ^{13}C -NMR-Spektroskopie sind die Signalintensitäten aufgrund unterschiedlicher Relaxationszeiten meistens nicht der Anzahl der absorbierenden ^{13}C -Kerne proportional⁴⁰⁾. Der Spektrenvergleich von Verbindungen mit natürlicher Isotopenverteilung und entsprechenden ^{12}C -markierten Substanzen ist daher nur über die relativen Intensitätswerte möglich. Dabei müssen die Aufnahmebedingungen, insbesondere der Pulswinkel (PW)^{40a)}, konstant gehalten werden. In unseren ausgewerteten Spektren gilt immer $\text{PW} = 5 \mu\text{s}$. Außerdem lagen ähnliche Probenkonzentrationen in den zu vergleichenden Spektren vor.

Für die Bestimmung der relativen Intensitäten bezog man sich auf ein Signal, dessen Intensität gleich 1 gesetzt wurde. Man wählte jeweils mehrere „Bezugssignale“, um zu vermeiden, daß gerade das Signal als „interner Standard“ diene, das einen Teil der ^{12}C -Markierung trug.

Die Übereinstimmung der Werte sich entsprechender Signale in den Spektren von **29** und ^{12}C -**29** ist bis auf drei Ausnahmen befriedigend (s. letzte Spalte in Tab. 5 im Exp. Teil). Das Signal bei $\delta = 56.6$ im Spektrum von ^{12}C -**29**, das dem Brückenkohlenstoffatom C-10 zuzuordnen ist, weist gegenüber **29** eine Intensitätsabnahme auf 74% (Standardabweichung $s = 5\%$) auf. Weiterhin besitzt das Signal bei $\delta = 60.7$ im Spektrum von ^{12}C -**29** 65% der Intensität von **29**. Ein „off-resonance“-Spektrum weist das Signal als Singulett aus und legt damit eindeutig die Position der Markierung an C-1 fest. Die Intensität des Signals bei $\delta = 136.9$ für das olefinische C-Atom C-8 bzw. C-9 (Zuordnung s. unten) ist auf 68% des ursprünglichen Wertes gesunken. ^{12}C -**29** ist demnach das Diels-Alder-Addukt *dreier* unterschiedlich markierter 1-Vinylcyclopentadiene (**19**) mit NPMI. $[1\text{-}, 2\text{-}$ und $5\text{-}^{12}\text{C}]$ -**19** transportieren jeweils 35, 32 und 26% (Standardabweichung $s = 5\%$) der Markierung in die Positionen C-1, C-8 bzw. C-9 und C-10 von ^{12}C -**29**. Die verbleibenden restlichen 7% der ^{12}C -Markierung können nicht lokalisiert werden.

Bei ^{12}C -**27** ist gegenüber **27** eine signifikante Abnahme der Intensität (um 83%, $s = 8\%$) nur für das ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 44.9$, das C-11 zuzuordnen ist, festzustellen (s. Tab. 6 im Exp. Teil). Die fehlenden 17% der ^{12}C -Markierung können nicht lokalisiert werden. ^{12}C -**27** ist demzufolge nahezu ausschließlich durch zweifache Diels-Alder-Reaktion aus $[1\text{-},^{12}\text{C}]$ -**20** entstanden.

Nach der Bestimmung der Markierungsposition in ^{12}C -**19** und ^{12}C -**20** kann eine Aussage über den Mechanismus der Umlagerungen ausgehend von **18** gemacht werden (Schemata 1,2).

Nur Bindungsbruch A, d. h. Öffnung der lateralen Bindung, und 1,3-C-Verschiebung unter Bildung von **28** erklären die indirekt bestimmten Lagen der Markierungen in den 1- und 2-Vinylcyclopentadienen **19** und **20**. Das umgelagerte Carben **28** stabilisiert sich demnach auf drei verschiedenen Wegen (Schema 2):

a) 1,2-Verschiebung des tertiären Wasserstoffs in **28** liefert **20**, das zum 1:2-Addukt **27** reagiert.

b) 1,2-Verschiebung eines sekundären Wasserstoffs in **28** führt zunächst zu **30**, aus dem durch rasche 1,5-Wasserstoffwanderungen **19** entsteht, wobei die Markierung auf zwei Positionen (C-2 und C-5) verteilt wird.

Mit der Entstehung von [5-¹²C]-**19** muß demnach immer auch die Bildung von [2-¹²C]-**19** einhergehen. Deshalb ist im nachhinein (s. oben) in [¹²C]-**29** das markierte olefinische C-Atom C-9 zuzuordnen.

c) Durch 1,2-Vinylverschiebung geht **28** in [1-¹²C]-**19** über.

Diese für monocyclische Carbene ungewöhnliche Stabilisierungsweise läßt sich wie folgt erklären. **28** ist ein „geöffnetes“ 7-Norbornadienyliden⁴¹⁾. Letzteres reagiert als „foiled methylene“^{42a)} nahezu ausschließlich durch 1,2-Vinylverschiebung^{42b)} ab, da die 1,2-H-Verschiebung nicht ablaufen kann. Dagegen bestehen in **28** mit der 1,2-H- und der 1,2-Vinylverschiebung zwei Möglichkeiten der Stabilisierung.

Aus den Anteilen der markierten Positionen in [¹²C]-**29**, dem Abfangprodukt der nach Weg b) und c) gebildeten 1-Vinylcyclopentadiene, folgt, daß in **28** das Verhältnis von 1,2-H-Verschiebung eines sekundären Wasserstoffs und konkurrierender 1,2-Vinylverschiebung ca. 2:1 beträgt.

Erzeugung des *trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidens (**18**) unter variierten Reaktionsbedingungen

Die Durchführung der Reaktion des Dibromcarbenaddukts **17** mit 1.5 Moläquivalenten halogenfreiem Methylolithium (Ventron, Karlsruhe) unter sonst gleichen Bedingungen (0°C) bewirkt keine signifikante Änderung des Verhältnisses von Vinylcyclopentadien (**19** + **20**) zu Allen **21** (51:49). Bei Zusatz von 1.2 Moläquivalenten 12-Krone-4 zur Erzeugung von „freierem“ **18**⁴³⁾ wird dieses Verhältnis zu 53:47 bestimmt (Ausb. 25%). In Gegenwart von 1.2 Moläquivalenten Tetramethylethylendiamin (TMEDA) wird für die zwei Cyclopentadiene (35%) und das Allen (31%) ebenfalls die Relation von 53:47 gefunden (Ausb. 23%).

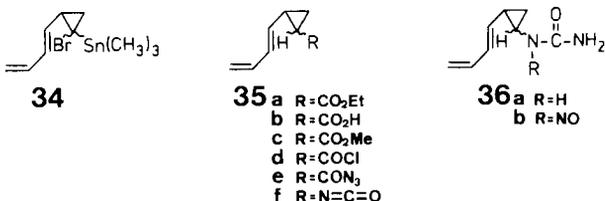
Temperaturabhängigkeit der Reaktion des *trans*-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropans (**17**) mit Methylolithium

Das Produktverhältnis der Reaktion von **17** mit Methylolithium ist temperaturabhängig (s. Tab. 3). Bei 0°C laufen in **18** die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung und die konkurrierende Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung in vergleichbarem Ausmaß ab. Die Meßwerte (ln **21/19** + **20**) im Temperaturbereich von -70 bis +89°C, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur, bilden eine Gerade ($r = -0.9933$). Der Unterschied der Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta H^\ddagger$ der konkurrierenden Reaktionen errechnet sich zu 2.1 kcal mol⁻¹, die Differenz der Aktivierungsentropien $\Delta\Delta S^\ddagger$ zu 7.7 cal mol⁻¹K⁻¹. Wie erwartet sind die Werte für $\Delta\Delta H^\ddagger$ und $\Delta\Delta S^\ddagger$ denen vergleichbar, die aus der Temperaturabhängigkeit der entsprechenden konkurrierenden Reaktionen des Vinylcyclopropylidens (**8**)⁴⁴⁾ ermittelt wurden. Die Aktivierungsentropie der Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung in **18**, die keine sterische Anforderung stellt⁴⁵⁾, könnte nahezu Null sein. Für die Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung wird dagegen ein orientierter Übergangszustand erwartet. Die Aktivierungsenthalpien der konkurrierenden Reaktionen sind nur wenig voneinander verschieden. Der Unterschied im $T\Delta S^\ddagger$ -Term bestimmt daher den Verlauf der Reaktionen. Die Carben-Carben-Umlagerung läuft bei tieferen Temperaturen leichter ab. Zu

höheren Temperaturen ist dagegen wegen der geringeren sterischen Anforderungen im Übergangszustand die Ringöffnung zum Allen **21** favorisiert.

Erzeugung von *trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden (**18**) durch Thermolyse des 1-Brom-2-(*trans*-1,3-butadienyl)-1-(trimethylstannyl)cyclopropane (**34**)

Durch Pyrolyse geminaler Brom(trimethylstannyl)cyclopropane wurde versucht, Cyclopropyliden(oid)e zu erzeugen⁴⁶⁾. Es ist jedoch meistens nicht eindeutig geklärt, ob tatsächlich jeweils Carben(oid)e durchlaufen wurden. Die Vorstufen können leicht aus Dibromcyclopropanen mit Methyllithium über Halogen-Metall-Austausch und Umsetzung des intermediären Lithiumorganyls mit Trimethylzinnchlorid gewonnen werden^{13k, 46b, d, 47)}. In gleicher Weise läßt sich das Monodibromcarbenaddukt an *trans*-Hexatrien **17** bei -95 bis -90°C in die diastereomeren α -Brom(trimethylstannyl)-Verbindungen **34** überführen (Ausbeute 40%; Diastereomeregemisch 84: 16).



Die Flow-Pyrolysen von **34** wurden in einem mit Glaschips gefüllten Quarzrohr bei Temperaturen zwischen 178 und 260°C durchgeführt (s. Tab. 7). Die untere Temperaturgrenze ist durch die für die Zersetzung von **34** erforderliche Mindesttemperatur festgelegt. *trans*-1,2,4,6-Heptatetraen (**21**) entstand als nahezu einziges Produkt in Ausbeuten bis zu 49%. Die ebenfalls erwarteten Vinylcyclopentadiene **19** und **20**, die sich in unabhängigen Pyrolysen bei den jeweiligen Temperaturen als stabil erwiesen, wurden nicht gefunden.

Dieses Ergebnis wird wiederum verständlich unter der Annahme, daß die Vinylcyclopentadiene **19** und **20** Produkte konkurrierender Reaktionen des Carben(oid)s **18** sind. Die bisher untersuchten temperaturabhängigen Produktverhältnisse aus Cyclopropyliden-, Allen- und Carben-Carben-Umlagerungen mit Kohlenstoffverschiebungen verschiedener Carben(oid)e zeigen, daß zu höheren Temperaturen hin die Produkte der ersten Umlagerung auf Kosten der letzteren vermehrt gebildet werden (s. oben)^{13k)}. Bedingt durch die hohen Temperaturen, die zur Zersetzung von **34** notwendig sind, findet hier die Bildung der Vinylcyclopentadiene nicht mehr statt.

Versuche zur Erzeugung des *trans*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropylidens (**18**) aus der Diazovorstufe

Die klassische Methode zur Erzeugung von freien Carbenen ist die Stickstoff-Extrusion der entsprechenden Diazoverbindungen^{48,49)}, die auf verschiedenen Wegen zugänglich sind. Die mechanistisch gut untersuchte basische Zersetzung von *N*-Nitrosoharnstoffen nimmt bei Reaktionen in Lösung eine zentrale Rolle ein^{48,50)}.

Als alternative Zugangsmöglichkeit zu Diazoverbindungen gilt generell die thermische oder photolytische Zersetzung der Natriumsalze von Tosylhydrazonen. Sie erfährt jedoch dadurch ihre Einschränkung, daß die entsprechende Keton-Vorstufe präparativ gut zugänglich sein muß, eine Voraussetzung, die für Diazocyclopropane nicht gegeben ist.

Der benötigte (1,3-Butadienylcyclopropyl)harnstoff **36a** wurde ausgehend von der entsprechenden Carbonsäure **35b** synthetisiert. Durch kupferkatalysierte Umsetzung von *trans*-Hexatrien **16** mit Ethyl-diazoacetat^{51,52}) und anschließende basische Hydrolyse des Esters **35a**⁵³) fiel die Carbonsäure **35b** als Diastereomerenmischung an. Das aus **35b** mit überschüssigem Oxalylchlorid erhaltene Säurechlorid **35d** wurde einem Curtius-Abbau unterworfen. Der Harnstoff **36a** konnte nur in geringen Ausbeuten (10%, bezogen auf **35b**) erhalten werden. Ausbeuteverluste können durch eine Nebenreaktion auf der Stufe des Isocyanats **35f** (vgl. Lit.⁵⁴) bedingt sein. Die Nitrosierung von **36a** mit Natriumnitrit in Eisessig⁵⁵) lieferte **36b** als rotbraunes Öl, das sich leicht zersetzte und deshalb direkt ohne weitere Reinigung eingesetzt wurde. Dazu nahm man **36b** in Methanol auf und fügte bei 0 bzw. -30 °C einen Überschuß einer ca. 1 M Lösung von Natriummethylat in Methanol zu. Durch GC-Analyse der mit Pentan extrahierten Reaktionslösung konnte das Allen **21** nachgewiesen werden. Dagegen gab es keine Hinweise auf die Entstehung der erwarteten Vinylcyclopentadiene **19** und **20**.

Obwohl die Anwesenheit von **21**, das charakteristische Produkt der Cyclopropylyden-Allen-Umlagerung, auf das Durchlaufen der Carben-Zwischenstufe **18** schließen läßt, erstaunt zunächst das vollständige Ausbleiben der Produkte der Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C- und nachfolgender 1,2-H-Verschiebung **18** → **28** → **19** + **20**. Bei den angewandten Reaktionstemperaturen dürften die Vinylcyclopentadiene **19** und **20** einen beträchtlichen Anteil am Produktspektrum ausmachen (s. Tab. 3). Das Ergebnis der Umsetzung von **36b** wird verständlich, wenn man das Verhalten von **19** und **20** unter den angewandten Versuchsbedingungen untersucht; sie werden bei Behandlung mit Natriummethylat vollständig zersetzt.

Die Instabilität der Vinylcyclopentadiene im Reaktionsmedium verhindert beim aus der Diazovorstufe erzeugten Carben **18** die Beobachtung der Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-C- und anschließender 1,2-H-Verschiebung.

Im Gesamtergebnis wird die auf metallorganischem Weg ausgelöste Carben-Carben-Umlagerung mit 1,3-Kohlenstoffverschiebung im *trans*-Butadienylcyclopropylyden-(oid) **18** durch Bruch der lateralen Bindung A eingeleitet. Im umgelagerten Carben(oid) **28** konkurriert die 1,2-Vinyl- mit der 1,2-Wasserstoffverschiebung. Aufgrund der Isotopenverteilung im markierten 1:1-Addukt **29** und im 2:1-Addukt **27** kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, daß in sehr geringem Ausmaß die Carben-Carben-Umlagerung durch den Bruch der distalen Bindung B ausgelöst wird. Dieser Bindungsbruch ist für die Cyclopropylyden-Allen-Umlagerung zu *trans*-1,2,4,6-Heptatetraen (**21**) verantwortlich.

Die im *trans*-1,3-Butadienylcyclopropylyden **18** gegenüber dem Vinylcyclopropylyden **8** zusätzlich vorhandene Doppelbindung übt demnach keinen gravierenden Einfluß auf das Umlagerungsgeschehen aus.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Degussa AG* und der Firma *E. Merck* unterstützt. *K. Gomann* danken wir für die sorgfältige präparative Mitarbeit bei der Darstellung von **16**, Herrn Prof. Dr. *H. Duddeck*, Herrn Dr. *W. Dietrich*, Frau *L. Hermsdorf* und Frau *I. Dröge* für NMR-Messungen und Herrn Dr. *D. Müller* für Massenspektren. Für die Hilfe bei der Lösung von GC- und HPLC-Trennproblemen danken wir den Herren Dr. *F. Scheidt* und Dr. *R. Siegfried*. I. F. dankt der *Studienstiftung des Deutschen Volkes* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte: Nicht korrigiert. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium I. Beetz, 8640 Kronach. – IR-Spektren: Gitterspektrophotometer 257 (Perkin Elmer). – UV-Spektren: Cary 17 (Varian), Schichtdicke der Küvetten: 1.000 cm. – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: 60 MHz, Modell T60 und A-60D (Varian), TMS interner Standard; 80 und 250 MHz, Modell WP 80 und WM-250 (Bruker); $\delta = 0$ ppm. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum: 62.9 MHz, Modell WM-250 (Bruker). – Massenspektren: Modell CH-5 (Varian-MAT), 70 eV. – GC-Analysen: F-20 und F-22 (Perkin Elmer), Trägergas N_2 , Eingangsdruck 0.3–2.5 atm, Durchfluß ca. 1 ml/min, Teilungsverhältnis 1:150 bis 1:200, Stahlkapillarsäule, \varnothing 0.25 mm, Glaskapillarsäulen, \varnothing 0.23–0.38 mm, Belegungsmaterial, Säulenlänge und Säulentemp. werden bei den einzelnen Analysen angegeben. – GC-Trennungen: Modell 90 P und 920 (Varian), Trägergas He oder N_2 . Der Durchfluß wird bei den einzelnen Trennungen angegeben. Gepackte Stahl- oder Glassäulen, \varnothing (innen) 9 oder 6 mm, weitere Daten bei den einzelnen Trennungen. Die Retentionszeiten beziehen sich auf die Zeitspanne zwischen Einspritzung und Peakanstieg.

trans-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (17) und trans-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (23): In einem 250-ml-Zweihalskolben, versehen mit Thermometer und Tropftrichter mit Druckausgleich, wurden 2.8 g (35 mmol) *trans*-1,3,5-Hexatrien (16) [stabilisiert mit Hydrochinon, Isomeren-Reinheit > 98% (Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 50°C)] in ca. 80 ml wasserfreiem Pentan gelöst. Unter Durchleiten eines schwachen Argonstroms und unter starkem Rühren (Diabolo-Magnetrührer) gab man 11.7 g (105 mmol) Kalium-*tert*-butylat zu, kühlte die Suspension auf $-50 \pm 5^\circ\text{C}$ (Trockeneis-Aceton-Bad) und ließ in 1.5–2 h 13.3 g (52 mmol) Bromoform zutropfen. Es wurde darauf geachtet, daß die Temp. -35°C nicht überstieg. Die anfangs weiße Lösung färbte sich im Laufe der Reaktion braun. Das Kühlbad wurde entfernt, man ließ die Temp. auf -5 bis 0°C ansteigen und hydrolysierte mit 150 ml Eiswasser. Die Phasen wurden getrennt, und die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mit Wasser neutral, trocknete über Magnesiumsulfat und engte i. Vak. ein. Der dunkle Rückstand wurde in einer Zincke-Apparatur i. Vak. destilliert. Nach Entfernen des überschüssigen Bromoforms erhielt man 3.74 g (42%, bezogen auf Hexatrien) 17 als blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. $40-45^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr in einer Reinheit von 95–98% (Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 120°C). Die analytische Probe (GC-Reinheit 99%) wurde durch erneute Destillation i. Vak. erhalten. – IR (CCl_4): 3080, 3010, 2940, 2875, 1645, 1600, 1415, 1250, 1100, 995, 945, 910 cm^{-1} . – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (ϵ) = 229.5 nm (22500). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = (AMX-System der Dreiring-H) 1.6 („t“, dd; 1H, 3-H), 2.0 (dd; 1H, 3-H), 2.25–2.4 (m; 1H, 2-H), 5.0–5.55 (m; 3H, olefin.-H), 6.25–6.5 (m; 2H, olefin.-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): δ = 28.5 (s; C-1), 30.1 (t; C-3), 33.6 (d; C-2), 117.3 (t; C-4), 131.4 (d), 134.7 (d), 136.1 (d), (C-1', -2', -3'). – MS: m/z (%) = 252 (1, M^+), 173, 171 (11, 11, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 92 (75, $\text{M}^+ - \text{Br}_2$), 91 (100), 65 (25), 39 (35).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Br}_2$ (252.0) Ber. C 33.37 H 3.20 Gef. C 33.24 H 3.31

Als dritte Fraktion fing man 3.83 g (26%, bezogen auf Hexatrien) rohes 23 als gelbes Öl vom Sdp. ca. $120^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr auf, das nach dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum aus zwei Verbindungen (55:45) bestand. Kristallisation und erneute Umkristallisation aus Methanol ergaben 726 mg (5%, bezogen auf Hexatrien) des Hauptdiastereomeren als farblose Kristalle vom Schmp. $92-93^\circ\text{C}$ (13).

$[^{12}\text{C}]\text{Deuteriobromoform}$ aus $[^{12}\text{C}]\text{Deuteriochloroform}$ ³⁸): 6.4 g (53.1 mmol) $^{12}\text{CDCl}_3$ ($^{12}\text{C} \geq 99.95\%$, E. Merck, Darmstadt), 38 g (0.35 mol) Ethylbromid und 1.1 g (8.3 mmol) Aluminiumtrichlorid wurden 6 h unter Rückfluß erhitzt. Überschüssiges Ethylbromid destillierte man bei 50°C ab. Der Rückstand wurde mit 10 ml Methylenchlorid verdünnt, viermal mit je 20 ml Wasser und einmal mit 20 ml gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen

und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen erhielt man 9.7 g Rohprodukt. GC-Analyse (Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 90 °C) zeigte die Entstehung von $^{12}\text{CDCl}_2\text{Br}$, $^{12}\text{CDClBr}_2$ und $^{12}\text{CDBr}_3$ im Verhältnis 1:14:85 an. Trennung durch präparative GC (Glassäule, 4.5 × 9 mm, 20% SE 52 auf 45/60 mesh Chromosorb P, 120 °C, 100 ml He/min) ergab 6.8 g (50%) $^{12}\text{CDBr}_3$ ³⁸ in einer Reinheit von 99.5% (Glaskapillarsäule, 41 m, OV 101, 90 °C).

[1- ^{12}C]-*trans*-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan ([^{12}C]-17) und *trans*-1,2-Bis([2- ^{12}C]-2,2-dibromcyclopropyl)ethen ([^{12}C]-23): Die Synthese erfolgte analog der für 17 und 23 beschriebenen. Anstelle von CHBr_3 wurde $^{12}\text{CDBr}_3$ verwendet, das aus $^{12}\text{CDCl}_3$ ($^{12}\text{C} \geq 99.95\%$) hergestellt wurde³⁸).

Methylithium wurde aus Lithiumgranulat und Methylbromid hergestellt⁵⁶) oder als ca. 1.0–1.4 M etherische Lösung (E. Merck, Darmstadt) verwendet. Es wurde in Benzol unter Stickstoffatmosphäre mit einer Standard-Lösung von 2-Butanol in wasserfreiem *o*-Xylol und 1,10-Phenanthrolin als Indikator titriert^{57,58}).

Reaktion von *trans*-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (17) mit Methylithium

A. *Präparativer Maßstab*: In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Thermometer und Tropftrichter mit Argon-Überleitung wurden 3.7 g (14.7 mmol) 17 (Reinheit 95–98%) in 60 ml wasserfreiem Ether gelöst. Nach Kühlen auf 0 °C (Eisbad) ließ man unter Rühren innerhalb von ca. 40 min 13.7 ml (21.9 mmol) einer etherischen Methylithium-Lösung zutropfen, 10–15 min bei 0 °C nachrühren und innerhalb von 20–30 min auf Raumtemp. aufwärmen. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eiswasser gegossen, die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wusch man dreimal mit je 50 ml Wasser neutral und trocknete mit Magnesiumsulfat. Die Hauptmenge des Lösungsmittels wurde bei ca. 15 °C/ca. 100 Torr entfernt und das konzentrierte Reaktionsgemisch bei 30–40 °C/10⁻² Torr kurzwegdestilliert. Bei der präparativen GC (Aluminiumsäule, 2 m, 3,3'-Oxydipropionitril, 50 °C, 75 ml He/min) wurden mehrere Fraktionen aufgefangen: 70 mg (5%) 19, 76 mg (6%) 20 und 122 mg (9%) 21. In geringer Menge entstanden die Kohlenwasserstoffe 22 und X¹ und X² (s. Tab. 1). Mit 5–6% Ausb. wurden vier Verbindungen gefunden, die auf unpolaren Säulen deutlich längere Retentionszeiten aufwiesen. Die nur unvollständig erhaltenen spektroskopischen Daten dieser nicht rein dargestellten Verbindungen deuten darauf hin, daß es sich um die diastereomeren *cis*- und *trans*-1-Brom-2-(*trans*-1,3-butadienyl)- und -1-Brom-2-(*trans*-1,3-butadienyl)-1-methylcyclopropane (25 und 26) (1:1 bzw. 3:1) handelt. Die Ausbeuten (bezogen auf 17) sind als untere Grenze zu verstehen, da bei der Abtrennung im Injektor des GC stets Polymerisation stattfand. 19 und 20 sind auch in reinem Zustand instabil.

19 (verunreinigt mit 20): IR (CCl_4): 3080, 3030, 2990, 2940, 2880, 1780, 1610, 1420, 1370, 1245, 980, 895, 860 cm^{-1} . – UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 286 nm.



$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ = 3.05 („d“; 2H, 5-H), 4.9 (dd, 1H, 7_E-H , $J_{6,7_E} = 10.5$, $J_{7_E,7_Z} = 1.5$ Hz), 5.15 (dd, $J_{6,7_Z} = 17.5$ Hz; 1H, 7_Z-H), 6.05–6.45 (m; 3H, 2-, 3-, 4-H), 6.55 (dd; 1H, 6-H). Die Zuordnung der Signale erfolgte nach Spin-Entkopplungsexperimenten. – MS: m/z (%) = 93 (8, $\text{M}^+ + 1$), 92 (99, M^+), 91 (100, C_7H_7^+), 65 (16, C_5H_5^+), 39 (18).

20 (verunreinigt mit 19). IR (CCl_4): 3080, 3030, 2990, 2980, 2880, 1635, 1610, 1370, 1360, 1285, 980, 890 cm^{-1} . – UV (*n*-Hexan): λ_{max} = 247 nm. – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): δ = 3.05 („d“; 2H, 5-H), 5.05 (dd, $J_{6,7_E} = 10.5$ Hz; 1H, 7_E-H), 5.30 (dd, $J_{6,7_Z} = 17.5$ Hz; 1H, 7_Z-H), 6.05–6.8 (m; 4H, 1-, 3-, 4-, 6-H). Die Zuordnung der Signale erfolgte nach Spin-Ent-

kopplungsexperimenten. – MS: m/z (%) = 93 (8, $M^+ + 1$), 92 (94, M^+), 91 (100, $C_7H_7^+$), 65 (17, $C_5H_5^+$), 39 (19).

21 (Reinheit > 99%). – IR (CCl_4): 3080, 3040, 3010, 2970, 1940 (C=C=C), 1631, 1595, 1408, 1334, 1000, 948, 898, 848 cm^{-1} . – UV (*n*-Hexan): λ_{max} (lg ϵ) = 250 (Schulter, 4.49), 257 (4.60), 268 nm (4.52). – 1H -NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 4.8–5.35 (m; 4H), 5.50–6.65 (m; 4H). – ^{13}C -NMR (62.9 MHz, $CDCl_3$): δ = 77.2 (t; C-1), 93.6 (d; C-3), 116.7 (t; C-7), 128.1 (d), 131.5 (d), 136.7 (d) (C-4, -5, -6), 212.8 (s; C-2). – MS: m/z (%) = 92 (44, M^+), 91 (100, $C_7H_7^+$), 65 (31, $C_5H_5^+$).

C_7H_8 (92.1) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.18 H 8.71
 M^+ Ber. 92.0626 Gef. 92.0635 (MS)

Die Produktgemische mehrerer Ansätze wurden für die präparative GC (Aluminiumsäule, 2 m, 3,3'-Oxydipropionitril, 40–45°C, 70 ml He/min) verwendet, um **X**¹, **X**² und **22** zu identifizieren. Die Reinheit der drei Komponenten wurde mittels analytischer GC (Stahlkapillarsäule, 79 m, Carbowax + KOH, 50°C) überprüft.

22 (Reinheit 92%). – IR (CCl_4): 3290, 3010, 2970, 2920, 2860, 2110, 1800, 1645, 1600, 1450, 1000, 945, 900 cm^{-1} . – 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.3 (d, J = 7 Hz; 3 H, CH_3), 2.2 (d, J = 2 Hz; 1 H, $C\equiv CH$), 3.2 („quint“, J = 7 Hz; 1 H, aliph. H), 4.95–5.4 (m; 2H), 5.5–5.8 (m; 1H), 6.1–6.6 (m, 2H, alle olefin. H). – MS: m/z (%) = 106 (6, M^+), 105 (15, $M^+ - 1$), 91 (100, $M^+ - 15$), 79 (10), 78 (13), 77 (14), 65 (29), 53 (10), 51 (12), 39 (17).

X¹ (Reinheit 73%). – IR (CCl_4): 3295, 3075, 2090, 1930, 1630, 1610, 1240, 990, 915, 900, 630 cm^{-1} . – 1H -NMR (60 MHz, CCl_4): δ = 1.1 (d, J = 7 Hz), 2.9 (d, J = 2 Hz), 4.75–6.1 (m). Eine Integration der Signale war nicht möglich. – MS: m/z (%) = 121 (3), 105 (19), 92 (18), 91 (100), 65 (27), 51 (15), 38 (35).

X² (Reinheit 63%). – IR (CCl_4): 3295, 3070, 2960, 2920, 2860, 2095, 1450, 995, 950, 910, 895, 845 cm^{-1} .

B. *Analytischer Maßstab*: In einem 50-ml-Zweihalskolben mit Septum, Argon-Überleitung und magnetischem Rührer wurden 405 mg (1.6 mmol) **17** (Reinheit 95–98%) in 25 ml wasserfreiem Ether unter Zugabe weniger Kristalle Hydrochinon auf 0°C (Eisbad) gekühlt. Durch das Septum tropfte man innerhalb von 30 min mit einer Spritze 1.9 ml (2.4 mmol) einer etherischen Lösung von Methylithium und rührte weitere 30 min unter Kühlung. Es wurde mit ca. 30 ml Eiswasser hydrolysiert, die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Man wusch die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 30 ml Wasser neutral, trocknete sie kurz mit Magnesiumsulfat und destillierte den größten Teil des Lösungsmittels bei Raumtemp. bei ca. 100 Torr ab. Für die entstandenen Kohlenwasserstoffe wurde Toluol als interner Standard dem Reaktionsgemisch zugefügt. Nach GC (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50°C) betrug die absolute Ausbeute an **19**, **20** und **21** insgesamt 25% (relativer Anteil am Gesamtgemisch: **19** und **20**: **21** = 47:46).

Mit Hilfe von *syn*-7-Brom-7-methylbicyclo[2.2.1]hept-2-en als internem Standard wurde die Ausbeute der vier höher siedenden Komponenten (mit Butadienylcyclopropanstruktur?) durch analytische GC (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 100°C) zu 5–6% bestimmt. Ihr relativer Anteil am Reaktionsgemisch betrug 1.2, 1.1, 3.3 und 9.3% (Kohlenwasserstoffanteil: 81%).

Umsetzung von 17 mit Methylithium bei unterschiedlichen Temperaturen in Lösung und im Strömungsrohr

A. *Reaktionen in Lösung*: 530 mg (2.1 mmol) **17** (Reinheit 95–98%) wurden in 30 ml wasserfreiem Ether unter Aufrechterhaltung eines schwachen Argonstroms auf 0, –20, –40, –50 bzw. –70°C abgekühlt. Unter Rühren gab man innerhalb von 30–40 min mit einer Spritze 2.6 ml (3.1 mmol) einer etherischen Methylithium-Lösung zu. Bei der entsprechenden Temperatur wurde

30 min nachgerührt. Man goß Wasser in die Reaktionslösung, ließ auf Raumtemp. aufwärmen und arbeitete wie oben beschrieben auf. Analytische GC (Glaskapillarsäule, 79 m, Carbowax + KOH, 50°C) zeigte die Entstehung von **19**, **20** und **21** an (s. Tab. 3). Auf einer unpolaren Säule (Glaskapillarsäule, 40 m, OV 101, 55°C) konnten daneben noch weitere vier Komponenten mit deutlich längeren Retentionszeiten nachgewiesen werden, bei denen es sich wahrscheinlich um die diastereomeren *cis*- und *trans*-1-Brom-2-(*trans*-1,3-butadienyl)- und -1-Brom-2-(*trans*-1,3-butadienyl)-1-methylcyclopropane (**25** und **26**) handelt.

B. Reaktionen im Strömungsrohr⁵⁹⁾

1. **Füllen des Rohres mit MeLi-beschichteten Raschigringen:** 35 g Raschigringe ($\varnothing = 4$ mm) und 20 ml einer 1.4 M etherischen Methyllithium-Lösung wurden in einen 250-ml-Kolben gegeben. Den Ether zog man im Rotationsverdampfer ab und belüftete den Kolben mit Argon. Die MeLi-beschichteten Raschigringe wurden in das mit Argon gespülte Rohr ($\varnothing = 3$ cm; $l = 30$ cm) gefüllt. Man bediente sich hierzu eines rechtwinkligen Verbindungsstücks (zwei Kernschliffe), das auf das Rohr und auf den 250-ml-Kolben aufgesetzt wurde. Das Rohr schloß man mit einem Septum und entfernte noch vorhandenen Ether durch 12 h Abpumpen (Ölpumpe) bei Raumtemperatur.

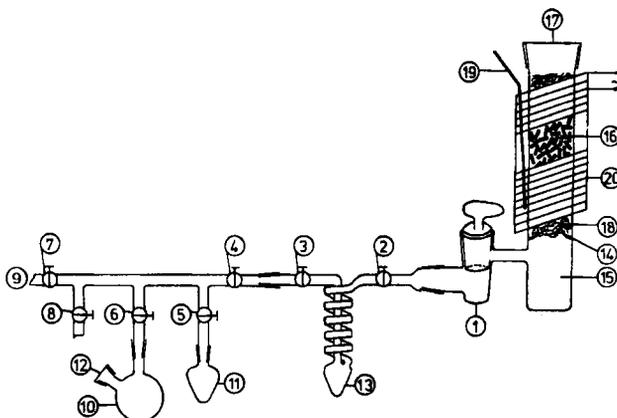


Abb. 1. Strömungsrohr für die Umsetzung von **17** mit Methyllithium: (1) Sackhahn; (2–8) Teflonhähne; (9) Anschluß zur Pumpe; (10) 25-ml-Zweihalskolben; (11) 5 ml Spitzkolben; (12) Septum; (13) Spiralkühlfalle; (14) Glashäkchen; (15) Strömungsrohr („MeLi-Rohr“); (16) MeLi-beschichtete Raschigringe; (17) Septum; (18) Glaswolle; (19) Thermofühler; (20) Heizbandage

2. **Betrieb des Rohres:** Das Rohr wurde über die Spiralkühlfalle und die Vakuumlinie mit der Vakuumpumpe D12A (Fa. Leybold-Heraeus) verbunden. Die Evakuierung (10^{-3} Torr) des Systems geschah durch Öffnen der Hähne (1) bis (7). Man kühlte die Spiralfalle mit flüssigem Stickstoff und spritzte die Halogenverbindungen durch das Septum^{*)}, ^{**)}. Die Reaktionsprodukte kondensierten in Falle (13). Die Abpumpzeit betrug mindestens 1 h. Die Hähne (2) und (7) wurden geschlossen und die Produkte in den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Spitzkolben (11) umkondensiert. Durch Septum (12) gab man bei Reaktionen im analytischen Maßstab 50–100 μ l

*) Es erwies sich als vorteilhaft, vor dem Einspritzen Hahn (1) zu schließen und Edukt und Produkte für längere Zeit im geschlossenen Rohr zu belassen.

***) Für die Reaktion von Feststoffen^{13k)} wurde anstelle des Septums ein Aufsatz mit einem Substanzkolben und einem Schwanzhahn benutzt. Zwischen Hahn (8) und dem Schwanzhahn des Feststoffaufsatzes bestand eine Vakuumleitung. Bei Erreichen des Endvakuums wurde Hahn (8) geschlossen.

Lösungsmittel und eine definierte Menge der Lösung des Standards. Reaktionsprodukte, Lösungsmittel und Standard wurden im Spitzkolben (11) kondensiert und die Anlage über Hahn (8) mit Stickstoff belüftet. Den erwärmten Spitzkolben nahm man ab und schloß ihn sofort mit einem Septum oder Stopfen. Das Produktgemisch wurde durch analytische GC untersucht. Bei Abpumpzeiten < 1 h wurden, bedingt durch Adsorption eines Teils der Reaktionsprodukte, oft zu niedrige Ausbeuten gefunden. Wählte man für die nächsten Reaktionen wieder längere Abpumpzeiten, so fand man analog zu hohe Ausbeuten. Die Pumpdauer richtete sich nach der Flüchtigkeit der jeweiligen Reaktionsprodukte.

Für den Betrieb bei höheren Temperaturen wurde das Rohr mit einer Heizbandage und zur Isolierung zusätzlich mit Asbestband umwickelt und über einen Leistungsregler elektrisch beheizt. Die Temperaturmessung erfolgte über einen Thermofühler.

Umsetzung von 17 im „Methylithium-Rohr“: Jeweils 50–150 mg **17** wurden durch das Septum (**17**) in das geschlossene Rohr gespritzt. Nach 20 min öffnete man Hahn (1) und kondensierte **19**, **20** und **21** (> 60 min) in die Spiralkühlfalle. Nach Umkondensation wurden die Produkte in 1 ml trockenem Ether aufgenommen, mit *o*-Xylol als internem Standard versetzt und durch GC (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 60 °C) analysiert.

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der Bildung von **21** (c_1) und **19** + **20** (c_2)

Methode ^{a)}	T [°C]	rel. Anteile (%)		$\ln c_1/c_2$	$1/T \cdot 10^3$ [K ⁻¹]	absol. Ausb. [%]
		c_1	c_2			
I	-70	21	71	-1.22	4.93	
I	-50	26	68	-0.96	4.48	
I	-40	32	57	-0.58	4.29	
I	-20	42	51	-0.19	3.95	
I	0	47	46	0.02	3.66	
II ^{b)}	50	64	31	0.72	3.09	26
II	72	69	25	1.02	2.90	33
II	89	67	27	0.91	2.76	14

^{a)} Methode I: Reaktion in Lösung, II: Reaktion im „MeLi-Rohr“. – ^{b)} $p = 10^{-3}$ Torr.

Umsetzung von 17 mit Methylithium unter variierten Reaktionsbedingungen: Die Reaktionen wurden bei 0 °C durchgeführt. Zutropfzeit des Methylithiums, Reaktionsdauer und Aufarbeitung blieben unverändert (s. oben). Die Produktverhältnisse bestimmte man durch analytische GC (Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 55 °C).

Tab. 4. Umsetzung von **17** mit Methylithium unter variierten Reaktionsbedingungen

Einwaage [mg]	MeLi	Zusatz	19, 20: 21	absol. Ausb. [%]
405		–	51:49	25% ^{a)}
260		12-Krone-4 (1.2 Moläquivv.)	53:47	25% ^{b)}
260		TMEDA (1.2 Moläquivv.)	53:47	23% ^{b)}
200	LiX-frei		51:49	

^{a)} Interner Standard: Toluol. – ^{b)} Interner Standard: *o*-Xylol.

Umsetzung von 17 mit Methylolithium und nachfolgende Hydrierung: 1.06 g (4.2 mmol) 17 in 30 ml wasserfreiem Ether wurden wie oben beschrieben bei 0 °C mit 4.7 ml (6.3 mmol) einer etherischen MeLi-Lösung umgesetzt. Die Produktlösung versetzte man direkt mit einer Spatelspitze Pt/C und hydrierte bei Raumtemp. in einer Schüttelapparatur. Nach Zugabe von Cycloheptan als internen Standard wurde die absolute Ausbeute von Ethylcyclopentan und *n*-Heptan (57 : 31) gaschromatographisch (Glaskapillarsäule, 157 m, Marlophen 814, 60 °C) zu 20% bestimmt. Die Identifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleich der gaschromatographischen Retentionszeiten mit denen authentischer Proben.

Umsetzung von 17 mit Methylolithium unter Zusatz von *N*-Phenylmaleinimid (NPMI): 3.29 g (13.1 mmol) 17 wurden in ca. 50 ml wasserfreiem Ether gelöst. Man kühlte auf -40 bis -45 °C und ließ unter Rühren innerhalb von 40 min 20 ml (20 mmol) einer etherischen Methylolithium-Lösung zutropfen. Es wurde 70 min nachgerührt und bei -40 bis -45 °C mit Eiswasser hydrolysiert. Nach schnellem Ausschütteln der wäßrigen Phase mit Ether, Neutralwaschen der vereinigten organischen Phasen und Trocknen mit Magnesiumsulfat, wobei die Temperatur < 15 °C gehalten wurde, gab man zur gelben etherischen Lösung 2.26 g (13.1 mmol) NPMI, gelöst in 60 ml wasserfreiem Ether. Es wurde 15 min bei Raumtemp. nachgerührt und die Lösung durch Abdestillieren des Ethers eingeengt, wobei ein gelbweißer Niederschlag ausfiel. Die niedrig siedenden Bestandteile trennte man durch Umkondensieren bei 10⁻³ Torr ab. Nach analytischer GC (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50 °C, Toluol als interner Standard) waren 4.5% 21 entstanden. Der feste Rückstand wurde auf einer mit Kieselgel (Kieselgel 60, 70 - 230 mesh ASTM + 2% Fluoreszenzindikator) gefüllten Quarzsäule (∅ = 2.5 cm, *l* = 1 m) chromatographiert (Eluens Methylchlorid). Neben nicht umgesetztem NPMI konnten zwei Fraktionen aufgefangen werden.

Fraktion 1: Nach Umkristallisieren aus Ethanol fielen 348 mg (10%, bezogen auf 17) 1 : 1-Addukt *1-Ethenyl-4-phenyl-4-azatricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-8-en-3,5-dion* (29) als feine, filzige farblose Kristalle vom Schmp. 167 - 169 °C an. - IR (KBr): 3060 (C = CH), 2980, 2940, 2860, 1770 (C = O), 1700 (C = O), 1640 (C = C), 1595, 1500, 1455, 1385, 1350, 1195, 990, 925, 750, 725, 695 cm⁻¹. - ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.75 (br. s; 2H, aliph. H), 3.1 - 3.65 (m; 3H, aliph. H), 5.15 - 5.6 (m; 2H, olefin. H), 6.05 - 6.65 (m, 3H, olefin. H), 7.0 - 7.55 (m; 5H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 45.4 (d), 47.7 (d), 49.7 (d) (C-2, -6, -7), 56.6 (t; C-10), 60.7 (s; C-1), 116.3 (t; C-12), 126.6 (d; 2 Ph-C), 128.5 (d; Ph-C), 129.0 (d; Ph-C), 131.8 (s; Ph-C), 134.4 (d), 136.5 (d), 136.9 (d) (C-8, -9, -11), 175.8 (s), 176.4 (s) (C-3, -5). Zur Zuordnung der aliphatischen und olefinischen C-Atome vgl. auch Tab. 5. - MS: *m/z* (%) = 265 (10, M⁺), 92 (100, M⁺ - NPMI), 91 (33, C₇H₇⁺).

C₁₇H₁₅NO₂ (265.3) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28 Gef. C 76.98 H 5.67 N 5.25
M⁺ Ber. 265.1103 Gef. 265.1091 (MS)

Fraktion 2: Nach Umkristallisieren aus Methanol/CH₂Cl₂ fielen 230 mg (4%, bezogen auf 17) 2 : 1-Addukt *5,14-Diphenyl-5,14-diazapentacyclo[9.5.1.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{12,16}]heptadec-9-en-4,6,13,15-tetron* (27) als farblose Kristalle vom Schmp. 301 - 304 °C (Zers.) an. - IR (KBr): 3060 (C = CH), 3040 (C = CH), 2980, 2960, 2890, 2850, 1770 (C = O), 1710 (C = O), 1595, 1500, 1455, 1385, 1295, 1180, 735, 695 cm⁻¹. - ¹H-NMR (60 MHz, CD₂Cl₂): δ = 1.5 - 2.35 (m; 4H, aliph. H), 2.7 - 3.6 (m; 7H, aliph. H), 5.8 - 6.1 (m; 1H, olefin. H), 6.9 - 7.65 (m; 10H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (62.9 MHz, CD₂Cl₂): δ = 23.8 (t; C-8), 38.9 (d), 40.2 (d), (C-1, -2), 41.8 (d; C-3, -7), 43.3 (t; C-17), 44.9 (d; C-11), 48.7 (d), 48.9 (d) (C-12, -16), 119.4 (d; C-9), 126.8 (d; 2 Ph-C), 127.0 (d; 2 Ph-C), 129.0 (d; Ph-C), 129.3 (d; Ph-C), 129.4 (d; 2 Ph-C), 129.5 (d; 2 Ph-C), 132.3 (s; Ph-C), 132.5 (s; Ph-C), 144.3 (s; C-10), 176.1 (s), 176.7 (s), 176.9 (s), 178.5 (s) (C-4, -6, -13, -15).

Zur Zuordnung der aliphatischen und olefinischen C-Atome s. auch Tab. 6. – MS: m/z (%) = 439 (32, $M^+ + 1$), 438 (100, M^+), 265 (45, $M^+ - \text{NPMI}$), 175 (37), 174 (70), 118 (20), 117 (16).

$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$ (438.5) Ber. C 73.96 H 5.06 N 6.39 Gef. C 73.91 H 5.06 N 6.50
 M^+ Ber. 438.157 Gef. 438.1579 (MS)

Tab. 5. ^{13}C -NMR-Daten von **29** und [^{12}C]-**29**^{a)}

Signal- lage [ppm]	Signal- intensität bei		Verhältnis der rel. Intensitäten (^{12}C]- 29 : 29) ^{b)}								Mittel- wert	
	29	[^{12}C]- 29	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)		(i)
45.4	8.23	14.96	1	0.98	1.11	1.02	1.02	1.11	1.04	1.03	0.99	1.04
47.7	7.88	14.66	1.02	1	1.14	1.04	1.05	1.14	1.07	1.06	1.01	1.07
49.7	8.73	14.28	0.90	0.88	1	0.91	0.93	1.00	0.94	0.93	0.89	0.92
56.6	7.58	9.84	0.72	0.70	0.79	0.73	0.72	0.79	0.74	0.74	0.70	0.74
60.7	3.78	4.28	0.63	0.61	0.70	0.63	0.63	0.69	0.65	0.65	0.62	0.65
116.3	7.68	13.67	0.98	0.95	1.09	1	1.01	1.09	1.01	1.01	0.97	1.01
126.6	13.16	23.35	0.98	0.95	1.08	1.00	1	1.09	1.02	1.01	0.97	1.01
128.5	6.92	11.30	0.90	0.88	1.00	0.92	0.91	1	0.94	0.94	0.89	0.92
129.0	12.26	21.40	0.96	0.94	1.06	0.98	0.99	1.07	1	0.99	0.95	0.99
131.8	— ^{c)}	3.74	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
134.4	8.19	14.35	0.97	0.94	1.07	0.98	0.99	1.08	1.00	1	0.96	1.00
136.5	5.63	10.33	1.01	0.98	1.11	1.04	1.03	1.12	1.05	1.04	1	1.05
136.9	8.56	10.18	0.64	0.64	0.73	0.67	0.67	0.73	0.68	0.68	0.65	0.68

a) Die Carbonyl-C-Atome sind nicht berücksichtigt. — b) Die Spalten (a)–(i) gelten für die jeweiligen Bezugssignale, deren Intensität gleich 1 gesetzt wurde und auf die die anderen Intensitäten bezogen wurden. Angegeben ist der Quotient der so für [^{12}C]-**29** und **29** ermittelten Werte. Bei der Mittelwertbildung wurde das als 1 gesetzte Intensitätsverhältnis nicht miteinbezogen (Standardabweichung: $s = 0.05$). — c) Wert wurde nicht ausgedrückt.

Tab. 6. ^{13}C -NMR-Daten von **27** und [^{12}C]-**27**^{a)}

Signal- lage [ppm]	Signal- intensität bei		Verhältnis der rel. Intensitäten (^{12}C]- 27 : 27)								Mittel- wert	
	27	[^{12}C]- 27	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)		(i)
23.8	2.59	10.50	1	0.93	1.05	0.95	1.15	1.04	1.00	0.72	1.12	1.00
38.9	2.41	10.45	1.07	1	1.12	1.02	1.23	1.22	1.07	0.78	1.20	1.09
40.2	2.50	9.73	0.96	0.90	1	0.91	1.10	1.09	0.96	0.70	1.07	0.96
41.8	5.24	22.31	1.05	0.98	1.10	1	1.20	1.20	1.06	0.76	1.18	1.07
43.3	2.57	9.55	0.92	0.86	0.96	0.87	1	1.05	0.92	0.66	1.03	0.91
44.9	2.77	1.79	0.16	0.15	0.17	0.15	0.18	0.18	0.16	0.22	0.18	0.17
48.7	2.68	9.55	0.88	0.82	0.92	0.84	1.01	1	0.89	0.64	0.98	0.87
48.9	2.59	10.47	1.00	0.93	1.03	0.95	1.14	1.13	1	0.72	1.11	1.00
119.4	1.63	9.11	1.38	1.29	1.44	1.32	1.58	1.57	1.38	1	1.54	1.44
144.3	1.12	4.05	0.89	0.83	0.92	0.84	1.02	1.02	0.90	0.64	1	0.88

a) Siehe Anm. a, b) zu Tab. 5. Hier gilt Entsprechendes (Standardabweichung $s = 0.08$). Der für das Signal bei 119.4 ppm bestimmte Mittelwert wurde als „Ausreißer“ nicht berücksichtigt.

Umsetzung von [^{12}C]-*trans*-1,1-Dibrom-2-(1,3-butadienyl)cyclopropan (^{12}C]-**17**) mit *Methyl*lithium unter Zusatz von *N*-Phenylmaleinimid (NPMI): Ausgehend von 2.81 g (11.2 mmol) [^{12}C]-**17** wurde die Reaktion wie für **17** beschrieben mit 13 ml (16.7 mmol) etherischer

Methylolithium-Lösung (Zugabe jedoch bei -40°C) und 1.54 g (8.9 mmol) NMPI (gelöst in 30 ml wasserfreiem Ether) durchgeführt. Aus dem Rohproduktgemisch wurde zunächst bei $25^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr [^{12}C]-**21** zusammen mit wenig Ether überkondensiert und durch präparative GC (Glassäule, SE 30, 1 m, 55°C , 100 ml He/min, Ret.-Zeit 28 min) isoliert, Ausb. 20 mg (2%) (Reinheit 98% nach GC, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 60°C , Ret.-Zeit 20.2 min). Bei der Säulenchromatographie des nicht kondensierten Rohproduktes (Quarzsäule, $l = 1$ m, $\varnothing = 2.5$ cm; Kieselgel 60, 70–230 mesh ASTM + 2% Fluoreszenzindikator, Eluens: Methylenchlorid) erhielt man als erste Fraktion 285 mg (10%) [^{12}C]-**29** und eluierte dann mit Methanol als zweite Fraktion 80 mg (2%) [^{12}C]-**27**).

1-Brom-2-(trans-1,3-butadienyl)-1-(trimethylstannyl)cyclopropan (34): Die Lösung von 2.0 g (7.94 mmol) **17** in 20 ml frisch über LiAlH_4 getrocknetem THF wurde mit wenigen Kristallen Hydrochinon versetzt und unter Überleitung eines schwachen Argonstroms auf -90 bis -95°C gekühlt. Innerhalb von 30–40 min spritzte man durch ein Septum 6.7 ml (8.7 mmol) einer 1.4 M Lösung von Butyllithium in *n*-Hexan zu. Anschließend wurde weitere 10 min bei dieser Temp. gerührt und dann mit 1.58 g (7.94 mmol) Trimethylzinnchlorid in 4 ml wasserfreiem THF versetzt. Nach 1 h Nachrühren bei -90°C und langsamem Aufwärmen auf Raumtemp. (ca. 1 h) gab man 50 ml Wasser und 30 ml *n*-Hexan zu, trennte die wäßrige Phase ab und extrahierte sie zweimal mit je 30 ml *n*-Hexan. Die gesammelten organischen Phasen wurden fünfmal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Wasserstrahlvak. eingengt. Die Destillation des Rückstandes bei $50-60^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr lieferte 1.42 g **34**. Laut analytischer GC (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 120°C) betrug das Verhältnis der Diastereomeren **34** im Destillat 84:16 (absol. Ausb. 40%; Reinheit 76%). Durch erneute Destillation i. Vak. konnten die Diastereomeren auf 91% angereichert werden. Das Hauptdiastereomere wurde für die spektroskopische Identifizierung durch HPLC (Säule: Kieselgel Si 60–5 μm (Macherey-Nagel), 25×1.5 cm; *n*-Hexan; 5 ml/min) abgetrennt (Reinheit 94%). – IR (CDCl_3): 3060, 3010, 2990, 2960, 2890, 1635 (C=C), 1595, 1425, 1410, 1180, 1070, 1030, 995, 940 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.2$ (s, $J_{117,119\text{SnH}} = 53-55$ Hz, 9H, CH_3), 1.05–1.7 (m; 2H, 3-H), 2.0–2.35 (m; 1H, 2-H), 4.9–5.5 (m; 3H, olefin. H), 5.95–6.55 (m; 2H, olefin. H). – MS: m/z (%) = 231, 229, 227, 225 (9, 14, 9, 4, $\text{C}_2\text{H}_6\text{BrSn}^+$), 165, 164, 163, 162, 161 (34, 10, 25, 9, 15, $\text{C}_3\text{H}_3\text{Sn}^+$), 135, 133, 131 (10, 8, 5, $\text{C}_3\text{H}_3\text{Sn}^+$), 93 (11, C_7H_7^+), 92 (48, C_7H_7^+), 91 (100, C_7H_7^+), 65 (11, C_5H_5^+), 39 (11, C_3H_3^+).

Pyrolyse von 34: Die Pyrolysen wurden bei Temperaturen von $178-260^{\circ}\text{C}$ bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr durchgeführt. Die verwendete Apparatur entsprach der in Abb. 1 dargestellten. Das MeLi-Strömungsrohr wurde durch ein Pyrolyserohr ($\varnothing = 1.5$ cm, $l = 20$ cm) aus Quarz ersetzt, das mit Glasringen gefüllt, mit einem Septum verschlossen und mit einem Heizband umwickelt war. Zwischen 30 und 40 mg des Diastereomeren-Gemisches **34** (Reinheit 91%) wurden jeweils durch das Septum in das geheizte, evakuierte Rohr gespritzt. Das in der Spiralkühlfalle aufgefangene Pyrolysat kondensierte man in den Zweihalskolben (10) um, in den durch Septum (12) ca. 1 ml

Tab. 7. Thermolysen von **34**

Temp. [$^{\circ}\text{C}$]	Druck [Torr]	rel. Ausb. 21 [%]	absol. Ausb. 21 [%] ^{a)}
178	$1.5 \cdot 10^{-3}$	99	3
202–205	$1.5 \cdot 10^{-3}$	97	32
230	$5 \cdot 10^{-3}$	96	29
260	$5 \cdot 10^{-3}$	93	49

^{a)} Bestimmt durch GC gegen *o*-Xylol als internen Standard.

CCl_4 und 1 μl *o*-Xylol als interner Standard gespritzt wurden. Durch analytische GC (Glaskapillarsäule, 85 m, OV 101, 50°C) konnte jeweils **21** als einziges Produkt bestimmt werden. **19** und **20**, die sich unter den Reaktionsbedingungen als stabil erwiesen, ließen sich nicht nachweisen.

2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (35a): 6.2 g (77.6 mmol) *trans*-1,3,5-Hexatrien (**16**) in 60 ml trockenem CCl_4 wurden mit 500 mg Cu, 210 mg CuCl , 250 mg CuCl_2 und wenig Hydrochinon versetzt und auf 50–55°C erhitzt. Innerhalb von 2 h ließ man unter Rühren 6.1 g (53.5 mmol) Ethyl-diazoacetat⁶⁰ in 5 ml trockenem CCl_4 zutropfen und rührte weitere 20–30 min bis zum Ende der N_2 -Entwicklung, wobei mit Hilfe eines Azetometers 90% der berechneten N_2 -Menge aufgefangen wurde. Die Suspension wurde auf Raumtemp. abgekühlt und filtriert. Nachdem das Lösungsmittel und überschüssiges Hexatrien (1.9 g, bestimmt durch GC-Analyse mit Hilfe eines Hexatrien/ CCl_4 -Gemisches bekannter Zusammensetzung; Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50°C) entfernt worden waren (30–50°C/15 Torr), wurde bei 40°C/1 · 10⁻² Torr destilliert. Man erhielt 3.1 g **35a** (30%, bezogen auf Ethyl-diazoacetat) (Reinheit 86%, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 100°C). Laut GC-Analyse lagen die Diastereomeren **35a** im Verhältnis 57:43 vor (Ret.-Zeit 44.6 bzw. 47.9 min). Daneben waren Maleinsäure-diethylester (rel. Anteil 4%, Ret.-Zeit 32.6 min) und Fumarsäure-diethylester (rel. Anteil 6%, Ret.-Zeit 36.0 min) entstanden. – Durch präparative GC (Glassäule, 4.5 m, DC 200, 160°C, 160 ml N_2 /min, Ret.-Zeit. 30–45 min) konnten jeweils analytische Proben der getrennten Diastereomeren erhalten werden.

1. Fraktion (Reinheit 93%, verunreinigt mit 0.9% der 2. Fraktion): IR (CCl_4): 3070, 2970, 1715, 1640, 1600, 1440, 1400, 1380, 1350, 1265, 1190, 1170, 1000, 945, 895 cm^{-1} . – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 1.05–1.5 (m; 2H, 3-H), 1.25 (t, J = 7 Hz; 3H, CH_3), 1.75–2.05 (m; 2H, 1-, 2-H), 4.1 (q, J = 7 Hz; 2H, CH_2), 4.85–5.25 (m; 2H, olefin. H), 5.5–5.9 (m; 1H, olefin. H), 6.05–6.55 (m; 2H, olefin. H).

2. Fraktion (Reinheit 98%, verunreinigt mit 2% der 1. Fraktion): IR (CCl_4): 3080, 2980, 2900, 1725, 1650, 1605, 1445, 1405, 1385, 1325, 1265, 1250, 1180, 1000, 945, 900, 865 cm^{-1} . – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 0.8–2.2 (m; 4H, 1-, 2-, 3-H), 1.25 (t, J = 7 Hz; 3H, CH_3), 4.1 (q, J = 7 Hz; 2H, CH_2), 4.8–5.5 (m; 3H, olefin. H), 5.9–6.5 (m; 2H, olefin. H). – MS: m/z (%) = 166 (11, M^+), 120 (10, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 119 (10), 93 (95, C_7H_7^+), 92 (68, C_7H_8^+), 91 (93, C_7H_7^+), 79 (34, C_6H_7^+), 77 (100, C_6H_7^+), 39 (55, C_3H_3^+), 29 (92, C_2H_2^+).



Führte man die Ethyl-diazoacetat-Addition analog zu den Literaturvorschriften^{52,16c} durch, d. h. ohne Lösungsmittel, dafür aber mit einem entsprechend großen Olefinüberschuß (Hexatrien: Diazoacetat = 3:1 Moläquivalente), und unter Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 80°C, so wurde als Hauptprodukt das Hexatrien-Dimere 4-(*trans*-1,3-Butadienyl)-3-vinyl-1-cyclohexen gebildet^{61,62}. – IR (CCl_4): 3080, 3020, 2960, 2915, 2840, 1650, 1635, 1605, 1450, 1435, 1415, 1250, 1005, 920, 900, 865 cm^{-1} . – MS: m/z (%) = 160 (4, M^+), 106 (11, $\text{C}_8\text{H}_{10}^+$), 91 (14, C_7H_7^+), 80 (100, C_6H_8^+), 79 (62, C_6H_7^+), 41 (11, C_3H_3^+), 39 (14, C_3H_3^+).

Versuch der basischen Isomerisierung der diastereomeren 2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (35a): 1.32 g (7.9 mmol) **35a** (Diastereomerenverhältnis = 54:46, Reinheit \approx 60%; Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 100°C) wurden in 2 ml absol. Ethanol aufgenommen und zu einer Lösung von 240 mg (10.4 mmol) Natrium in 4 ml Ethanol gegeben. Man erhitzte 14 h unter Rückfluß, gab zu der abgekühlten Lösung Wasser und extrahierte dreimal mit je 15 ml Ether. Nach Trocknen der organischen Phasen mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 570 mg **35a** (Diastereomerenverhältnis 73:27) als dunkle Flüssigkeit. Nach weiterem 28 h Erhitzen unter den oben angegebenen Bedingungen konnten noch 210 mg (1.3 mmol) des Esters **35a** (Diastereomerenverhältnis 88:12) rückisoliert werden.

2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonsäure (35b): Die Lösung von 2.75 g (49.1 mmol) Kaliumhydroxid in 25 ml Wasser und 20 ml Ethanol wurde im Eisbad abgekühlt. Unter Rühren gab man langsam 2.86 g (15.2 mmol, Reinheit 88%, Verhältnis der Diastereomeren = 52:48) des Rohgemisches von **35a** hinzu. Die Lösung verfärbte sich rotbraun. Es wurde ca. 4 h bei 0°C und weitere 8 h (evtl. über Nacht) bei Raumtemp. gerührt, wobei sich allmählich ein hellbrauner Niederschlag bildete. Man entfernte den größten Teil des Ethanols im Wasserstrahlvak. und versetzte den Rückstand mit Eiswasser. Es wurde dreimal mit je 30 ml Ether extrahiert. Zu der eisgekühlten wäßrigen Phase gab man unter kräftigem Umschütteln tropfenweise konz. Salzsäure bis zur sauren Reaktion (pH 2). Die ausgefallene Säure wurde durch dreimaliges Ausschütteln mit je 30 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels (Rotationsverdampfer) nahm man das gelbe Öl in ca. 20 ml Methanol auf, fügte eine Spatelspitze Aktivkohle hinzu und rührte 3 h im Eisbad. Nach Filtrieren wurde die farblose Produktlösung in der Siedehitze bis zur Eintrübung mit Wasser versetzt (Eingengen evtl. noch erforderlich). Im Eisbad kristallisierte die Säure aus. Nach erneutem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser, wobei Polymermaterial entfernt wurde, erhielt man 0.73–1.26 g **35b** (35–60%) als feine, farblose Kristalle vom Schmp. 75–76°C. – IR (CDCl₃): 3250–2300, 1690, 1460, 1445, 1235, 1005 cm⁻¹. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.9–2.3 (m; 4H, 1-, 2-, 3-H), 4.7–6.6 (m; 5H, olefin. H), 11.3 (br. s; 1H, CO₂H). – ¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃): δ = 15.4/16.6 (t; C-3, Intensitätsverhältnis 46:54), 21.2/22.2 (d; C-1 oder C-2, 49:51), 25.2/25.9 (d; C-1 oder C-2, 50:50), 115.6/116.2 (t; C-4', 58:42), 130.8/131.7 (d; olefin. C, 55:45), 133.1/133.3 (d; olefin. C, 50:50), 136.2/136.7 (d; olefin. C, 54:46), 178.4/179.6 (s; Carbonyl-C, 46:54). – Die Intensitätsverhältnisse der paarweise auftretenden Signale, die die C-Atome beider Diastereomere repräsentieren, zeigen, daß das Isomerenverhältnis in **35b** im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem des Edukts **35a** übereinstimmt. – MS: *m/z* (%) = 138 (28, M⁺), 93 (70, C₇H₉⁺), 91 (84, C₇H₇⁺), 77 (100, C₆H₅⁺), 66 (58, C₅H₆⁺), 39 (70, C₃H₃⁺).

Veresterung von 35b mit Diazomethan: Ein Überschuß (ca. 30 ml) einer etherischen Diazomethanlösung (frisch hergestellt aus *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid = „*p*-Toluolsulfonylmethylnitrosamid“⁶³), Aufbewahrung im Eisbad) wurde zu 190 mg (1.4 mmol) **35b** (Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses 52:48 erfolgte bei **35a**), gelöst in Ether, gegeben. Man rührte 30 min bei Raumtemp., erwärmte dann kurz im Wasserbad (ca. 30°C), um überschüssiges Diazomethan zu entfernen, und destillierte den Ether ab. Der farblose Rückstand bestand laut GC-Analyse (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 100°C) aus den Diastereomeren **35c** [45.2% (Ret.-Zeit 35.6 min) und 52.9% (Ret.-Zeit 37.9 min)].

Für die Aufnahme der Spektren wurden die Diastereomeren **35c** gaschromatographisch getrennt (Glassäule, 1 m, QF 1, 105°C, 95 ml He/min, Ret.-Zeit 92 bzw. 116 min).

1. Fraktion (Reinheit 91%; mit 5% des anderen Diastereomeren): IR (CCl₄): 3070, 2990, 2940, 2840, 1715, 1640, 1600, 1435, 1380, 1270, 1195, 1165, 995, 945, 910, 895 cm⁻¹. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 1.1–1.4 (m; 2H, 3-H), 1.75–2.15 (m; 2H, 1-, 2-H), 3.7 (s; 3H, CH₃), 4.85–5.3 (m; 2H, olefin. H), 5.45–6.0 (m; 1H, olefin. H), 6.05–6.5 (m; 2H, olefin. H).

2. Fraktion (Reinheit 99%): IR (CCl₄): 3070, 2990, 2940, 2830, 1710, 1640, 1600, 1435, 1390, 1320, 1260, 1245, 1170, 995, 940, 895, 860 cm⁻¹. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 0.85–1.15 (m; 1H), 1.25–1.8 (m; 2H), 1.8–2.25 (m; 1H) (1-, 2-, 3-H), 3.7 (s; 3H, CH₃), 4.85–5.45 (m; 3H, olefin. H), 6.0–6.55 (m; 2H, olefin. H).

[2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropyl]harnstoff (36a): Die Lösung von 750 mg (5.4 mmol) **35b** in 15 ml trockenem Benzol wurde mit wenig Hydrochinon und 1.1 g (8.7 mmol) frisch dest. Oxalylchlorid versetzt. Man rührte 4 h bei Raumtemp., wobei sich HCl entwickelte. Nach beendeter Reaktion wurde das Benzol entfernt (Raumtemp./15 Torr) und das zurückbleibende gelbliche Öl

des Säurechlorids **35 d** (IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten: s. unten) in 15 ml wasserfreiem Aceton aufgenommen. Man kühlte die Lösung auf 0°C (Eisbad) und tropfte 700 mg (10.8 mmol) Natriumazid, gelöst in 2 ml Wasser, hinzu. Es wurde 1 h bei 0°C weitergerührt und die Suspension zur Hydrolyse auf 50 ml Eiswasser gegossen. Man extrahierte dreimal mit je 15 ml kaltem (0°C) Toluol, wusch die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml Eiswasser und trocknete sie 1 h bei 0°C mit Magnesiumsulfat.

Die Toluollösung des Azids **35 e** (IR-Daten: s. unten) wurde dann in einen auf 100°C vorgeheizten Kolben mit Rückflußkühler und Magnetrührer gegeben. Die Zersetzung zum Isocyanat **35 f**, die sich in der sofort einsetzenden N_2 -Entwicklung zeigte, wurde IR-spektroskopisch anhand der Abnahme der Azidbande und der Zunahme der Isocyanatbande verfolgt (IR-Daten: s. unten). Nach 30–40 min kühlte man die Lösung unter Überleiten eines Schutzgases auf 0 bis -10°C (Eis/Natriumchlorid) ab und leitete einen kräftigen Ammoniak-Strom (über Kaliumhydroxid getrocknet) ein. Nach ca. 20 min trübte sich die Lösung. Man leitete noch 1–1.5 h weiter ein, ließ den feinverteilten Niederschlag über Nacht im Kühlschrank absitzen und saugte ihn über eine Fritte (D3) ab. Nach Umkristallisieren aus Essigester, wobei eine beträchtliche Menge unlöslicher Polymerbestandteile abfiltriert wurde, isolierte man 82 mg (10%, bezogen auf **35 b**) Harnstoff **36 a** als farblosen, feinkristallinen Feststoff (Zers.; $> 110^\circ\text{C}$).

2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonylchlorid (35 d): IR (CCl_4): 3090, 3015, 2980, 1775 ($\text{C}=\text{O}$), 1645, 1605, 1480, 1380, 1360, 1150, 1060 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 0.9\text{--}1.85$ (m; 2H), 1.9–2.75 (m; 2H) (1-, 2-, 3-H), 4.8–6.5 (m; 5H, olefin. H).

2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropancarbonylazid (35 e): IR (Toluol): 2140 ($-\text{N}_3$) cm^{-1} .

2-(trans-1,3-Butadienyl)cyclopropylisocyanat (35 f): IR (Toluol): 2270 ($\text{N}=\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} .

36 a: IR (KBr): 3480, 3240, 3160, 3030, 2900, 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1635, 1590, 1450, 1380, 1320, 1190, 1000, 890 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CD_3OD): $\delta = 0.75\text{--}1.1$ (m; 2H), 1.2–1.6 (m; 1H), 2.3–2.6 (m; 1H) (1-, 2-, 3-H), 4.6–6.6 (m; 5H, olefin. H). – MS: m/z (%) = 152 (3, M^+), 108 (41, $\text{M}^+ - \text{CONH}_2$), 94 (77, C_7H_9^+), 92 (68, C_7H_8^+), 91 (54, C_7H_7^+), 61 (100, $\text{NH}_2\text{CONH}_3^+$), 30 (73).

Nitrosierung von 36 a und basische Zersetzung des N-Nitrosoharnstoffs 36 b: Zu 142 mg (0.93 mmol) **36 a** und wenig Hydrochinon in 6.6 ml Eisessig tropfte man bei $15\text{--}20^\circ\text{C}$ unter Rühren 66 mg (0.96 mmol) Natriumnitrit, gelöst in 250 μl Wasser. Die anfangs gelbliche Lösung wurde allmählich rötlich. Nach 30 min gab man 40 ml Eiswasser hinzu, rührte kurz nach und extrahierte dreimal mit je 10 ml kaltem (0°C) Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden neutralgewaschen, unter Kühlung (0°C) mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei Raumtemp. schnell abgezogen. Es blieb ein rotbraunes Öl [IR (CDCl_3): 3500 (N-H), 3390 (N-H), 1730 ($\text{C}=\text{O}$), 1555 ($\text{N}=\text{N}=\text{O}$) cm^{-1}] zurück, das sich leicht zersetzte und bei -78°C aufbewahrt wurde, wobei es erstarrte. Das Öl wurde in 3 ml Methanol aufgenommen und zu der kalten Lösung (die Reaktion wurde sowohl bei -30 als auch bei 0°C durchgeführt) von 150 mg (2.8 mmol) Natriummethylat in 3 ml Methanol getropft. Man rührte 10 min nach, hydrolysierte mit 30 ml Wasser und extrahierte dreimal mit ca. 7 ml Pentan. Die wäßrige Phase wurde mit verd. Salzsäure neutralisiert und noch zweimal mit wenig Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Eiswasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen bei Raumtemp./ca. 100 Torr analysierte man gaschromatographisch auf vier Glaskapillarsäulen unterschiedlicher Polarität (80 m, OV 101, 50°C ; 84 m, Carbowax 20 M, 60°C ; 157 m Marlophen 814, 70°C ; 101 m, Marlophen + KOH, 60°C). Durch Vergleich mit einer authentischen Probe wurde **21** als einziger Kohlenwasserstoff im Produktgemisch identifiziert (50–60% rel.). **19** und **20** konnten nicht nachgewiesen werden. – Ein größerer Natriummethylat-

Überschuß (bis zu 7.5-fach) bzw. eine entsprechende Menge einer 2 M methanolischen Natriummethylat-Lösung hatten keinen Einfluß auf den Reaktionsverlauf.

Umsetzung von 1- und 2-Vinyl-1,3-cyclopentadien 19 und 20 mit Natriummethylat: Zu 2 ml einer 2 M methanolischen Natriummethylat-Lösung tropfte man bei 0°C 300 µl einer etherischen Lösung von 19, 20 und 21. (19 + 20/21 = 55:39, Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50°C, Ret.-Zeit 19.4 bzw. 22.2 min). Nach 1 h Rühren hydrolysierte man mit Eiswasser, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit Pentan und neutralisierte mit verd. Salzsäure. Anschließend schüttelte man die wäßrige Phase noch zweimal mit Pentan aus, vereinigte die Pentanphasen, wusch mit Wasser und trocknete mit Magnesiumsulfat. Nach Einengen konnten 19 und 20 nicht mehr nachgewiesen werden, während 21 und kleinere Nebenkomponenten des Ausgangsgemisches in unverändertem Verhältnis vorhanden waren.

Umsetzung von 1- und 2-Ethyl-1,3-cyclopentadien mit Natriummethylat: 30 µl 1- und 2-Ethylcyclopentadien wurden zusammen mit 15 µl *n*-Heptan als internem Standard mit wenig wasserfreiem Ether verdünnt. Man tropfte diese Lösung bei 0°C zu 2 ml einer 2 M methanolischen Natriummethylat-Lösung, rührte noch 1 h nach und arbeitete in der üblichen Weise auf, wie für 19 und 20 beschrieben. Laut GC-Analyse (Glaskapillarsäule, 80 m, OV 101, 50°C) war das Substrat/Standard-Verhältnis unverändert. – Die Durchführung der Reaktion mit der 10-fachen Natriummethylatmenge ergab das gleiche Resultat.

- 1) XIX. Mitteil.: U. H. Brinker, H. Wüster und G. Maas, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1985**, 1812.
- 2) Kurzmitteilungen: ^{2a)} U. H. Brinker und I. Fleischhauer, Angew. Chem. **91**, 424 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 396 (1979). – ^{2b)} I. Fleischhauer und U. H. Brinker, Tetrahedron Lett. **24**, 3205 (1983).
- 3) ^{3a)} W. Kirmse, Carbene Chemistry, 2. Aufl., S. 462, Academic Press, New York 1971. – ^{3b)} R. A. Moss und M. Jones jr., in Reactive Intermediates (Hrsg. M. Jones jr. und R. A. Moss), Bd. I, S. 84 ff., Wiley, New York 1978. – ^{3c)} E. N. Marvell, Thermal Electrocyclic Reactions, S. 67 ff., Academic Press, New York 1980. – ^{3d)} K. G. Taylor, Tetrahedron **38**, 2751 (1982).
- 4) W. M. Jones und U. H. Brinker in Pericyclic Reactions (Hrsg. A. P. Marchand und R. E. Lehr), Bd. I, Kap. 3, S. 169 ff., Academic Press, New York 1977.
- 5) H. Hopf in The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds (Hrsg. S. Patai), Bd. 2, Kap. 20, Wiley, New York 1980.
- 6) ^{6a)} N. Bodor, M. J. S. Dewar und Z. B. Maksic, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5245 (1973). – ^{6b)} Siehe auch Lit. ⁴⁾, S. 175. – ^{6c)} P. W. Dillon und G. R. Underwood, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2435 (1977).
- 7) ^{7a)} L. Skattebøl, Chem. Ind. (London) 1962, 2146. – ^{7b)} L. Skattebøl, J. Org. Chem. **31**, 2789 (1966). – ^{7c)} M. S. Baird, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 1020. – ^{7d)} G. Becher und L. Skattebøl, Tetrahedron Lett. **1979**, 1261. – ^{7e)} U. H. Brinker und J. Streu, Angew. Chem. **92**, 641 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 631 (1980). – ^{7f)} U. H. Brinker, K. Gomann und R. Zorn, Angew. Chem. **95**, 893 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 869 (1983); Angew. Chem. Suppl. **1983**, 1241.
- 8) ^{8a)} Siehe Lit. ^{3a)}, S. 306. – ^{8b)} Siehe Lit. ⁴⁾, S. 185. – ^{8c)} L. K. Bee, J. W. Everett und P. J. Garratt, Tetrahedron **33**, 2143 (1977). – ^{8d)} Vinylcyclopropyliden (Carbenoid) geht in geringem Ausmaß mit Cyclohexen die Additionsreaktion ein. U. H. Brinker und M. Boxberger, Angew. Chem. **96**, 971 (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 974 (1984), Fußnote ¹¹⁾. – ^{8e)} A. Tubul, A. Meou und M. Bertrand, Tetrahedron Lett. **1983**, 4199. – ^{8f)} M. Bertrand, A. Tubul und C. Ghiglione, J. Chem. Res. (S) **1983**, 250; (M) **1983**, 2274.
- 9) Siehe Lit. ^{3a,4)} für Arbeiten vor 1974. Für neuere Arbeiten siehe R. M. Cory, L. P. J. Burton, D. M. T. Chan, F. R. McLaren, M. H. Rastall und R. M. Renneboog, Can. J. Chem. **62**, 1908 (1984), und dort zitierte Literatur.
- 10) Siehe z. B. L. A. Paquette, E. Chamot und A. R. Browne, J. Am. Chem. Soc. **102**, 637 (1980), und dort zitierte Literatur.
- 11) ^{11a)} D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen und K. Hiltbrunner, Angew. Chem. **91**, 844 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 784 (1979). – ^{11b)} D. Seebach, H. Siegel, J. Gabriel und R. Hässig, Helv. Chim. Acta **63**, 2046 (1980).

- 12) ^{12a)} G. Köbrich, *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 473 (1972). – ^{12b)} O. M. Nefedov, A. I. D'yachenko und A. K. Prokof'ev, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **46**, 941 (1977). – ^{12c)} H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* **106**, 55 (1982).
- 13) ^{13a)} L. Skattebøl, *Tetrahedron* **23**, 1107 (1967). – ^{13b)} Übersichten: siehe Lit. ⁴⁾, S. 159 ff. – ^{13c)} W. M. Jones in *Rearrangements in Ground and Excited States* (Hrsg. P. de Mayo), Bd. I, Kap. 3, S. 149 ff., Academic Press, New York 1980. – ^{13d)} Siehe Lit. ^{3b)}, Bd. II (1981), S. 113 ff. – Neue Resultate ²⁾. – ^{13e)} J. L. Ripoll und A. Thuillier, *Tetrahedron* **33**, 1333 (1977). – ^{13f)} D. N. Butler und J. Gupta, *Can. J. Chem.* **56**, 80 (1978). – ^{13g)} F. J. Jäggi und C. Ganter, *Helv. Chim. Acta* **63**, 214 (1980). – ^{13h)} P. v. R. Schleyer, P. Grubmüller, W. F. Maier, O. Vostrowsky, L. Skattebøl und K. H. Holm, *Tetrahedron Lett.* **21**, 921 (1980). – ¹³ⁱ⁾ U. H. Brinker und I. Fleischhauer, *Angew. Chem.* **92**, 314 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 304 (1980). – ^{13j)} U. H. Brinker und I. Fleischhauer, *Tetrahedron Symposia-in-Print* (Hrsg. L. A. Paquette), *Tetrahedron* **37**, 4495 (1981). – ^{13k)} U. H. Brinker und J. Ritzer, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 2116 (1981). – ^{13l)} U. H. Brinker und L. König, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 212 (1981). – ^{13m)} J. Arct und L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **23**, 113 (1982). – ¹³ⁿ⁾ H. E. Zimmerman und D. J. Kreil, *J. Org. Chem.* **47**, 2060 (1982). – ^{13o)} U. H. Brinker und M. Boxberger, *J. Chem. Res. (S)* **1983**, 100. – ^{13p)} U. H. Brinker und L. König, *Chem. Ber.* **116**, 894 (1983). – ^{13q)} P. M. Warner und R. D. Herold, *J. Org. Chem.* **48**, 5411 (1983). – ^{13r)} K. H. Holm und L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **38**, 783 (1984). – ^{13s)} P. Charumilind und L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 8225 (1984).
- 14) ^{14a)} P. Warner und S.-C. Chang, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3981. – ^{14b)} P. M. Warner und R. D. Herold, *Tetrahedron Lett.* **25**, 4897 (1984).
- 15) ^{15a)} W. M. Jones, M. H. Grasley und W. S. Brey jr., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2754 (1963). – ^{15b)} W. Kirmse und H. Schütte, *Chem. Ber.* **101**, 1674 (1968). – ^{15c)} R. A. Moss, *Acc. Chem. Res.* **7**, 421 (1974).
- 16) ^{16a)} K. H. Holm und L. Skattebøl, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5480 (1977). – ^{16b)} W. Kirmse und H. Jendralla, *Chem. Ber.* **111**, 1873 (1978). – ^{16c)} W. Kirmse und U. Richarz, *Chem. Ber.* **111**, 1883, 1895 (1978). – ^{16d,e)} W. Kirmse, P. v. Chiem und P.-G. Henning, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 1695 (1983); *Tetrahedron* **41**, 1441 (1985). – ^{16f,g)} P. M. Warner und I.-S. Chu, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 5366 (1984); *J. Org. Chem.* **49**, 3666 (1984).
- 17) L. Skattebøl, unveröffentlichte Ergebnisse; vorgetragen am 9. 10. 1978 auf der EUCHEM Conference on Electron Deficient Intermediates in Genf. Wir danken Prof. Skattebøl für die Erlaubnis, diese Resultate zu zitieren; K. H. Holm und L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **39**, 549 (1985).
- 18) K. H. Holm und L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2347.
- 19) ^{19a)} M. Jones jr., *Acc. Chem. Res.* **7**, 415 (1974). – ^{19b)} C. Wenstrup, *Top. Curr. Chem.* **62**, 173 (1976). – ^{19c)} Siehe Lit. ⁴⁾, S. 136 ff. – ^{19d)} W. M. Jones, *Acc. Chem. Res.* **10**, 353 (1977). – ^{19e)} C. Wenstrup, *Reaktive Zwischenstufen*, Bd. I, S. 181 ff., Thieme, Stuttgart 1979. – ^{19f)} Siehe Lit. ^{13c)}, S. 119 ff.
- 20) ^{20a)} E. Vogel, R. Palm und K. H. Ott, zitiert in: E. Vogel, *Angew. Chem.* **72**, 4 (1960). – ^{20b)} C. G. Overberger und A. E. Borchert, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1007, 4896 (1960).
- 21) ^{21a)} Übersichten: E. M. Mil'vitskaya, A. V. Tarakanova und A. F. Platé, *Russ. Chem. Rev.* **45**, 469 (1976). – ^{21b)} J. J. Gajewski, *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, S. 81 ff., Academic Press, New York 1981. – ^{21c)} T. Hudlicky, T. M. Kutchan und S. M. Naqvi, *Org. React.* **33**, 247 (1985).
- 22) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- 23) I. Fleming, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London 1976.
- 24) H. E. Zimmerman, *Pericyclic Reactions* (Hrsg. A. P. Marchand, R. E. Lehr), Bd. I, Kap. 2, Academic Press, New York 1977.
- 25) W. W. Schoeller und U. H. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6012 (1978).
- 26) M. S. Baird und C. B. Reese, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 523.
- 27) J. C. H. Hwa, P. L. Benneville und H. J. Sims, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2537 (1960); J. C. H. Hwa und H. Sims, *Org. Synth., Coll. Vol.* **5**, 608 (1973).
- 28) Eine Notiz über die Synthese von 17 und/oder des entsprechenden *cis*-Isomeren findet sich bei J. M. Shakelford, W. A. Michalowicz und L. H. Schwartzman, *J. Chem. Eng. Data* **8**, 624 (1963).
- 29) ^{29a)} L. J. M. van de Ven, L. J. M. Keulemans-Lebbink, J. W. de Haan und H. Kloosterziel, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1509. – ^{29b)} J. M. E. Krekels, J. W. de Haan und H. Kloosterziel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2751. – ^{29c)} R. Schröder, A. Striegler, G. Zimmermann und M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **11**, 149 (1971).

- 30) Ein Hinweis auf **21** ohne Angabe spektroskopischer Daten findet sich in Fußnote 5 bei *K. Kameda, M. Kobayashi, Y. Fujiwara, S. Imanaka* und *S. Teramishi*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2833.
- 31) Siehe Lit.^{3a)}, S. 236 ff.
- 32) Übersicht: *C. W. Spangler*, *Chem. Rev.* **76**, 187 (1976).
- 33) *W. R. Roth*, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 1009.
- 34) *V. A. Mironov, E. V. Sobolev* und *A. N. Elizarova*, *Tetrahedron* **19**, 1939 (1963).
- 35) *S. McLean* und *P. Haynes*, *Tetrahedron* **21**, 2329 (1965).
- 36) Übersicht über En-Allene: *J. Z. Egenburg*, *Russ. Chem. Rev.* **47**, 470 (1978).
- 37) *J. Prestien* und *H. Günther*, *Angew. Chem.* **68**, 278 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 276 (1974).
- 38) *H. Soroos* und *J. B. Hinkamp*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 1642 (1945).
- 39) ^{39a)} *D. Hasselmann*, Habilitationsschrift, S. 89, Univ. Bochum 1976. – ^{39b)} *E. Lippmaa, T. Pekk, J. Paasivirta, N. Belikova* und *A. Platé*, *Org. Magn. Reson.* **2**, 581 (1970).
- 40) ^{40a)} *M. Hesse, H. Meier* und *B. Zeeh*, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Thieme, Stuttgart 1979. – ^{40b)} *H.-O. Kalinowski, S. Berger* und *S. Braun*, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984.
- 41) *W. T. Brown* und *W. M. Jones*, *J. Org. Chem.* **44**, 3090 (1979).
- 42) ^{42a)} *R. Gleiter* und *R. Hoffmann*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5457 (1968). – ^{42b)} *U. H. Brinker* und *L. König*, *Chem. Lett.* **1984**, 45, und dort zitierte Literatur.
- 43) *R. A. Moos* und *F. G. Pilikiewicz*, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5632 (1974).
- 44) Siehe Lit.^{13k)} und dort zitierte Literatur.
- 45) Die electrocyclische Cyclobuten-Butadien-Ringöffnung benötigt fast keine Aktivierungsentropie: *W. Cooper* und *W. D. Walters*, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4220 (1958); *R. W. Carr jr.* und *W. D. Walters*, *J. Phys. Chem.* **69**, 1073 (1965).
- 46) ^{46a)} *D. Seyferth* und *F. M. Armbricht jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2616 (1969). – ^{46b)} *D. Seyferth* und *R. L. Lambert jr.*, *J. Organomet. Chem.* **55**, C53, 1973. – ^{46c)} *D. Seyferth* und *R. L. Lambert jr.*, *J. Organomet. Chem.* **91**, 31 (1975). – ^{46d)} *P. Warner* und *S.-C. Chang*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4141.
- 47) *D. Seyferth, R. L. Lambert jr.* und *M. Massol*, *J. Organomet. Chem.* **88**, 255 (1975).
- 48) Siehe Lit.^{3a)}, S. 18 ff.
- 49) *M. Regitz*, Diazoalkane, Thieme, Stuttgart 1977.
- 50) Siehe z. B. *W. M. Jones* und *D. L. Muck*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3798 (1966).
- 51) Übersicht: *D. Wendisch* in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. IV, 3, S. 269 ff., Thieme, Stuttgart 1971.
- 52) Vgl. z. B. ^{52a)} *N. L. Drake* und *T. R. Sweeney*, *J. Org. Chem.* **11**, 67 (1946). – ^{52b)} *F. B. LaForge, W. A. Gersdorff, N. Green* und *M. S. Schechter*, *J. Org. Chem.* **17**, 381 (1952). – ^{52c)} *H. M. Walborsky* und *F. M. Hornyack*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6026 (1955). – ^{52d)} *F. Korte, K.-H. Büchel* und *F. F. Wiese*, *Liebigs Ann. Chem.* **664**, 114 (1963). – ^{52e)} *J. A. Berson* und *E. S. Hand*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1978 (1964). – ^{52f)} *B. Decock-Le Révérend* und *M. M. Durand*, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **280**, 209 (1975).
- 53) Die Darstellung von **35a** (und/oder des entsprechenden *cis*-Isomeren) wurde bereits in der Literatur erwähnt, jedoch ohne stereochemische und spektroskopische Angaben: *J. M. Shakelford, W. A. Michalowicz* und *L. H. Schwartzman*, *J. Chem. Eng. Data* **8**, 624 (1963).
- 54) *E. Vogel, R. Erb, G. Lenz* und *A. A. Bothner-By*, *Liebigs Ann. Chem.* **682**, 1 (1965).
- 55) ^{55a)} *E. H. White*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6008 (1955). – ^{55b)} Vgl. auch *H. Dürr, G. Hauck, W. Brück* und *H. Kober*, *Z. Naturforsch., Teil B* **36**, 1149 (1981).
- 56) *U. Schöllkopf* in Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. 13/1, S. 134 ff., Thieme, Stuttgart 1970.
- 57) *S. C. Watson* und *J. F. Eastham*, *J. Organomet. Chem.* **9**, 165 (1967).
- 58) *H. C. Brown*, *Organic Syntheses via Boranes*, S. 248 ff., Wiley, New York 1975.
- 59) Für weitere Anwendungen s. Lit.^{13k)}. – *U. H. Brinker* und *G. Schenker*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 679. – *M. Fukushima, M. Jones jr.* und *U. H. Brinker*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3211 (1982).
- 60) *E. B. Womack* und *A. B. Nelson*, *Org. Synth., Coll. Vol.* **3**, 392 (1955).
- 61) *M. S. Kharash* und *E. Sternfeld*, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 2318 (1939). – Siehe auch *I. Fleming*, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, S. 134, 166, Wiley, London 1976.
- 62) *K. Gubernator* und *R. Gleiter*, *Angew. Chem.* **94**, 710 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 686 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1491.
- 63) *T. J. de Boer* und *H. J. Baker*, *Org. Synth., Coll. Vol.* **4**, 250 (1963).

[173/85]