

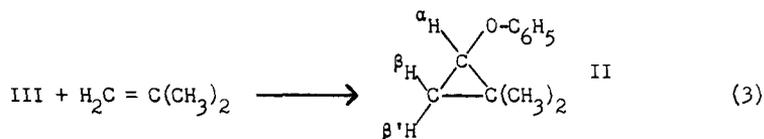
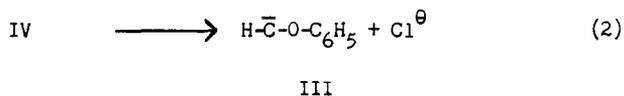
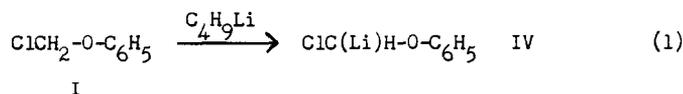
PHENOXY-, METHOXY-, BUTOXY- UND ISOPROPOXY-CARBEN

Ulrich Schöllkopf, A. Lerch und W. Pitteroff

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 22 February 1962)

TROPFT man zu einem Gemisch von Isobuten und Chlormethylphenyl-äther (I) bei  $-20^{\circ}$  C allmählich eine etwa 1n-ätherische Butyl-lithium-Lösung, so lässt sich zu rund 75% d.Th. 1-Phenoxy-2,2-dimethyl-cyclopropan (II) mit dem Sdp.<sub>15</sub>  $87,5-88,5^{\circ}$  C isolieren.<sup>1,2</sup> Bei dieser Umsetzung dürfte intermediär das Phenoxy-Carben (III) auftreten, das in einer  $\alpha$ -Eliminierung aus dem metallierten Chlormethyl-phenyl-äther (IV) entsteht und sich dann an das Olefin anlagert:



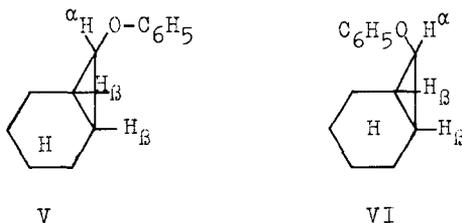
In geringen Mengen ist daneben noch Pentyl-phenyl-äther nachzuweisen, der entweder in einer direkten Substitution aus Butyl-lithium und I ent-

<sup>1</sup> U. Schöllkopf und A. Lerch, *Angew. Chem.* 73, 27 (1961); U. Schöllkopf, A. Lerch, W. Pitteroff und G.J. Lehmann, *Angew. Chem.* 73, 765 (1961).

<sup>2</sup> J. Paust, unveröffentlichte Versuche.

steht oder durch nachträgliche Addition eines Butyl-Anions an III zustande kommt. Zum Strukturbeweis wurde II auf unabhängigem Wege synthetisiert; seine Konstitution ergibt sich aber auch eindeutig aus dem kernmagnetischen Resonanzspektrum (ABX-Spektrum der drei ringständigen Wasserstoffatome,  $H_a$  6,66 $\tau$ ,  $H_\beta$  und  $H_\beta$ , ~9,4  $\tau$ ).

Mit Cyclohexen liefert III in einer Gesamtausbeute von rd. 40% d.Th. ein 1,8:1-Gemisch der beiden trans-cis-isomeren 7-Phenoxy-norcarane. Das in grösserer Ausbeute entstehende Isomere dürfte das trans-Derivat V sein, das sich wegen seines energetisch günstigeren Übergangszustandes wohl rascher bildet als VI. Im kernmagnetischen Resonanzspektrum ist das



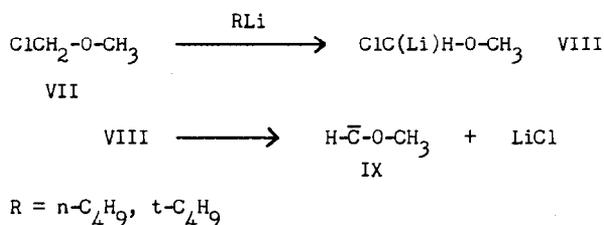
Triplet des  $\alpha$ -Protons bei V schwächer aufgespalten als bei VI, was in Übereinstimmung mit der obigen Konfigurationszuordnung steht, da im allgemeinen beim Cyclopropanring die trans-Kopplung offenbar schwächer ist als die cis-Kopplung.<sup>3</sup>

Setzt man als Metallierungsmittel statt Butyl-lithium schwächere Basen ein, wie etwa Kalium-t-butanolat oder Lithium-dicyclohexylamid, so gehen die Ausbeuten an Cyclopropan-Addukt beträchtlich zurück, weil diese selektiveren Basen auf I nicht nur metallierend, sondern offenbar auch substituierend wirken.

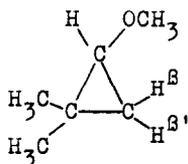
Das Chloratom des Chlormethyl-methyl-äthers VII ist nucleophil leichter

<sup>3</sup> M.T. Rogers und B.H. Graham, Mellon Letters 35, 8 (1961); M.E. Howden und J.D. Roberts, Caltech 1961 Report, 73; K.B. Wiberg, Privatmitteilung; s. aber auch G.L. Closs und L.E. Closs, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5723 (1960).

substituierbar als das des Chlormethylphenyl-äthers (I);<sup>4</sup> ferner ist das  $\alpha$ -Wasserstoffatom in VII weniger acide als das in I. Beide Faktoren bewirken, dass bei der Umsetzung von VII mit Butyl-lithium als Hauptprodukt Pentyl-methyl-äther entsteht, während die Metallierung nur in untergeordnetem Masse eintritt. Setzt man jedoch statt Butyl-lithium das stark basische, aber sperrige und daher relativ wenig nucleophile t-Butyl-lithium ein, so bildet sich VIII zu etwa 50% d.Th. Wie IV so zerfällt auch VIII unter Abspaltung eines Chlorid-Ions, wobei sich das Methoxy-Carben (IX) bildet.



IX kann mit Olefinen abgefangen werden; mit Isobuten beispielsweise liefert es (bei  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  als Metallierungsmittel) zu 32% d.Th. das bei  $86,5^\circ \text{C}$  siedende 1-Methoxy-2,2-dimethyl-cyclopropan (X), dessen Struktur aus dem kernmagnetischen Protonenresonanzspektrum hervorgeht ( $\text{H}_\alpha$  7,22 $\tau$ ,  $\text{H}_\beta$  und  $\text{H}_{\beta'}$ ,  $\sim 9,7\tau$ ,  $\text{H}_{\text{CH}_3}$  9,05 und 8,85 $\tau$ ). Mit Cyclohexen reagiert IX zu

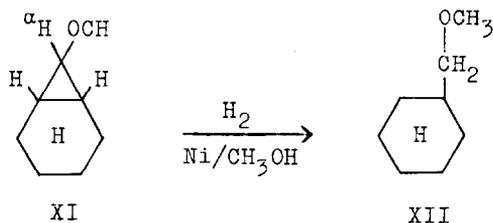


X

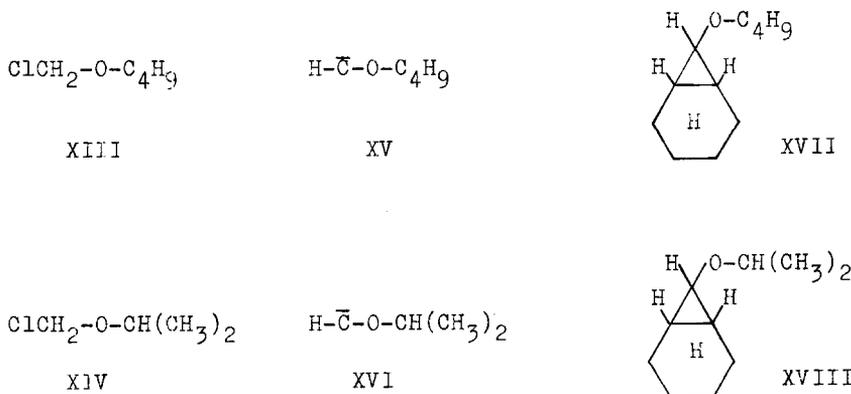
7-Methoxy-norcaran (XI) (trans-cis-Gemisch 4,5:1). Wie bei V und VI, so ist auch bei XI das Triplet des  $\alpha$ -Protons im Kernresonanzspektrum bei jenem Isomeren schwächer aufgespalten, das in grösserer Ausbeute anfällt.

<sup>4</sup> H. Böhme und A. Dörries, Chem. Ber. **89**, 719 (1956).

Bei der Hydrierung liefern beide Formen ausschliesslich Methoxymethylcyclohexan (XII), das zum Vergleich auf eindeutigem Wege synthetisiert wurde.



Chlormethyl-butyl-äther (XIII) und Chlormethyl-isopropyl-äther (XIV) verhalten sich gegenüber n-Butyl- bzw. t-Butyl-lithium gleichartig wie VII. n-Butyl-lithium wirkt hauptsächlich substituierend (>70%), während die t-Base zu einem wesentlichen Teil metallierend wirkt. Aus den metallierten Halogen-Äthern bilden sich die Carbene XV und XVI, die sich etwa mit Cyclohexen abfangen lassen (zu XVII und XVIII):



Aufschlussreich ist ein Vergleich des trans : cis-Verhältnisses der 7-Alkoxy- bzw. Aroxy-norcarane (Tabelle 1). Dass das Verhältnis deutlich zunimmt, wenn man vom Butoxy- zum Isopropoxy-Carben übergeht, dürfte sterisch bedingt sein. Dieser Befund stützt übrigens die Vermutung, dass es sich bei dem in grösserer Ausbeute entstehenden Isomeren um das trans-

Derivat handelt. Möglicherweise ist das Verhältnis der Methoxy-norcarane in Wirklichkeit kleiner als  $\sim 4,5$ ; denn das (mutmassliche) cis-Isomere ist relativ leichtflüchtig und könnte bei der Destillation des Rohproduktes oder

TABELLE 1

Isomerenverhältnis der Norcaran-Derivate

Carben	Verhältnis <sup>a</sup>
Phenoxy-	$\sim 1,8 : 1$
Methoxy-	$\sim 4,5 : 1$
Butoxy-	$\sim 4,5 : 1$
Isopropoxy-	$\sim 7 : 1$

<sup>a</sup> Gaschromatographisch ermittelt

während der gaschromatographischen Analyse zu einem geringen Teil verdampft sein. Das kleine Verhältnis 1,8:1 beim Phenoxy-Carben ist bemerkenswert, weil Phenyl sicherlich effektiv grösser ist als etwa Methyl.<sup>5</sup> Nimmt man aber an, dass es sich bei den Alkoxy- und Aroxy-Carbenen um elektrophile Teilchen handelt, die ihre Reaktivität einem freien p-Orbital des zwei-bindigen Kohlenstoffs verdanken, so lässt sich die Sonderstellung des Phenoxy-Carbens erklären. In III stehen die freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms in Resonanzbeziehung mit dem Phenylring und sind daher zur Stabilisierung des Carben-C-Atoms nicht mehr in dem Masse verfügbar wie in IX. Infolgedessen ist das Phenoxy-Carben reaktiver, d.h. weniger selektiv als etwa das Methoxy-Carben.

<sup>5</sup> D.J. Cram und F.A. Abdelhafez, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5828 (1952); C.W. Bird, Tetrahedron **18**, 1 (1962).