

EIN SPIRO[CYCLOPROPAN-BICYCLOBUTAN] ALS ZWISCHENPRODUKT EINER
UNGEWÖHNLICHEN DICHLORCARBENADDITION

Eckehard V. Dehmlow

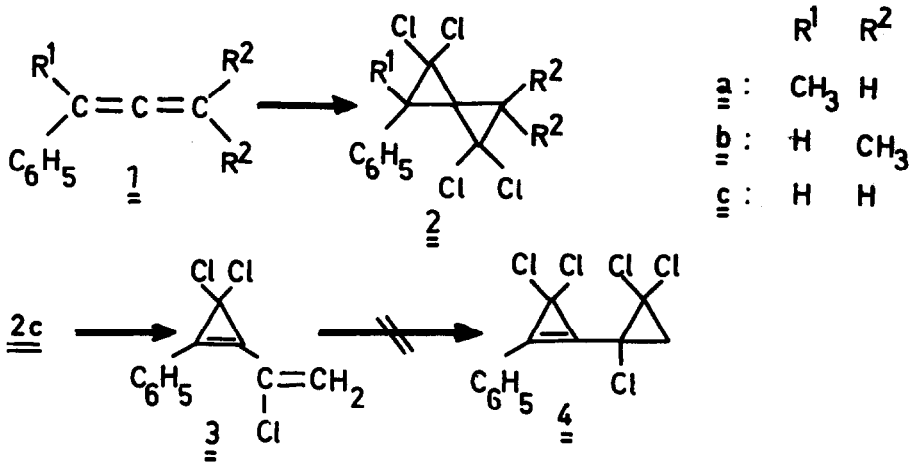
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität, 1 Berlin 12, Germany

(Received in Germany 18 November 1974; received in UK for publication 6 December 1974)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Reaktivität von Dihalogen-carbenen, die durch Phasen-Transfer-Katalyse erzeugt wurden ¹⁾, haben wir vor einiger Zeit die phenyl-substituierten Allene 1a und 1b mit konzentriert wässriger Natronlauge, Chloroform und katalytischen Mengen Triäthylbenzylammoniumchlorid ²⁾ umgesetzt. Wir erhielten aus 1a das Monoaddukt 1.1-Dichlor-2[methyl-phenylmethyl]cyclopropan ³⁾ sowie das Bisaddukt 2a ⁴⁾. Aus 1b entstand als Hauptprodukt 2b ⁵⁾. Daneben waren geringe Mengen eines Monoaddukts sowie einer Verbindung $C_{14}H_{11}Cl_5$ massenspektroskopisch nachweisbar, die jedoch nicht rein erhalten und näher charakterisiert werden konnten.

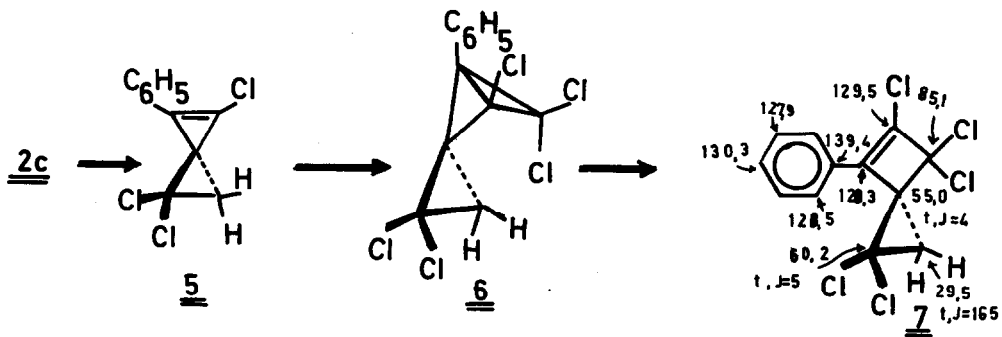
Greibrokk berichtet nun, daß unter gleichen Bedingungen aus Phenylallen (1c) eine Verbindung $C_{12}H_7Cl_5$ gebildet wird, der er die Struktur 4 zuschreibt ⁶⁾. 4 soll aus 2c über 3 entstehen. Wir haben jedoch früher gezeigt, daß in Substanz eingesetzte Dichlorcyclopropene mit wässriger Base praktisch sofort in Gemische von Cyclopropenonen und α,β -acetylenischen Ketonen übergehen ⁷⁾. Versuche zur Umsetzung von Acetylenen mit phasentransfer-katalytisch erzeugtem Dichlorcarben, bei denen Dichlorcyclopropene intermediär auftreten, verliefen ebenso ⁸⁾. $C_{12}H_7Cl_5$ kann also nicht 4 sein.

Nacharbeit lieferte ein Produkt ⁹⁾ mit den von Greibrokk angegebenen massenspektroskopischen Daten. Das als Doublett δ 2,40 ($J=2,5$ Hz) beschriebene NMR-Signal bei 60 MHz ist in Wirklichkeit der Mittelteil eines engen AB-Quartetts mit $J=9$ Hz, das erst im 100 MHz-Spektrum klar zu erkennen ist und unter unseren Meßbedingungen in CCl_4 bei δ 2,36 zentriert ist. Die Verbindung hat in Äther $\lambda_{max}^{265} \text{ mp}$ ($\epsilon=10500$).

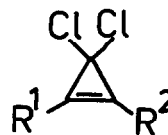


Mechanistisch plausibel ist die Dehydrochlorierung von 2c zu 3, anschließende Dichlorcarbenaddition zu 2.2.2'.3'.3'-Pentachlor-4'-phenyl-spiro[cyclopropan-bicyclobutan] (6) und nachfolgende Ringöffnung zu 1.1.5.6.6-Pentachlor-4-phenyl-spiro[2.3]-hexen(4) (7), die im gespannten System von 6 womöglich spontan ablaufen sollte.

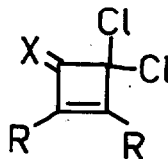
Struktur 7 steht in Einklang mit den UV- und ¹H-NMR-Daten und wird durch das ¹³C-NMR-Spektrum bewiesen¹⁰): Auf Grund der beiden olefinischen Signale und wegen des UV-Spektrums scheidet Struktur 6 aus. Die Signallage δ 85,1 für ein zwei Chloratome tragendes Kohlenstoffatom widerlegt Greibrocks Strukturvorschlag nochmals: Bei 3,3-Dichlorcyclopropenen erscheint die ¹³C-Resonanz des 3-C bei etwa 60 p.p.m. (Tabelle 1). Das vorhandene Signal bei 60,2 gehört aber wegen seiner Lage (vgl.^{11,12}) und Triplettaufspaltung unzweifelhaft zum



Kohlenstoff im gesättigten Dreiring neben der CH_2 -Gruppe. Die Zahl der verbleibenden Atome erlaubt nur die Konstruktion eines Spirohexensystems, da offenkettige acetylenische oder allenische Strukturen sowie 4 ausscheiden. Das Signal δ 85,1 wird somit einem zwei Chloratome tragenden Cyclobutenkohlenstoff zugeordnet. Es liegt nahe bei den entsprechenden Resonanzen ($\delta \approx 90$) verschiedener 3,3-Dichlorcyclobutene. Die stärkere Chlorsubstitution der Modellverbindungen läßt deren Signal bei etwas niedrigerem Feld erscheinen (Tabelle 2).

Tabelle 1 ^{13}C - δ -Werte von 3,3-Dichlorcyclopropenen ($\text{CDCl}_3, \text{TMS}$)

Verbindung	1-C	2-C	3-C	CH_3	Phenyl-1'C	-2'C	-3'C	-4'C
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Cl}$ 11)	122,8		62,4					
$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{Cl}$	133,6	125,8	59,4		128,9	129,4	129,9	132,0
$\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ 13)	128,5	127,3	60,0	8,2	123,7	129,1	129,6	131,0

Tabelle 2 ^{13}C - δ -Werte von 3,3-Dichlorcyclobutenen ($\text{CDCl}_3, \text{TMS}$)

Verbindung	1-C	2-C	3-C	4-C
$\text{R} = \text{Cl}$ $\text{X} = \text{Cl}_2$ 11)	134,1		92,1	
$\text{R} = \text{Cl}$ $\text{X} = 0$ 11)	134,1	166,8	89,8	174,0
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{X} = 0$	133,2	143,0	90,5	179,5
$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ $\text{X} = \text{Cl}_2$	130,9		91,6	

Als letztes Problem blieb noch der Nachweis der labilen Vorstufe 6 offen. Von den zwei möglichen Diastereomeren dieser allgemeinen Struktur ist das gezeigte sterisch weniger anspruchsvoll. Bei ihm kommen die beiden Wasserstoffatome am Dreiring direkt über das endo-Chlor der Bicyclobutaneinheit zu liegen. Man darf für das ^1H -NMR der CH_2 -Gruppe eine Entschirmung relativ zur Signallage bei 7 erwarten. - In der Tat findet man bei thermisch nicht belastetem, schnell über eine Kieselgelsäule in Petroläther filtriertem Rohprodukt neben dem Sig-

nal $\delta_{2,36}$ und denen von Verunreinigungen ein scheinbares "Doublett" bei $\delta_{3,55}$ (Aufspaltung bei 100 MHz 2,5 Hz), das wir der Verbindung 6 zuschreiben. Beim Stehen des Gemisches bei Zimmertemperatur geht dieses Signal zugunsten desjenigen von 7 langsam zurück. Es erwies sich als unmöglich, die Substanz durch präparative Dünnschichtchromatographie zu isolieren; sie wurde zerstört. Dagegen gelang die teilweise Anreicherung durch erneute schnelle Säulenchromatographie. Nach 7 wurde ein 6-/7-Gemisch (7 : 3) eluiert. Bei der praktisch rückstandslos verlaufenen Destillation wurde daraus reines 7 erhalten.

Diese Arbeit wurde in dankenswerter Weise von der DFG gefördert. Der Verfasser dankt Frau H.Klabuhn und Frl. S.Cordes für experimentelle Mitarbeit. Für die Aufnahme der ^{13}C -NMR-Spektren ist er den Herren Dr. R.Zeisberg und Dr.G.Höfle verpflichtet.

- 1) Übersicht: E.V.Dehmlow, Angew.Chem. 86.187 (1974); Angew.Chem.intern.Ed. 13. 170 (1974)
- 2) M.Makosza und W.Wawrzyniewicz, Tetrahedron Letters 1969.4659
- 3) $\text{Kp}_{0,3}$ 80° , NMR: $\delta_{1,60}$ (3H), $1,74$ (2H), $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (213,1) C ber.61,99 gef. 61,98 H ber. 4,73 gef. 4,64
- 4) $\text{Kp}_{0,6}$ 130° , Gemisch zweier Stereoisomeren mit Methylsingletts bei $\delta_{1,70}$ und $1,80$, MS: M^+ 294 (bezogen auf ^{35}Cl), $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ (296) C ber.48,69 gef. 48,52 H ber.3,42 gef.3,31
- 5) $\text{Kp}_{0,5}$ 130° , Schmp. 85° (aus Methanol), NMR: $\delta_{1,32}$ (3H), $1,71$ (3H), $3,16$ (1H), MS: M^+ 308 (^{35}Cl), $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_4$ (310,1) C ber.50,36 gef.50,82 H ber.3,90 gef. 3,94
- 6) T.Greibrokk, Acta Chem. Scand. 27. 3207 (1973)
- 7) E.V.Dehmlow, Chem. Berichte 101. 410 (1968)
- 8) unveröffentlichte Versuche mit S.S.Dehmlow, vgl.auch E.V.Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann.Chem. 744. 42 (1971)
- 9) $\text{Kp}_{0,1}$ 140°
- 10) Alle ^{13}C -NMR-Messungen in 20-30%iger CDCl_3 -Lösung mit TMS als innerem Standard am Varian CFT 20-Gerät. Auflösung besser als 1 Hz
- 11) G.E.Hawkes, R.A.Smith und J.D.Roberts, J. Organ.Chem. 39. 1276 (1974)
- 12) E.V.Dehmlow und G.Höfle, Chem. Berichte 107.2760 (1974)
- 13) dargestellt durch Übergießen von Methyl-phenylcyclopropenon mit Oxalylchlorid
- 14) Schmp. 139° , $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ (344,1) C ber. 55,85 gef. 55,72 H ber. 2,93 gef.3,25