

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

1,4-Addition von Dihalogen-carbenen an 1,3-Diene**

Von Herbert Mayr* und Ulrich W. Heigl

Professor Rolf Huisgen zum 65. Geburtstag gewidmet

Singulett-Carbene reagieren mit 1,3-Dienen üblicherweise unter 1,2-Addition zu Vinylcyclopropanen^[1]. Theoretische Studien zeigen, daß der Übergangszustand der

ebenfalls Orbitalsymmetrie-erlaubten konzentrierten 1,4-Addition durch closed-shell-Repulsionen^[2a], insbesondere die Vier-Elektronen-Wechselwirkung zwischen ψ_1 (Dien) und σ (Carben), destabilisiert wird^[1,2]. Nur in Ausnahmefällen, wie bei den Homo-1,4-Additionen von Dihalogen-carbenen an Norbornadien^[3a] oder der Benzvalen-Synthese durch intramolekulare Carben-Addition^[3b], ist dieser Reaktionstyp bevorzugt. Außer einigen Verbindungen, die als Folgeprodukte von 1,4-Addukten interpretiert wurden^[4a], sind 0,6% 1,4-Addukt aus Dichlorcarben und 1,2-Bis(methylen)cycloheptan der bisher einzige Hinweis auf eine intermolekulare 1,4-Addition eines Singulett-Carbens an ein 1,3-Dien^[4b].

1,1,2,2,3,3-Hexamethyl-4,5-bis(methylen)cyclopentan 1, das durch Bromierung und zweifache HBr-Abspaltung aus Octamethylcyclopenten^[5] leicht hergestellt werden kann, ist ein für 1,4-Additionen prädestiniertes Modell, da es ein *cis*-fixiertes 1,3-Dien-System enthält, bei dem der Zugang zu den Positionen 2 und 3 sterisch behindert ist.

Behandelt man 1 in Petrolether bei 0°C 4 h mit Chloroform und Kalium-*tert*-butylalkoholat, erhält man 76% eines Gemisches aus 2a und 3a (73:27) (Tabelle 1). 2a ist unter den Reaktionsbedingungen stabil, da nach 30 h Reaktionszeit das gleiche Produktverhältnis beobachtet wird.

[*] Prof. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. U. W. Heigl
Institut für Chemie der Medizinischen Universität
Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.
Dr. I. Löffler, Erlangen, danken wir für eine Gasphasenthermoanalyse.

Analog entstehen mit Bromoform die Addukte 2b und 3b im Verhältnis 70:30 in 80% Gesamtausbeute. 2a und 3a lassen sich chromatographisch trennen und durch ihre NMR-Spektren eindeutig charakterisieren (Tabelle 2)^[6]. Reines 3a erhält man auch durch Blitzthermolysse des 2a/3a-Gemisches in einem Quarzrohr bei 350°C.

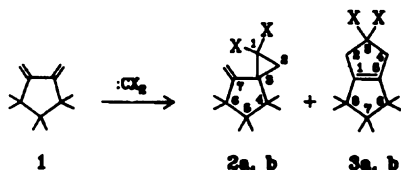


Tabelle 1. 1,2- und 1,4-Addition von CX_2 an das 1,3-Dien 1.

X	Reaktionsbedingungen	2 : 3
a Cl	KOrBu/CHCl ₃ /Petrolether/0°C	73 : 27
a Cl	PhHgCCl ₃ /Toluol/100°C/1 h	79 : 21
b Br	KOrBu/CHBr ₃ /Petrolether/0°C	70 : 30
b Br	PhHgCBr ₃ /Toluol/80°C/1 h	73 : 27

Erzeugt man die beiden Carbene aus Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber^[7] in Toluol bei 100°C (CCl₂) bzw. 80°C (CBr₂), beobachtet man nach 1 h Reaktionszeit ein 2 : 3-Verhältnis von 79 : 21 bzw. 73 : 27. Stündliche Probenahme zeigt, daß sich 2a und 2b unter diesen Bedingungen langsam zu einem bisher nicht identifizierten Produkt zersetzen, so daß innerhalb von 5 h das 2 : 3-Verhältnis auf 72 : 28 bzw. 65 : 35 abnimmt. Die langsame Veränderung des Produktverhältnisses beweist jedoch eindeutig, daß die nach einer Stunde beobachteten Addukte 3a, b nicht als Umlagerungsprodukte von 2a bzw. 2b gedeutet werden können.

Tabelle 2. ¹³C-NMR-Daten der Carben-Additionspunkte 2 und 3. Bei Werten in Klammern ist die Zuordnung unklar.

	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	=CH ₂ oder C-8
2a	67.63	26.29	(45.46)	(46.31)	(47.81)	(48.95)	159.39	107.31
Methylsignale bei 20.32 (doppelte Int.), 23.07, 26.94, 28.64, 29.66								
2b	38.18	27.85	(45.39)	(46.37)	(46.68)	(49.58)	160.37	107.98
Methylsignale bei 20.38, 20.41, 23.49, 27.90, 28.51, 29.85								
3a	145.00	51.39	92.22	51.39	145.00	(46.35)	(51.02)	▲ C-6
Methylsignale bei 21.78 und 23.84 (doppelte Int.)								
3b	145.97	54.12	65.83	54.12	145.97	(46.41)	(51.33)	▲ C-6
Methylsignale bei 21.84 und 23.84 (doppelte Int.)								

Da bei der Reaktion von CCl₂ und CBr₂ mit 1 die 1,2- und 1,4-Addition in vergleichbarem Ausmaß nebeneinander ablaufen, handelt es sich bei diesem Dien um ein geeignetes Modell, um die theoretischen Voraussagen zur 1,4-Addition^[2] zu überprüfen und den Vorschlägen über einen zweistufigen Ablauf bestimmter Carben-Additionen^[8] nachzugehen. Es liegt auf der Hand, daß 1 als 1,3-Dien mit normaler 1,4-, aber stark verringerter 1,2-Reaktivität auch als mechanistische Sonde für weitere Reaktionen nutzbar ist, an denen sich 1,3-Diene üblicherweise als π -2-Einheiten beteiligen.

Eingegangen am 4. März 1985 [Z 1201]

[1] R. A. Moss, M. Jones, Jr. in R. A. Moss, M. Jones, Jr. (Hrsg.): *Reactive Intermediates*, Vol. 2, Wiley, New York 1981, Kap. 3.

[2] a) H. Fujimoto, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1167; b) W. W.

Schoeller, E. Yurtsever, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7548; W. W. Schoeller, N. Aktekin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 20; c) andere Interpretation: N. L. Bauld, D. Wirth, *J. Comput. Chem.* 2 (1981) 1.

[3] a) C. W. Jefford, nT. Kabengele, J. Kovacs, U. Burger, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 104; spätere Arbeiten siehe [1]; b) U. Burger, G. Gandillon, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4281.

[4] a) H. Hart, J. W. Raggon, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4891; L. W. Jenneken, F. J. J. de Kanter, L. A. M. Turkenburg, H. J. R. de Boer, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron* 40 (1984) 4401; b) L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 769; siehe auch L. W. Jenneken, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.* 97 (1985) 568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 7.

[5] H. Klein, H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1027.

[6] ¹H-NMR (CDCl₃): 2a: δ = 0.86, 0.90, 1.00, 1.06 (doppelte Int.), 1.15 (5s; CH₃), 1.53 (s; CH₂), 4.64, 5.04 (2s; Vinyl-H); 2b: δ = 0.85, 0.91, 1.06, 1.10 (doppelte Int.), 1.17 (5s; CH₃), 1.70 (s; CH₂), 4.60, 5.08 (2s; Vinyl-H); 3a: δ = 0.87 (s; 2CH₃), 0.96 (s; 4CH₃), 3.15 (s; 2CH₂); 3b: δ = 0.86 (s; 2CH₃), 0.95 (s; 4CH₃), 3.38 (s; 2CH₂).

[7] D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 65.

[8] E. V. Dehmow, R. Kramer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 706; B. Giese, W.-B. Lee, C. Neumann, *ibid.* 94 (1982) 320 bzw. 21 (1982) 310.