

REAKTIONEN VON DIENEN MIT DEM DICHLORCARBENREAGENS VON MAKOSZA UND WAWRZYNIEWICZ

E. V. DEHMLOW

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Universität, 1 Berlin 12, Westdeutschland

(Received in Germany 22 July 1971; Received in the UK for publication 2 September 1971)

Abstract—Compared to dichlorocarbene from other sources the highly reactive dichloro carbene reagent of Makosza and Wawrzyniewicz gives better yields of bis- and tris-adducts even with compounds lacking activation. Compounds **4**, **10**, and **11** have been prepared for the first time; Compounds **10** and **11** show unusual long-range couplings between methyl protons 5 bonds apart.

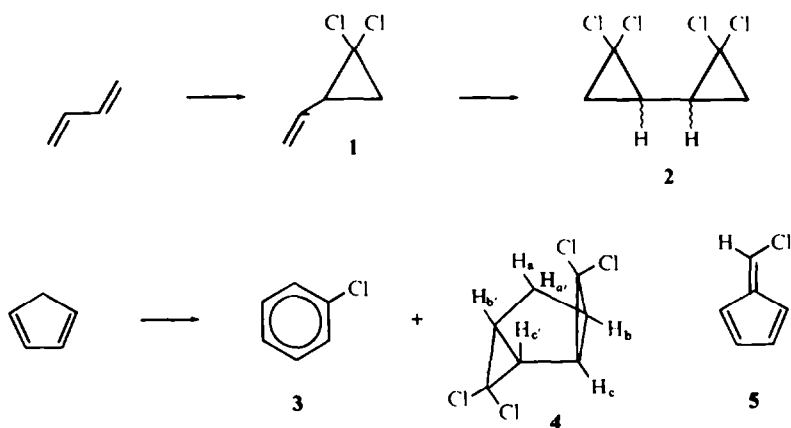
Zusammenfassung—Verglichen mit Dichlorcarben aus anderen Vorstufen liefert das hochreaktive Dichlorcarben-Reagens von Makosza und Wawrzyniewicz bessere Ausbeute auch mit nicht aktivierten Verbindungen. Bis- und Trisaddukte entstehen; so erstmals **4**, **10** und **11**. **10** und **11** weisen in ihren NMR-Spektren ungewöhnliche long-range-Kopplungen von Methylprotonen auf, die 5 Bindungen weit auseinanderstehen.

MAKOSZA und Wawrzyniewicz beschrieben vor zwei Jahren die einfachste Variante einer Dichlorcarbenumsetzung: Man rührt wässrige 50proz. Natronlauge mit der Chloroformlösung des Substrats in Gegenwart katalytischer Mengen Triäthylbenzylammoniumchlorid.¹ Die ausserordentlich hohe Reaktivität des so erhaltenen Dichlorcarbena fordert dazu heraus, literaturbekannte Umsetzungen mit bisher üblichen Dichlorcarbenreagentien nachzuvollziehen: Häufig erhält man überraschend andersartige Produkte. So konnten wir zeigen, dass auch sterisch gehinderte, sonst reaktionsträge Olefine gute Ausbeuten an Additionsprodukten geben² und dass auch in gewisser Masse Einschlebung in C—H-Bindungen eintritt.³ Mit 1,3-Diphenylbutadien, 1,1,4,4-Tetraphenylbutatrien und Cyclooctatetraen wurden Bisaddukte erhalten.^{2,4} Normalerweise ist das Substrat nach Monoaddition durch den Elektronenzug der Chloratome desaktiviert. Das Reagens ist in der Lage, diese Desaktivierung gegenüber einem Zweitangriff zu überspielen. In diesem Zusammenhang stellte sich uns die Frage, ob bei deutlich unterschiedlicher Reaktivität gegenüber sterisch gehinderten und elektronenarmen Substraten und bei unterschiedlicher Einschlebungseigenschaft wirklich aus den verschiedenartigsten Vorstufen dasselbe "freie" Dichlorcarben entsteht, wie heute auf Grund von Selektivitätsvergleichen mit relativ problemlosen Olefinen allgemein angenommen wird.⁵ Wir kamen zu der Überzeugung,³ dass die unterschiedliche Reaktivität von CCl_2 unterschiedlicher Provenienz gegenüber "schlechten" Substraten darauf beruht, dass im jeweiligen Reaktionssystem verschiedenartige Konkurrenzsituationen vorliegen. Das sehr selektive CCl_2 hat die Wahl, mit Substrat, dem Lösungsmittel und dessen Verunreinigungen, mit sich selbst oder mit seiner eigenen Vorstufe zu reagieren. All diese Variablen sowie lokale Konzentration und Temperatur sind bei jedem Dichlorcarbenreagens anders und führen zu andersartiger Nettoaktivität.

An dieser Stelle soll über die Reaktionen mit nicht aktivierten konjugierten Dienen und sterisch gehinderten unkonjugierten Dienen berichtet werden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Butadien gibt mit den Reagentien von Nerdel und Buddrus (Äthylenoxid/Chloroform/Katalysator)⁶ und Seyferth (Phenylquecksilberbromdichlormethylid)⁷ jeweils ca 60% Monoaddukt **1** und 10% der Stereoisomeren von **2**. Andere CCl₂-Vorstufen geben schlechtere Ausbeuten. Bei längerer Umsetzung mit dem Makosza-Reagens erhalten wir neben sehr wenig **1** ein 46:54-Gemisch von meso- und racem-**2**. Bei kurzer Einwirkung überwiegt dagegen **1**, das ohne Aufarbeitungsschwierigkeiten (vgl. dagegen⁶) rein erhalten werden kann.

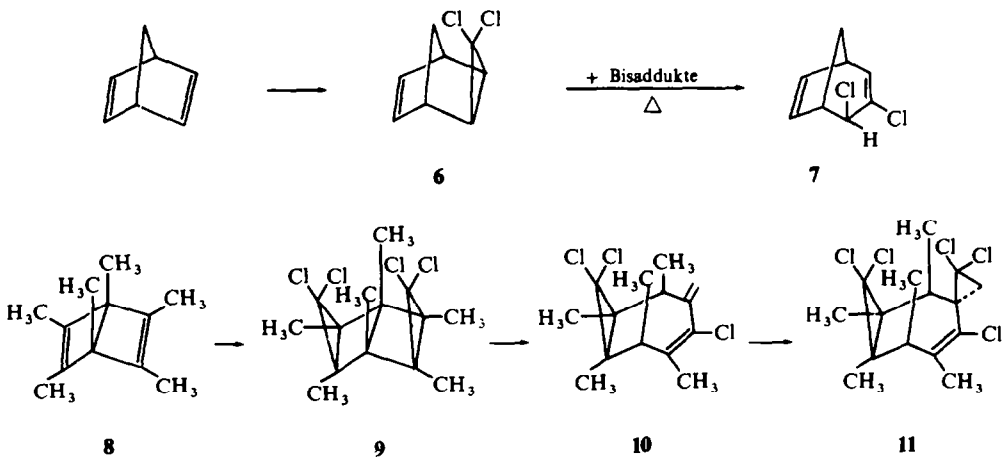


Seit langem ist bekannt, dass Cyclopentadien mit Dichlorcarben Chlorbenzol (**3**) liefert.⁸ Soeben wurde berichtet, dass mit Kalium-*t*-butylat und Chloroform daneben auch 6-Chlorfulven (**5**) entsteht.⁹ Wir finden mit dem Makosza-Reagens neben **3** anti-3,3,7,7-Tetrachlortricyclo[4.1.0.0^{2,4}]heptan (**4**).* Struktur und Stereochemie folgen aus Lage und Aufspaltungsmuster des NMR-Spektrums mit H_a bei 7.56 τ (dd, J_{ab} = 3 Hz, J_{ab'} = 4 Hz), H_b bei 8.17 τ (ddd, J_{bc} = 7.2 Hz, J_{b'a} = 4 Hz) und H_c bei 7.71 τ als Doublett. Das Massenspektrum von **4** hat ein sehr schwaches Molekülion, ein starkes Fragment bei M-35 (195) und den Basispeak bei 159 (Dichlortropyliumion). Gaschromatographisch sind im Reaktionsgemisch ausser **3** und **4** noch 3 weitere Komponenten nachweisbar. Auf Grund der NMR-Spektren muss es sich bei diesen um Dichlorcarbenanlagerungsprodukte an Dicyclopentadien handeln, das während der Reaktion aus Cyclopentadien entsteht. Diese Produkte wurden nicht aufgeklärt. **5** oder Folgestoffe davon waren nicht zu beobachten.

Als Beispiel eines sterisch gehinderten, nicht konjugierten Diens wurde Norbornadien umgesetzt. Bisher ist bekannt, dass mit Kalium-*t*-butylat und Chloroform in 8–21 proz. Ausbeute ein Gemisch von 6 Komponenten entsteht, aus dem **6** isoliert wurde. Es geht beim Stehen in **7** über.¹⁰ Wir erhalten nach destillativer Aufarbeitung

* Im Arbeitskreis von Prof. Weyerstahl in unserem Institut wurde diese Reaktion in anderem Zusammenhang ebenfalls aufgefunden.

und dadurch erfolgter Umlagerung **6** → **7** nur ein Monoaddukt (gaschromatographische Reinheit > 95%), nämlich **7** in 24proz. Ausbeute. Daneben treten 4% Bisaddukt auf, das eine korrekte Analyse und die erwartete Molekülspitze im Massenspektrum aufweist. Gaschromatographisch erkennt man jedoch **7** Komponenten, die nicht näher charakterisiert wurden. Da der Zweitangriff z.B. beim Cyclooctadien-(1,5)⁴ keine Schwierigkeiten bereitet, sind hier ganz offenbar sterische Hinderungen für die schlechten Ausbeuten in beiden Schritten verantwortlich. Man dürfte deshalb gespannt sein, wie Hexamethyldewarbenzol reagieren würde. Hier ist zunächst einmal nur Angriff von der *exo*-Seite aus möglich. Aktivierung der Doppelbindungen durch die Methylgruppen steht im Gegensatz zur Abschirmung durch die Brückenkopfmethyle.



Die Analysendaten des erhaltenen Produktes (**11**) wiesen auf eine Dreifachanlagerung von CCl_2 unter Abspaltung von HCl . Bei Kenntnis der analytischen Zusammensetzung war die Molspitze im Massenspektrum eben noch zu identifizieren. Während ein Fragment für $\text{M}-\text{CH}_3$ ebenfalls sehr schwach war, erschien erst $\text{M}-\text{Cl}$ als prominente Spitze. Im UV-Spektrum trat nur Endabsorption auf. Das NMR-Spektrum zeigte zwei gegenüber **8** nur wenig verschobene Brückenkopfmethyle (statt 8.98τ 8.85 und 8.73), ein weiteres Methylsinglett bei 8.57 , ein AB-Quartett bei 8.20 und 7.88τ ($J = 8.3 \text{ Hz}$) und schliesslich zwei Methylgruppen bei 8.48 und 8.37τ . Letzte waren im 60-MHz-Spektrum schwach aufgespalten, zeigten im gespreizten 100-MHz-Spektrum jedoch deutliche Quartettbildung mit einer Kopplungskonstante von 1.2 Hz . Eine solche, höchst seltene Kopplung zweier CH_3 -Gruppen über 5 Bindungen hinweg muss damit zusammenhängen, dass diese in ein sehr starres System eingebaut sind. Das AB-Quartett zeigt einen 1,1-Dichlor-2,2-dialkylcyclopropanrest an. Ein plausibles Bildungsschema für das Reaktionsprodukt (**8** → **9** → **10** → **11**) und der Strukturvorschlag für **11** stehen mit den bekannten chemischen Eigenschaften von Dichlorcyclopropanen im Einklang. Dann müssten die aufgespaltenen Methylgruppen diejenigen sein, die an den Brückenköpfen zwischen Drei- und Vierring stehen.

Um diese Vorstellung und den Strukturvorschlag weiter abzusichern, wurde **8** mit dem weniger aktiven Dichlorcarbenreagens Kalium-*t*-butylat und Chloroform

umgesetzt. Die entstandene Verbindung war nach dem Massenspektrum ($C_{14}H_{17}Cl_3$) in der Tat um CCl_2 ärmer als **11**. Sie liess sich gut spektral charakterisieren, verhartete jedoch beim Stehen so schnell, dass keine Analyse durchgeführt werden konnte. Das UV-Spektrum zeigte ein Dien an: $\lambda_{max} 241.5 \mu$ ($\epsilon = 14500$). Das NMR-Spektrum zeigte bei 100 MHz die gleiche Aufspaltung zweier Methylgruppen, hier bei 8.50 und 8.46 τ gelegen. Ferner waren Methylsingletts bei 8.90 und 8.66 τ , ein schwach aufgespaltenes Methyl an einer Doppelbindung (8.15 τ) und zwei Vinylprotonen bei 4.99 und 5.31 vorhanden. Umsetzung mit dem Makosza-Reagens verwandelte diese Verbindung in **11**, es musste also **10** sein. Das berechnete UV-Spektrum von **10** hat $\lambda_{max} 239 \mu$.¹¹ Strukturen, bei denen der zweite Dreiring von **10** in der Art wie bei $6 \rightarrow 7$ geöffnet ist, werden durch die long-range-Kopplung und die geringen Lageunterschiede dieser Signale in **10** and **11** ausgeschlossen. Zudem wurde zumindestens **11** bei Herstellung und Reinigung nicht thermisch belastet. Die angegebene Stellung der Chloratome am zuletzt gebildeten Dreiring von **11** folgt aus Modellbetrachtung: Die Unterseite ist durch die Methylgruppen an den Dreiring-Vierring-Brückenköpfen verstärkt abgeschirmt, was in der Zeichnung schlecht zu erkennen ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Umsetzungen von Butadien

(a) Chloroform (150 g) wurden mit 50 ml Butadien, 200 g 50proz. Natronlauge und 1 g Triäthylbenzylammoniumchlorid zunächst im Eisbad, dann über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt. Morgens wurde in viel Wasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, getrocknet, addestilliert und fraktioniert: 1,1-Dichlor-2-vinylcyclopropan (**1**), $Kp_{11} 40^\circ$ (Kugelrohr)^{6,7} 9.5 g; meso- und racem.-2.2.2',2'-Tetrachlorbicyclopropyl (**2**), $Kp_{0,5} 55^\circ$ (Kugelrohr)^{6,7} 48.5 g. Da ohne Intensivkühler gearbeitet wurde, verdampfte ein guter Teil des Butadiens während der Reaktion, so dass die relative Ausbeute nicht angegeben werden kann.

(b) Wie unter (a), aber mit 200 ml Butadien und unter Aufarbeiten nach 4 Std.: 31 g **1** und 8 g **2**. meso-2 kristallisierte teilweise. Schmp. 80° .

Umsetzung von Cyclopentadien

Cyclopentadien (24 g) in 100 g Chloroform wurden mit 200 g 50proz. Natronlauge und 1 g Katalysator umgesetzt. Nach Rühren über Nacht wurde in Wasser gegossen, mit Chloroform extrahiert, getrocknet und abdestilliert. Bei der fraktionierten Destillation wurde eine Fraktion $Kp_1 50^\circ$ (Kugelrohr) erhalten, aus der 8.2 g (10%) anti-3,3,7,7-Tetrachlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan (**4**), Schmp. 64° , kristallisierten. ($C_7H_8Cl_4$ (231.9) Ber: C, 36.25; H, 2.61; Cl, 61.15. Gef: C, 35.95; H, 2.48; Cl, 60.90).

Im Rohprodukt liessen sich gaschromatographisch insgesamt 5 Komponenten nachweisen. Die zuerst eluierte war Chlorbenzol (**3**), **4** war die vierte. Komponenten 2, 3 und 5 wurden in 30-mg-Mengen präparativ gaschromatographisch isoliert. Die Integrale der sehr komplexen NMR-Spektren zeigten, dass es Folgeprodukte von Dicyclopentadien waren.

Umsetzung von Norbornadien

Norbornadien (108), 80 g Chloroform, 0.7 g Katalysator und 140 g 50proz. Natronlauge wurden w.o. umgesetzt und aufgearbeitet. Fraktionierung ergab bei $Kp_{0,4} 90^\circ$ (Kugelrohr) 4.5 g (24%) exo-2,3-Dichlorbicyclo[3.2.1]-octadien-(3,6) (**7**), auf Grund des NMR-Spektrums identisch mit literaturbekanntem Material,¹¹ gaschromatographisch >95% rein. Bei $Kp_{0,4} 150^\circ$ (Kugelrohr) kamen 1.05 g (4%) über. Massenspektrum 256 (M^+ , Cl_2 -Verbindung), 221 (Cl_3), 185 (Cl_2), 149 (Cl_1).

$C_9H_8Cl_4$ (357.96) Ber: C, 41.91; H, 3.13. Gef: C, 42.12; H, 3.12. Gaschromatographisch (6ft Glassäule, 3.8% SE 30 auf Chromosorb G, 210°) waren 7 Komponenten zu beobachten, wobei offen blieb, inwieweit auf der Säule teilweise Isomerisierung stattfindet.

Umsetzungen von Hexamethyldewarbenzol

(a) Verbindung **8** (10 g) wurde in 50 ml Chloroform mit 100 g 50proz. Natronlauge und 1 g Katalysator w.o. umgesetzt und aufgearbeitet. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels und unumgesetzten **8** im Vakuum kristallisierte **11**, Schmp. 126° , 7 g (30%). $C_{13}H_{17}Cl_3$ (374.7) Ber: C, 48.08; H, 4.58. Gef: C, 48.33; H, 4.47%, MS: 372 (M^+), 357 (Cl_2 -Fragment), 337 (Cl_4 , sehr intensiv), 301 (Cl_2) 241 (Cl_2), 206 (Cl_1).

(b) Verbindung **8** (6 g) und 20 g Kalium-t-butylat in 50 ml Benzol wurden bei 0° unter Rühren unter

Stickstoff mit 25 g Chloroform in 50 ml Benzol langsam versetzt. Nach Weiterrühren über Nacht wurde in Wasser gegossen, getrennt, getrocknet, abdestilliert und fraktioniert. 3,7,7-Trichlor-1,4,5,6,8-pentamethyl-2-methylen-tricyclo[3.3.0^{6.8}]-octen-(3) (10), $K_{p_{0.8}}$ 80° (Kugelrohr), Schmp. 24° 2·3 g (30%), UV in Äther 241·5 m μ (ϵ = 14500), MS: 290 (M⁺, Cl₃-Verbindung), 255 (Cl₂), 208, 173, 159, 154, 119, 115.

Die Substanz färbte sich nach kurzem Stehen schwarz. Sie konnte nicht zur Analyse gebracht werden.

Umsetzung von 10

0·35 g 10, 40 g Chloroform, 35 g 50 proz. Natronlauge und 100 mg Katalysator erbrachten 200 mg (44%) 11.

Der Verfasser dankt Fräulein H. Korff für geschickte Mitarbeit. Die Analysen und die Gaschromatographie wurden in der analytischen Abteilung des Instituts unter Frau Dr. Faas durchgeführt, der ebenfalls Dank gebührt. Das Hexamethyldewarbenzol ist ein Geschenk der Chemischen Werke Hüls, Marl. Die Förderung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft wird dankend anerkannt.

LITERATUR

- ¹ M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Letters* 4659 (1969)
- ² E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, *Liebigs Ann.* 744,42 (1971)
- ³ E. V. Dehmlow, *Tetrahedron* 27, 4071 (1971)
- ⁴ E. V. Dehmlow und G. C. Ezimora, *Tetrahedron Letters* 4047 (1970)
- ⁵ G. Köbrich, H. Büttner und E. Wagner, *Angew. Chem.* 82, 177 (1970); P. S. Skell und M. S. Cholod, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6035, 7131 (1969), weitere Zitate dort
- ⁶ P. Weyerstahl, D. Klamann, M. Fligge, C. Finger, F. Nerdel und J. Buddrus, *Liebigs Ann.* 710, 17 (1967)
- ⁷ D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Y.-P. Mui, H. D. Simmons jr, A. J. H. Treiber und S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4258 (1965)
- ⁸ A. P. ter Borg und A. F. Bickel, *Rec. Trav. Chim.* 80, 1217 (1961)
- ⁹ M. B. D'Amore und R. G. Bergmann, *Chem. Commun* 461 (1971)
- ¹⁰ R. C. de Selms und Ch. M. Combs, *J. Org. Chem.* 28, 2206 (1963)
- ¹¹ A. I. Scott, *The Interpretation of The Ultraviolet Spectra of Natural Products*. Pergamon Press, Oxford (1964)