

STABILE CARBENOIDE—XXIX¹ 7-CHLOR-7-NORCARYLLITHIUM

G. KÖBRICH und W. GOYERT

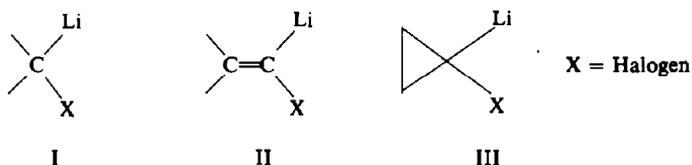
Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 30 November 1967; accepted for publication 11 January 1968)

Zusammenfassung—Aus 7,7-Dichloronorcaran werden mit n-Butyllithium in hoher Ausbeute die beiden bei -115° stabilen Isomeren der Titelverbindung, *endo*-IX bzw. *exo*-IX, dargestellt. Das instabilere *endo*-IX zerfällt schon unterhalb -100° , teilweise unter Isomerisierung zu *exo*-IX. Isomerisierung und die untersuchten Thermolysereaktionen von IX werden als carbenoide Umsetzungen ohne Carbenzwischenstufe interpretiert.

Abstract—The two isomers of the title compound, *endo*-IX and *exo*-IX, are prepared in high yield from 7,7-dichloronorcarane and n-butyllithium at -115° . The very unstable *endo*-IX is shown to decompose, with partial isomerization, even below -100° . This reaction and the products resulting from electrophilic thermal decomposition of IX are interpreted in terms of a carbenoid mechanism without carbene intermediate.

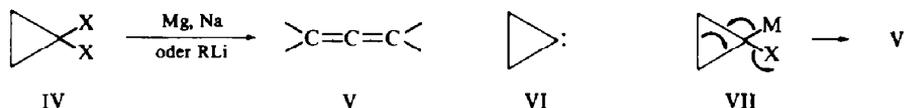
NACH unseren früheren Untersuchungen lassen sich zahlreiche gesättigte und ungesättigte Carbenoide des Typs I bzw. II unter geeigneten Bedingungen unzersetzt gewinnen.² Letztere sind in ihren nucleophilen und insbesondere ihren elektrophilen Eigenschaften den Metallorganyle I qualitativ so ähnlich, dass eine gesonderte Betrachtung kaum am Platze wäre; sie sind zudem besonders geeignet für stereochemische Untersuchungen,³ aus denen sich weitere Aufschlüsse über die Chemismen carbenoider Reaktionen erhoffen lassen.



Dieser Sachverhalt lud zum Studium von Cyclopropylverbindungen III ein, die formal als β,β' -verknüpfte Dialkylderivate von I anzusehen sind und sich zum anderen den Carbenuiden II zur Seite stellen lassen, da den ligandenbindenden Orbitalen der Cyclopropane ein gegenüber Alkanen verstärkter—damit “olefinähnlicher”—s-Charakter zugeschrieben wird.

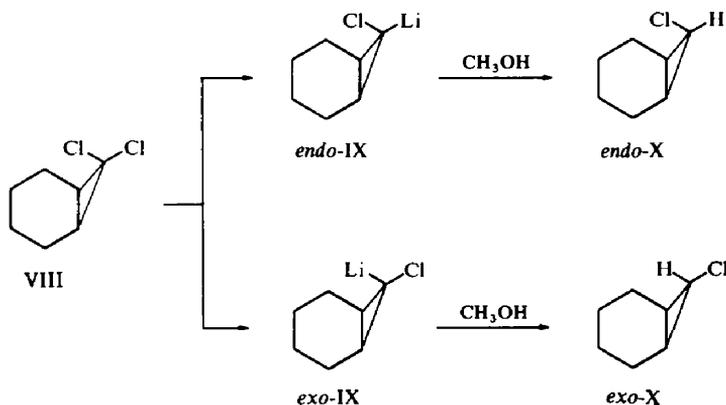
Die vielfach studierte α -Eliminierung an Cyclopropanen IV führt normalerweise zu Allenen V.⁴⁻¹¹ Bei dieser von Doering und LaFlamme⁴ entdeckten Umlagerung wird nach dem Vergleich mit entsprechenden Reaktionen von Diazocyclopropanen⁷ die Carbenzwischenstufe VI mutmasslich durch einen Synchronprozess gemäss Formel VII unterlaufen.⁵ Cyclopropane IV mit anellierten kleineren Ringen weichen aber der Umlagerung, die zu einem stark gespannten Cycloallen führen würde, durch

andere Isomerisationen,^{12, 13} intramolekulare CH-Insertionen^{14, 15} und intermolekulare Folgereaktionen^{14, 16} aus, von denen ungewiss ist, ob sie über Carbene VI formuliert werden müssen. Dass die α -Eliminierungen an IV über intermediäre Carbenoide VII verlaufen, wird allgemein angenommen, ist aber bislang nicht streng erwiesen. Zwar lassen sich die verschiedentlich isolierten Verbindungen VII (M = H oder CH₃^{10, 17}) zwanglos als Protonierungs- bzw. Methylierungsprodukte der zugehörigen Metallverbindungen auffassen, könnten jedoch z.B. auch radikalischen Nebenreaktionen entstammen und bilden daher kein sicheres Kriterium.



Die nachstehende Studie am bequem zugänglichen 7,7-Dichlornorcaran¹⁸ beantwortet einige in diesem Zusammenhang interessierende Fragen.¹⁹

Darstellung und Nachweis von 7-Chlor-7-norcaryllithium (IX). Die Darstellung von IX gelingt durch Halogen-Metall-Austausch an 7,7-Dichlornorcaran (VIII) mittels n-Butyllithiums (BuLi) in der Trapp-Mischung aus THF, Äther und Petroläther bei tiefer Temperatur. Jedes der beiden, nichtäquivalenten Chloratome von VIII ist zum Austausch befähigt; so entsteht ein Gemisch zweier stereoisomerer Carbenoide, *endo*-IX und *exo*-IX,* deren Methanolyse die 7-Chlornorcaran-Isomeren X²⁰ liefert. Da die Protonierung unter Konfigurationserhalt verlaufen dürfte und die Konfiguration der beiden Chlornorcarane NMR-spektroskopisch festgelegt ist, lässt sich aus ihrem gaschromatographisch ermittelbaren Mischungsverhältnis zugleich auf das Isomerenverhältnis der aus VIII gebildeten Carbenoide IX rückschließen.



Die Ausbeute an IX (bzw. X)—und interessanterweise auch das *endo/exo*-Isomerenverhältnis—wird nach den in Tabelle 1 zusammengestellten Versuchsergebnissen sehr erheblich und charakteristisch von den Reaktionsbedingungen bestimmt. Bei -115°

* Bei allen in dieser Arbeit beschriebenen Chlorverbindungen bezeichnen "endo" und "exo" die Stellung des Chloratoms zum Cyclohexanring.

erhält man aus etwa äquimolekularen Substratmischungen nach 24 Stdn. 32% X (Vers. 1). Neben überwiegend Dichlornorcaran lassen sich gaschromatographisch und durch die Titration freigesetzten Lithiumchlorids nur geringe Mengen an Zerfallsprodukten nachweisen, die nach Kontrollversuchen bereits während der BuLi-Zugabe und bei der Methanolyse entstehen. Demnach bilden sich die Carbenoide IX bei dieser tiefsten Temperatur nur recht langsam, sind aber zugleich vor Folgereaktionen geschützt, sofern im Solvensgemisch THF vorherrscht.*

Schon bei -105° —und vermehrt bei höherer Temperatur—tritt ein beträchtlicher Anteil an Zersetzungsprodukten auf (Vers. 2–4). Zugleich verschiebt sich das Isomerenverhältnis IX zugunsten der *exo*-Form. Dies rührt, wie nachfolgend gezeigt wird, vom Zerfall des Carbenoids *endo*-IX her, welches sich hierbei teilweise in das *exo*-Isomere umlagert. Wegen der ausgeprägten Zersetzungsbereitschaft bringt die grössere Bildungsgeschwindigkeit der Carbenoide bei erhöhter Temperatur präparativ keinen entscheidenden Vorteil.

TABELLE 1. PRODUKTE AUS 7,7-DICHLORNORCARAN (VIII) UND BuLi BEI NACHFOLGENDER METHANOLYSE

VIII (mMol)	BuLi (mMol)	Reaktionsbedingungen			Temp.	Zeit (Stdn.)	Produkte				Vers. Nr.
		Solvens (ccm)					VIII (%)	LiCl (%)	X (%)	<i>endo/exo</i>	
		THF	Äther	Petr.- äther ^a							
20	21.6	35	9	20	-115°	24	63	5	32	3.2	1
20	24.7	35	8	20	-105°	24	20	34	46	1.9	2
30	30.4	50	13	28	-91°	4	29	47	24	0.71	3
30	34.4	50	3	18	-80°	2	6	65	29	0.11	4
20	100	20	5	36	-112°	43	35	51	14	0.77	5 ^b
75	375	150	37	163	-115°	21	31	60	9	1.0	6 ^b
20	60	50	5	18	-115°	22	7	28	65	2.1	7 ^b
20	60	50	5	18	-115°	22	4	8	88	3.1	8 ^b
100	10.8	40	10	13	-115°	17.5	11	5	84	3.9	9 ^c

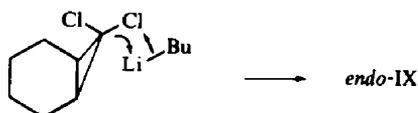
Anmerkungen: Zersetzung bei Vers. 8 und 9 durch langsames Zutropfen von ätherischem Methanol, sonst durch Methanolzugabe im Schuss.

^a Einschl. der durch die petrolätherische BuLi-Lösung eingebrachten Menge.

^b Ausbeuten bezogen auf eingesetztes VIII.

^c Ausbeuten bezogen auf eingesetztes BuLi.

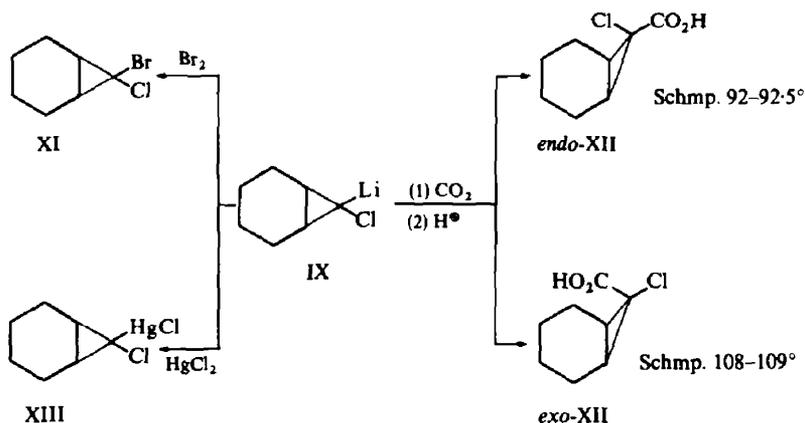
Die besten Ausbeuten erzielt man durch Metallierung bei -115° mit einem Überschuss an einem der beiden Reaktanten. Das unter optimalen Bedingungen (Vers. 8 und 9, Tabelle 1) nach der Methanolyse zu 84–88% nachgewiesene Chlornorcaran (X) besteht zu 75–78% aus dem *endo*-Isomeren. Hieraus ist zu schliessen, dass sich das—thermisch instabilere—Carbenoid *endo*-IX etwa 3–4mal rascher bildet als



* Zum zerfallshemmenden Einfluss von THF auf Carbenoide vgl.²¹

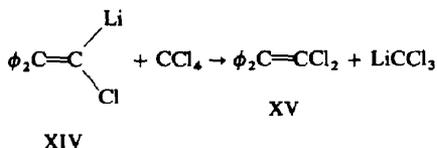
die zugehörige *exo*-Form. Für den demnach leichteren Austausch des *exo*-Chlors im Substrat können sterische Gründe verantwortlich sein: die weniger stark abgeschirmte *exo*-Position bietet dem angreifenden BuLi ein leichteres Ziel, während der Austausch des *endo*-Chloratoms durch axiale Ringwasserstoffe behindert wird.

Als weiterer Nachweis für die Carbenoide IX dient die Carboxylierung zu Mischungen der bislang unbekanntenen Carbonsäuren XII, die sich durch Kristallisation in reine Isomere trennen lassen. Aus der Metallierung bei etwa -80° geht vornehmlich eine bei $108-109^\circ$ schmelzende Verbindung hervor, der nach dem Ergebnis der Methanolyseversuche (Tabelle 1) die *exo*-Struktur (mit *endo*-ständiger Carboxylgruppe*) zukommen muss, während das bei tiefer Temperatur bevorzugt gebildete *endo*-XII bei $92-92.5^\circ$ schmilzt.



Aus der Bromierung der Carbenoide IX resultieren 64% 7-Brom-7-chloronorbornan (XI),† welches sich gaschromatographisch von überschüssigem VIII abtrennen, jedoch nicht in die beiden reinen Isomeren zerlegen lässt.

Wird die Bromierung in CCl_4 -Lösung statt mit unverdünntem Halogen vorgenommen, so finden sich im Produkt nur 4% XI. Den scheinbar verminderten Umsatz erklärt ein Halogentransfer vom Tetrachlorkohlenstoff auf IX, der Dichlornorbornan zurückliefert. Die gleiche Reaktion ist uns beim Carbenoid XIV bekannt;²³ sie ergibt hier neben Trichlormethylithium zu 91% XV.



Die Metallierung der isomeren Chlornorbornane X mit BuLi als weiterer denkbarer Zugang zu den Carbenoiden IX ist wegen ihrer Reaktionsträgheit versperrt: Auch

* Siehe Fussnote* S. 4328.

† Die Verbindung ist schon auf anderem Wege erhalten worden.²²

nach langer Einwirkungszeit bei -80° entsteht bei der Carboxylierung keine Säure XII; neben weniger als 0.5% an Zersetzungsprodukten erhält man X praktisch unverändert zurück. Es ist dies anscheinend der erste Fall, bei der ein gem. Dichlorid

>CCl_2 einen Halogen-Metall-Austausch eingeht und das zugehörige Chlorid >CHCl unter gleichen Bedingungen nicht angegriffen wird.

Stereoisomerisierung von endo-IX. Einen ersten Hinweis für eine Isomerisierung $\text{endo-IX} \rightarrow \text{exo-IX}$ liefert die Erwärmung eines bei -115° bereiteten Carbenoid-Gemisches auf -80° . Das endo/exo -Verhältnis kehrt sich hierbei von ursprünglich 3-4:1 auf etwa 1:5 um. Als Ursache ergibt sich aus dem Vergleich der Absolutausbeuten bei beiden Temperaturen: Die Erwärmung bewirkt eine geringfügige Vermehrung an exo-IX und einen erheblichen Verlust an endo-Isomerem. Dies beweist die grössere Zerfallsbereitschaft von endo-IX , jedoch nicht unbedingt seine Stereoisomerisierung, denn diese könnte auch durch eine Nachlieferung von exo-IX aus dem bei tiefer Temperatur ja nicht vollständig umgesetzten Dichlornorcaran nur vorge-täuscht worden sein.

TABELLE 2. PRODUKTE AUS BROMCHLORNORCARAN (XI) UND BuLi (25% ÜBERSCHUSS) BEI NACHFOLGENDER METHANOLYSE

Bedingungen	Ausbeute an X			LiCl + LiBr
	<i>endo</i> + <i>exo</i>	<i>exo</i>	<i>endo/exo</i>	
-115° (13 Stdn)	87%	9.4%	9.1	6%
-115° (13 Stdn) ↓ (0.5 Stdn) -91° (3 Stdn)	65%	12.0%	4.4	30%

Nun bestünde der einfachste Nachweis einer Stereoisomerisierung darin, die Isomeren einzeln bei tiefer Temperatur zu erzeugen, auf -80° zu erwärmen und im Methanolyseprodukt die Anwesenheit des jeweils anderen Stereoisomeren festzustellen. Dieser bei zwei Olefinderivaten II schon beschrittene³ Weg ist im vorliegenden Falle mangels geeigneter Ausgangsmaterialien nicht gangbar: Die leicht trennbaren Monochlorverbindungen X kommen wegen ihrer Reaktionsträgheit nicht in Betracht. Bromchlornorcaran (XI), aus dem sich IX leicht zurückbildet (s.u.), ist ungeeignet, da es sich nicht in die Isomeren zerlegen lässt. Auch die Quecksilberverbindung XIII scheidet als Substrat aus, weil sie sich aus IX mit HgCl_2 nur zu 19% gewinnen lässt, also schwer zugänglich ist, und sich zudem nur unbefriedigend reinigen lässt.

In dieser Situation bleibt als Möglichkeit nur die Untersuchung von IX-Isomeren-gemischen unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen, zu denen insbesondere die möglichst quantitative Überführung des Substrates in die Carbenoide IX gehört, um die unkontrollierte Nachlieferung von exo-IX während des Aufwärmens ausschliessen zu können. Diese Forderung ist sowohl beim Br/Li-Tausch an XI mit geringem BuLi-Überschuss als auch beim Cl/Li-Tausch an VIII mit einem erheblichen BuLi-Unterschuss (Tabelle 1) befriedigend erfüllt. Die optimale Reaktionstemperatur

beträgt -91° , bei der *endo*-IX instabil ist, *exo*-IX aber nicht—oder nur sehr langsam zerfällt.

Versuche mit Bromchlornorcaran als Substrat verzeichnet Tabelle 2. Nach der Produktbilanz nimmt mit dem Zerfall von *endo*-IX beim Erwärmen auf -91° die Menge an *exo*-IX zu. Der Anstieg ist gering, liegt aber ausserhalb der Toleranzgrenze des Analysenverfahrens. Demnach wird *endo*-IX teilweise isomerisiert; der Anteil der Isomerisierung am Gesamtzerfall von *endo*-IX beträgt aber nur etwa 10%, wie sich aus dem Verhältnis *exo*-IX-Zuwachs: (*exo*-IX-Zuwachs + % Lithiumhalogenid) abschätzen lässt.

Bei entsprechenden Versuchen mit VIII steigt die Ausbeute an *exo*-IX (als *exo*-X bestimmt) von ursprünglich 17% (bei -115° , vgl. Vers. 9, Tabelle 1) auf 25 bzw. 27% bei -91° an (Tabelle 3). Da bei tiefer Temperatur 89% BuLi umgesetzt werden

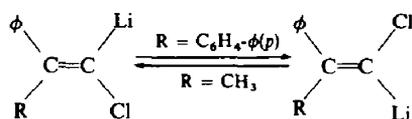
TABELLE 3. PRODUKTE AUS 7,7-DICHLORNORCARAN UND BuLi (VERH. 10:1) BEI NACHFOLGENDER METHANOLYSE

Bedingungen	Ausbeuten (%)			
	<i>endo</i> + <i>exo</i>	X <i>exo</i>	LiCl	VIII*
Vers. 9 (Tabelle 1)	84	17	5	11
-115° (17 Stdn) ↓ (0.5 Stdn) -99° (6 Stdn)	81	21	14	5
-115° (17.5 Stdn) ↓ (1 Stde) -91° (2.25 Stdn)	66	25	25	9
-115° (17.5 Stdn) ↓ (1 Stde) -91° (5.25 Stdn)	58	27	35	7

* Die Werte geben den BuLi-Anteil an, der sich nicht mit VIII umgesetzt hat. Sie sind aus der Differenz $100 - (\%X + \%LiCl)$ errechnet und gaschromatographisch kontrolliert worden.

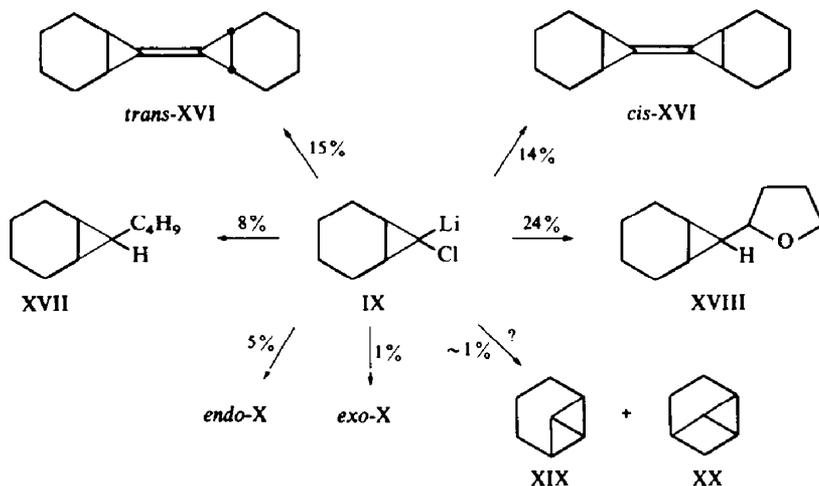
und aus den verbleibenden 11% bei -91° höchstens 5% *exo*-IX nachgebildet werden können (Vers. 3, Tabelle 1), muss auch hier ein Teil der nachgewiesenen *exo*-Verbindung durch Isomerisierung aus *endo*-IX entstanden sein, nachdem sich eine Isomerisierung der Chlornorcarane X während der Aufarbeitung durch Kontrollversuche ausschliessen lässt.

Die zwei bislang bekannten Carbenoid-Isomerisierungen³ führen unter ähnlichen



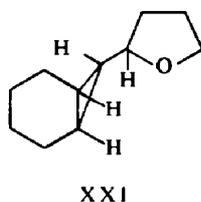
Bedingungen einsinnig zum Isomeren mit *cis*-Anordnung des kleineren β -Substituenten zum α -Halogen. Die Isomerisierung von *endo*-IX fügt sich dieser Regel ein, doch lässt sich wegen der Untersuchung von Isomerengemischen nicht entscheiden, ob sie gleichfalls irreversibel oder nur bevorzugt in dieser Richtung abläuft.

Thermolysereaktionen von IX. Die Zersetzung der farblos gelösten Carbenoide IX beim raschen Erwärmen auf Raumtemperatur führt zu zahlreichen Folgeprodukten, von denen die in nennenswerter Menge gebildeten nachstehend verzeichnet sind.



Das zu 29% als Produkt der dimerisierenden α -Eliminierung von IX nachgewiesene $\Delta 7,7'$ -Dinorcaran (XVI) besteht etwa zur Hälfte aus dem bereits von Moore *et al.*¹⁴ aus der Umsetzung von 7,7-Dibromnorcaran und Methyllithium in Äther erhaltenen Isomeren vom Schmp. 121.5–122.5°. Das zweite, bislang unbekannte Isomere schmilzt bei 77.5–78.5°. Es ist auch in dem Produktgemisch von Moore enthalten, wie die Nacharbeitung zeigt, jedoch nur in geringer Menge (ca. 2%) und wohl deshalb den Autoren entgangen. Die sehr ähnlichen Spektren erlauben keine sichere Zuordnung zu den Strukturen *trans*-XVI und *cis*-XVI; wir ordnen der höherschmelzenden Substanz vorläufig die zentrosymmetrische *trans*-Anordnung, der niederschmelzenden die kuglige *cis*-Konfiguration zu.

In Analogie zum Diäthyläther-Insertionsprodukt von Moore *et al.*¹⁴ entsteht aus IX in THF in vergleichbarer Menge 7-Tetrahydrofuranyl(2)-norcaran (XXI), welches Nefedow *et al.*¹⁶ aus VIII und metallischem Lithium in THF bei Raumtemperatur erstmals gewonnen haben. ber die Konstitution des gaschromatographisch einheitlichen Produktes gibt das NMR-Spektrum Auskunft (Abb. 1). Die vier Wasserstoffe in Formel XXI bilden ein AB₂X-System. Entkopplung von H_x bei



6.94 τ hinterlässt ein AB_2 -System, dessen A-Teil bei 9.55 τ ein Triplett darstellt ($J/\delta_{AB} = 0.18 (\pm 0.02)$).† Die Kopplungskonstante $J_{AB} = 4.7 (\pm 1)$ Hz ist nur mit einer *trans*-Anordnung von H_A und H_B am Cyclopropanring vereinbar;‡ Das Insertionsprodukt XVIII ist demnach *exo*-konfiguriert.

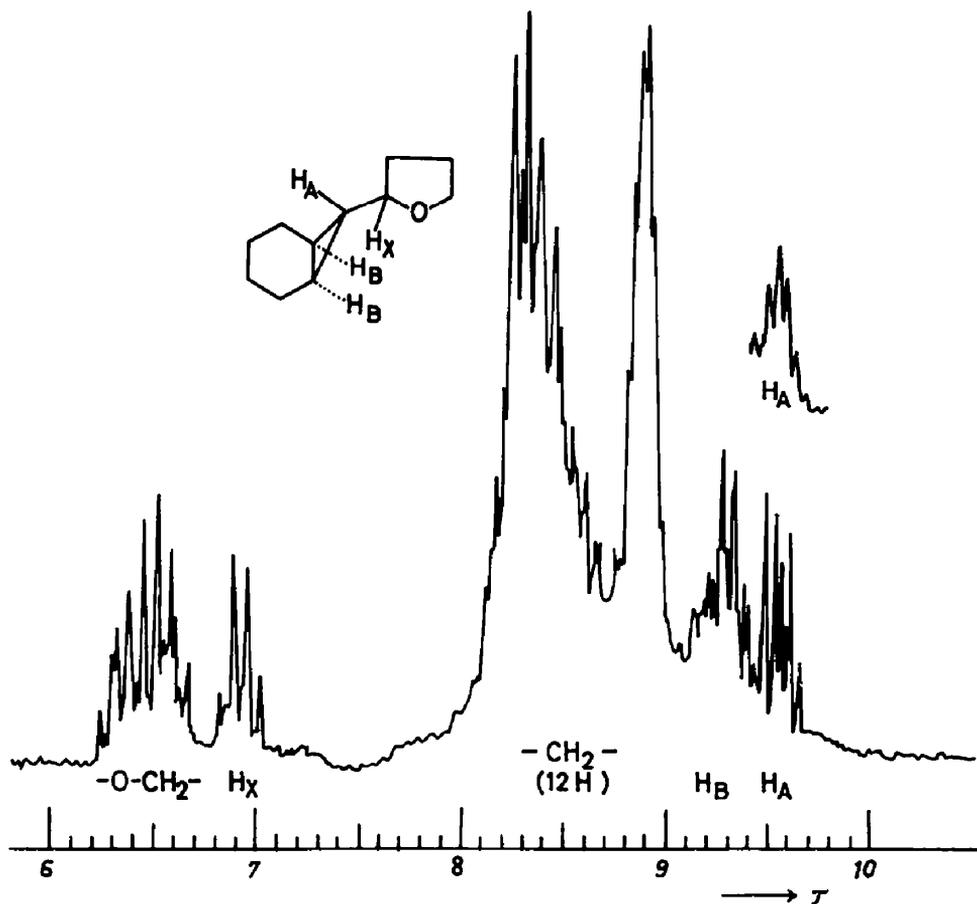
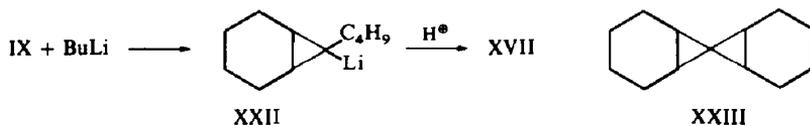


ABB. 1: 100 MHz_z-NMR-Spektrum von XVIII

7-n-Butylnorcaran (XVII) dürfte aus IX mit einem nicht zur Metallierung von VIII verbrauchten Anteil BuLi und nachfolgender Protonierung des intermediären Lithiumorganyls XXII (durch THF oder bei der Hydrolyse) hervorgehen. Hiermit im Einklang steht der Befund, dass die XVII-Ausbeute auf 21% anwächst, wenn man die Thermolyse von IX in Gegenwart von 4 Mol BuLi vornimmt.



† Ein ganz ähnliches Triplett bildet z.B. 2,5-Dichlornitrobenzol ($J/\delta_{AB} = 0.17$); vgl.²⁴

‡ Es gilt: $J_{trans} = 3-6.6$ Hz, $J_{cis} = 7-9.3$ Hz.²⁵

Nach Moore *et al.*¹⁴ entsteht bei der α -Eliminierung an Dibromnorcaran in Äther mit Cyclohexen zu 10% die Spiroverbindung XXIII als Ergebnis einer Cyclopropanierung. Es interessierte, ob und in welcher Menge sich XXIII auch aus IX in THF bildet. Das bei der Thermolyse des Carbenoids IX mit der zehnfach molaren Menge Cyclohexen resultierende Produktgemisch enthält tatsächlich eine—nicht isolierte—Substanz, die ohne Cyclohexen ausbleibt. Sie zeigt das angegebene Verhältnis der gaschromatographischen Retentionszeiten $t_{trans-XVI} : t_{XXIII} = 2.6$ (statt 2.7^{14}) und ist nach Mischchromatogrammen an zwei Säulen mit einer unter den Mooreschen Bedingungen zu 9% (statt 10%¹⁴) gebildeten Verbindung identisch—stellt also vermutlich das Spiran XXIII dar. Die Ausbeute von nur 3% d.Th. zeigt, dass die Cyclopropanierung mit den "normalen" Thermolysereaktionen des Carbenoids IX nicht nennenswert zu konkurrieren vermag.

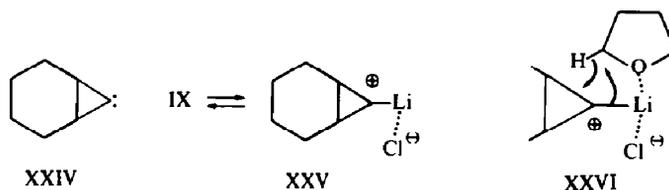
Schlussfolgerungen und Diskussion. Bei Carbenoid-Thermolysen ist häufig einer von mehreren a priori denkbaren Zerfallswegen stark bevorzugt, etwa die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung oder die hier besonders interessierende dimerisierende α -Eliminierung.²⁶ Letztere ist am Zerfallsprodukt von IX zu weniger als einem Drittel beteiligt. Dies zeigt, dass der Vorzug der dimerisierenden α -Eliminierung bei anderen Verbindungen keineswegs allein durch eine—im übrigen durchaus mögliche—Assoziation der Carbenoide, etwa zu dimeren Aggregaten $(\text{>C}\langle\text{Li}_X\rangle)_2$, erklärt werden darf, sondern sehr wahrscheinlich auf das Selektionsvermögen des Carbenoidkohlenstoffs gegenüber potentiellen nucleophilen Partnern zurückgeht.

Umgekehrt weist das Nebeneinander verschiedener Zerfallsreaktionen bei den Verbindungen IX, insbesondere das Auftreten eines THF-Einschiebungsproduktes (wie es bislang nur bei Trichlormethylithium beobachtet wurde²⁷) auf eine stark elektrophile und aus diesem Grunde wenig selektionsfähige Partikel. Handelt es sich hierbei um das Carben XXIV? Es wurde von Moore *et al.*¹⁴ für die von ihnen in knapp 40-proz. Ausbeute isolierten, tricyclischen Kohlenwasserstoffe XIX und XX verantwortlich gemacht. Diese Annahme ist sicherlich insoweit richtig, als es zur Bildung der stark ringgespannten Verbindungen eines stark elektrophilen Teilchens bedarf. Dass die gleichen Kohlenwasserstoffe unter unseren vergleichbaren Bedingungen allenfalls in Spuren gebildet werden, obwohl die CH-Insertion als intramolekulare Folgereaktion gegenüber intermolekularen Umsetzungen den Vorrang geniessen sollte, kann kaum anders erklärt werden, als dass die erforderliche hohe Aktivierung bei der Thermolyse von IX nicht aufgebracht, die Carben-Zwischenstufe demnach nicht erreicht wird.

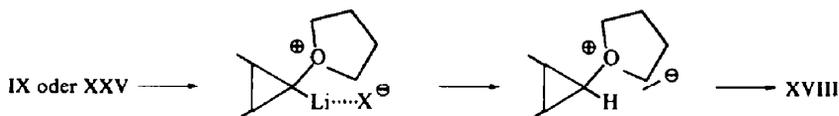
Es folgt, dass das in erheblicher Menge gebildete THF-Insertionsprodukt XVIII nicht über das Carben XXIV entstanden ist. Hierfür könnte ein bei anderen Substraten schon diskutierter Carbenkomplex XXV verantwortlich sein:^{2, 27, 28.} * Der Elektronenfehlbedarf am Carbenoidkohlenstoff veranlasst eine Hydridwanderung mit

* Es sei angemerkt, dass wir den Terminus "Carbenoid" in anderem Sinne verwenden als Closs.²⁹ Er bezeichnet nach Closs die Spezies, die anstelle eines Carbens für elektrophile Reaktionen verantwortlich ist. Dies könnte im Einzelfall entweder ein Lithium- α -halogenorganyl (I bzw. II) oder aber eine Zwischenstufe mit ionisierter C-Halogen-Bindung (wie XXV) sein. "Carbenoid" und "Lithium- α -halogenorganyl" wären demnach nur dann Synonyme, wenn I bzw. II auch stets die agierende elektrophile Spezies ist. Demgegenüber bezeichnen wir—aufgrund ihrer nunmehr an Beispielen erwiesenen elektrophilen Eigenschaften—jede Verbindung I und II als Carbenoid, auch wenn im Einzelfall ein Carbenkomplex (wie XXV) auftreten sollte.

gleichzeitiger oder rasch nachfolgender CC-Verknüpfung von einem Solvensmolekül, möglicherweise von einer das Lithium solvatisierenden und somit günstig postierten

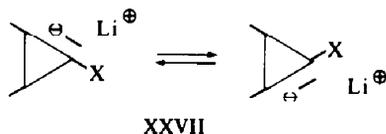


Molekel (Formel XXVI). Einen solchen Verlauf halten wir für wahrscheinlicher als den immerhin denkbaren Sauerstoffangriff am α -Kohlenstoff mit nachfolgender Protonenwanderung und Ylidumlagerung:



Da man von *endo/exo*-Gemischen IX ausgeht und unbekannt ist, ob eines der beiden Isomeren bevorzugt mit THF reagiert, erlaubt die offenbar ausschliessliche Bildung der *exo*-Verbindung XVIII keinen Rückschluss auf die Stereochemie der CH-Insertion.³⁰

Auch die Isomerisierung von *endo*-IX kann über XXV gedeutet werden. Da sie bereits unterhalb -100° , also sehr leicht eintritt, während "normale" Cyclopropyllithium-Verbindungen konfiguratativ selbst bei Raumtemperatur stabil sind,³¹ scheidet die Alternative—eine Inversion über Carbanionen XXVII ziemlich sicher aus. Immerhin ist die konfigurative Stabilität der Isomeren IX hinreichend gross, um die Gewinnung optisch aktiver Carbenoide aus geeignet substituierten Cyclopropylverbindungen aussichtsreich erscheinen zu lassen.



Die Zwischenstufe XXV ist somit zwar plausibel, sie ist aber andererseits zur Deutung der beschriebenen Produkte nicht unbedingt erforderlich: Die nucleophilen Reaktionen könnten schon vor oder während der Halogenablösung am α -Kohlenstoff einsetzen, wie am Dichlormethylithium für dessen Umsetzung mit BuLi nachgewiesen und für dessen dimerisierende α -Eliminierung zu 1,2-Dichloräthylen wahrscheinlich gemacht wurde.²⁶ Ebenso lassen sich THF-Einschiebung und die Cyclopropanierung mit Olefinen deuten, die aber einer höheren Elektrophilie des α -Kohlenstoffs bedürfen. Auch die Isomerisierung lässt sich ohne die Zwischenstufe XXV als Cl/Cl-Austausch mit stets anwesendem LiCl auffassen.³ Der im Vergleich mit *exo*-IX sehr leicht eintretende Zerfall von *endo*-IX—der diese

Verbindung neben dem inzwischen gleichfalls bekannten Chlormethylithium³² zum instabilsten der bislang synthetisierten Carbenoide stempelt—brauchte dann nicht allein von der Abstossung des *endo*-Chloratoms durch den Cyclohexanring herzurühren, welche die Bildung von XXV absehbarerweise erleichtern würde, sondern zudem vom räumlich günstigeren Eintritt des nucleophilen Partners aus der dem Sechsring abgewandten Richtung. Wir betrachten den Carbenkomplex $\text{>C}^\ominus\text{-LiX}^\ominus$ als Extrem, das nur bei hinreichender Stabilisierung des p-Orbitals durch Substituenteneffekte realisiert wird—so etwa beim Trichlormethylithium, worauf dessen sehr unspezifischen Thermolysereaktionen hindeuten—während die nucleophilen Substitutionen im Normalfall an einem Carbenoidkohlenstoff mit mehr oder minder stark homöopolar gebundenem Halogen ansetzen und sich demgemäss in eine von "S_N1-ähnlich" bis "S_N2-ähnlich" reichende Reaktionsskala einfügen.²

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

(1) Allgemeine

Einzelheiten der Arbeitstechnik zur Darstellung und Handhabung der Carbenoide sind detailliert beschrieben.²⁶ Man verwendete petrolätherische BuLi-Lösungen (2–3.3 m) und arbeitete unter Argon oder N₂ als Inertgas. Zur Erzeugung tiefer Temperaturen diente bei längeren Reaktionszeiten ein Ultrakryomat K 120 oder K 120 W (Messgerätekwerk Lauda), sonst ein Dewargefäss mit Methylcyclohexan als Badflüssigkeit und flüss. N₂ als Kühlmittel. Die angegebenen (Innen-) Temperaturen sind auf ein Eichthermometer (Karl Schneider u. Sohn, Wertheim) bezogen und unterhalb -110° auf $\pm 4^\circ$, zwischen -110 und -100° auf $\pm 3^\circ$ und über -100° auf $\pm 2^\circ$ genau; Temperaturkonstanz $\pm 2^\circ$. Zur Säulenchromatographie diente Al₂O₃ (Woelm, neutral, Akt. St. I), zur präparativen Gaschromatographie ein Autoprep A 700 (Aerograph) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor ("WLD") und für analytische Bestimmungen ein Gaschromatograph 1520-B (Aerograph) mit WLD oder Flammenionisationsdetektor ("FID"), oder ein Fraktometer F6 (Perkin-Elmer). IR-Spektren (als Kapillarfilm oder in KBr): Modell 21 oder 221 (Perkin-Elmer), UV-Spektren (in n-Hexan): Modell 350 (Perkin-Elmer), NMR-Spektren (in CCl₄, TMS als innerer Standard): Modell A 60 (Varian). LiCl-Bestimmungen führte man an Aliquoten der wässr. Auszüge durch Titration mit n/10 AgNO₃ unter Verwendung eines selbstregistrierenden Potentiographen E 336 und Titriergerätes E 436 E (Metrohm) mit Silber- und Quecksilbersulfatelektrode aus. Die angegebenen Schmp. sind korrigiert.

(2) Methanolyserversuche.

(a) Verbindung VIII¹⁸ (Reinheit 99%; 3.30 g; 20 mMol) wird in einer Mischung aus 35 ccm THF und je 9 ccm Äther und Petroläther in 10 Min. mit 21.6 mMol BuLi versetzt und insges. 24 Stdn. bei -115° gerührt. Danach versetzt man in einem Guss mit überschüss., tauendem Methanol (Temp. anstieg auf -70°), entfernt nach einiger Zeit das Kältebad und fügt bei Raumtemp. 30–40 ccm Wasser und 20–30 ccm Äther zu. Nach sorgfältigem Auswaschen der organ. Phase mit Wasser bestimmt man im wässr. Anteil freigesetztes LiCl (unter Berücksichtigung eines im Blindversuch ermittelten, durch BuLi eingeschleppten Anteiles) und engt die getrocknete (Na₂SO₄) organische Phase im Rotationsabdampfer ein (etwa 10 Min. bei 80° , dann 2–5 Min. im Wasserstrahlvak. bei Raumtemp.—hierbei verändert sich die prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nach Kontrollversuchen nicht). Im Rückstand bestimmt man das Verhältnis von *endo*-X und von *exo*-X zu VIII gaschromatographisch anhand von Eichkurven, die man zuvor aus Testgemischen der reinen Verbindungen gewonnen hat (Flächenintegrale aus dem Produkt von Peakhöhe und Halbwertsbreite). Da beim thermischen Zerfall von IX recht genau 1 Mol LiCl freigesetzt wird, lässt sich die Gesamtausb. (in Mol-%) an X + VIII aus der Differenz 100-% LiCl errechnen. Hieraus ergeben sich, zusammen mit den oben ermittelten Relativmengen, die Relativausb. an jeder der drei Verbindungen, die Tabelle 1 verzeichnet. Die Genauigkeit dieser Methode ist besser als ± 7 rel.-%. Die wahren Ausb. betragen 92–100% (im Mittel der Verss. 1–9, Tabelle 1, 97.5%) der Relativausb.—Die Ergebnisse wurden verschiedentlich kontrolliert, indem man die reinen Komponenten im ermittelten

Verhältnis mischte und die Gaschromatogramme mit denen der Reaktionsprodukte verglich. Sie stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein.—Zur Identifizierung der Isomeren X wurden Proben im präparativen Massstab abgetrennt und in Mischchromatogrammen, IR- und NMR-Spektren mit authentischem Material²⁰ verglichen. Die Kopplungskonstanten der Cyclopropylprotonen betragen 7.6 (*endo*-X) bzw. 3.1 Hz (*exo*-X) (Lit: 7 bzw. 3 Hz²⁰).

Bei grösseren Ansätzen und insbesondere dann, wenn man BuLi im Überschuss einsetzt, wird durch langsames Zutropfen einer Methanol/Äther-Mischung (ca. 1:5) zersetzt, bis keine nennenswerte Reaktionswärme mehr entsteht, und erst dann mit weiterem Methanol im Schuss versetzt (Vers. 8 und 9, Tabelle 1). Ohne diese Vorsichtsmassnahme wird ein Teil des Carbenoids während der Methanolyse thermisch zersetzt (Vergleich von Vers. 7 mit Vers. 8).

(b) Jeweils 3.30 g (20 mMol) VII werden in 35 ccm THF und je 9 ccm Äther und Petroläther mit 20 mMol BuLi, sodann nach bestimmten Wartezeiten mit kurz vorgekühltem, überschüss. Methanol versetzt. Aufarbeitung und Analyse der Produkte nach (2a) ergibt die Ergebnisse von Tabelle 4, nach denen sich bei längeren Reaktionszeiten weder das *endo/exo*-Verhältnis X nennenswert ändert, noch die Menge an Zerfallsprodukten ansteigt. Die Zerfallsprodukte entstehen also während der BuLi-Zugabe und insbesondere bei der Methanolyse, da die Zersetzung mit schmelzendem Methanol nur 5% an Thermolyseprodukten liefert (Vers. 1, Tabelle 1).

TABELLE 4. NACHWEIS DER THERMISCHEN UND KONFIGURATIVEN STABILITÄT VON IX BEI -115°

Zugabe-		Reaktions-		X(%)	Ausbeuten <i>endo/exo</i>	LiCl(%)
Temp	Zeit	Temp	Zeit			
-108°	10 Min.	-111°	24 Min.	3.4	2.7	12
-112°	8 Min.	-115°	4.8 Stdn.	20	3.1	17
-108°	6 Min.	-115°	11.3 Stdn.	40	2.8	16

(c) Eine analog zu (2b) aus 20 mMol VIII und 21.6 mMol BuLi bereitete Mischung wird nach 18 Stdn. bei -115° in 1 Stde. auf -85° erwärmt, eine Stde. bei dieser Temp. und anschliess. 2 weitere Stdn. bei -79° gehalten und im Schuss methanolisiert. Die Aufarbeitung erbringt 2.68 g farblose Flüssigkeit, welche X (Ausb. 13%) im *endo/exo*-Verhältnis von ca. 1:5 enthält.

(3) Carboxylierung von IX

(a) Verbindung VIII (4.95 g; 30 mMol) in 50 ccm THF und je 13 ccm Äther und Petroläther versetzt man bei -80° mit 32.6 mMol BuLi. Nach 24 Stdn. bei -105° versetzt man mit überschüss., wasserfreiem, pulverisiertem und auf -80° gekühltem Trockeneis,^{23,*} rührt weitere 15 Min. und lässt sodann durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemp. kommen. Man fügt 30 ccm Wasser und 20 ccm Äther zu, trennt die beiden Phasen und extrahiert den organ. Anteil je zweimal mit gesätt. NaHCO_3 -Lösung und Wasser. Die vereinigten wässr. Phasen säuert man mit verd. H_2SO_4 an und extrahiert sie erschöpfend mit Äther. Diesen Säureauszug wäscht man mit Wasser, trocknet (Na_2SO_4) und zieht das Solvens ab. Der nach Stehen im Kühlschranks teilweise kristalline Rückstand (3.1 g) schmilzt nach Abpressen auf Ton bei $62-64^{\circ}$ (2.2 g). Die Kristalle sind ein *endo/exo*-Gemisch der Säure XII und nach Abspülen mit Petroläther analysenrein [s. (3c)].

(b) Verbindung VIII (24.75 g; 0.15 Mol) in 240 ccm THF und 35 ccm Äther versetzt man bei -115° mit 100 mMol BuLi (14 Min.) und rührt weitere 17 Stdn. bei der gleichen Temp. weiter. Man carboxyliert bei -121° und behandelt nach (3a) weiter. Der Neutralauszug (10.68 g) besteht zu $>90\%$ aus VIII, die wässr. Phase enthält LiCl (Ausb. 3%). Der Säureauszug (16.12 g) hinterlässt nach Digerieren mit Petroläther 12.3 g (70% bez. auf BuLi) XII vom Schmp. $67-68^{\circ}$. Durch viermalige, verlustreiche Kristallisation aus Ameisensäure erhält man reines 7-*endo*-Chlor-7-*exo*-carboxy-norcaran (*endo*-XII) in farblosen Nadeln vom konstanten Schmp. $92-92.5^{\circ}$. IR: 3022 (Cyclopropyl-H) und $1683-1698\text{ cm}^{-1}$ (C=O); NMR: -2.83 (OH), 8.02 (m, 6 H) und 8.62 τ (m, 4 H).

* Bei dieser Carboxylierung werden im Neutralteil (10 mMol-Ansatz) maximal 1% X nachgewiesen (aus der Hydrolyse von IX durch im Trockeneis eingeschlossenes Wasser).

(c) Zu Verbindung VIII (4.95 g; 30 mMol) in 50 ccm THF werden bei -80° in 40 Min. 30 mMol BuLi zugetropft. Die Carboxylierung nach insges. 2 Stdn. bei -80° erbringt nach üblicher Aufarbeitung im Säureauszug 1.60 g (30%) farbloses 7-*exo*-Chlor-7-*endo*-carboxy-norcaran (*exo*-XII) vom Schmp. $102-105^{\circ}$ (roh) bzw. $108-109^{\circ}$ (dreimal aus Petroläther). IR: 3020 (Sch., Cyclopropyl-H) und 1695 cm^{-1} (C=O); NMR: -1.85 (OH), 8.17 (m, 6 H) und 8.72τ (m, 4 H). ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_2$, (174.6); Ber: C 55.02, H 6.35, Cl 20.30; Gef: C 55.02, H 6.44, Cl 20.32 [Gemisch aus (3a)]; C 54.75, H 6.15, Cl 20.21 (*endo*-XII); C 55.08, H 6.21, Cl 20.32 (*exo*-XII)).

(4) Bromierung von IX

(a) Ein nach (3b) vorbereitetes IX-Isomerengemisch versetzt man nach 18 Stdn. bei -115° aus einem neu aufgesetztem Tropftrichter innerhalb von 30 Min. bei -105° mit 17.0 g Brom (über P_2O_5 getrocknet), rührt weitere 10 Min., gibt Methanol zu und entfernt das Kältebad. Nach Hydrolyse (30 ccm) bei Raumtemp. und Zerstörung überschüss. Broms durch NaHSO_3 -Lösung ergibt die übliche Aufarbeitung 27.7 g gelbe Flüssigkeit, die 7-Brom-7-chlor-norcaran (XI) entspr. einer Ausb. von 64% (bez. auf BuLi) enthält. Die präparativ-gaschromatogr. Abtrennung an einer Carbowax 20 M-Säule (6 m, 175°) liefert eine zu 93% reine Verbindung (neben 2% VIII und 5% Zerfallsprodukten) und deren erneute Trennung an einer SE 30-Säule (3 m, 175°) ein zu >99% reines Produkt. An zehn verschiedenen Säulen ist keine Trennung der XI-Isomeren zu erzielen; lediglich die bei Verwendung einer TCP-Säule (2 m, 151°) erkennbare Schulter lässt eine teilweise Trennung vermuten. In dem aus Carbowax 20 M zuletzt austretenden Gemisch, n_D^{20} 1.5299 (Lit. n_D^{25} 1.5293²²), ist nach (4b) das *endo*-Chlorisomere angereichert. IR: 3018, 1024 und 649 cm^{-1} (diese Absorptionen treten bei VIII nicht auf); NMR: 8.18 (m, 6 H) und 8.71τ (m, 4 H); Massenspektrum (70 eV): *m/e* 208 (M, $\equiv 100\%$), 210 (129.1%), 212 (29.9%) (Ber.:³⁴ 100: 130.0: 31.9%). ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{BrCl}$ (209.5); Ber: C 40.13; H 4.81, Cl 16.91, Br 38.14; Gef: C 40.46, H 4.74, Cl 16.81, Br 37.90).

(b) Eine Mischung aus 8.25 g (50 mMol) VIII in 50 ccm THF und je 13 ccm Äther und Petroläther versetzt man bei -104° innerhalb von 20 Min. mit 54.5 mMol BuLi und rührt weitere 24 Stdn. bei -109° . Man versetzt zunächst mit 0.1 ccm Methanol (zur Feststellung des *endo/exo*-IX-Verhältnisses) und danach tropfenweise mit vorgekühltem Brom in CCl_4 /Äther (1:1). Die Temp. steigt anfangs auf -75° an, die letzten 90% der Mischung werden in 3 Min. bei -93° zugegeben. Aufarbeitung nach (4a) ergibt eine bräunliche Flüssigkeit, die neben VIII 7% X (*endo/exo*-Verh. 4:3) und 4% XI enthält.

(5) Umsetzung von IX mit HgCl_2

Eine nach (3a) (aber in 48 Stdn. bei -112°) bereitete IX-Lösung versetzt man im Schuss mit einer gekühlten Lösung von 9.0 g (33.2 mMol) HgCl_2 in 80 ccm THF. Nach Entfernen des Kühlbades und üblicher Aufarbeitung hinterbleiben aus der organ. Phase 11.1 g bräunliche Kristalle. Hiervon 1.0 g ergeben aus Äthanol 0.19 g (entspr. 19%) 7-Chlor-7-norcaryl-quecksilberchlorid (XIII) in farblosen Scheren und Sternchen (Schmp. $154-155^{\circ}$), die nach vier weiteren Kristallisationen konstant bei $158-159.5^{\circ}$ schmelzen. IR: 3010 und 1019 cm^{-1} (Cyclopropan). ($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{Hg}$ (365.6); Ber: C 23.0, H 2.8, Cl 19.4; Gef: C 21.7, H 2.8, Cl 18.7).

(6) Versuchte Metallierung von X

Verbindung X (0.72 g; 5.5 mMol) (*endo/exo*-Verh. 1.4) in 30 ccm THF versetzt man bei -80° innerhalb von 3 Min. mit 5.6 mMol BuLi und carboxyliert nach insges. 165 Min. bei der gleichen Temp. Im Säureauszug verbleibt nach Abziehen von 0.49 g Valeriansäure im Rotationsabdampfer ($25^{\circ}/12$ Torr) kein Rückstand. Der Neutralteil enthält 0.71 g X und Spuren von Zerfallsprodukten, der wässr. Auszug <0.5% LiCl. Das zurückgewonnene X besitzt das *endo/exo*-Verh. des Substrates (keine Isomerisierung bei der Aufarbeitung).

(7) Isomerisierung von *endo*-IX

(a) In zwei Parallelversuchen (gleiches Kühlbad, gleiche Substratmischung) lässt man zu jeweils 0.84 g (40 mMol) nach (4a) gewonnenem XI (Reinheit 96%) in 25 ccm THF, 6 ccm Äther und 6 ccm Petroläther bei -105° in 5 Min. je 5.0 mMol BuLi eintropfen und rührt 13 Stdn. bei -115° weiter. Die eine Mischung wird anschließend methanolisiert (in 5 Min. bei -107°), die andere wird in 30 Min. auf -91° erwärmt, weitere 3 Stdn. bei dieser Temp. gehalten und sodann ebenfalls mit Methanol versetzt. Man erhält nach üblicher Aufarbeitung beidemal 0.53 g zartgelbe Flüssigkeit. Die gaschromatogr. ermittelten Produktaus-

betragen 9.4% und 12.0% (Tabelle 2, mit FID ermittelt) bzw. 8.6 und 11.6% *exo-X* (mit WLD ermittelt), dessen Identität mit authent. Material durch Mischchromatogramme an drei verschiedenen Säulen sichergestellt wird.

(b) Verbindung VIII (16.5 g; 0.1 Mol) in 40 ccm THF und je 10 ccm Äther und Petroläther versetzt man bei -115° innerhalb von 5 Min. mit 10.0 mMol BuLi, rührt 17 Std. bei der gleichen Temp. weiter, lässt danach in 30 Min. auf -99° kommen, belässt weitere 6 Std. bei dieser Temp. und methanolisiert anschließend so langsam, dass die Temp. um höchstens $3-5^{\circ}$ ansteigt. Die gaschromatographisch ermittelten Ausb. (bez. auf BuLi) sind zusammen mit denen aus zwei analogen Versuchen in Tabelle 3 zusammengestellt. Die Werte für VIII werden rechnerisch ermittelt (s. Fussnote Tabelle 3).

(8) Thermolysereaktionen von IX

Verbindung VIII (8.25 g; 50 mMol; Reinheit 98–99%) in 100 ccm THF/Äther (4:1) wird bei -107° in 45 Min. mit 50 mMol BuLi versetzt und insges. 21 Std. bei -113° nachgerührt. Anschließend erwärmt man innerhalb von 3 Min. auf $+15^{\circ}$, indem man das Kühlbad gegen ein Wasserbad (Raumtemp.) austauscht. Die nach Hydrolyse und üblicher Aufarbeitung resultierende farbl. Flüssigkeit (6.77 g) enthält 9% unumgesetztes VIII und im wässr. Auszug 91% LiCl. Ein analoger Ansatz aus 346 mMol VIII und 355 mMol BuLi erbringt 46 g farbl. Produkt. 50 g der vereinigten Ansätze destilliert man über eine Kolonne (15 cm, V2A-Spiralen 3×3 mm) bis $190^{\circ}/12$ Torr (der teerige Rückstand -4.3 g entspr. 8.6 Gew.-% enthält keine gaschromatogr. nachweisbaren Verbindungen; vom Destillat sind auch die zuletzt übergehenden Anteile gaschromatographisch erfassbar). Die im Gaschromatogramm des Gesamtdestillates auftretenden Peaks und ihre Zuordnung, soweit ermittelt, sind in Tabelle 5 aufgeführt.

TABELLE 5. THERMOLYSEPRODUKTE AUS IX

$t_{\text{ret.}}^a$ (Min.)	Zuordnung	Gew.-% ^b	$t_{\text{ret.}}^a$ (Min.)	Zuordnung	Gew.-% ^b
0.5–0.9	Solvens	11.5	10.8	unbekannt ^c	4.0
1.2	{ unbekannt XIX + XX (?)	<0.2	11.8	unbekannt	1.6
1.5		1.0	13.6	XVIII	31.7
1.9		unbekannt	<0.3	15.2	<i>cis</i> -XVI
3.3	XVII	9.4	16.7	unbekannt	0.8
3.9	unbekannt	<0.3	18.6	unbekannt	0.2
4.2	<i>exo-X</i>	1.1	20.3	<i>trans</i> -XVI	11.4
5.2	<i>endo-X</i>	4.9	25.5	unbekannt	0.2
8.6	VIII	10.5			

^a 1 m Carbowax 4000-Säule, FID, 150° , nach 7 Min. mit $10^{\circ}/\text{Min.}$ bis 190° .

^b Unter Annahme gleicher Wärmeleitfähigkeiten an einer Carbowax 20 M-Säule, 4 m, mit WLD ermittelt.

^c An gleicher Stelle erscheint eine im Substrat zu 1–2% enthaltene Verunreinigung.

Die Zuordnung geschieht durch Mischchromatogramme mit den einzelnen Komponenten, die man zuvor in präparativem Massstabe (6 m Carbowax 20 M-Säule, 190°) abgetrennt hat. *cis*- und *trans*-XVI kristallisieren beim Anreiben mit Äthanol bei -20° in farblosen Nadeln; *trans*-XVI schmilzt nach Sublimation ($50^{\circ}/2$ Torr) bei $121.5-122.5^{\circ}$ (Lit: $120.5-121^{\circ}$,¹⁴ 124°), *cis*-XVI nach Kristallisation und Sublimation ($80^{\circ}/1$ Torr) bei $77.5-78.5^{\circ}$. Beide entfärben Br_2 in CCl_4 . [$\text{C}_{14}\text{H}_{20}$ (188.3); Ber: C 88.29, H 10.71; Gef: 89.40, H 10.68 (*trans*-XVI); C 89.03, H 10.45 (*cis*-XVI)]. UV (n-Hexan): *trans*-XVI: λ_{max} 200 m μ (ϵ 15,000), Schulter 206 m μ (ϵ 13,400) (in Übereinstimmung mit l.c.⁶); *cis*-XVI: λ_{max} 207 m μ (ϵ 12,100); Massenspektrum (beide Isomeren): m/e 188 (M), 173 (M– CH_3), 159 (M– C_2H_5), 145 (M– C_3H_7), 105 (M– C_6H_{11}), 91 ($\text{C}_7\text{H}_7^{\oplus}$, Hauptpeak).

XVIII (Reinheit 99%): n_D^{20} 1.4828 (Lit. 1.4840¹⁶); IR: 3005, 1022 (w, Cyclopropan) und 1060 cm⁻¹ (s, C—O—C); NMR: Abb. 1; Massenspektrum: *m/e* 166 (M). (C₁₁H₁₈O (166.2); Ber: C 79.46, H 10.91; Gef: C 79.46, H 10.67).

XVII (Reinheit 99%): n_D^{20} 1.4547; IR: 3051 und 1012 cm⁻¹ (Cyclopropan); NMR: 8.41 und 8.78 (m, 4 bzw. 10 Cyclohexyl- und Methylen-H), 9.14 (s, CH₃) und 9.45–10.05 τ (m, 3 Cyclopropyl-H). [C₁₁H₂₀ (152.3); Ber: C 86.76, H 13.24; Gef: C 87.01, H 13.00; Molgewicht 152 (Massenspektrum)].

Danksagung—Für die Aufnahme zahlreicher Spektren danken wir Frl. Dr. D. Krauss, Herrn Dr. Ch. Wünsche, Frau G. Rissmann, Frau S. Schneider und Frl. G. Taigel, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für gewährte finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹ XXVIII. Mitteilung: G. Köbrich und H. Büttner, *Naturwissenschaften* **54**, 491 (1967).
- ² Übersicht: G. Köbrich *et al.*, *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Ibid.* (Internat. Edit.) **6**, 41 (1967).
- ³ G. Köbrich, H. Trapp und I. Hornke, *Chem. Ber.* **100**, 961 (1967); G. Köbrich und F. Ansari, *Ibid.* **100**, 2011 (1967).
- ⁴ W. v. E. Doering und P. M. LaFlamme, *Tetrahedron* **2**, 75 (1958).
- ⁵ W. R. Moore und H. R. Ward, *J. Org. Chem.* **27**, 4179 (1962).
- ⁶ L. Skattebøl *Tetrahedron Letters* 167 (1961); *Chem. & Ind.* 2146 (1962); *Acta Chem. Scand.* **17**, 1683 (1963); *J. Org. Chem.* **31**, 2789 (1966).
- ⁷ W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6200 (1960); W. M. Jones, M. H. Grasley und W. S. Brey, *Ibid.* **85**, 2754 (1963).
- ⁸ T. J. Logan, *Tetrahedron Letters* 173 (1961).
- ⁹ W. J. Ball und S. R. Landor, *Proc. Chem. Soc.* 143 (1961); *J. Chem. Soc.* 2298 (1962).
- ¹⁰ P. D. Gardner und M. Narayana, *J. Org. Chem.* **26**, 3518 (1961); C. L. Osborn, T. C. Shields, B. A. Shoulders, C. G. Cardenas und P. D. Gardner, *Chem. & Ind.* 766 (1965); E. T. Marquis und P. D. Gardner, *Tetrahedron Letters* 2793 (1966).
- ¹¹ M. Mühlstädt und J. Graefe, *Z. Chem.* **6**, 69 (1966).
- ¹² W. R. Moore und H. R. Ward, *Chem. & Ind.* 594 (1961).
- ¹³ L. Skattebøl, *Tetrahedron* **23**, 1107 (1967) und vorangehende Arbeiten.
- ¹⁴ W. R. Moore und H. R. Ward, *J. Org. Chem.* **25**, 2073 (1960); W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2019 (1961).
- ¹⁵ C. G. Cardenas, B. A. Shoulders und P. D. Gardner, *J. Org. Chem.* **32**, 1220 (1967).
- ¹⁶ O. M. Nefedow und A. A. Iwaschenko, *Proc. Acad. Sci. USSR* **156**, 576 (1964); *Nachr. Akad. Wissensch. UdSSR, Abt. Chem. Wissensch.* 2209 (1965).
- ¹⁷ L. Vo-Quang und P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1518 (1965); L. Vo-Quang und Y. Vo-Quang, *C.R. hebdom. Séances Acad. Sci.* **263**, 640 (1966).
- ¹⁸ W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6162 (1954).
- ¹⁹ W. Goyert, Diplomarbeit, Univers. Heidelberg, 1966; einige Ergebnisse wurden bereits mitgeteilt.²
- ²⁰ Darstellung: G. L. Closs und L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5723 (1960); sterische Zuordnung: G. L. Closs, R. A. Moss und J. J. Coyle, *Ibid.* **84**, 4985 (1962).
- ²¹ G. Köbrich, H. R. Merkle und H. Trapp, *Tetrahedron Letters* 969 (1965), sowie i.c.² und dort zitierte Lit.
- ²² P. S. Skell und S. R. Sandler, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2024 (1958); D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Yick-Pui Mui, H. D. Simmons, Jr., A. J. H. Treiber und S. R. Dowd, *Ibid.* **87**, 4259 (1965).
- ²³ H. Büttner, unveröffentlichte Versuche (1965).
- ²⁴ L. M. Jackman, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 4. Aufl., S. 93. Pergamon Press, Oxford (1964).
- ²⁵ J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Band II, S. 694. Pergamon Press, Oxford (1965).
- ²⁶ G. Köbrich und H. R. Merkle, *Chem. Ber.* **99**, 1782 (1966); G. Köbrich und W. Drischel, *Tetrahedron* **22**, 2621 (1966); G. Köbrich, H. Heinemann und W. Zündorf, *Ibid.* **23**, 565 (1967).
- ²⁷ G. Köbrich, K. Flory und R. H. Fischer, *Chem. Ber.* **99**, 1793 (1966).
- ²⁸ G. Köbrich, K. Flory und H. R. Merkle, *Tetrahedron Letters* 973 (1965).
- ²⁹ G. L. Closs und R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4042 (1964).

- ³⁰ Vgl. hierzu J. A. Landgrebe und D. E. Thurman, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4542 (1967) und dort zitierte Literatur.
- ³¹ H. M. Walborsky, F. J. Impastato und A. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3283 (1964); H. M. Walborsky und F. J. Impastato, *Ibid.* **81**, 5835 (1959); D. E. Applequist und A. H. Peterson, *Ibid.* **83**, 862 (1961).
- ³² G. Köbrich und R. H. Fischer, *Tetrahedron* **24**, 4343 (1968), nachstehend.
- ³³ G. Köbrich und H. Trapp, *Chem. Ber.* **99**, 670 (1966).