

**MECHANISMUS UND ANWENDUNG DER MAKOSZA-REAKTION
BEITRÄGE ZUR CHEMIE VON VERBINDUNGEN MIT
CYCLOPROPANRINGEN**

von

Diplom-Chemiker
Manfred Lissel
aus Berlin

Vom Fachbereich für Synthetische und Analytische Chemie
der Technischen Universität Berlin
zur Verleihung des Akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

Berlin 1977

D 83

Eingereicht am : 23. 11. 1977

Mündliche Prüfung am : 14. 12. 1977

405 526

22 054



BI998/9104050+01



Berichter : Prof. Dr. E. V. Dehmlow
Prof. Dr. H. Bornowski

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. E. V. Dehmlow im Organisch-Chemischen -
Institut der Technischen Universität Berlin in der
Zeit von September 1975 bis September 1977 ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. V. Dehmlow möchte ich für die Über-
lassung des Themas, die wertvollen Diskussionen und die
jederzeit gewährte Unterstützung bei Durchführung dieser
Arbeit herzlich danken

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite	
1	Einleitung	1
2	Untersuchungen zur Carbenerzeugung nach Makosza	4
2.1	Variation der Chloroform-Menge	4
2.2	Natronlauge-Menge	6
2.3	Katalysator-Konzentration	7
2.4	Variation der Zeit	8
2.5	Einfluß der Temperatur	11
2.6	Einfluß von Rührart und Geschwindigkeit	12
2.7	Einfluß des Olefins	13
2.8	Art des Katalysators	14
2.9	Verwendung von Cosolventien	19
3	Optimierung der Makosza-Reaktion	22
4	Zum Auftreten von freien Carbenen im Zweiphasen- system	27
5	Über den Mechanismus der Carbenerzeugung nach Makosza	30
6	Über die Reaktion von sterisch gehinderten Olefinen mit Bromoform	35
7	Cyclooctatetraen und Dibromcarben	41
8	Reaktionen des Dibromcarben-Bisadduktes an Cyclooctatetraen	43
8.1	Umsetzung mit Tributylzinnhydrid	43
8.2	Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid	43
8.3	Umsetzung mit Alkyllithium-Verbindungen	45
8.4	Umsetzung mit Zink	47

	Seite	
9	Umsetzung der Reduktionsprodukte <u>32</u> <u>33</u> und <u>34</u> mit Dibromcarben	49
9.1	Umsetzung von <u>32</u> mit Dibromcarben	49
9.2	Umsetzung von <u>33</u> mit Dibromcarben	49
9.3	Umsetzung von <u>34</u> mit Dibromcarben	51
10	Reaktionen der Verbindungen <u>30</u> und <u>31</u>	52
10.1	Reduktion von <u>30</u>	52
10.2	Reduktion von <u>31</u>	53
11	Untersuchungen mit dem Ziel einer optimalen Synthese von <u>48</u>	55
12	Reaktionen mit den Dichlorcarbenaddukten an Cyclooctatetraen	57
13	Umsetzung von <u>50</u> und Reaktion der Produkte	57
14	Umsetzung von <u>51</u> mit Zink	60
15	Umsetzung von <u>52</u> mit Zink	61
16	Reaktionen der Dibromcarben-Bisaaddukte an Cyclooctadien	62
17	Versuche zum innermolekularem Ringschluß von Halogenverbindungen	63
17.1	Reaktionen mit <u>60</u>	64
17.2	Reaktionen mit <u>32</u> und <u>53</u>	65
17.3	Reaktionen mit <u>69</u>	68
18	Über den Mechanismus der Reduktionsreaktionen	68
19	Experimenteller Teil	70
20	Literaturverzeichnis	107
21	Zusammenfassung	111

1 EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Die Entwicklung der präparativen Carbenchemie begann 1954 mit der Synthese von Dihalogenycyclopropanen durch alkalische Hydrolyse von Trihalogenmethanen und elektrophile Addition des intermediär gebildeten Dihalogencarbena an eine olefinische Doppelbindung ¹⁾. Seither beschäftigen sich mehrere Autoren in einer Vielzahl von Untersuchungen damit, diese Methode zwecks Ausbeuteoptimierung zu variieren oder neue Verfahren, zum Zugang zu Dihalogenycyclopropanen zu finden ²⁾. Die Verfahren zur Bildung von Dihalogencarbenen lassen sich nach Reaktionsart oder Reaktionsführung unterteilen:

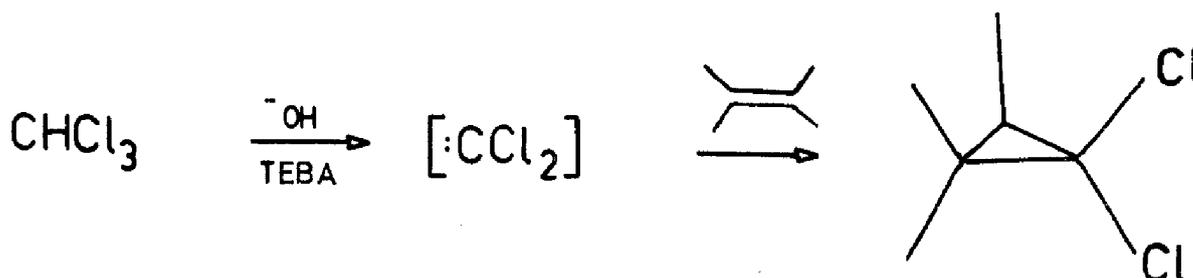
1. alkalische Hydrolyse von Trihalogenmethanen in protonenfreien Lösungsmitteln unter Verwendung von unterschiedlichen Basen ³⁾
2. Decarboxylierung von Salzen der Trichloressigsäure ⁴⁾
3. Alkalispaltung von halogenierten Estern ⁵⁾, Ketonen ⁶⁾ oder Aldehyden ⁷⁾
4. Durch thermische oder photochemische Zersetzung von Trihalogenmethyl-trihalogensilanen ⁸⁾, Trihalogenmethyl-Quecksilber-Verbindungen ⁹⁾, Trimethyl-trihalogenmethyl-Zinn-Verbindungen ¹⁰⁾, Chloroform ¹¹⁾ und Trichlormethylolithium oder Dichlormethylolithium ¹²⁾.

Technisches Interesse hat das Verfahren von NERDEL u. BUDDRUS aus Chloroform, Äthylenoxid in Gegenwart von Tetraäthylammoniumbromid Dichlorcarben zu erzeugen ¹³⁾.

Einen neuen Impuls erfuhr die Chemie der geminalen Dihalogenycyclopropane 1969 durch die Arbeit von MAKOSZA u. WAWRZYNIEWICZ ¹⁴⁾. Sie erzeugte Dichlorcarben in einem Zweiphasensystem aus Chloroform, konzentrierter Natronlauge und Triäthylbenzylammoniumchlorid als Phasentransferkatalysator ¹⁵⁾.

Verschiedene Autoren haben für diese Reaktion unterschiedliche Reaktionsbedingungen empfohlen was Mengenverhältnisse, Temperatur und Katalysator betrifft ¹⁵⁾.

Abweichende Meinungen herrschen auch darüber vor, ob es sich bei diesem Vorgang um eine Grenzflächenreaktion, eine echte Phasentransfer-Katalyse (Extraktion von quartärem Ammoniumhydroxid), eine Katalyse in micellarem System oder um eine Katalyse des Ammoniumsalzes in anderer Weise (Lösung eines vorgebildeten Ionenpaares von der Grenzfläche handelt).



In der Literatur ¹⁵⁾ werden nun verschiedene andere Katalysatoren und Reaktionsbedingungen empfohlen, aber nie genauer untersucht.

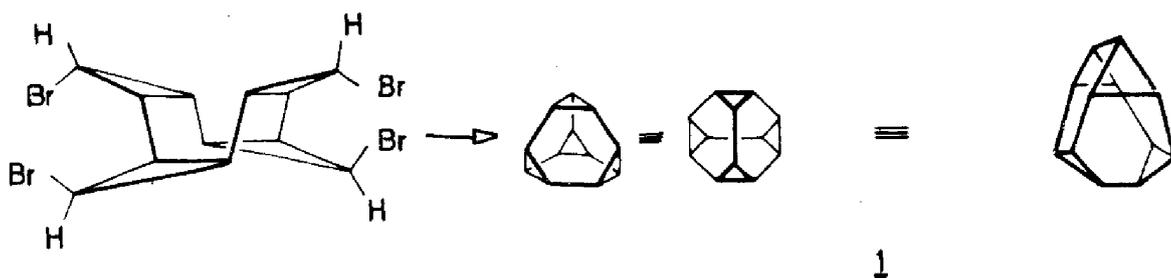
Im Rahmen dieser Arbeit werden folgende Einflußgrößen streng verglichen:

1. Relative Konzentrationen aller Reaktionspartner
 - a) Konzentration an Chloroform
 - b) Konzentration an Natronlauge
 - c) Konzentration des Katalysators
2. Zeit
3. Temperatur
4. Rührgeschwindigkeit
5. Art des Olefins
6. Art des Katalysators
7. Cosolventien

Die so erhaltenen Daten sind präparativ interessant und wichtig. Hieraus, und durch Konkurrenzreaktionen mit unterschiedlichen Olefinen und anderen Dichlorcarbenreagenzien, werden mechanische Aussagen erhofft.

Die so gewonnenen Erkenntnisse sollen im 2. Teil der Arbeit auf ein komplizierteres Problem, die Herstellung multicyclischer Systeme mit Cyclopropanringen, angewandt werden.

Ferner sollen Beiträge zur möglicherweise interessanten Chemie dieser Verbindungen geliefert werden. Dazu gehört vor allem die Erkundung von Wegen zur Darstellung des hochsymmetrischen Heptacyclododecan-Systems. 1
Der diesem Molekül entsprechende geometrische Körper ist ein Tetraeder, dem die vier Ecken abgeschnitten sind.

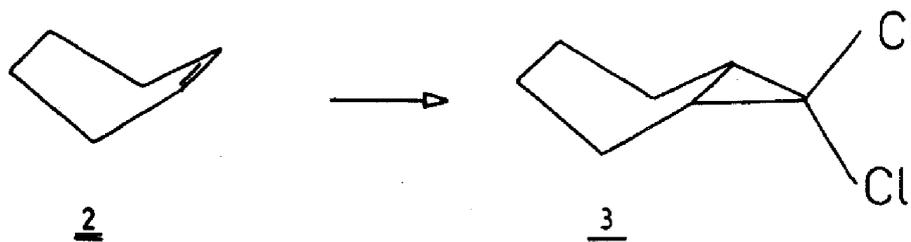


Ideale Vorstufe für einen Ringschluß wäre (nach Ringinversion)

3,6,9,12-Tetra-endo-brom-pentacyclo [9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}.] - dodecan, das durch Dibromcarbenaddition an Cyclooctatetraen mit anschließender stereospezifischer Entfernung der exo-Bromatome hergestellt werden könnte. Da die viermalige Addition von Dibromcarben an Cyclooctatetraen bisher nicht beobachtet wurde (die Doppelbindungen werden durch die Dibromcyclopropane stark desaktiviert), sollte die Darstellung durch wiederholte Kombination Addition/stereospezifische Reduktion erreicht werden.

2 UNTERSUCHUNGEN ZUR CARBENERZEUGUNG NACH MAKOSZA

Zuerst wurden in Vorversuchen für das System Cyclohexen/Chloroform/50% ige wässrige Natronlauge/1 mMol TEBA Bedingungen ermittelt, die bei Raumtemperatur in 4 Std. ca. 50% Ausbeute an 7,7-Dichlornorcaran 3 brachten.



In den so ermittelten Standardbedingungen (0,1 Mol Cyclohexen, 0,4 Mol Chloroform, 0,2 Mol 50% ige NaOH, 1 mMol TEBA, 4 Stunden, 23^o, magnetisch gerührt 1000 U/Min) wurde jeweils eine der oben erwähnten Einflußgrößen systematisch variiert. Das entstandene Norcaran-Derivat wurde jeweils isoliert und die Ausbeute durch Doppelexperimente verifiziert.

2.1 Variation der Chloroform-Menge

Die graphische Darstellung der Meßergebnisse zeigt Abbildung I.

Betrachtet man den Kurvenverlauf, so fällt ein fast proportionaler Anstieg der Ausbeute an 3 im ersten Teil auf. Ab ca. 0,1 Mol CHCl₃ flacht die Kurve ab, um bei 0,3 Mol ein Maximum zu durchlaufen. Hier ist das Konzentrationsverhältnis Chloroform zu Cyclohexen mit 3 : 1 besonders günstig. Außerdem scheint hier das Volumenverhältnis organische Phase/wässrige Phase optimal zu sein.

Um diese These zu stützen wurden in einem weiteren Experiment äquimolare Mengen CHCl₃/Olefin eingesetzt.

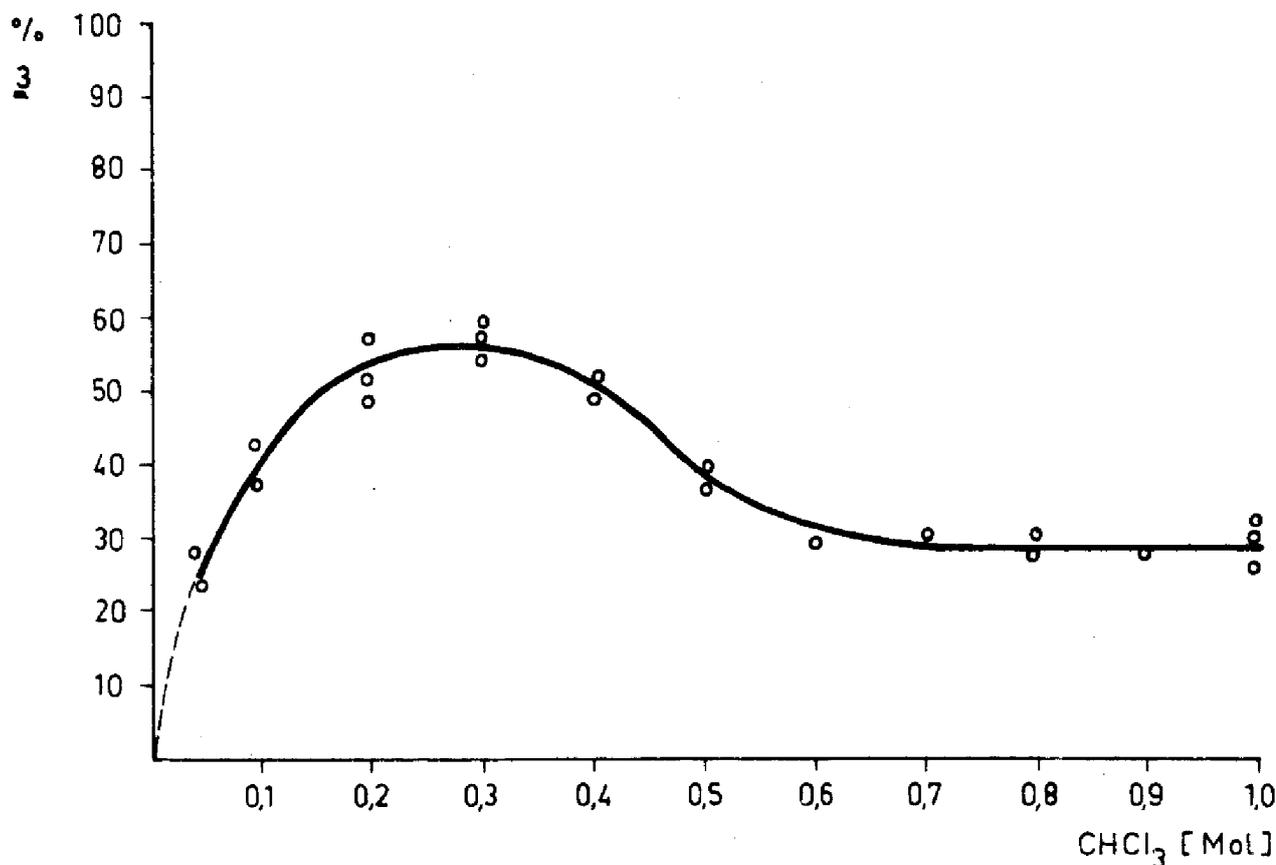


Abb.: Änderung der Ausbeute an Dichlornorcaran in Abhängigkeit von der relativen CHCl₃-Menge (0,1 Mol C₆H₁₀, 0,2 Mol 50% ige NaOH, 1 mMol TEBA, 4 Std. 23°).

Durch Zugabe von 16 ml CH₂Cl₂ wurde das Volumen der organischen Phase auf den Stand des 0,3 Mol CHCl₃-Experimentes gebracht. Die Ausbeute an 3 von 57,4% ist mit der im ursprünglichen Experiment (54,5%) vergleichbar.

Weitere Erhöhung der CHCl₃-Menge führt zu einem Abfall der Ausbeute an 3, was mit sinkender Cyclohexen-Konzentration in Chloroform begründet werden kann.

Zum Beweis dafür werden 0,4 Mol CHCl₃ mit 0,05 Mol Olefin angesetzt. Ergebnis war 29,3% 3, vergleichbar mit dem Experiment 0,8 Mol CHCl₃/0,1 Mol Olefin (26,5%).

2.2 NaOH-Konzentration

Die Ausbeute an $\frac{3}{2}$ als Funktion der NaOH-Konzentration zeigt Abbildung II.

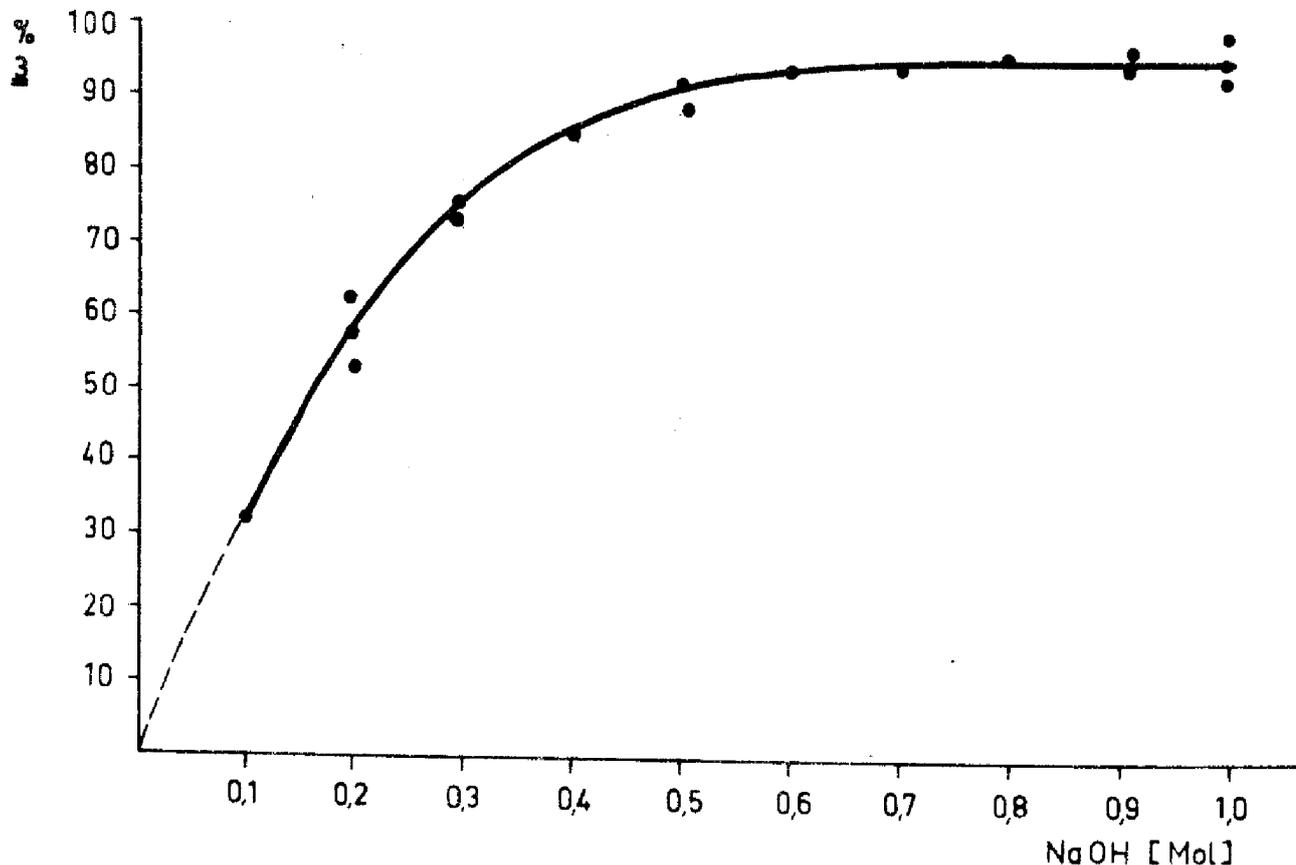


Abb. II: Änderung der Ausbeute an Dichlornorcaran mit der relativen NaOH-Menge (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,4 Mol $CHCl_3$, 1 mMol TEBA, 4 Std. 23°).

Auch hier steigt die Ausbeute fast proportional bis zur vierfachen Menge NaOH bezogen auf Cyclohexen an. Weitere Steigerung der NaOH-Menge führt nur noch zu einer geringfügigen Verbesserung. Die besonders guten Werte ab ca. 0,35 Mol NaOH können wieder auf das bereits bei Chloroform beschriebene optimale Volumenverhältnis zurückgeführt werden. Im Vordergrund stehen wird aber die Tatsache, daß bei Verwendung von großem NaOH-Überschuß die Konzentration nie wesentlich unter 50% sinken wird.

Während bei Verwendung nur geringer NaOH-Mengen mit fortschreitender Reaktion die OH^- -Konzentration ständig sinkt, was sich natürlich ungünstig auf das Deproponierungsgleichgewicht auswirkt.

Zur experimentellen Absicherung wurde zu dem 0,1 Mol-NaOH-Ansatz

- a) festes NaOH gegeben um die Konzentration bei 50% zu halten. Es resultiert eine Ausbeutesteigerung von 8,4%.
- b) Wasserzusatz zur Verminderung der Konzentration auf 25% vermindert auch die Ausbeute an $\underline{3}$ um 10,2%.

Zu erwähnen ist noch, daß die Verwendung von KOH anstatt NaOH keinen Einfluß auf das Ergebnis hat.

2.3 Katalysator-Konzentration

Die Variation der Katalysator-Konzentration ist in Abbildung III graphisch dargestellt.

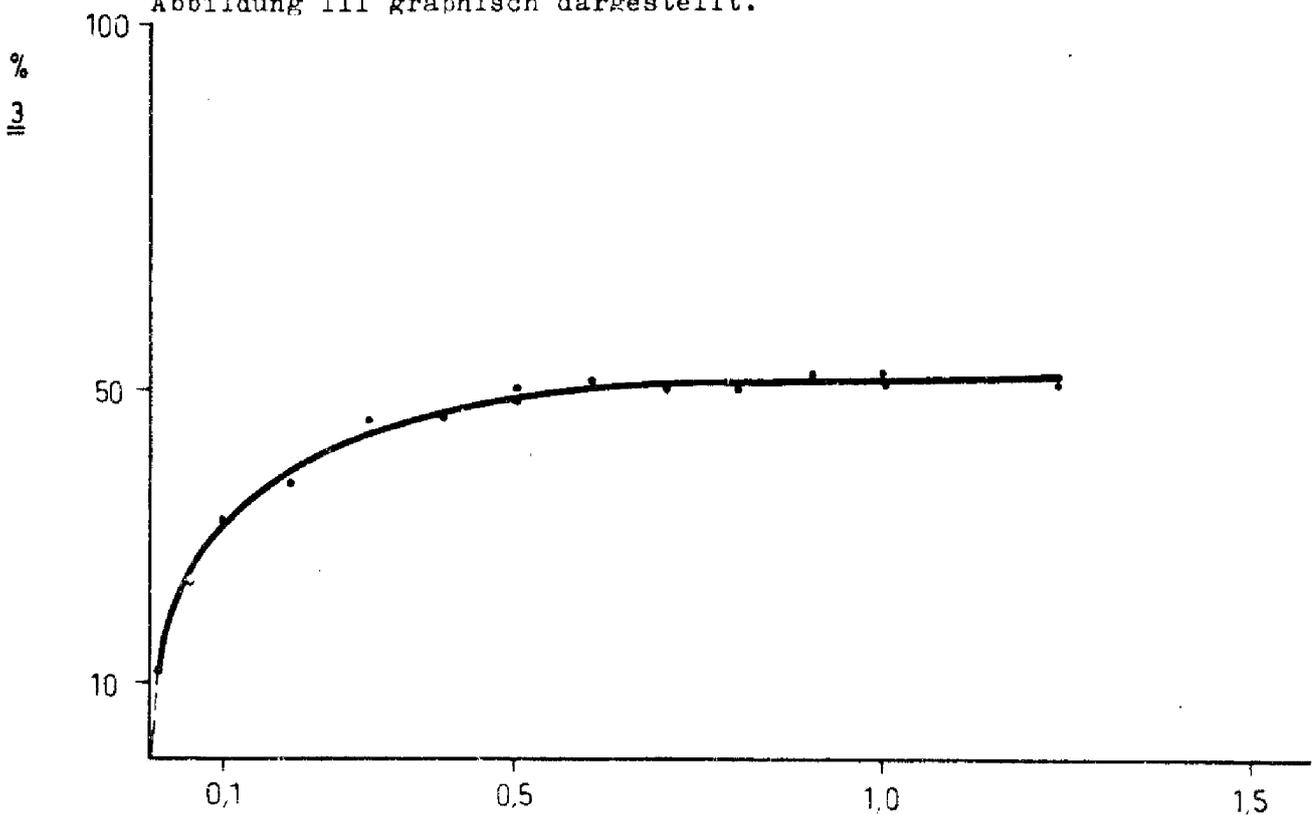


Abb. III: Abhängigkeit der Ausbeute an Dichlornorcaran von der zugesetzten TEBA-Menge (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,2 Mol 50% ige NaOH, 0,4 Mol CHCl_3 , 4 Std. 23°). TEBA [m Mol]

Nach einem steilen Anstieg wird rasch eine Grenzkonzentration erreicht, deren Überschreiten keine Ausbeuteverbesserung bringt. Selbst die Verwendung von extrem großen Mengen TEBA (20 mMol) bringt keine Verbesserung gegenüber dem 1,0 mMol-Wert.

Das Molverhältnis Olefin zu Katalysator 100 : 1 scheint also optimal zu sein.

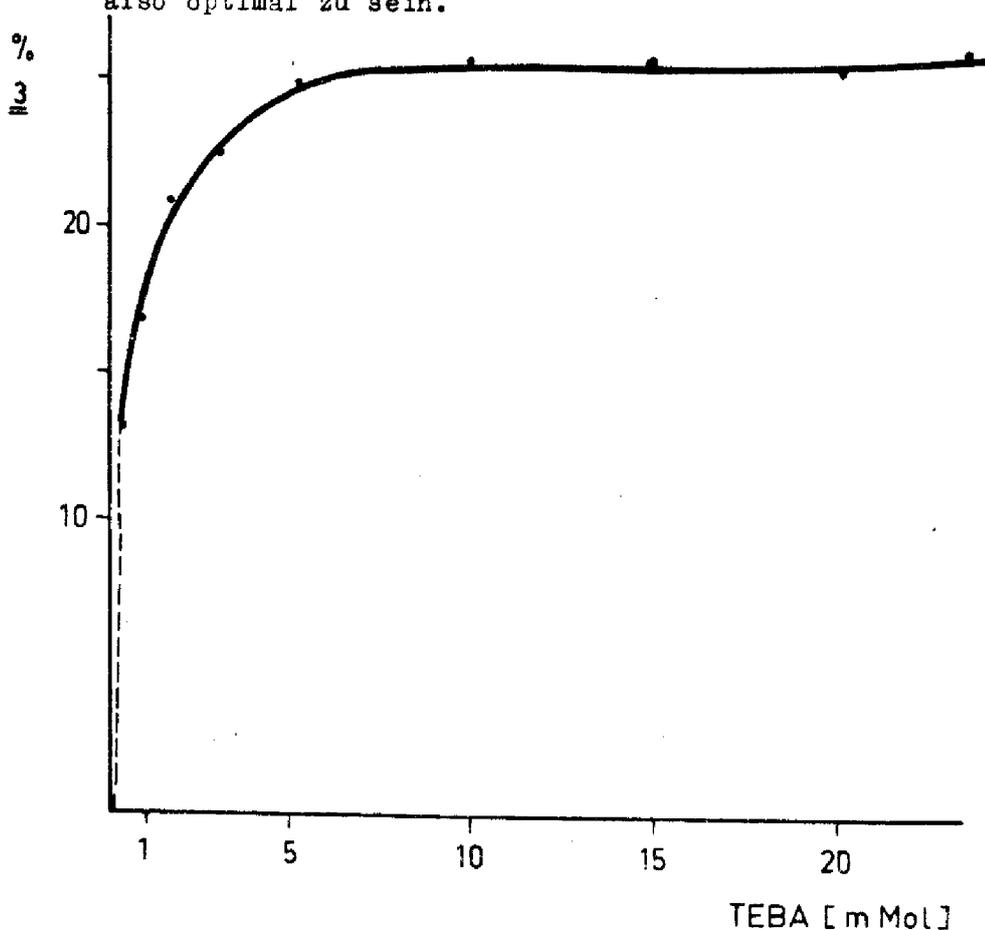


Abb. IV: Abhängigkeit der Ausbeute an Dichlornorcaran von der zugesetzten TEBA-Menge (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,2 Mol 50% ige NaOH, 0,4 Mol $CHCl_3$, 1 Std. 23^{010}).

Die nach 1 Stunde bestimmten Werte sind in Abbildung IV dargestellt. Die Ausbeute an $\frac{3}{2}$ ist bis 3 mMol (also Olefin zu Katalysator 100 : 3) TEBA direkt proportional zur Konzentration. Jede weitere TEBA-Zugabe ist katalytisch unwirksam.

2.4 Variation der Zeit

Abbildung V zeigt den Verlauf der Reaktion als Funktion der Rührzeit.

Kurve V/1 spiegelt den Verlauf der Standardreaktion. Verringert man die Katalysatorkonzentration auf 0,1 mMol so ergibt sich Kurve V/2.

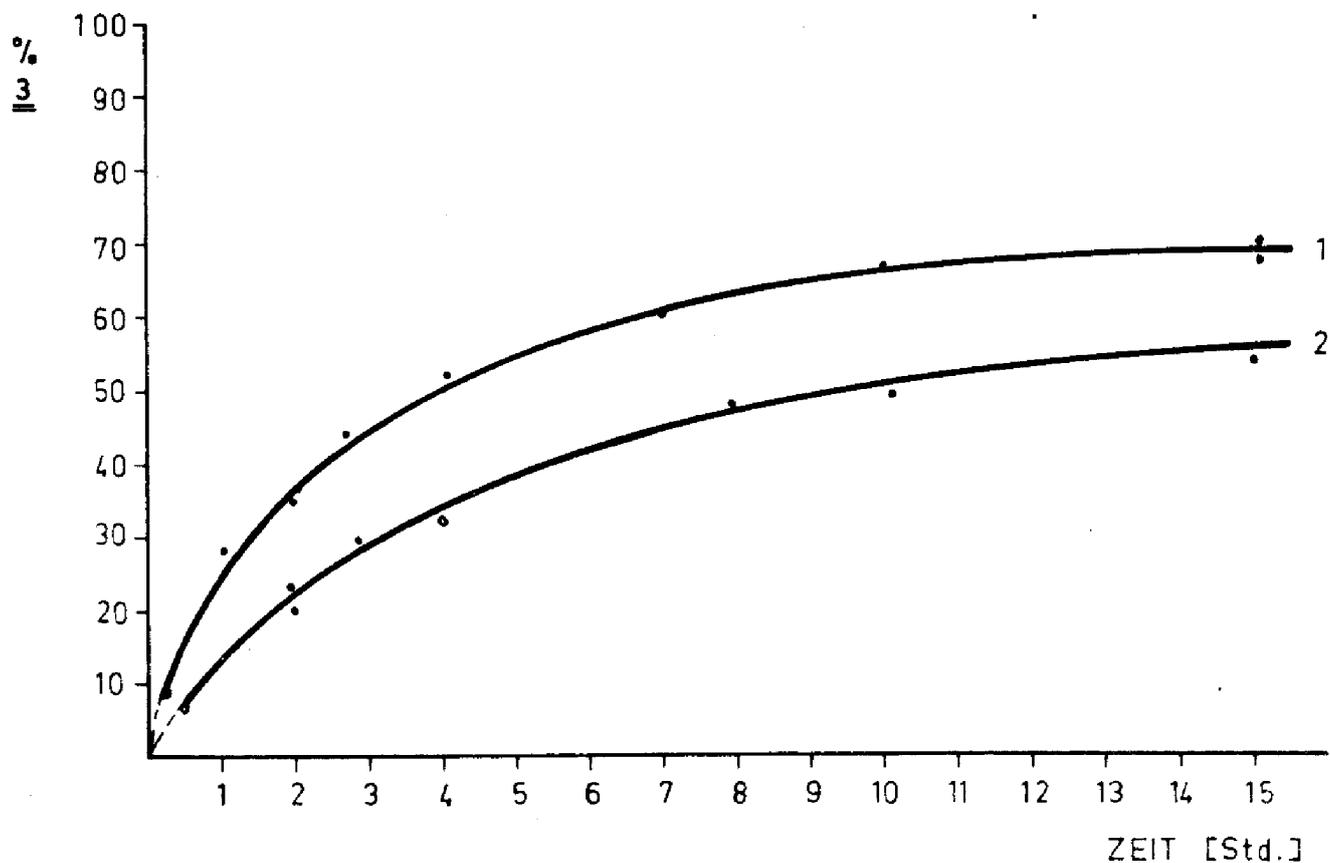


Abb.V: Abhängigkeit der Ausbeute an Dichlornorbornan von der Rührzeit (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,2 Mol 50% ige NaOH, 0,4 Mol $CHCl_3$, 1 mMol TEBA (V/2 : 0,1 mMol), 23°).

Man sieht, daß die Reaktion parallel verläuft, nur etwas langsamer ist. Ein sehr wichtiger Punkt auf den wir noch zurückkommen werden ist folgende Besonderheit: die Reaktion schreitet ständig fort; die Ausbeute steigt weiter an. Die analoge Umsetzung eines Haloforms mit Kalium-tert. Butylat erfolgt dagegen praktisch momentan.

Tabelle 1 enthält weitere Ergebnisse:

Tabelle 1 : Abhängigkeit der Ausbeute an Dichlornorcaran von der Rührzeit (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,2 Mol 50% ige NaOH, 0,4 Mol $CHCl_3$, 4 Std. 23°).

Bedingungen	Zeit [Std]	Ausbeute (%)	
Standard	15	69,0	
1 mMol TEBA	24	76,0	
	72	86,3	
	11 Tage		93,0
Standard	15	57,0	
0,1 mMol TEBA	24	70,5	
	72	83,2	
	11 Tage		89,2

Die Werte demonstrieren, dass die Carben-Vorstufe tagelang reaktionsbereit ist und auf einen geeigneten Reaktionspartner "wartet".

Die Werte aus Tabelle 2 zeigen das noch einmal eindrucksvoll: Hier werden alle Komponenten des Standardansatzes ohne Olefin zunächst 3 Std. gerührt, erst dann erfolgt die Olefinzugabe. Zusätzliche Rührzeit von 2 - 4 Std. ergibt folgende Ausbeute (in Klammern Ausbeute nach üblicher Arbeitsweise):

Tabelle 2 :

Zusätzliche Rührzeit [h]	Ausbeute (%)
2	38,2 (39,0)
4	48,8 (51,0)

Die Differenzen liegen innerhalb der Fehlergrenze.

2.5 Einfluß der Temperatur

In Abbildung VI wird der Reaktionsverlauf als Funktion der Zeit bei Zimmertemperatur (Kurve 3), bei 50° (Kurve 1) und bei Verwendung eines Vibro-Mischers (Kurve 2).

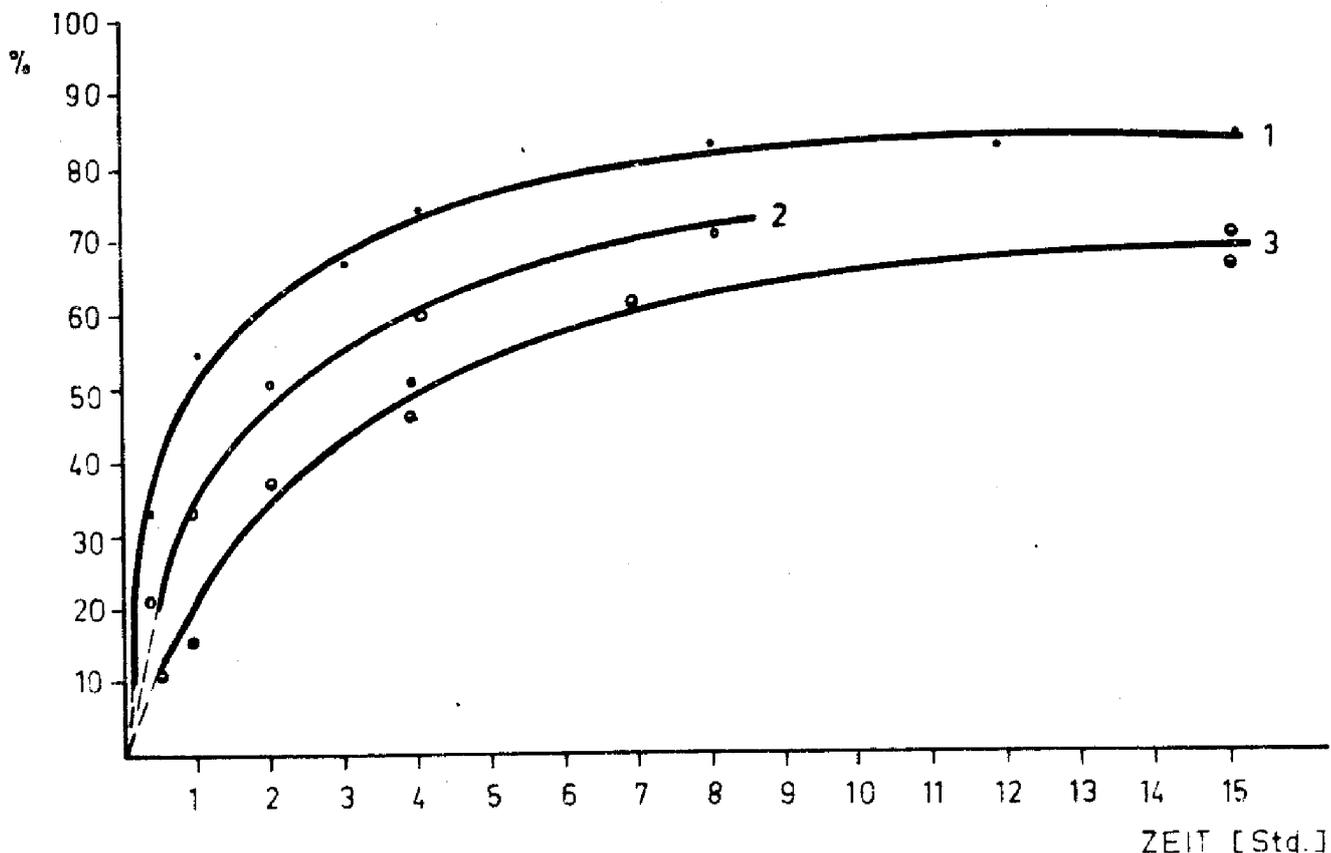


Abb.VI Zeitabhängigkeit der Ausbeute an Dichlornorcaran (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,2 Mol 50% ige NaOH, 0,4 Mol $CHCl_3$, 4 Std.)⁶ Kurve 1 : 50°, Kurve 2 : Vibro-Mischer, Kurve 3 : 23°.

Der Kurvenverlauf ist in allen Fällen analog. Auffällig ist nur, daß die Reaktion bei 50° schneller verläuft und daß der Anstieg zu Beginn wesentlich rascher ist. Hier schreitet die Reaktion bei längerer Zeit nur langsam fort (Tabelle 3) (in Klammern Zimmertemperaturwerte):

Tabelle 3 : Zeitabhängigkeit der Ausbeute an Dichlor-norcaran bei 50° (0,1 Mol Cyclohexen, 0,4 Mol CHCl₃, 50% ige NaOH, 1 mMol TEBA)

Bedingungen	Zeit [h]	Ausbeute (%)
Standard: 50°	15	85,0 (69,0)
	24	87,3 (76,0)
	72	89,8 (86,3)

Ursache dafür wird sein, daß bei längerer Rührzeit und höherer Temperatur verstärkt Konkurrenzreaktionen zum Zuge kommen (Hydrolyse etc.).

Kurve 2 zeigt die Ergebnisse der Reaktion bei Verwendung eines Vibromischers. Die Einordnung erfolgt hier, weil der raschere Verlauf auf eine leichte Wärmeabgabe durch das Gerät zurückgeführt wird. Bei den Experimenten zeigte sich, daß die sonst konstante Badtemperatur hier von 23° auf 29° anstieg.

2.6 Einfluß von Rührart und Geschwindigkeit

Die zu diesem Punkt durchgeführten Versuche ermöglichen eine Abschätzung der Wichtigkeit der Phasengrenzfläche. Während bei anderen PTC-Reaktionen etwa 200 Umdrehungen pro Minute genügen ¹⁶⁾, wird in unserem Fall erst ab Drehzahlen über ca. 750 die Kinetik der Reaktion unabhängig von der Rührgeschwindigkeit (Tabelle 4).

Bei höherer Drehzahl ist die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Form des Gefäßes unabhängig.

Tabelle 4 : Abhängigkeit der Ausbeute an Dichlornorcaran von Rührart und Geschwindigkeit (0,1 Mol Cyclohexen, 0,2 Mol 50% ige NaOH 0,4 Mol CHCl_3 , 1 mMol TEBA, 4 Std. 23°).

Rührart	U _{pm} ⁺	Ausbeute (%)
magnetisch	400	24,7
"	600	41,2
"	800	50,2
"	1000	51,0
"	1100	51,8
mechanisch	600	42,0
"	1000	49,8
"	1500	50,9
Vibromischer	max.	59,3
Vibromischer (isotherme Reaktions- führung)	Ampli- tude	53,1

⁺) Die Umdrehungszahl wurde mit einem Lichtblitz-Stroboskop bestimmt.

2.7 Einfluß des Olefins

Wie erwartet erfolgt die Reaktion schneller, wenn das Olefin reaktionsfähiger ist. Die Reihenfolge ist:

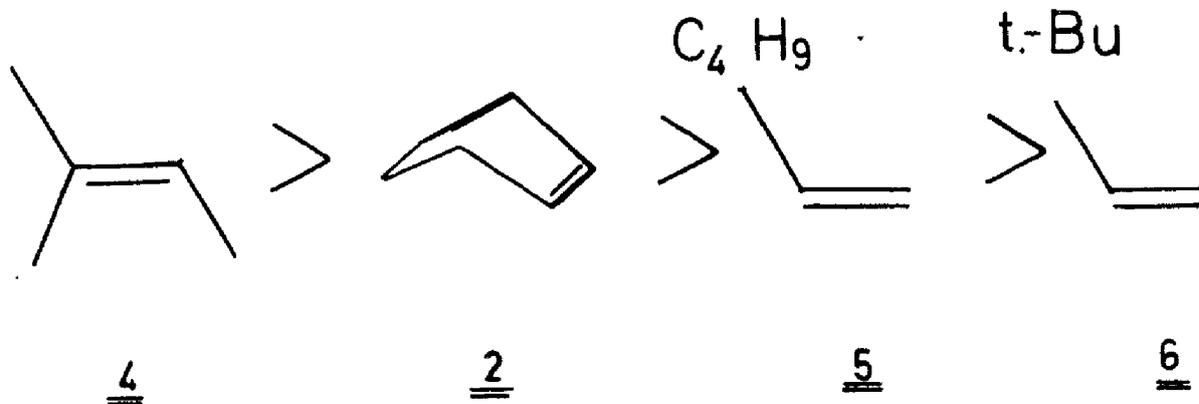


Abbildung VII zeigt den Reaktionsverlauf als Funktion der Zeit bei Verwendung verschiedener Olefine.

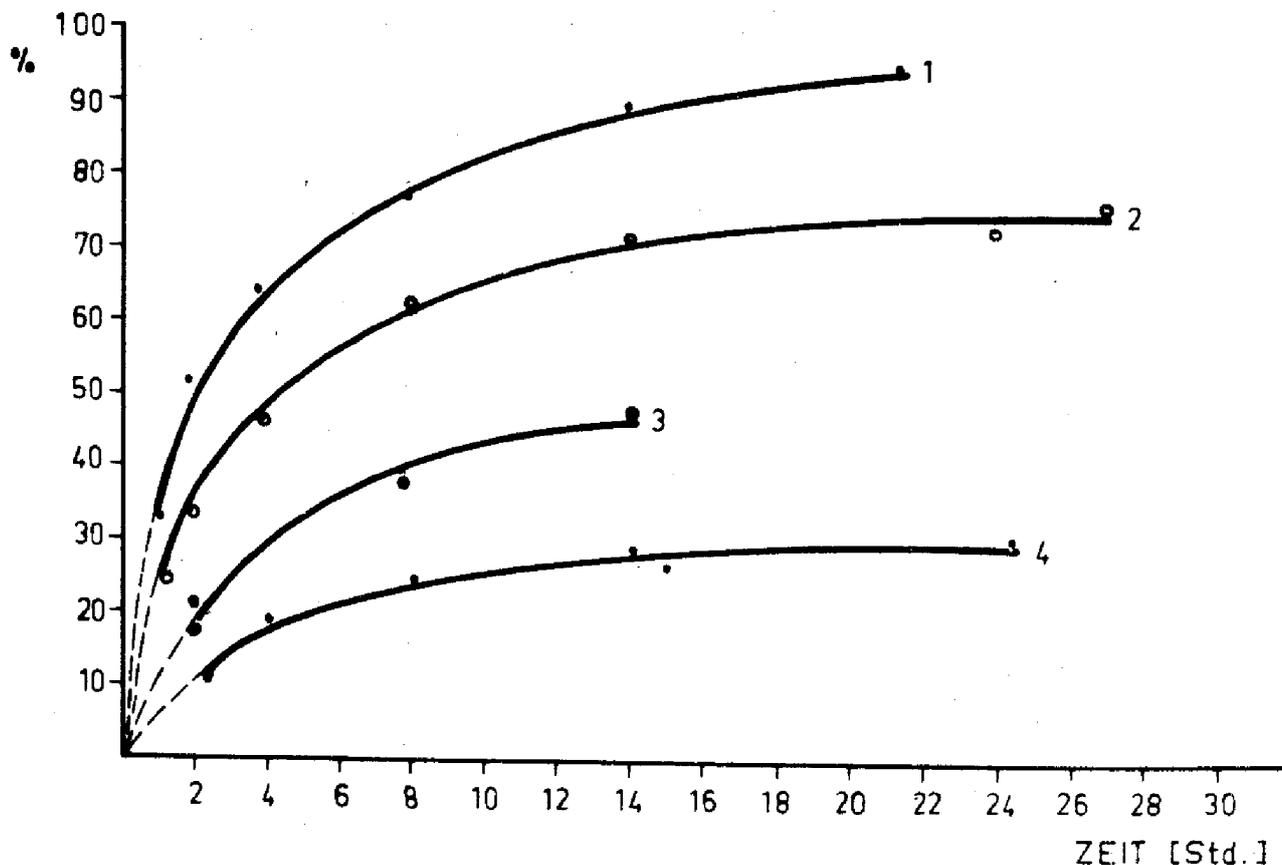


Abb.VII: Ausbeute an Dichlorcyclopropan in Abhängigkeit von der Zeit (0,1 Mol Olefin, 0,2 Mol 50% ige NaOH, 0,4 Mol CHCl_3 , 4 Std. 23°), Kurve 1: 1,1-Dichlor-2,2,3-Trimethylcyclopropan, Kurve 2: Dichlornorcaran, Kurve 3: 1,1-Dichlor-2-n-hexylcyclopropan, Kurve 4: 1,1-Dichlor-2-tert.butylcyclopropan.

Eine Ausführlichere Diskussion erfolgt weiter unten, im Abschnitt über Optimierung und Mechanismus.

2.8 Art des Katalysators

Zur Bestimmung der katalytischen Aktivität wurden die in den folgenden Tabellen verzeichneten quartären Ammonium-, Phosphonium- und Arsonium-Verbindungen unter unseren Standardbedingungen verglichen.

Tabelle 5 : Abhängigkeit der Ausbeute an $\frac{3}{2}$ vom verwendeten Katalysator (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,4 Mol $CHCl_3$, 0,2 Mol 50% ige NaOH, $\frac{23}{23}$ 4 Std.).

Nr.	Katalysator-Kation	Anion	Ausbeute (%)	
			1 mMol Kation	0,1 mMol Kation
6	$(CH_3)_4N$	J	1	
7	$(C_2H_5)_4N$	Br	44,2	29,8
8	$(C_3H_7)_4N$	Cl.	34,2	
		Br	26,4	15,3
9	$(C_4H_9)_4N$	Cl	38,8	
		Br	29,1	18,4
	$(C_5H_{11})_4N$	Br	32,4	27,2
	$(C_6H_{13})_4N$	Br	34,8	28,0
	$(C_7H_{15})_4N$	Br	28,4	27,7
	$(C_8H_{17})_4N$	Br	23,4	18,6
	$(C_8H_{17})_3NCH_3$	Cl	41,9	27,0
10	$(C_2H_5)_3NCH_2Ph$	Cl	51,0	32,6
		Br	35,2	21,9
11	$(C_3H_7)_3NCH_2Ph$	Cl	48,3	
12	$(C_4H_9)_3NCH_2Ph$	Cl	48,8	
	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3$	Br	42,6	37,7
13	$C_{16}H_{33}N(C_2H_5)_3$	Br	39,7	
14	$C_{16}H_{33}N(C_3H_7)_3$	Br	39,0	
15	$C_{16}H_{33}N(C_4H_9)_3$	Br	35,5	
	$C_{16}H_{33}N(CH_3)_2CH_2Ph$	Cl	48,2	37,5
	$(C_2H_5)_4N$	$C_8F_{17}SO_3$	4,0	

Die in der Tabelle numerierten Salze wurden durch einfache Reaktion des entsprechenden tert. Amins oder Phosphins mit einem Alkylhalogenid dargestellt. Der Anionenaustausch bei den Tetraäbutylammonium-Salzen erfolgt durch Umsetzung von $(C_4H_9)_4^+NHSO_4^-$ mit den entsprechenden Alkalisalzen in Gegenwart von konz. Natronlauge.

Bei den in Tabelle 5 aufgelisteten Werten für verschiedene quartäre Ammoniumsalze fällt auf, dass die Reaktion mit Chlorid als Gegenion generell schneller verläuft als die mit Bromid. Bei den meisten Kationen ist der Unterschied nur gering. Bei den symmetrischen Salzen erfolgt ein Anstieg der Geschwindigkeit mit steigender Kettenlänge des Alkylrestes bis R = n - Hexyl, danach beobachtet man auch bei den unsymmetrischen Hexadecyltrialkylammonium-Salzen: die katalytische Aktivität sinkt mit steigender Größe der Alkylreste.

Tabelle 6 zeigt die katalytische Aktivität weiterer quartären Salze.

Tabelle 6 : Abhängigkeit der Ausbeute an $\frac{3}{4}$ vom verwendeten Katalysator (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,4 Mol $CHCl_3$, 0,2 Mol 50% ige NaOH, 4 Std. 23°).

Nr.	Katalysator-Kation	Anion	Ausbeute (%)
17	$(C_3H_7)_4P$	Cl	35,4 (34,2) ^{a)}
18	$(C_4H_9)_4P$	Cl	38,3 (38,8) ^{a)}
19	$C_{16}H_{33}P(C_4H_9)_3$	Br	39,6 (35,5) ^{a)}
	Ph_3P -Furyl	Br	1
	Ph_3PCH_2Cl	Cl	1
	Ph_4P	Cl	1
	Ph_4As	Cl	62,0 (40,0) ^{b)}
	Hexadecylpyridinium	Cl	1

a) entsprechendes Ammoniumsalz

b) für 0,1 mMol

Tabelle 7 : Abhängigkeit der Ausbeute an Dichlornorcaran von der Art der zugesetzten Katalysators (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,2 Mol 50% ige NaOH, 0,4 Mol NaOH, 1 $\frac{mmol}{l}$ bzw. 0,1 Mol Katalysator, 4 Std. 23^o).

Nr.	Katalysator	Ausbeute (%)
20	18-Krone-6	54,9
21	15-Krone-5	55,0
	Dicyclohexyl-18-Krone-6	41,7
22	Dibenzoe-18-Krone-6	18,2
	$(C_3H_7)_3N$	74,0
	$(C_{16}H_{33}O)(C_2H_4O)_{29}C_2H_4OH$	7,9
	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{29}C_2H_4OCH_3$	7,0
	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{29}C_2H_4Cl$	5,7
	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{28}C_2H_4OCOCH_3$	7,0
	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_{31}C_2H_4OCOCH_3$	6,3
	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4)_{39}C_2H_4OH$	7,6
	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4)_{39}C_2H_4OCH_3$	7,6
	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4)_{39}C_2H_4Cl$	6,3
	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4)_{44}C_2H_4OCOCH_3$	8,3
	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4)_{49}C_2H_4OH$	8,3
	$C_{12}H_{25}\overset{O}{\parallel}N(CH_3)_2$	8,5
	$C_{16}H_{33}\overset{O}{\parallel}N(CH_3)_2$	8,3

Generell bemerkt man bei den Tetraalkylphosphonium-Salzen den gleichen Gang wie bei den Ammonium-Verbindungen. Die Geschwindigkeit ist leicht gesteigert, was besonders bei $C_{16}H_{33}P^+(C_4H_9)_3Br^-$ auffällt. Dieses Salz bringt genauso viel $\frac{3}{2}$ (39,6%) wie $C_{16}H_{33}N^+(C_2H_5)_3Br^-$.

Phosphoniumsalze die Phenylgruppen tragen sind unwirksam. Ein besonders guter Katalysator dagegen ist $Ph_4As^+Cl^-$. Hexadecylpyridiniumchlorid ist unwirksam, weil es unter den Reaktionsbedingungen verbraucht wird. Mit $CHCl_3$ und konz. Alkalihydroxid entstehen (Trihalogenmethyl)dihydropyridine ¹⁷⁾.

Von den in Tabelle 7 aufgeführten Verbindungen sind nur die Kronenether und $(C_3H_7)_3N$ aktiv.

$(C_3H_7)_3N$ wird über ein intermediär auftretendes N-ylid in $(C_3H_7)_3N^+CHCl_2Cl^-$ verwandelt. Weitere Katalyse erfolgt mit diesem Salz ¹⁵⁾.

Die anderen in der Tabelle aufgeführten nichtionogenen Verbindungen sind fast inaktiv, da sie unter den Reaktionsbedingungen kein Kation bilden können. Die trotzdem erfolgte geringe Umsetzung, geht auf die besonders stark ausgeprägte Oberflächenaktivität zurück.

Da die Reaktion mit quartärem Ammoniumchlorid generell schneller verläuft als mit Br^- als Gegenion, wurde in einer Versuchsreihe der Einfluß des Anions bestimmt. Dazu wurden die in Tabelle 8 verzeichneten Tetrabutylammonium-Salze hergestellt.

Tabelle 8 : Einfluß des Katalysator-Anions auf die Ausbeute an Dichlornorcaran (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,2 Mol 50% ige NaOH, 0,4 Mol CHCl_3 , 1 mMol bzw. 0,1 Mol Katalysator, 4^{1/2}Std. 23°).

Nr.	Anion	Ausbeute [%]		lg E ¹⁸⁾	++ ⁾ lg K diss ¹⁹⁾
		1mMol	0,1mMol		
	Hydrogensulfat	45,7	31,6		
9 a	Chlorid	38,8		-0,11	-2,64
9 b	Bromid	29,1	18,4	1,29	-2,48
23	Jodid	22,6		3,01	-2,18
24	Perchlorat	18,6		3,48	-2,01
25	Benzoat	24,5		0,39	
26	p-Nitrobenzoat	16,3		2,36 ⁺	
27	β -Naphthalinsulfonat	8,6		3,45	
28	Pikrat	36,6	24,5	5,91	-1,65

+⁾ Berechnet nach Lit. 18)

++⁾ in Aceton

Die hierbei zu beobachtende dramatische Effekt läuft in gewissem Maße dem Extraktionsverhalten und dem Ionenradius der Anionen parallel¹⁸⁾.

2.9 Verwendung von Cosolventien

Bei den Experimenten zur Deutung von Abbildung I wurde festgestellt, daß bei Verwendung von CH_2Cl_2 als Cosolvens die CHCl_3 -Konzentration herabgesetzt werden kann, ohne daß sich die Ausbeute an $\frac{3}{2}$ vermindert. Durch Deutung der folgenden Experimente (Tabelle 9) wird dieser Befund näher untersucht.

Dazu wurde neben der Ausbeute an Dichlornorcaran die Menge der freigesetzten Cl^- -Ionen durch Titration in der wässrigen Phase bestimmt. Aus beiden Daten läßt sich die Carben-Hydrolyserate leicht errechnen.

Tabelle 9 : Chloridfreisetzung beim des Standardansatzes (0,1 Mol C_6H_{10} , 0,2 Mol 50% ige NaOH, 1 mMol TEBA 4 Std. 23°).

Exp.	Bedingungen	Cl^- in wäß. Phase [mMol] +)	CHCl_3 verbraucht [mMol]	davon hydrolysiert [mMol/%]	als CCl_2 -Addukt [mMol]
1	Standard 0,4 Mol CHCl_3	91,0	67,3	11,85/17,5	55,45
2	Standard 0,1 Mol CHCl_3	71,8	51,26	10,26/20,0	41,0
3	Standard 0,1 Mol CHCl_3 + 24 ml CH_2Cl_2	66,0	60,3	2,9/4,7	57,4
4	0,1 Mol CHCl_3 + 24 ml Petroleth.	43,5	32,7	5,3/16,4	27,4
5	0,1 Mol CHCl_3 + 24 ml Et_2O	27,3	18,9	4,2/22,2	14,7
6	Standard 0,2 Mol CHCl_3 + 16 ml CH_2Cl_2	79,75	68,08	5,8/8,5	62,25

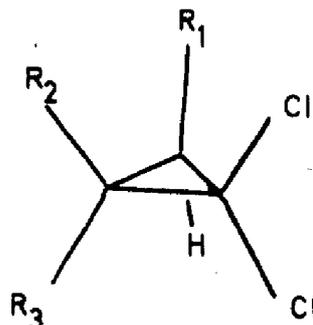
+) abzüglich der durch TEBA eingebrachten Menge

Daraus folgt, daß in dem Bereich, der durch die Experimente 1 und 2 abgedeckt ist, die Hydrolyserate unabhängig von der vorhandenen CHCl_3 -Menge ist. Da in der organischen Phase kein OH^- titrierbar ist muß die Hydrolyse an der Phasengrenze stattfinden oder sehr rasch sein. Weitere Experimente in unserem Arbeitskreis haben ergeben, daß die Extraktionskonstante für OH^- 10^4 x kleiner als die für Cl^- ist ²⁰⁾. Die absolute Größe der Phasengrenzfläche wird bei gleicher Rührgeschwindigkeit durch die Unterschlußkomponente bestimmt (Natronlauge) und deren Volumen ist in beiden Fällen gleich, folglich müssen auch gleiche Hydrolyseraten erwartet werden. Setzt man die Chloroform-Menge herab und sorgt durch Methylenchlorid-Zusatz dafür, das NaOH die Unterschlußkomponente bleibt, so sollte sich die Größe der Phasengrenzfläche nicht verändern. Proportional mit dem Absinken der absoluten CHCl_3 -Konzentration in der organischen Phase sollte auch die Hydrolyserate sinken, was durch die Experimente 2, 6 und 3 bestätigt wird. Geht man von 2 nach 6 über, so verringert man die CHCl_3 -Konzentration um 50%, die Hydrolyserate sinkt um 51%. Von Experiment 2 nach Experiment 3 verringert sich die CHCl_3 -Konzentration um 75% und die Hydrolyserate um 73%. Der Chloroform-Verbrauch bleibt aber in etwa konstant. Da mit sinkender CHCl_3 -Konzentration die Olefin-Konzentration relativ dazu ansteigt, wird das Gleichgewicht in Richtung auf die Dichlornorcaranbildung verschoben. Das Haloform wird effektiver genutzt.

Verwendet man unpolare Cosolventien (Exp. 4 und 5), so geht mit sinkendem CHCl_3 -Verbrauch die Addit ion zurück, während die Hydrolyse steigt. Durch die nun insgesamt unpolare org. Phase stellt sich ein neues Verteilungsgleichgewicht des Katalysators ein, er findet sich nun auch in der wässrigen Phase. Die Ausbeuten an Dichlornorcaran liegen in der Größenordnung die bei Verwendung geringerer Katalysatormengen gefunden wird. Die höhere Chlorid-Ionen-Konzentration kann eventuell auch durch Hydrolyse in micellarem System hervorgerufen werden.

3 OPTIMIERUNG DER MAKOSZA-REAKTION

Da Dihalogenocyclopropane begehrte Ausgangsprodukte für viele organische Synthesen sind²¹⁾, (neuere Arbeiten von SEEBACH et al²²⁾ und COREY et al²³⁾ erschien es sinnvoll, die bereits gewonnenen Erkenntnisse zur Optimierung zu nutzen. Systematisch untersucht wurden die Olefine 2, 4, 5, 6 die zu den Additionsprodukten 3, 7, 8, 9 führten



	R ₁	R ₂	R ₃
<u>3</u>	- (CH ₂) ₄ -		H
<u>7</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃
<u>8</u>	n-Bu	H	H
<u>9</u>	t-Bu	H	H

Ein Auswahl der durchgeführten Versuche ist in Tabelle 10 aufgelistet. Weitere Versuche sind in den Abbildungen VIII X und IX graphisch dargestellt.

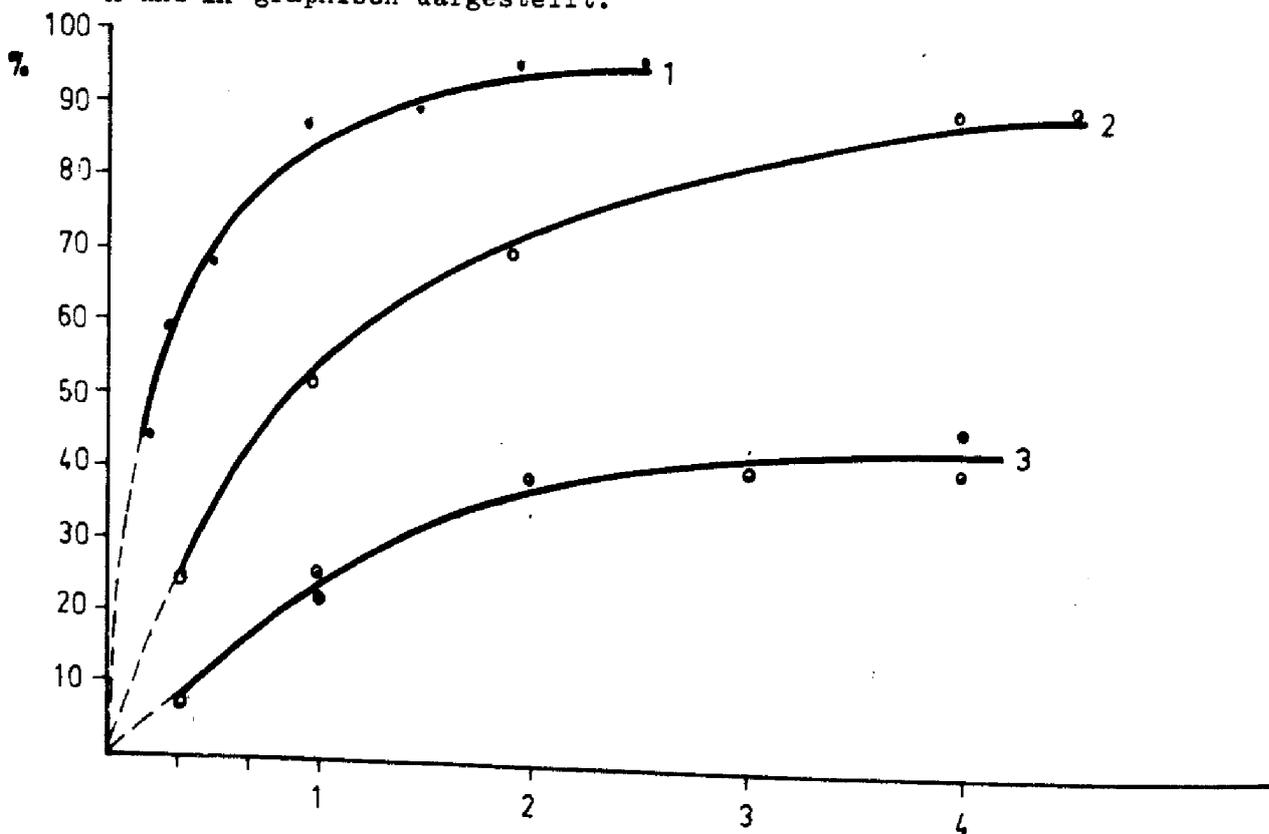


Abbildung VIII: Zeitabhängigkeit der Ausbeute an 3 (0,1 Mol Cyclohexen, 0,4 Mol CHCl₃, 1 mMol TEBA)
 Kurve 1: 0,2 Mol 50% ige NaOH 23°; Kurve 2: 0,4 Mol 50% ige NaOH 23°; Kurve 3: 0,4 Mol 50% ige NaOH 50°.

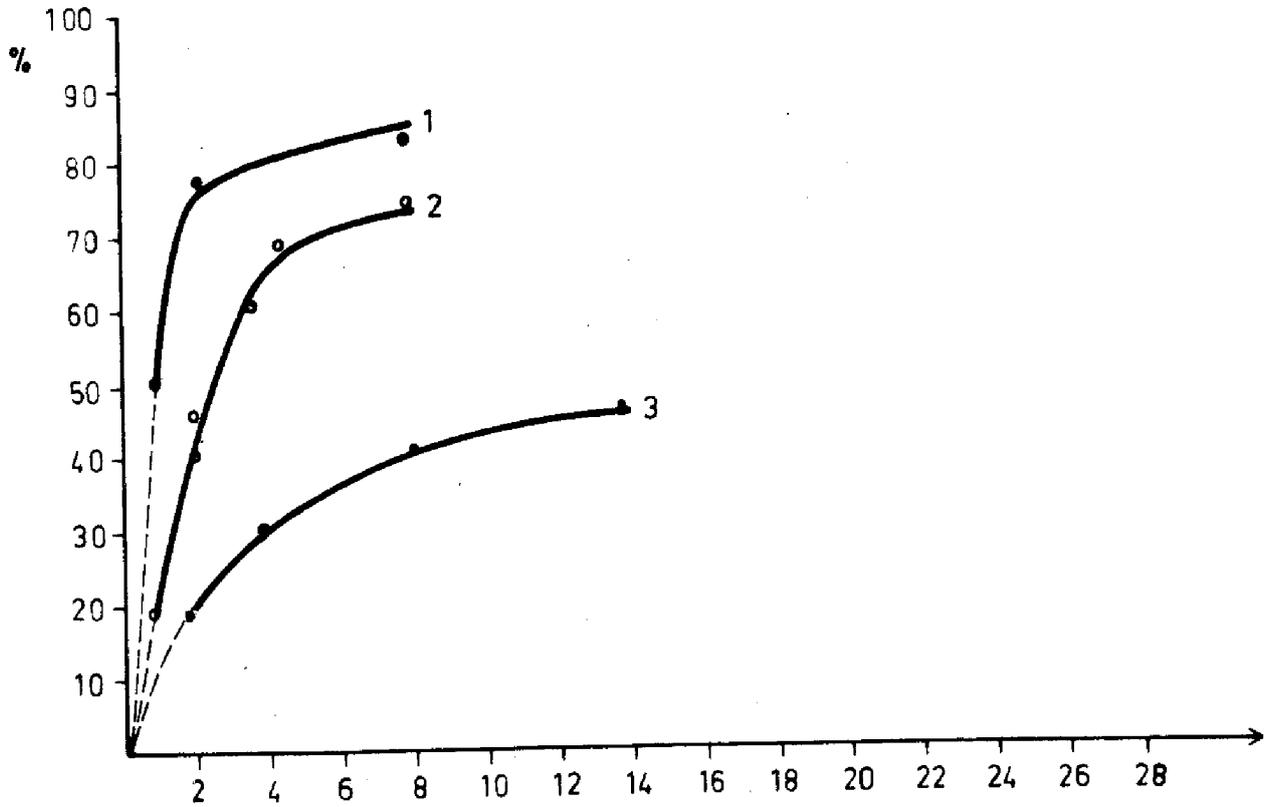


Abbildung IX: Zeitabhängigkeit der Ausbeute an 1,1-Dichlor-^{ZEIT [Std.]}
n-Hexylcyclopropan (Bedingungen wie Abb.VIII).

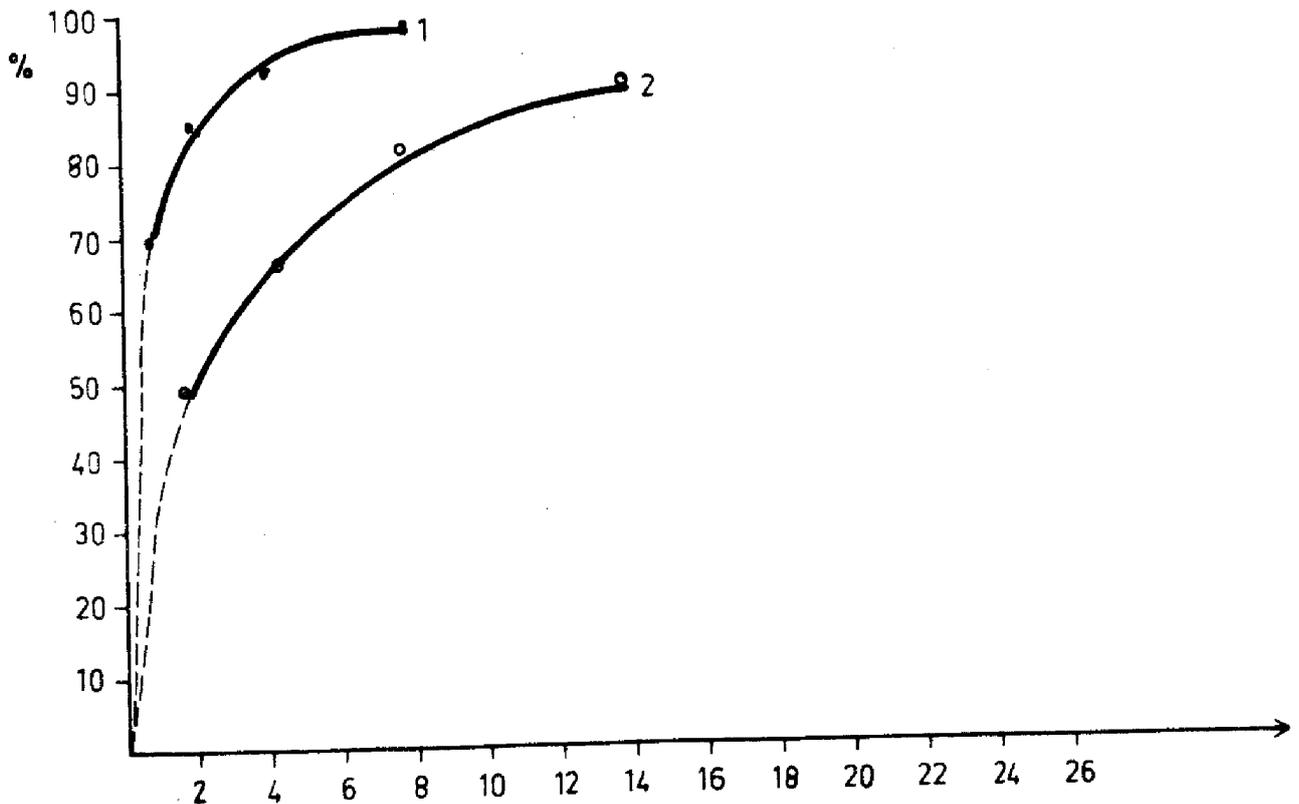


Abbildung X: Zeitabhängigkeit der Ausbeute an 1,1-Dichlor-^{ZEIT [Std.]}
2,2,3 Trimethylcyclopropan (Bedingungen wie
Abb. VIII).

Tabelle 10 : Versuche zur Optimierung der Carben-Addition. (0,1 Mol Olefin, 0,4 Mol Chloroform)
 3: 1,1-Dichlornorcaran; 7: 1,1-Dichlor-2,2,3-trimethylcyclopropan; 8: 1,1-Dichlor-2-n-hexylcyclopropan; 9: 1,1-Dichlor-2-tert-butylcyclopropan.

Katalysator [1 mMol]	NaOH [Mol]	Zeit [Std.]	T [°C]	Ausbeute [%]			
				3	7	8	9
TEBA	0,2	4	23	55	77	45	12
TEBA	0,2	11 Tage	23	23	93		
TEBA	0,2	1	50	51	61		
TEBA	0,2	48	50	86		63	
TEBA	0,4	1	50	90	95	50	
TEBA	0,4	2	50	93		76	29
Ph ₄ As ⁺ Cl ⁻	0,4	1	50	95			14
(C ₃ H ₇) ₃ N	0,4	2	50	97	97		13
(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ Br ⁻	0,4	2	23				23
C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ CH ₂ Ph(CH ₃) ₂ Cl ⁻	0,4	2	23	90			25,9
TEBA	1,0	2	23				33
TEBA	0,4	2	23		85	40	20

Hieraus wird deutlich, daß optimale Ausbeuten nicht nur durch Verlängerung der Reaktionszeit, sondern auch durch Natronlauge-Überschuß und Erhöhung der Temperatur auf 50° erzielt werden können. Eine weitere Temperatursteigerung (70°) bringt keine Verbesserung des Ergebnisses. Man erkennt aber auch, daß der Reaktion prinzipiell Grenzen gesetzt sind, die durch die Reaktivität des umgesetzten Olefins bedingt sind.

Zur Klärung wurde wieder die Hydrolyserate bestimmt

Tabelle 11.

Tabelle 11 : Chloridfreisetzung beim Rühren des Standard-Ansatzes (0,2 Mol 50% ige NaOH, 4 Std. 23^o) mit Chloroform.

Bedingungen	Cl in wäß. Phase [mMol]	CHCl ₃ verbraucht [mMol]	davon hydrolysiert [mMol/%]	als CCl ₂ ⁻ Addukt [mMol]
Standard				
+ 0,4 CHCl ₃				
+ 0,1 Cyclohexen	10,2	3,4	3,4	-
+ 1 mMol TEBA	62,3	20,8	20,8	-
0,4 CHCl ₃				
+ 1 mMol TEBA				
+ 0,1 Cyclohexen	91,0	67,3	11,85/17,5	55,45
+ 0,1 tert. Butyl-ethen	51,0	25,0	13,0/52,0	12,0
+ 0,1 2-Methylbuten(2)	87,0	80,4	3,3/4,1	77,1
+ 0,1 n-Hexen	70,4	53,6	8,4/15,7	45,2
+ 0,1 CHCl ₃				
+ 24 ml CH ₂ Cl ₂				
+ 1 mMol TEBA				
+ 0,1 tert. Butyl-ethen	29,75	23,4	3,1/13,4	20,3
+ 0,1 n-Hexen	45,2	41,8	1,7/4,0	40,1
+ 0,1 2-Methylbuten(2)	69,6	68,0	0,8/1,1	67,2

Unter den dort angegebenen Bedingungen findet man ohne Katalysator nach 4 h erst 5,1% des maximal möglichen Chlorids. Setzt man dem System katalytische Mengen TEBA, aber kein Cyclohexen zu, steigt die Hydrolyserate auf das Sechsfache an. In Gegenwart von Cyclohexen und Katalysator wird der Chloroformverbrauch nochmals beschleunigt, nämlich mehr als verdreifacht (20-fache Steigerung)⁺, aber jetzt dienen 5/6 zur Bildung des Carbenaddukts, nur 1/6 wird hydrolysiert. Der hydrolysierte Anteil ist sogar nur halb so groß wie ohne Cyclohexen. Es muß also eine Konkurrenzreaktion Hydrolyse/Cyclopropanbildung stattfinden. Das nucleophile Trimethylethen 4 reagiert so rasch mit dem Carben, daß nur 4,1% hydrolysiert werden, das reaktionsträgere tert.-Butyl-ethen 6 fängt nur etwa die Hälfte als Carbenaddukt ab, 52,0% hydrolysieren. Damit sind die Grenzen des Verfahrens abgesteckt. Setzt man die Olefine in äquimolaren Mengen mit Chloroform unter Methylenchlorid-Zusatz um, so wird bei sinkender Hydrolyse wieder die Cyclopropanbildung gesteigert.

Zu optimalen Bedingungen gehört neben hohen Ausbeuten auch ein kostengünstiges Arbeiten. Dazu ist es notwendig in kurzer Zeit und bei geringer Temperatur möglichst wenig Haloform zu hydrolysieren. Kurze Reaktionszeit läßt sich durch Natronlaugeüberschuß erzielen, die Hydrolyserate kann durch Methylenchlorid als Cosolvens gedrückt werden. Ein weiteres, repräsentatives Experiment zeigt Tabelle 12.

Tabelle 12 : Abhängigkeit der Ausbeute an Dichlornorcaran von Temperatur und Erhitzungszeit (0,1 Mol C_6H_{10} , 50% ige NaOH, 0,4 Mol $CHCl_3$, 1 mmol TEBA).

Bedingungen	Zeit bei 23° [Std.]	Zeit bei 50° [Std.]	Ausbeute [%]
Standard	2,5	-	39,5
Standard	-	0,2	10,7
Standard	2,5	0,2	61,5

+) gegenüber dem Wert ohne Olefin

Es ist also günstig, zum Abschluß der Reaktion kurz zu erwärmen. Erwähnt werden soll noch, daß der Maßstab der Reaktion ohne weiteres vergrößert werden kann. Wichtig dabei ist es, für gute Durchmischung zu sorgen.

4 ZUM AUFTRETEN VON FREIEN CARBEN IM ZWEIPHASENSYSTEM

Um nachzuweisen, daß auch bei der MAKOSZA-Reaktion intermediär freies Carben auftritt, wurde in Konkurrenzexperimenten die Selektivität bestimmt. Hierzu wurden die Standardbedingungen so verändert, daß eine Auswahl zwischen zwei angebotenen Olefinen stattfinden kann, das heißt, bei konstantem Olefin/ CHCl_3 -Verhältnis (1:4) wurden nur 10 mMol Natronlauge zugesetzt. Parallel dazu wurde nach DOERING¹⁾ Dichlorcarben erzeugt und mit den gleichen Olefinpaaren umgesetzt.

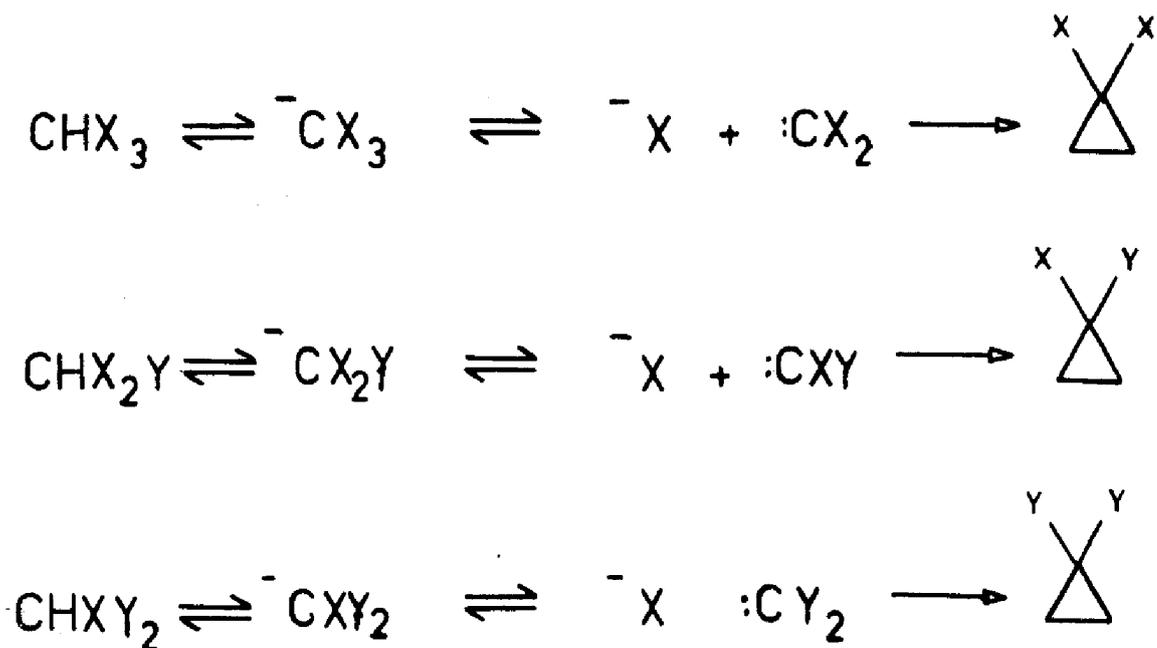
Die relativen Addukt mengen wurden durch GC ermittelt und sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Tabelle 13 : Relative Adduktmenge (bezogen auf Dichlor-norcaran) bei der Umsetzung jeweils zwei Olefine mit Dichlorcarben.

	Umsetzung nach		Lit. Werte ^{24, 25)}
	MAKOSZA	DOERING	
2-Methylbuten (1)	24,7	20,3	23,44
Cyclohexen	1,0	1,0	1,0
n-Hexen	0,22	0,23	0,186
3,3-Dimethylbuten(1)	0,003	0,003	0,002

Berücksichtigt man die Temperaturabhängigkeit der Selektivität, so stimmen die ermittelten Werte gut mit den Literaturdaten überein.

Da die Selektivitäten gleich sind und nach dem DOERING-Verfahren freies :CCl_2 auftritt, muß es auch unter MAKOSZA-Bedingungen auftreten²⁶⁾. Ein weiterer Beweis war das Auftreten von Halogenaustauschprozessen, die nur über intermediäre Carben ablaufen können²⁷⁾. Es läßt sich folgendes Schema schreiben:



NaCl und NaBr sind in zwar geringem aber doch merklichen Maße in konz. Natronlauge löslich, so daß Austauschprozesse zu erwarten sind. Tatsächlich erhält man nach 14-stündiger Umsetzung von 0,1 Mol Cyclohexen in 0,4 Mol chloroformfreiem Bromoform mit einer Lösung von 0,2 Mol NaOH und 0,04 Mol NaCl in 8g Wasser in Gegenwart von 1 mMol TEBA ein Gemisch aus ca. 97% Dibromnorcaran, 3% Bromchlornorcaran

und Spuren Dichlornorcaran. Gaschromatographisch wurden auch die gemischten Haloforme CHClBr_2 und CHCl_2Br nachgewiesen. Der umgekehrte Versuch Chloroform unter NaBr-Zusatz ergibt dagegen ausschließlich Dichlornorcaran. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Haloforme ist im Einklang mit der bei der Hydrolyse beobachteten leichteren Abspaltbarkeit des Bromidions gegenüber Chlorid²⁹⁾. Das beim Austausch entstehende $^-\text{CBrCl}_2$ verliert genau wie $^-\text{CBr}_2\text{Cl}$ bevorzugt Br^- .

Daß es sich nicht um eine normale Substitution handelt, belegt folgende Tatsache: In Abwesenheit von Natronlauge tritt im Bromoform selbst bei 14-stündigem Kochen mit konzentrierter Natriumchloridlösung in Gegenwart von TEBA keine Substitution ein, gemischte Haloforme können nicht nachgewiesen werden.

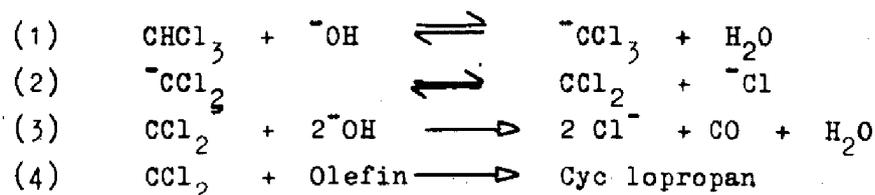
Man würde vielleicht vermuten, daß durch den Massenwirkungseffekt des zugestützten Halogenids die Gesamtreaktion verlangsamt wird. Das ist im allgemeinen nicht der Fall, da das Fremdhalogenuid nur in geringer Menge in der organischen Phase vorliegt. Eine Verlangsamung wird allerdings bei Zusatz von NaBr (nicht aber von NaCl!) zur Chloroform/TEBA-Reaktion beobachtet. Da Bromid etwa 25 mal besser als Chlorid extrahiert wird, erfolgt zunächst Verwandlung des TEBA-Chlorid ins TEBA-Bromid. Wie oben gezeigt, verlaufen Dichlorcarbenreaktionen mit quartären Ammoniumbromid generell langsamer als mit Chlorid-Salz. Sorgt man für höhere lokale Konzentration an Halogenid in der organischen Phase und läßt das Olefin weg, so sollten gemischte Haloforme darstellbar sein. Dieser Aspekt wird aber hier nicht weiter verfolgt, er soll an anderer Stelle in unserem Arbeitskreis bearbeitet werden. Eine Variante ist inzwischen publiziert³⁰⁾.

Der Nachweis, daß freies Dichlorcarben auftritt, ist mechanistisch wichtig, da in der Literatur auch carbenoide Zwischenstufen formuliert werden³¹⁾.

5 ÜBER DEN MECHANISMUS DER CARBENERZEUGUNG NACH MAKOSZA

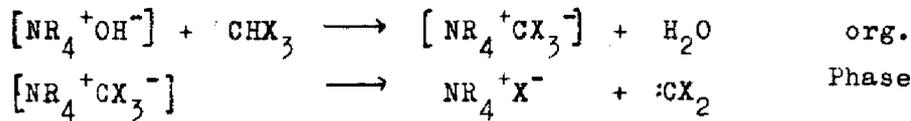
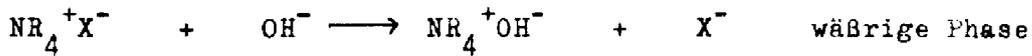
Wie schon in der Einleitung erwähnt, werden in der Literatur verschiedene Meinungen über den Mechanismus der Reaktion diskutiert ¹⁵⁾. Aus den im Rahmen dieser Arbeit gesammelten experimentellen Befunden kann nun entschieden werden ob es sich um eine Grenzflächenreaktion, eine Reaktion in micellarem System, eine echte Phasentransfer-Katalyse (Extraktion von quartärem Ammoniumhydroxid) oder aber um eine Katalyse des quartären Salzes in anderer Weise handelt.

Nachdem durch Konkurrenzexperimente und Halogenaustausch bewiesen werden konnte, daß intermediär freies Dichlorcarben auftritt, scheiden carbenoide Zwischenstufen aus der Diskussion aus. Prinzipiell lassen sich also folgende Gleichungen formulieren:



Aus den Hydrolyseversuchen an Haloformen durch den Arbeitskreis von HINE ist bekannt, daß die Ablösung eines Protons nach Gleichung 1 in schneller Reaktion erfolgt ³²⁾. Wir fanden auch in unserem System daß NaOD/D₂O schon nach 5 Minuten völlig mit CHCl₃ äquilibriert wird ³³⁾. Ohne Katalysatorzusatz sind die Reaktionen nach Gleichung 2, 3 und 4 nur langsam (vgl. Abschnitt 3), Katalysatorzusatz beschleunigt die Reaktion. Nimmt man nun eine Grenzflächenreaktion an, so sollte bei gleicher Rührgeschwindigkeit die Cyclopropanbildung parallel zu den oberflächenaktiven Eigenschaften der zugesetzten Verbindung sein. Das wird aber nicht beobachtet. Während beste Ausbeuten mit wenig wirksamen Tensiden (Ph₄As⁺Cl⁻, TEBA etc.) erzielt wurden, sind typische Tenside wie die verwendeten nichtionischen Verbindungen inaktiv. Damit scheidet eine reine Grenzflächenreaktion aus.

Ein lange angenommener Reaktionsablauf läßt sich folgendermaßen schematisieren:



Folgereaktion

Hier wurde postuliert, daß das Ammoniumsalz zwischen den Phasen hin und her wandert und dabei Hydroxid-Ionen als Ammoniumhydroxid-Ionenpaar von der wäßrigen Phase ins organische Medium überträgt.

Voraussetzung für einen solchen Reaktionsablauf ist, daß das Verteilungsgewicht wäßrig/organisch so liegt, daß X^- bevorzugt in die wäßrige Phase geht. Die Verteilung D_Q von Q zwischen den Phasen ist ¹⁵⁾

$$D_Q = \frac{[\text{QX}]_{\text{org.}}}{[\text{Q}^+]_{\text{Wasser}}} = E_{\text{QX}} [\text{X}^-]_{\text{Wasser}}$$

worin $[\text{QX}]_{\text{org.}}$ die Konzentration des Ionenpaares in der organischen Phase, $[\text{Q}^+]_{\text{Wasser}}$ und $[\text{X}^-]_{\text{Wasser}}$ die Konzentrationen in Wasser und E_{QX} der Extraktionskoeffizient ist. Konkurrieren zwei Anionen X^- um Q^+ , so ergibt sich folgende Gleichung:

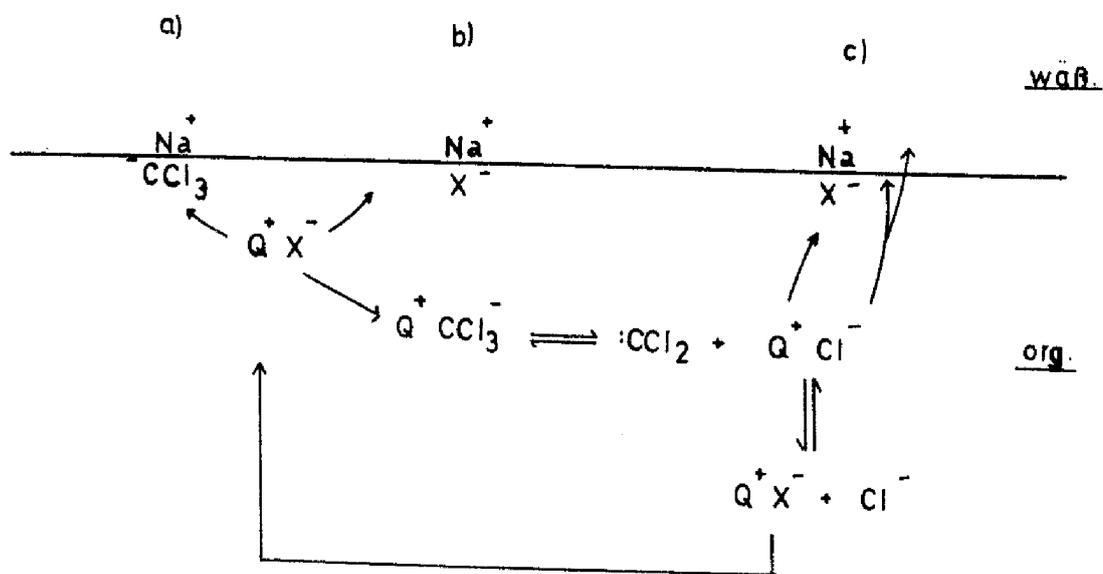
$$\frac{[\text{QX}]_{\text{org.}}}{[\text{QY}]_{\text{org.}}} = \frac{E_{\text{QX}} \cdot [\text{X}^-]_{\text{Wasser}}}{E_{\text{QY}} \cdot [\text{Y}^-]_{\text{Wasser}}}$$

Nachdem bewiesen war, daß die Extraktion von Cl^- ins organische Medium um Zehnerpotenzen größer ist als die von OH^- ²⁰⁾ mußte auch dieser mechanistische Vorschlag aufgegeben werden.

Da außerdem gezeigt werden konnte, daß das Ammoniumsalz quantitativ in der organischen Phase vorliegt, ist auch eine micellare Katalyse ausgeschlossen. Eine soeben erschienene Publikation ³⁴⁾ liefert einen weiteren Beweis: mit festem NaOH, TEBA, Chloroform und Olefin wurden gute Ausbeuten an Dichlorcyclopropan erhalten.

Ebenso ausgeschlossen ist die Katalyse durch inverse Micellen in der organischen Phase, da hier ja kein OH^- nachgewiesen werden konnte. Außerdem sind gute Katalysatoren schlechte Micellbildner (TEBA, $\text{PH}_4\text{As}^+\text{Cl}^-$ etc.). Die auch für inverse Micellen charakteristische Abhängigkeit der Reaktion von der Konzentration des Micellbildners (kritische Micellkonzentration) ³⁵⁾ wurde bei unseren Experimenten nicht festgestellt.

Für den Reaktionsablauf muß also ein Mechanismus postuliert werden, wie er in folgendem Schema skizziert ist:



Durch die Wirkung der starken Base wird an der Phasengrenze Chloroform deprotoniert. Das entstehende CCl_3^- (a) bleibt an der Phasengrenze verankert und "wartet" auf die Ablösung durch den Katalysator. Es bleibt wie in Abschnitt 2.4 gezeigt tagelang reaktionsbereit.

Beim Ablösen (b) muß es mit dem Katalysator-Kation (Q^+) wechselwirken. Nun ist es sinnvoll die Kugelmodelle der quartären Kationen zu betrachten: das relativ kleine Ammonium-Zentralion wird durch größer werdene Alkylreste an der Wechselwirkung mit dem CCl_3^- gehindert. Die Fähigkeit des Kations zur Ausbildung eines, zumindest kurzlebigen, Ionenpaares mit dem an der Phasengrenze verankerten Trichlormethylid-Anion wird eingeschränkt und somit auch die Carbenbildung verringert. Gestützt wird diese These durch Betrachtung der katalytischen Aktivität der quartären Phosphonium-Salze (Tabelle 6, Abschnitt 2.9). Da das Phosphonium-Zentralion größer ist und auch durch die veränderte Orbitalsituation besser mit dem CCl_3^- in Wechselwirkung treten kann, steigt die Ausbeute.

Nun wird auch der besonders gute Reaktionsverlauf mit $Ph_4As^+Cl^-$ erklärbar. Hier ist Resonanzstabilisierung, die zu einer Minderung der Ladungsdichte am Zentralion führt, erschwert, da a) nur ungünstige d-Orbitale zur Verfügung stehen und b) die C-As-Bindungsschwächer als die C-P-Bindung ist (größerer Abstand).³⁶⁾ Das große As^+ kann besonders gut mit dem CCl_3^- wechselwirken. Weiterhin zeigt sich, daß das so gebildete Ionenpaar $[Q^+CCl_3^-]$ nicht stabil ist: Schüttelt man die Chloroformlösung ohne Olefin mit Natronlauge, trennt und setzt danach erst das Olefin zu, so wird kein Cyclopropan gebildet. Die Carbenfreisetzung aus dem $[Q^+CCl_3^-]$ erfolgt nahe der Phasengrenzfläche.

Ist kein Olefin vorhanden so steht das Carben im Gleichgewicht mit dem Trichlormethylid-Anion und wird langsam hydrolysiert. Die Rückreaktion mit einem Halogenid ist schneller als die Hydrolyse²⁷⁾.

Da die OH^- -Ionen-Konzentration konstant ist, ist die Hydrolysegeschwindigkeit nur abhängig von der $CHCl_3$ -Konzentration (vgl. Abschnitt 2.9). Olefinzusatz läßt Chloroform-Verbrauch ansteigen. Der Anteil hydrolysier-

tes CHCl_3 schwankt je nach Nucleophilie des Olefins zwischen dem Normwert (ohne Olefin) und 0. Das verbrauchte CHCl_3 wird zur Cyclopropan-Bildung genutzt.

Verringert man die CCl_3^- -Konzentration, so wird auch weniger $[\text{Q}^+\text{CCl}_3^-]$ gebildet, bei gleicher Olefinkonzentration sinkt die Ausbeute der Addition. Die hier freiwerdenden Chloridionen bilden ein Ionenpaar mit Q^+ .

$[\text{Q}^+\text{Cl}^-]$ kann nun erneut mit einem Trichlormethylid-Anion in Wechselwirkung treten.

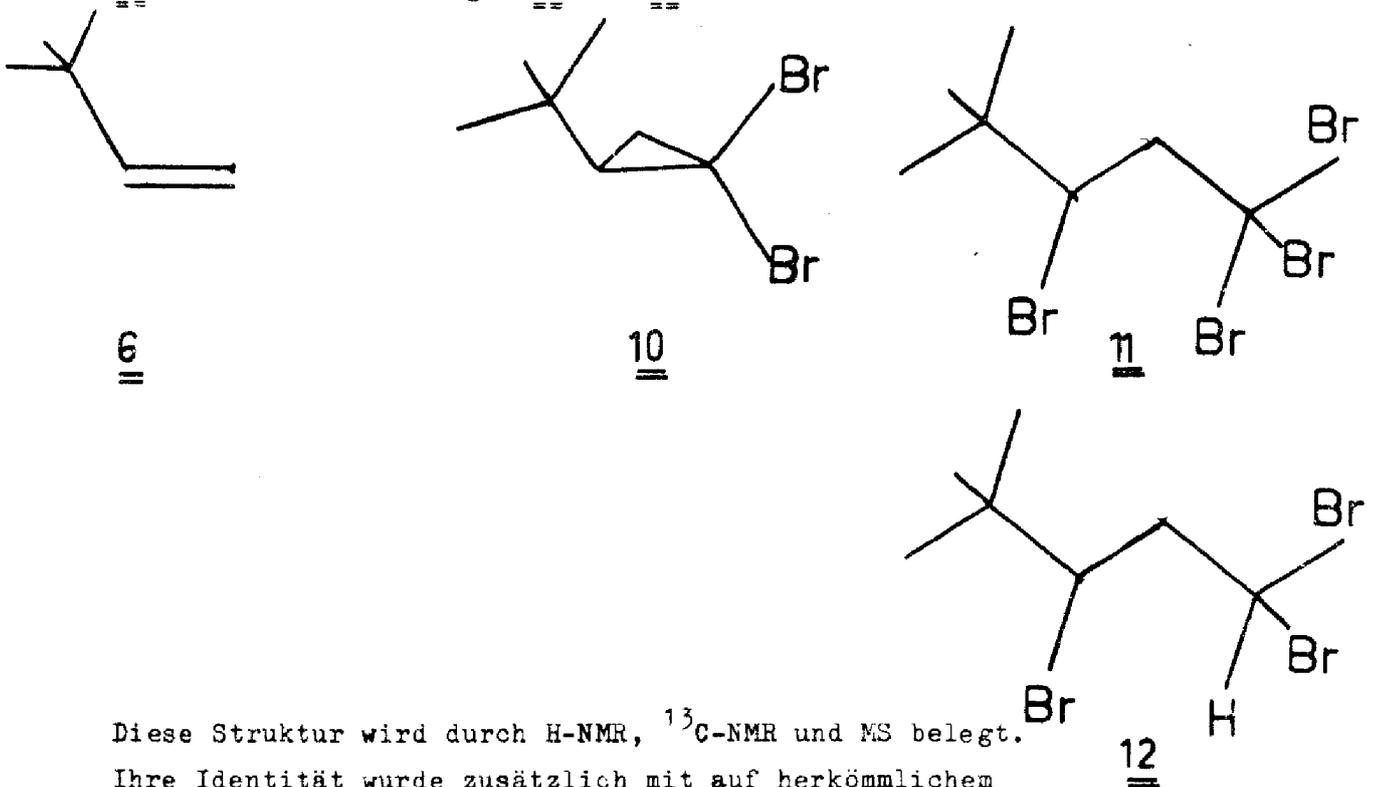
Der in Abschnitt 2.8 festgestellte dramatische Effekt der Anionen auf den Reaktionsablauf geht in gewissem Maße mit dem Extraktionsverhalten der Anionen parallel. Die Extraktionskoeffizienten der Tetrabutylammoniumsalze zwischen Wasser und Chloroform sind bekannt^{18,38}). Man muß sich vor Augen halten, daß bei der Carbenerzeugung Chloridionen freigesetzt werden. Hydrophiler als Chlorid ist nur das Hydrogensulfat, alle anderen Ionen werden bevorzugt mit dem Katalysator im organischen Medium vorliegen. Damit werden die gefundenen Effekte qualitativ verständlich: Die lipophileren Anionen verbleiben nach der Wechselwirkung von Q^+ mit CCl_3^- im organischen Medium. Sie sind an der Phasengrenze mit Na^+ als Gegenion verankert. Die Oberfläche wird für die erneute Deprotonierung eines Chloroform-Moleküls blockiert.

Das sich unter (b) bildende $[\text{Q}^+\text{Cl}^-]$ kann an der Phasengrenze mit dem Trichlormethylid-Anion oder aber mit seinem ursprünglichen Gegenion wechselwirken. Die Lage dieses Gleichgewichtes wird durch die Extraktionskonstanten bestimmt. Sind sie von vergleichbarer Größe (Chlorid/Benzoat, Perchlorat/ β -Naphthalinsulfonat) so wird Q^+ mit dem Ion wechselwirken, mit dem es das stabilere Ionenpaar bilden kann; das ist das kleinere, anorganische Anion.

6 ÜBER DIE REAKTION VON STERISCH GEHINDERTEN OLEFINEN
MIT BROMOFORM UND KONZ. NATRONLAUGE.

Im Rahmen von Versuchen, die MAKOSZA-Reaktion zur Gewinnung von Dibromcyclopropanen zu optimieren, wurde gefunden, daß in einer Nebenreaktion in oft beträchtlicher Menge Produkte durch radikalische Addition von Bromoform und Tetrabrommethan gebildet werden.

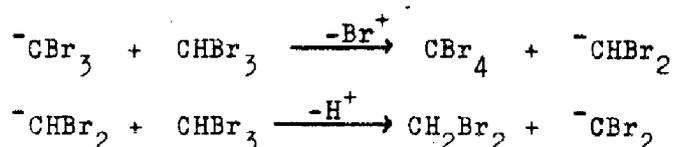
Setzt man 3,3-Dimethylbuten-(1) 6 mit Bromoform und konz. Natronlauge in Gegenwart von quartären Ammoniumsalz oder Kronenethern um, so erhält man neben dem erwarteten Addukt 10 auch die Verbindungen 11 und 12.



Diese Struktur wird durch H-NMR, ¹³C-NMR und MS belegt. Ihre Identität wurde zusätzlich mit auf herkömmlichem Weg dargestellten Material bewiesen (dazu wurde tert.-Buthylethen mit CBr₄ bzw. mit CHBr₃ versetzt und vier Stunden bestrahlt). Durch fraktionierte Destillation lassen sich außerdem CBr₄ 13 und Br₂-C-Br₂ 14 abtrennen. Gaschromatographisch wurde Methylenebromid 15 zugeordnet und Br₂HC-CBr₃ 16 abgetrennt und durch MS identifiziert.

Hinweis darauf, daß 11 und 12 durch radikalische Reaktion gebildet werden war, daß bei Durchführung im Dunkeln unter N₂ oder durch Zugabe von Radikalfängern nur 10, 13, 14 und 15 im Reaktionsgemisch nachweisbar waren.

Setzt man nur CHBr₃/NaOH/TEBA in die Reaktion ein, so lassen sich nach 4 Std. 13,2% CBr₄ gewinnen. Tetrabrommethan entsteht durch Abspaltung von Br⁺ aus Bromoform nach: ³⁹⁾



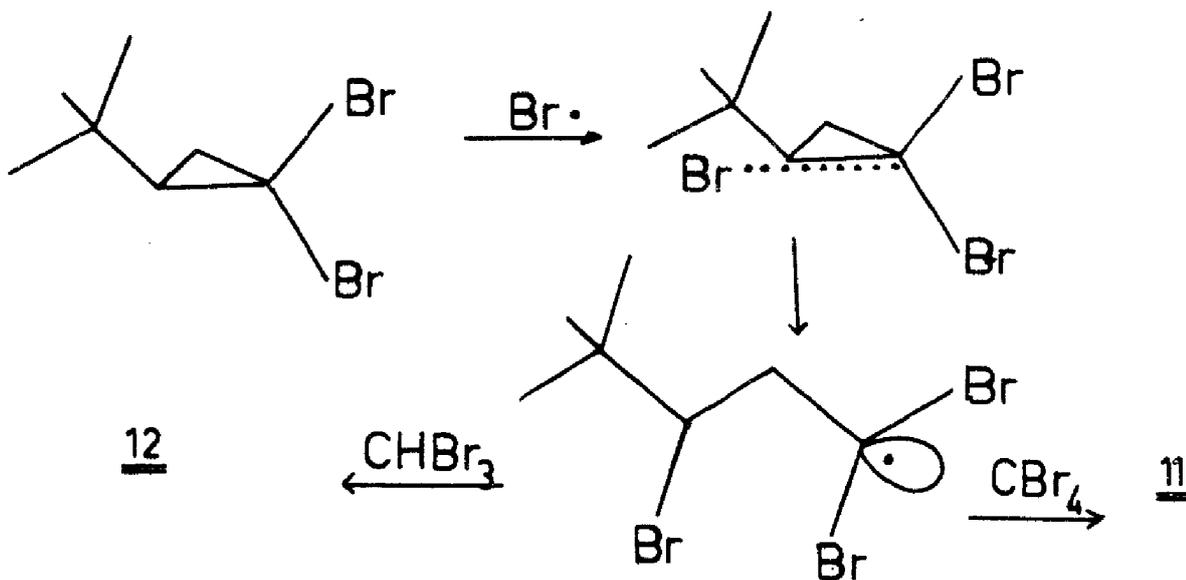
Einmal gebildetes CBr₄ kann homolytisch leicht zerfallen und in der üblichen Kettenreaktion abreagieren. Die Produktverteilung zeigt Tabelle 13.

Tabelle 13 : 0,1 Mol tert.-Buthylethen, 0,4 Mol 50% ige NaOH, 0,2 Mol CHBr₃, 1 mMol Katalysator.
(CHBr₃ ist frei von CBr₄ und CH₂Br₂)

Bedingungen	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>
4 ^h , 23°			
a) TEBA	3,1	10,1	
b) Bu ₄ N ⁺ HSO ₄ ⁻	5,2	8,4	
4 ^h , 50°			
a) TEBA	3,3	19,0	6,0
b) Bu ₄ N ⁺ HSO ₄ ⁻	6,0	12,4	
c) 15-Krone-5	9,1	11,3	3,8
24 ^h , 23°			
a) TEBA	10,8	13,6	8,3
b) Bu ₄ N ⁺ HSO ₄ ⁻	14,1	10,3	
24 ^h , 50°			
a) TEBA	3,7	26,2	18,2
b) Bu ₄ N ⁺ HSO ₄ ⁻	8,6	15,9	

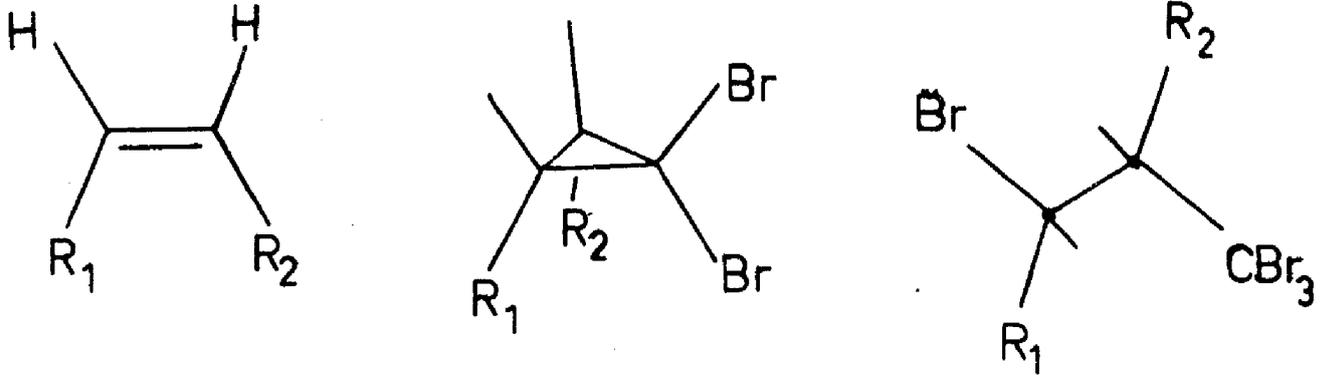
Aus Tabelle 13 kann man entnehmen, daß die Ausbeute an 11 und 12 mit steigender Temperatur wie erwartet ansteigt, die von 10 wie erwartet sinkt. Dies wird besonders deutlich bei dem 24-Stunden-Experiment. Während bei Raumtemperatur noch 10,8% 10 entstehen, sind es bei 50° nur noch 3,7%. Betrachtet man zusätzlich die 4-Stunden-Werte, so sieht man, daß die Reaktion zur Bildung von 10 bei 23° mit der Zeit fortschreitet, während sie bei 50° schon nach 4 Stunden zum Stillstand kommt. Das kann zwei Ursachen haben:

1. Die Hydrolysegeschwindigkeit wird mit steigender Temperatur so groß, daß das gebildete Dibromcarben keine Chance hat mit dem nur schwach nucleophilen 6 zu reagieren.
2. Einmal gebildetes 10 könnte bei höherer Temperatur 40) mit vorhandenen Br· in einer homolytischen Addition zu 11 oder 12 werden.



Um auszuschließen, daß die Reaktion nach dieser Gleichung stattfindet, wird 10 bei 0° 12 Stunden unter MAKOSZA-Bedingungen umgesetzt. Neben unverändertem Ausgangsprodukt findet man nur Tetrabrommethan und Methylbromid im Reaktionsgemisch. Damit wird deutlich, daß die hohe Hy-

drolysrate zur Erklärung des Ergebnisses herangezogen werden muß. Um zu weiteren Erkenntnissen zu gelangen, werden die Olefine 17, 18, 2 und das sterisch extrem stark gehinderte Bornylen 23 eingesetzt⁴¹⁾.



	R ₁	R ₂
17	n-C ₆ H ₁₃	H
18	Ph	H
2	-(CH ₂) ₄	

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 14.

Tabelle 14 : Produktverteilung bei der Umsetzung von Olefinen mit CBr₄, 50% iger NaOH und TEBA.

Olefin	:CBr ₂ -Addukt	Radikalische Addition
17	80,5	4,5 ⁺⁾
18	93,4	
2	93,7	

⁺⁾ unabhängig synthetisiert nach Lit.:⁴²⁾

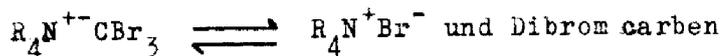
Aus diesen Werten ist deutlich zu entnehmen, daß bei nucleophileren Olefinen die Dibromcyclopropanbildung bevorzugt ist. Sowohl die Hydrolyse, wie auch radikalische Reaktion

sind behindert.

Damit wird das eingangs für Dichlorcarben Bewiesene nochmals deutlich demonstriert:

Das an der Phasengrenze verankerte CBr_3^- "wartet" auf die Ablösung durch den Katalysator. Ist diese erfolgt, kann sich das Tribrommethylyd-Anion im Inneren der organischen Phase auf zwei Wegen stabilisieren,

1. Durch Ausstoß eines Br^- und Bildung von Dibromcarben nach



2. Durch Abspaltung von Br^- aus Bromoform unter Bildung von Tetrabrommethan.

Die Reaktion nach 1.) ist favorisiert, wenn ein nucleophiles Olefin Dibromcarben aus dem Gleichgewicht herausnehmen kann. Ist das vorhandene Olefin reaktionsträge, so wird das Carben hydrolysiert oder es reagiert mit vorhandenen Bromid-Ionen zum CBr_3^- . Das Tribrommethylyd-Anion stabilisiert sich nun irreversibel nach 2.).

Interessant erschien uns die Umsetzung von Bornylen 23, das gegenüber Phenyl-(trichlormethyl)quecksilber als Carbenspender völlig unreaktiv ist ⁴³⁾.

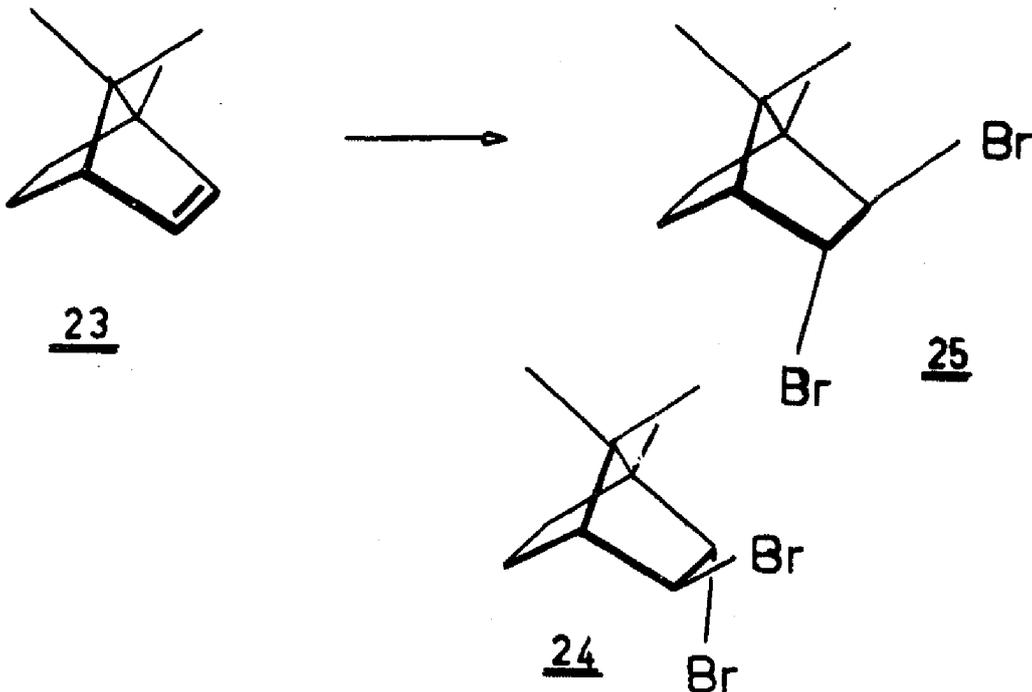
Hier ist durch Substitution der H-Atome an C_7 durch sterisch anspruchsvolle CH_3 -Gruppen die exo-Seite völlig abgeschirmt. Diese Hinderung überwiegt die der endo-5,6-H-Atome, die sonst den Angriff auf die exo-Seite dirigieren; so wird bei der Epoxidierung von Apobornylen das endo-Epoxid gebildet ^{44,45)}.

Auch in unserem Fall wurde kein Carben-Addukt isoliert. Neben C_2Br_4 und CBr_4 wurde in 20,5% Ausbeute ein 3:1 Gemisch der Isomeren 24 und 25 gebildet.

Die Strukturzuordnung stützt sich neben MS und Elementaranalyse auf das NMR-Spektrum des Isomerengemischs.

So zeigt das 2- H_{exo} in 24 ein dd bei $\delta = 4,57$ mit einer im üblichen Bereich liegenden trans-vicinalen Kopplung von 4,5 Hz und einer W-Kopplung mit 6- H_{exo} von 2,5 Hz. Das 3- H_{endo} erscheint durch Kopplung mit seinem exo-

Nachbarn als Dublett bei $\delta = 4,01$. Es ist wie bei Norbornensystemen üblich zu höherem Feld verschoben und koppelt nicht mit dem Brückenkopf-H. ⁴⁶⁾ 4-H ist durch Kopplung mit 5-H_{exo} zu einem Dublett $\delta = 2,08$, $J = 5,0$ Hz aufgespalten. 2-H_{endo} in 25 zeigt bei $\delta = 4,04$ ein Dublett mit $J = 5,0$ Hz. Das 3-H_{exo} tritt bei $\delta = 4,04$ in Resonanz und ist zu einem dreifachem Dublett aufgespalten, ($J_{2endo} = 5,0$ Hz, $J_4 = 4,5$ Hz, $J_{5exo} = 2,5$ Hz). Das Brückenkopfproton zeigt ein Doppeldublett $\delta = 1,43$, $J = 4,5 + 5,0$ Hz.



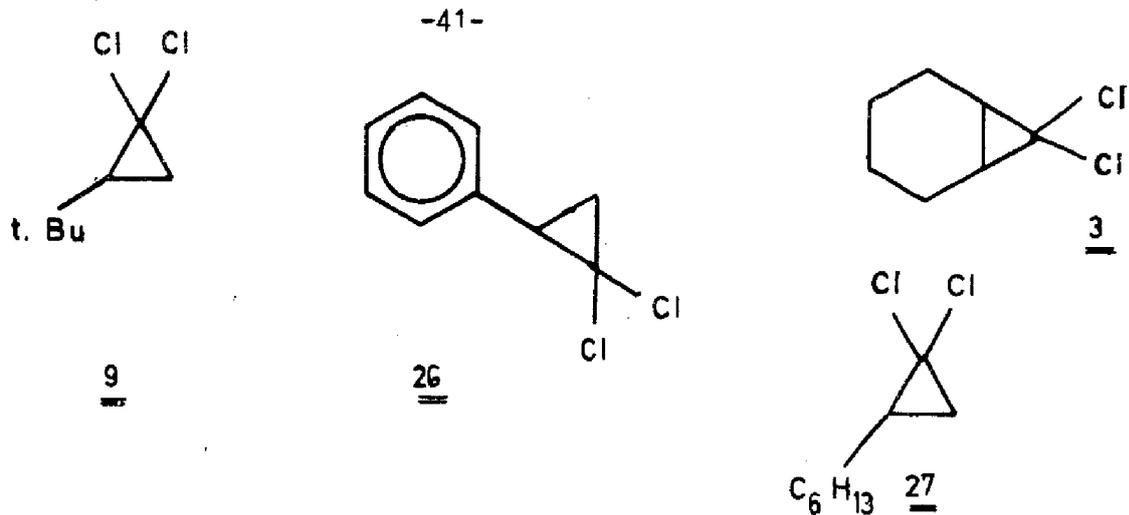
In unabhängiger Synthese wurden beide Verbindungen durch Addition von Br^{*} an Bornylen synthetisiert.

Damit ist die Struktur eindeutig belegt.

Neben 24 und 25 entstand eine geringe Menge einer bromreicheren Verbindung, die sich leicht zersetzte und in ihrer Struktur nicht aufgeklärt wurde.

Zur weiteren Abgrenzung wurden die Reaktionslösungen nach Umsetzung der Olefine 2, 6, 17, 18 mit CHCl₃/NaOH/TEBA genau untersucht.

Außer den Carbenaddukten 9, 26, 3, 27 konnten keine Produkte isoliert werden.

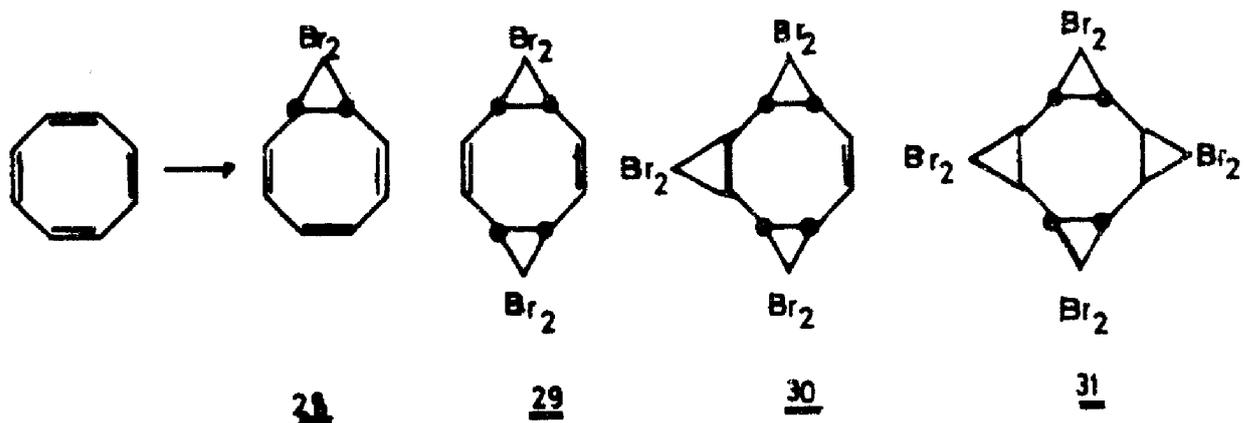


Nach der Umsetzung von Bornylen mit Chloroform konnte auch kein Carbenaddukt isoliert werden. Es entstand in geringer Menge ein komplexes Gemisch chlorreicher Verbindungen, die nicht weiter aufgetrennt wurden.

In einem Versuch ohne Olefin konnte kein CCl₄ nachgewiesen werden. Daraus folgt, daß ⁻CCl₃ nicht zur Abspaltung von Cl⁺ aus Chloroform befähigt ist, dazu müssen höher chlorierte Verbindungen vorliegen⁴⁷⁾. Zusatz von CCl₄ verändert das Reaktionsverhalten nicht, es entsteht kein [•]CCl₃. Die Nebenreaktion ist spezifisch für CHBr₃.

7 CYCLOOCTATETRAEN UND DIBROMCARBEN

Setzt man Cyclooctatetraen und Bromoform in die MAKOSZA-Reaktion ein, so erhält man neben den lange bekannten Addukten 28⁴⁸⁾ und 29⁴⁹⁾ auch geringe Mengen eines sehr schwer löslichen Produktes.



Ein Methylenchlorid-Auszug ergab in 0,8% Ausbeute eine kristalline Substanz deren Analyse auf $C_{11}H_8Br_6$ paßte. Das Massenspektrum zeigt $M - 2Br$ mit dem für 4 Brom charakteristischen Isotopenmuster. Das NMR-Spektrum enthält ein Singulett für die olefinischen Protonen ($\delta = 5,74$) und ein Dublett für die allylischen Protonen ($\delta = 2,47$, $J = 10$ Hz). Das dazu jeweils nachbarständige Proton zeigt ein dreifaches Dublett ($\delta = 2,06$, $J = 10,0, 4,5$ und $2,5$ Hz). Aus diesen Daten und dem Vergleich mit dem nach Literatur⁵⁰⁾ dargestelltem Trisaddukt von Dichlorcarben an Cyclooctatetraen folgt Struktur 30.

Daneben erhält man in 0,3% Ausbeute eine Verbindung, die nach Analyse die Zusammensetzung $C_{12}H_8Br_8$ hat. Die höchste Spitze des Massenspektrums entspricht $M - 2Br$. Das NMR-Spektrum enthält ein Singulett ($\delta = 1,45$). Es muß sich um Verbindung 31 handeln.

Der entgültige Beweis wurde durch Umwandlung von 30 in 31 erbracht (6,8% Ausbeute). Die Verbindung 30 und 31 sind in besserer Ausbeute (10,3% bzw. 1,2%) auch aus dem Monoaddukt 28 zugänglich.

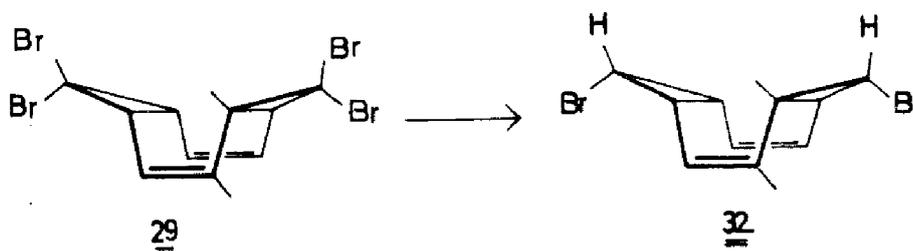
Wie die entsprechenden Dichlorcarbenaddukte⁵⁰⁾, so sind auch 30 und 31 thermostabil. 30 konnte bei 215° im Vakuum unzersetzt sublimiert werden.

8 REAKTIONEN DER DIBROMCARBEN-BISADDUKTE AN CYCLOOCTATETRAEN

Um auf dem Eingangs geschilderten Syntheseweg zu dem hochsymmetrischen Hepta-Cyclododecansystem 1 zu gelangen,



war es zunächst erforderlich, eine Methode zu entwickeln, nach der in optimaler Weise die beiden exo-Bromatome aus 29, reduktiv entfernt werden können.



8.1 Umsetzung mit Tributylzinnhydrid

In meiner Diplomarbeit ⁵¹⁾ konnte ich zeigen, das 32 durch Reduktion von 29 mit Tributylzinnhydrid in 46% Ausbeute entsteht. Durch Optimierung dieser Reaktion konnte 32 sterisch einheitlich in 97% Ausbeute isoliert werden. Trotz dieses Ergebnisses wurde versucht andere Wege zur Darstellung von 32 aufzuzeigen.

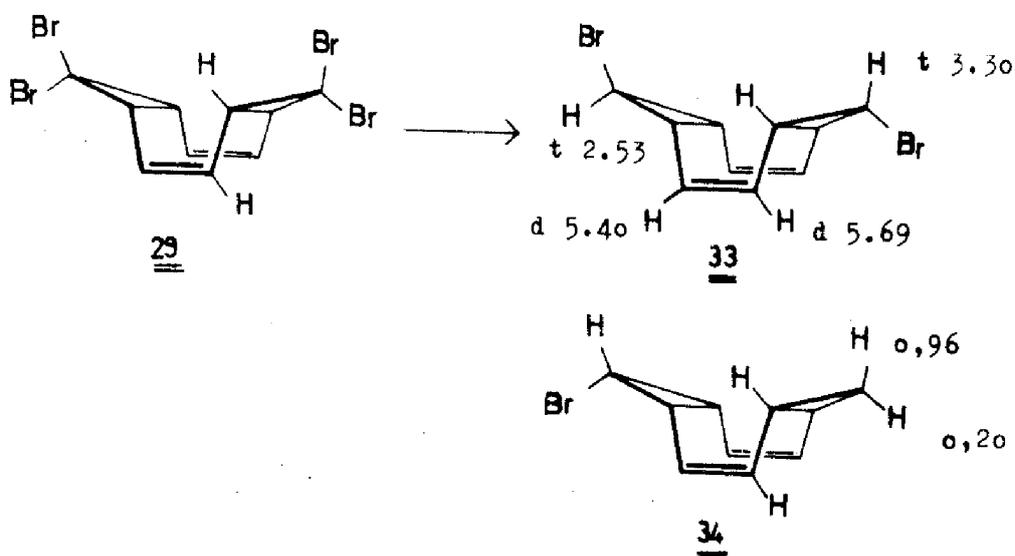
Nachteil der Reduktion mit Tributylzinnhydrid ist, daß

es a) preiswert nicht darstellbar ist, und daß b) das Reaktionsprodukt von einem vollem Äquivalent Tributylzinnbromid abgetrennt werden muß. Letzteres ist bei der vorliegenden Reaktion besonders delikates, da der Siedepunkt des Trialkylzinnbromids mit dem Sublimationspunkt von 32 fast zusammenfällt.

Eine aus ähnlichen Gründen von COREY ⁵²⁾ in die Literatur eingeführte Variante, die bei einfacheren Verbindungen gute Ausbeuten lieferte, war hier mit Erfolg nicht anzuwenden.

8.2 Umsetzung mit Lithiumaluminiumhydrid

Eine von JEFFORD ⁵³⁾ vorgeschlagene Methode zur Reduktion von reaktionsträgen Halogeniden mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem THF ergab bei Anwendung auf 29 neben unumgesetzter Ausgangsverbindung in nur 10,9% Ausbeute ein Gemisch der Verbindungen 33 und 34 in etwa gleichen Anteilen.

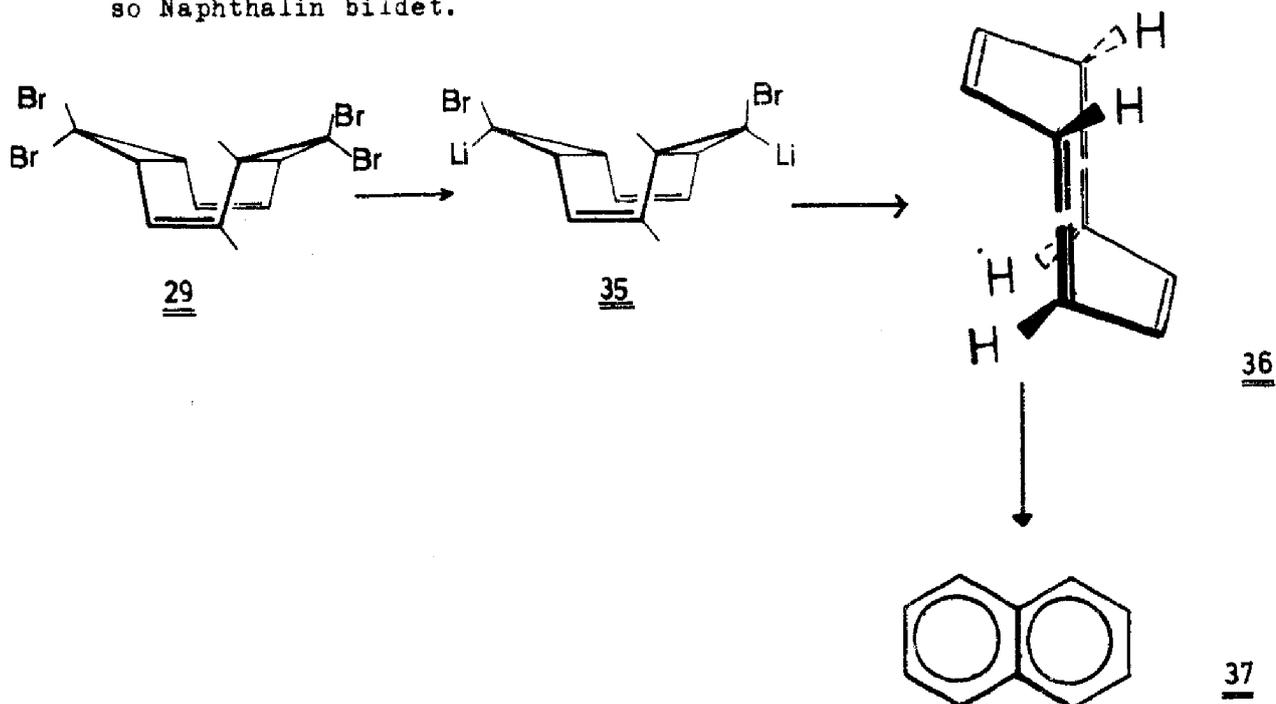


Durch Chromatographie an Kieselgel (Petrolether) wurde das Gemisch getrennt. Die Zusammensetzung wurde durch Analyse, und die Struktur durch das NMR Spektrum belegt

Die Bestimmung der Konfiguration an den C-Atomen die noch Halogen tragen, beruht auf der Tatsache, daß cis-Anordnung zweier vicinaler H-Atome am Cyclopropanring zu einer größeren Kopplung Anlaß geben, als die entsprechende trans-Anordnung⁵⁴⁾. Das Resonanzsignal bei tieferem Feld mit der größeren Kopplungskonstanten wird dem exo-H zugeordnet.

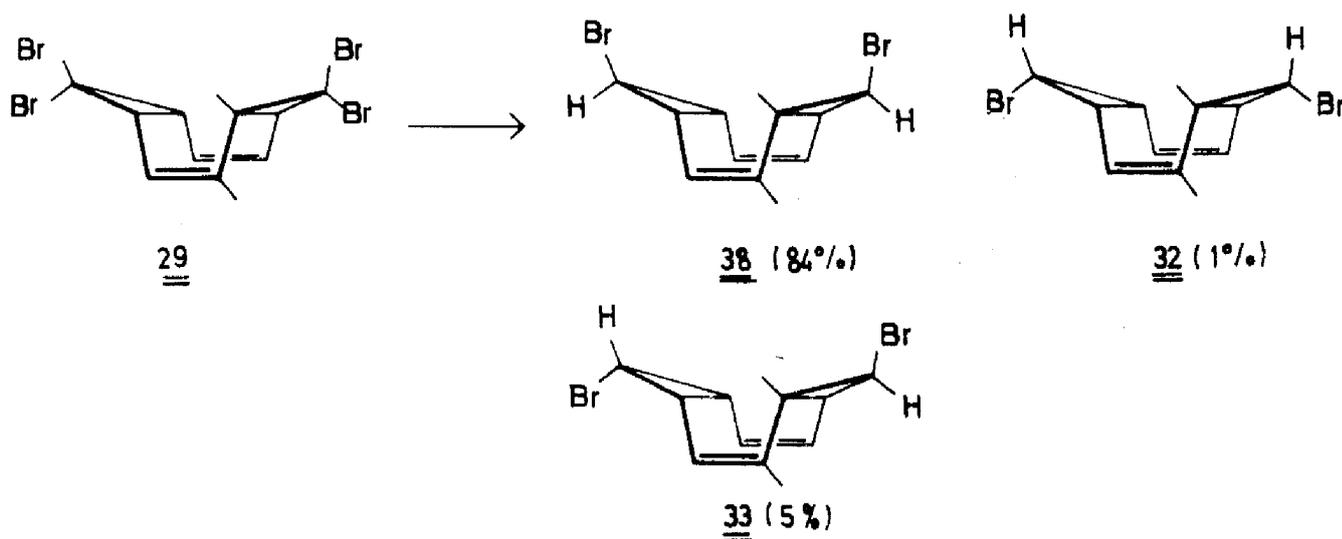
8.3 Umsetzung mit Alkyl-Lithium-Verbindungen

Geminale Dihalogenocyclopropane bilden mit Lithium-alkylen Carbenoide; speziell bei 1,1-Dibromcyclopropanen kann durch LiBr-Abspaltung intermediär ein Carben entstehen, das bevorzugt innermolekular reagiert⁵⁵⁾. So führt zum Beispiel eine conrotatorische Ringöffnung⁵⁶⁾ zu Allenen^{55,49)}. Ursache dafür ist die thermische Instabilität der Carbenoide. Viele der primär entstehenden 1-Brom-1-lithiocyclopropane sind jedoch bei tiefer Temperatur stabil und können mit Elektrophilen umgesetzt werden^{58,59)}. Über die Reaktion von 29 mit Methyllithium wird berichtet⁴⁹⁾ daß auch bei tiefer Temperatur nur Ringöffnung beobachtet wird. Isoliert wird ausschließlich Naphthalin, da entstehendes meso-Cyclodecahexan(1, 2, 4, 6, 7, 9,) 36 spontan in einem disrotatorischen Prozess ringschließt und so Naphthalin bildet.



Nacharbeit mit Butyllithium ergab, daß 29 bei -90° völlig unreaktiv ist. Durchführung der Reaktion bei höheren Temperaturen zeigte, daß das bis -65° gilt: selbst bei achtstündiger Einwirkung von Butyllithium wurde 29 unverändert zurückgewonnen. Bei Temperaturen oberhalb -48° wird dagegen nach nur einer Stunde Reaktionszeit, ein komplexes Gemisch isoliert, aus dem die Hauptkomponente Naphthalin abgetrennt werden konnte.

Setzt man 29 bei -55° mit Butyllithium um, so entsteht quantitativ das lithiierte Cyclopropan 35. Vorsichtige Methanolyse bei gleicher Temperatur ergibt in 90% Gesamtausbeute ein Gemisch der Verbindungen 38, 32, und 33.



Die Struktur von 38 ist unter anderem durch das NMR-Spektrum eindeutig belegt. Charakteristisch ist das Triplet der Methinprotonen bei $\delta = 2,55$ ($J = 4$ Hz). Hochfeldverschiebung und kleine Kopplung zeigen die endo-Position an. Die anderen Cyclopropanprotonen geben ein Dublett $\delta = 2,15$ ($J = 4$ Hz) und die olefinischen H-Atome ein Singulett bei $\delta = 5,65$.

Interessant an dieser Reaktion ist neben der fast ausschließlichen Bildung des anti-Brom-Isomeren, der enge Temperaturbereich in dem die Reaktion umschlägt. Dadurch wird die spontane Isomerisierung von 36 zu Naphthalin deutlich demonstriert.

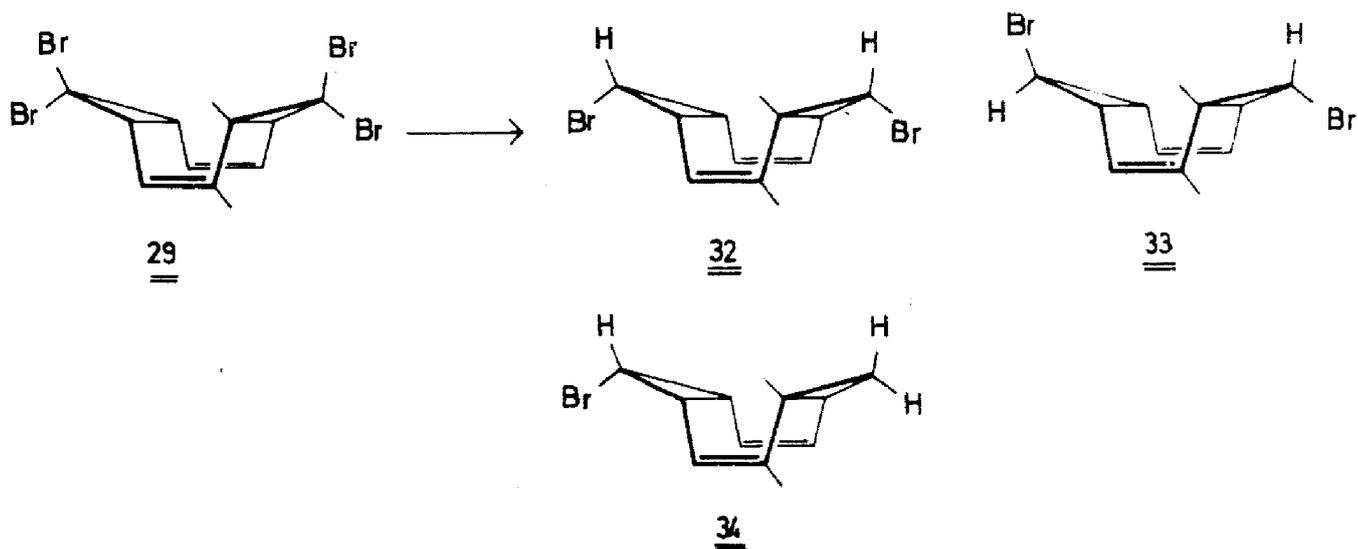
In weiteren Experimenten wurde versucht 35 anderen Elektrophilen umzusetzen. Reaktion mit Ethyljodid, Ethylbromid und Chlorkohlensäureester führten jedoch zu Verharzung.

8.4 Umsetzung mit Zink

Da die präparativ wichtigen Monohalogencyclopropane sinnvoll nur durch Reduktion der Dihalogenverbindungen dargestellt werden können, wurde auch in anderen Arbeitsweisen nach einer Alternative zur Bu_3SnH -Methode gesucht. Für die Reduktion von Dibromcyclopropanen mit Zink sind durch neuere Arbeiten drei Varianten bekannt:

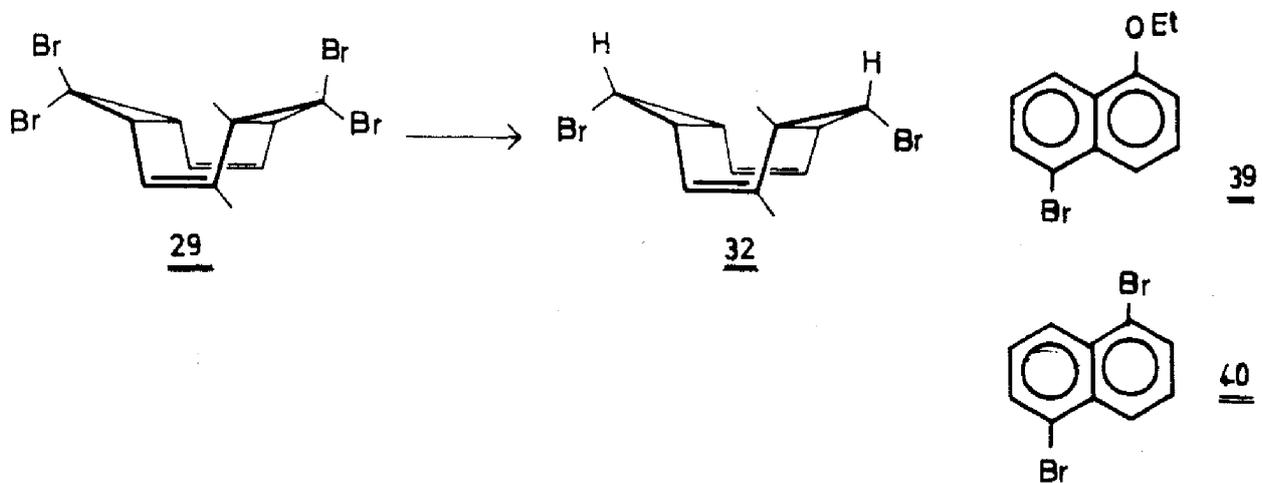
- a) Umsetzung mit Zn/Eisessig ^{60,61)}
- b) Umsetzung mit Zn/DMF ⁶²⁾ und
- c) Umsetzung mit Zn/EtOH/KOH ⁶³⁾.

In allen Fällen entstehen komplexe Gemische aus denen als Hauptkomponenten die stereoisomeren Monobromcyclopropane abgetrennt werden konnten.



Setzt man 29 mit Zn in DMF um, so entstehen 32, 33 und 34 in fast quantitativer Reaktion. Das für unsere Zwecke allein nutzbare 32 ist wie bei der Bu_3SnH -Reduktion Hauptprodukt. Analoge Ergebnisse erhält man mit dem System Zn/EtOH und Zn/EtOH/HCl. Das Entstehen des Bis-endo-Brom-Produktes und die hohe Geschwindigkeit der Reaktion (sie ist nach 10 Minuten beendet) lassen einen radikalischen Ablauf vermuten.

Setzt man 29 mit Zn/EtOH/KOH um so entstehen 32, 39 und 40, der Rest des Ausgangsproduktes verharzt.

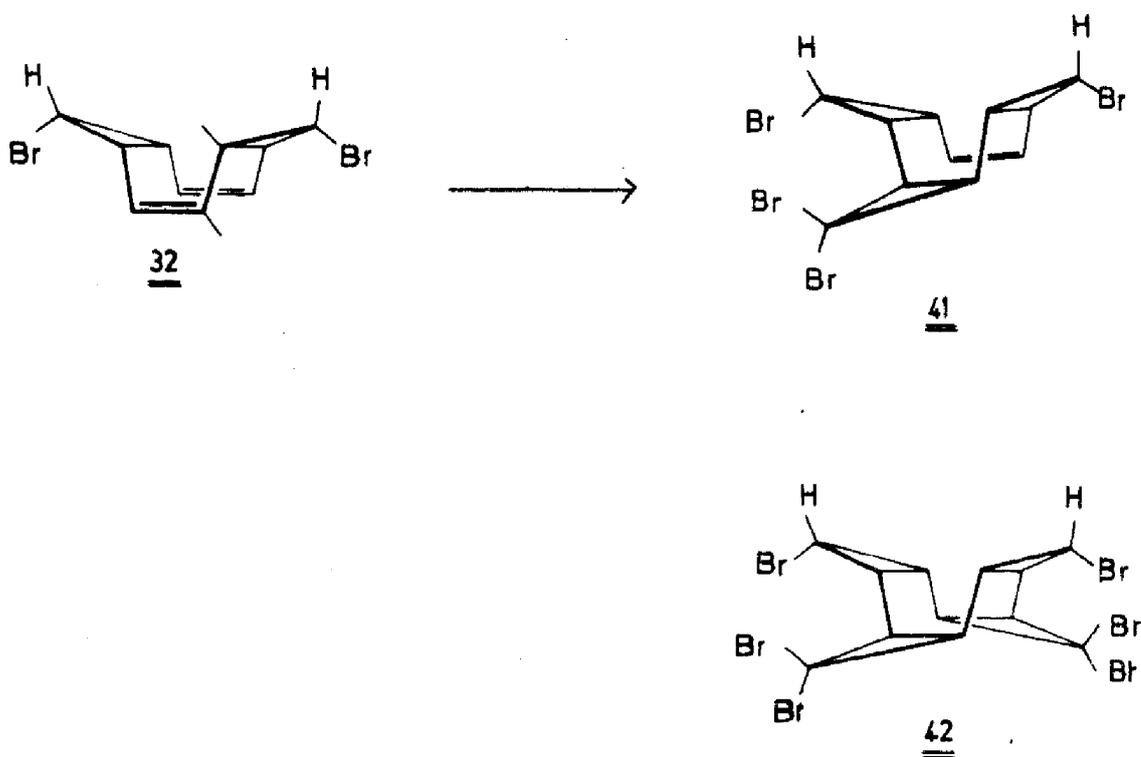


39 und 40 sind eindeutig charakterisiert. Die NMR-Spektren sind trivial und im experimentellen Teil zu finden. Die Reaktion muß hier nach einem anderem Mechanismus ablaufen, der aber erst weiter unten skizziert werden soll. Die Reduktion mit Zn in EtOH ist für unser System die gesuchte Alternative zur Bu_3SnH -Methode. Sie soll bei den folgenden Reduktionen fast ausschließlich angewendet werden.

9 UMSETZUNG DER REDUKTIONSPRODUKTE 32, 33, 34 MIT DIBROMCARBEN

9.1 Umsetzung von 32 mit Dibromcarben

32 wurde mit Dibromcarben zu 41 und 42 umgesetzt. Beide Verbindungen sind bereits in meiner Diplomarbeit beschrieben ⁵¹⁾. Die Ausbeuten sind gering: 41 in 15,8% und 42 in 11,7%.

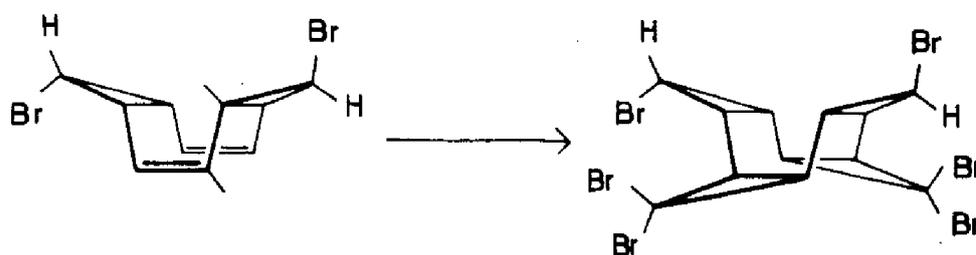


9.2 Umsetzung von 33 mit Dibromcarben

Da für unsere Zwecke auch die Verbindung interessant ist, die durch doppelte Addition von Dibromcarben an 33 entsteht, wurden die Bedingungen entsprechend gewählt.

MS und Analyse stimmen mit der Summenformel überein.

Die Struktur wird durch das NMR-Spektrum belegt. Es zeigt ein $t, \delta = 3,66$; $J = 7$ Hz für H_1 und ein weiteres $t, \delta = 2,93$; $J = 4$ Hz für H_2 .

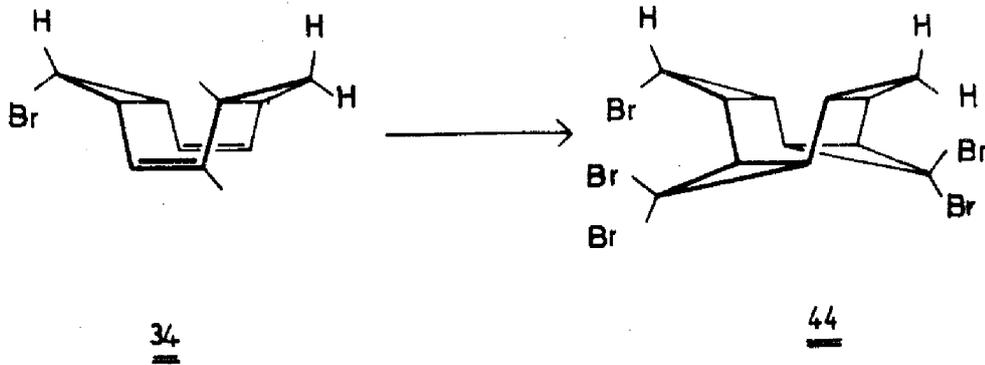


33

43

9.3 Umsetzung von 34 mit Dibromcarben

Auch hier wurde von vornherein doppelte :CBr_2 -Addition angestrebt.



Die Zuordnung der Struktur erfolgte wieder durch das NMR-Spektrum. Lage und Kopplungen der Signale sind in Tabelle 15 wiedergegeben.

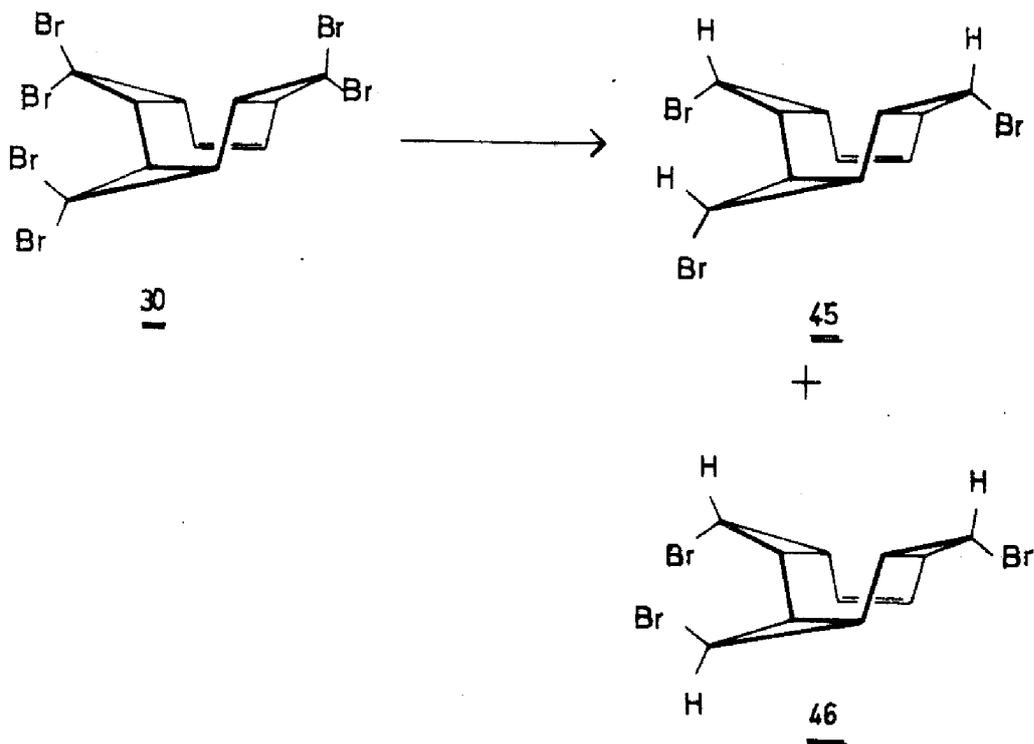
Tabelle 15: H-NMR-Signale von 44 (δ ppm ; J Hz)

3-H	t	3,62	$J_{3,2 \text{ u. } 4} = 7$
1,5-H	ddd	1,71	$J_{1,11} = 10,5$; $J_{1,10} = 2,5$; $J_{1,2} = 5,5$
7,11-H	ddd	1,31	$J_{7,5} = 10,5$; $J_{7,8} = 5,5$; $J_{7,4} = 2,5$
2,4-H	ddd	1,21	$J_{2,3} = 7$; $J_{2,1} = 5,5$; $J_{2,11} = 2,5$
8,10-H	dddd	1,03	$J_{8,9\text{exo}} = 9,7$; $J_{8,9\text{endo}} = 7$; $J_{8,7} = 5,5$; $J_{8,5} = 2,5$
exo 9-H	dt	0,90	$J_{9\text{exo},8} = 9,7$; $J_{9\text{exo},9\text{endo}} = 3$
endo 9-H	dt	0,63	$J_{9\text{endo},8} = 7$; $J_{9\text{endo},9\text{exo}} = 3$

Die Zuordnung der Fernkopplung und der Signale für $\text{H}_{1,5}$ und $\text{H}_{7,11}$ sind dabei nicht eindeutig sicher.

10 REAKTIONEN DER VERBINDUNGEN 30 UND 31

10.1 Reduktion von 30



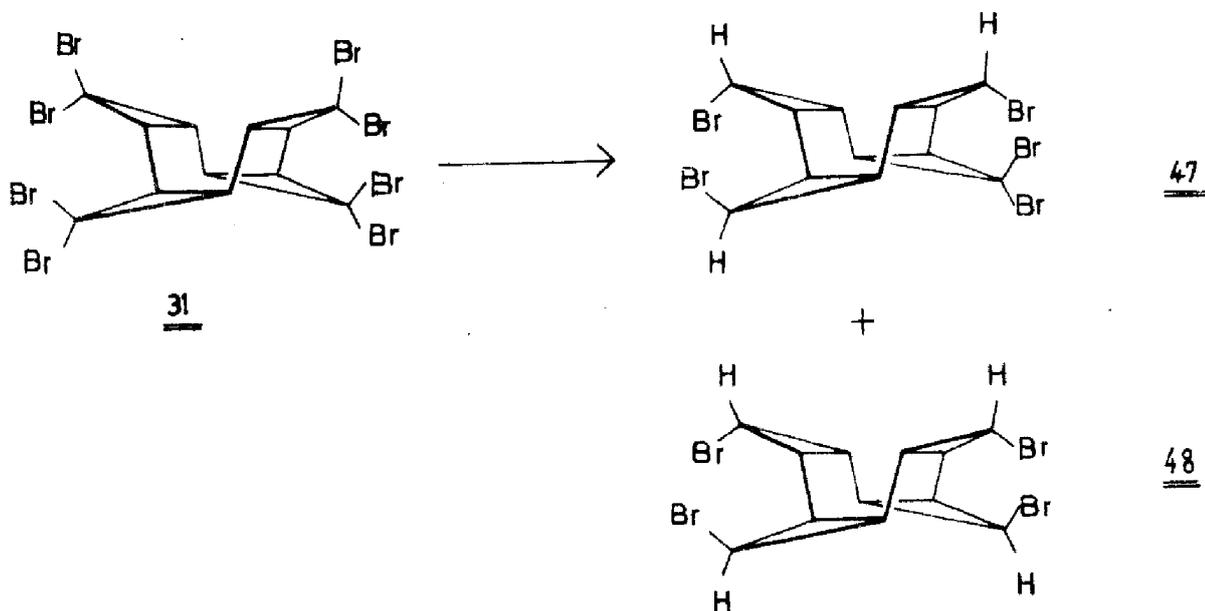
30 wurde mit Zn in Ethanol umgesetzt. Es entstand in einer Gesamtausbeute von 93% ein Gemisch der Verbindungen 45 und 46 im Verhältnis 1 : 8,3. Die Summenformel wird für beide Verbindungen durch Analyse bestätigt. Die Zuordnung der Struktur beider Stereoisomeren erfolgte wieder durch das NMr. Die olefinischen Protonen in 46 geben ein Singulett bei $\delta = 5,74$. Die drei Methinprotonen erscheinen als breites Triplett bei $\delta = 3,50$ ($J = 7$ Hz). Die allylischen Cyclopropanprotonen geben ein dd $\delta = 1,87$ ($J = 9+7$ Hz), die dazu jeweils nachbarständigen Protonen ein Multipllett das bei $\delta = 1,53$ zentriert ist. Die verbleibenden Protonen erscheinen als ddd $\delta = 1,30$ ($J = 9+7+2,5$ Hz). Doppelresonanzexperimente im Bereich des breiten Signals bei $\delta = 3,50$ verändern wie erwartet die Multiplizität aller

anderen Signalgruppen. So wird aus dem dreifachen Dublett ein dd mit $J=9+2,5$ Hz.

Analog erfolgt die Interpretation des NMR-Spektrums von 45. Charakteristisch ist ein breites Triplet bei $\delta=2,91$ ($J=4$ Hz) für H_3 -endo. Die trans dazu stehenden H_4 -Protonen geben ein, durch entschirmenden Effekt des exo-Brom, leicht, tieffeldverschobenes ddd $\delta=1,37$ ($J=9+4+2,5$ Hz). Reduktion mit Bu_3SnH von 30 gibt ausschließlich 46, die Ausbeute beträgt aber nur 40,4%. Da die Isomeren 45 und 46 durch fraktionierte Kristallisation leicht zu trennen sind, ist die Reduktion mit Zink der günstigere Weg.

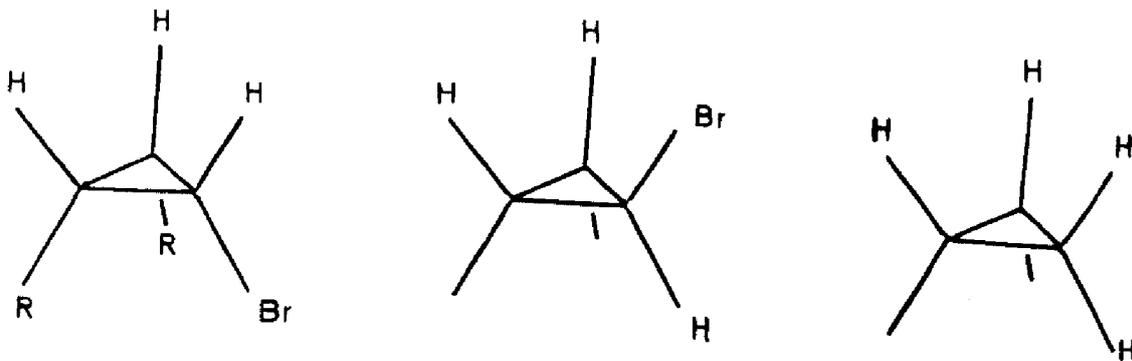
10.2 Reduktion von 31

Umsetzung von 31 mit Zn ergab ein komplexes Gemisch aus dem trotzdem durch sorgfältige Chromatographie nur 44, 47 und 48 abgetrennt werden konnten.



Das begehrte 48, bei dem die eingeführten H-Atome cis zu den bereits vorhandenen Cyclopropan-Wasserstoffen stehen, wird in nur 5% Ausbeute abgetrennt. Ist die Zusammensetzung durch Analyse und MS ermittelt, kann die Struktur durch ein NMR leicht zugeordnet werden. Das hochsymmetrische 48 gibt für H_3 , H_5 , H_8 und H_{11} nur ein Triplett bei $\delta = 3,57$ ($J = 7$ Hz), die anderen Cyclopropanprotonen erscheinen als verbreitetes Dublett bei $\delta = 1,32$ ($J = 7$ Hz). Damit ist die Struktur eindeutig belegt.

47 zeigt im NMR ein breites Triplett $\delta = 3,57$ ($J = 7$ Hz) für die drei Protonen die ein geminales Brom tragen. Die dazu jeweils vicinalen Protonen geben ein dd $\delta = 1,32$ ($J = 7+1,5$ Hz). Die verbleibenden Protonen an dem Cyclopropanring der noch zwei Brom trägt treten bei $\delta = 1,89$ in Resonanz und zeigen ein dd mit $J = 8+1,5$ Hz. Das 90 MHz-Spektrum des verbleibenden Gemisches zeigt ein Multiplett bei 3,5 (Breite 39 Hz), bei 3,0 (Breite 12 Hz) und ein weiteres Multiplett von $\delta = 0 - 2$. Daraus kann geschlossen werden, daß Verbindungen enthalten sein müssen, die folgende Strukturelemente besitzen:



Bei der Umsetzung von 31 mit Bu_3SnH in THF entstehen in 15% bzw. 22% Ausbeute ausschließlich 42 und 48.

Wie schon weiter oben festgestellt, erfolgt der Angriff des großen Tributylzinn-Radikals nur an der sterisch weniger gehinderten Seite, so daß stets das exo-Br entfernt wird. Aus der Tatsache, daß über 50% Ausgangsprodukt zurückgewonnen werden, kann man schließen, daß durch Bu_3SnH -Überschuß die Ausbeute an 48 gesteigert werden kann. Optimierung wurde aber nicht angestrebt, da wegen der schweren Zugänglichkeit von 31 diese Synthesesequenz sowieso nicht attraktiv ist.

11 UNTERSUCHUNG MIT DEM ZIEL EINER OPTIMALEN SYNTHESE VON 48

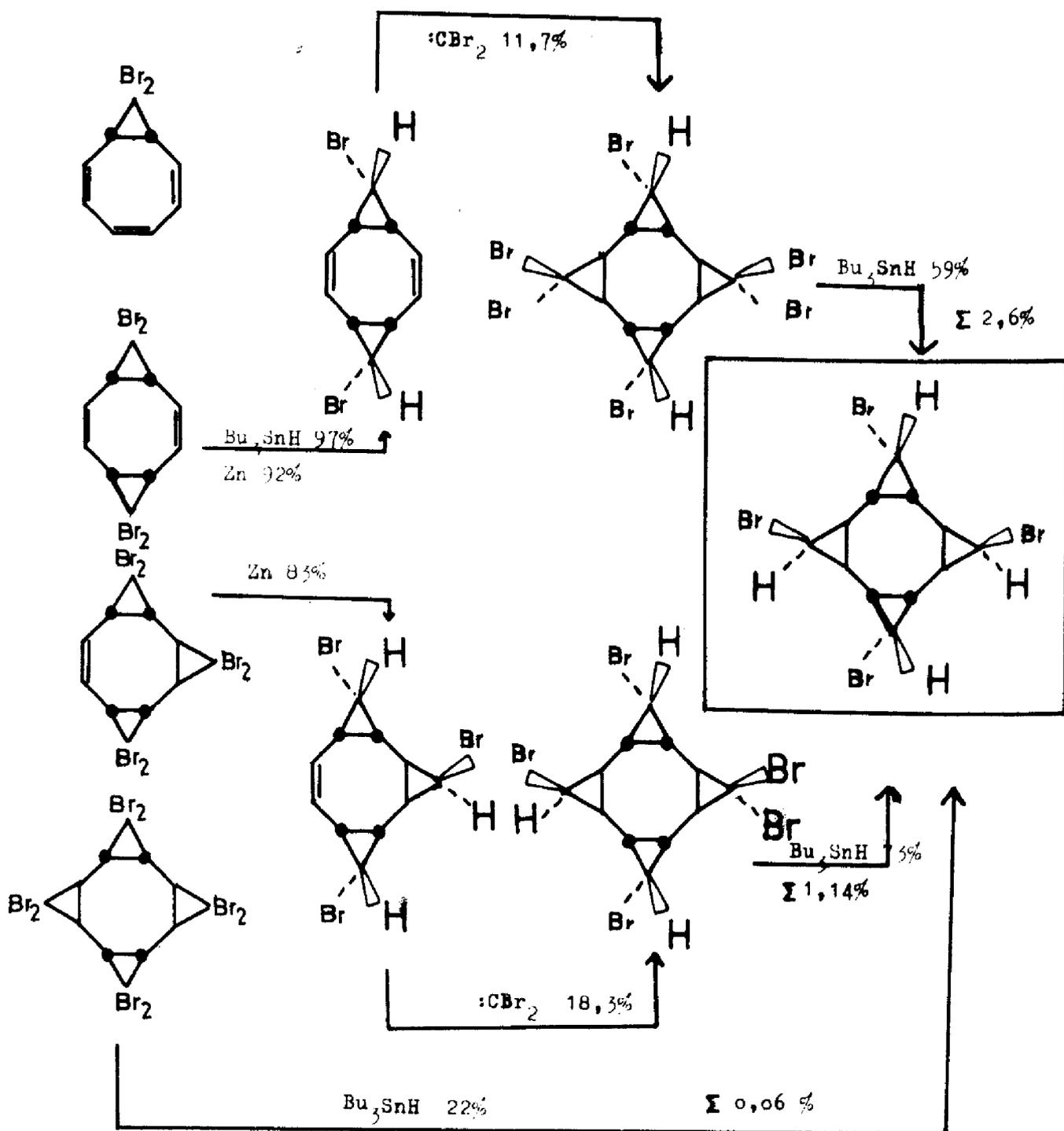
Setzt man 42 mit einem Überschuß Bu_3SnH in Benzol um, so entsteht neben einer geringen Menge 47 in 59% Ausbeute das gewünschte symmetrische Produkt 48.

Ferner wurde 46 mit Dibromcarben umgesetzt, in 18,3% entstand 47. Durch Reduktion von 47 mit Bu_3SnH entstand in 73% Ausbeute 48.

Das nachfolgende Schema zeigt noch einmal die alternativen Synthesewege.

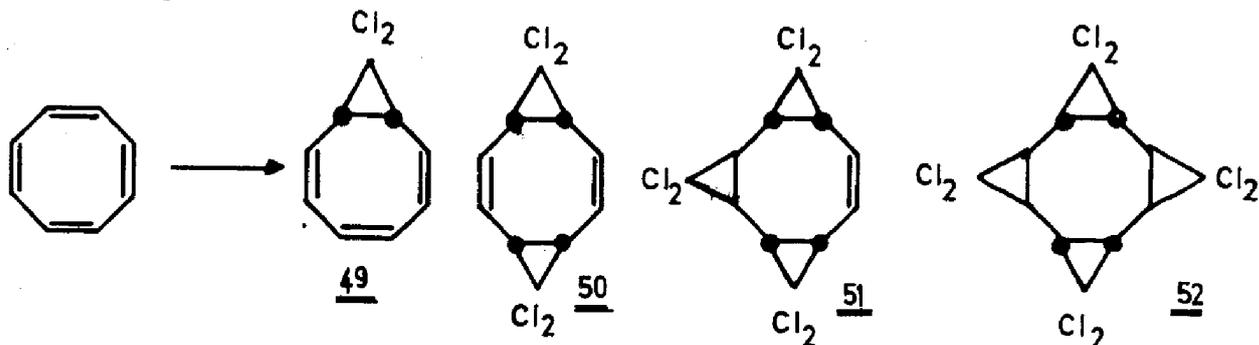
Man sieht deutlich, daß der Schlüsselschritt für die Ausbeute in allen Fällen die $:\text{CBr}_2$ -Addition ist. Diese ist aber, wie bei den Untersuchungen zum Mechanismus gezeigt wurde, auch unter PTC-Bedingungen von der Reaktionsfähigkeit^{+) des Olefins} abhängig, so daß Optimierungsversuche ohne Erfolg bleiben mußten.

+) des Olefins



12 REAKTION MIT DICHLORCARBENADDUKTEN AN CYCLOOCTATETRAEN

Cyclooctatetraen wurde unter den eingangs ermittelten optimalen Bedingungen mit Chloroform umgesetzt. In 91% Gesamtausbeute wurde ein Gemisch der vier möglichen Additionsprodukte isoliert:

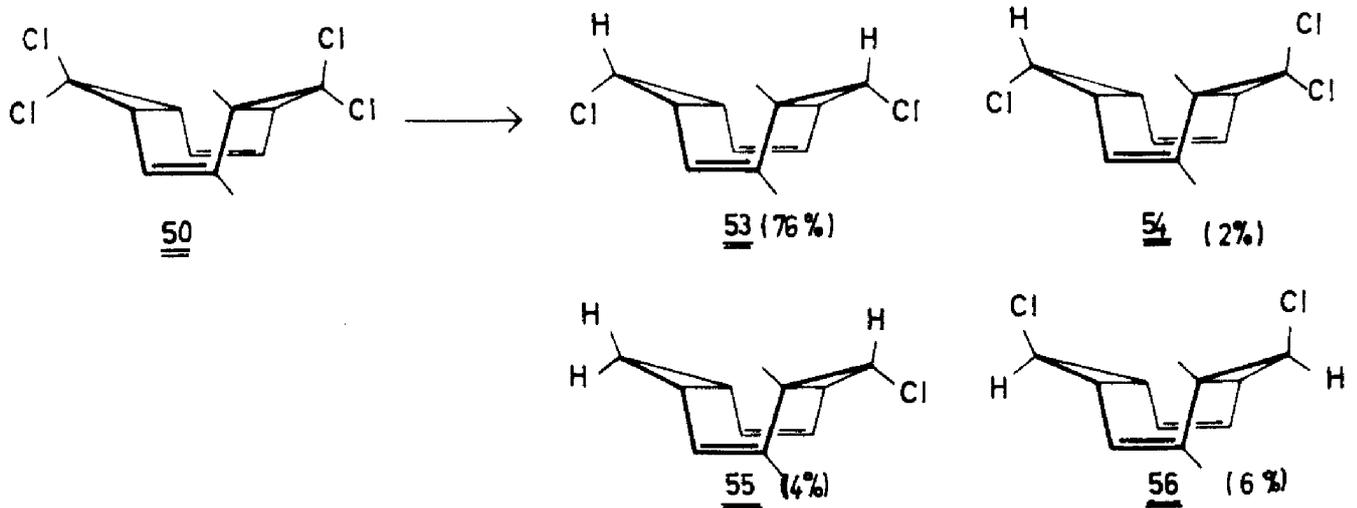


Da sich 50, 51 und 52 nicht mit Tributylzinn-Hydrid umsetzen lassen⁵¹⁾, wurde zur Herstellung der reduzierten Verbindungen die Umsetzung mit Zink versucht. Hier zeigte sich, daß bei den Chlorverbindungen die Reduktion mit Zink schwieriger ist. So mußten in allen Fällen drastische Bedingungen angewandt werden, dazu wurde die Temperatur auf 150° erhöht und die Reaktionszeit auf 12 h verlängert. Die Signale der NMR-Spektren sind dem experimentellen Teil zu entnehmen. Sie werden hier nicht diskutiert, da sie bei gleicher Multiplizität und etwa gleicher chemischer Verschiebung denen der bromverbindungen entsprechen. Wurde die entsprechende Bromverbindung nicht hergestellt, werden die NMR-Signale wie üblich zugeordnet.

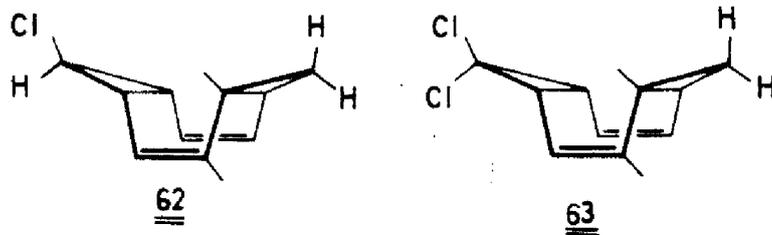
13 UMSETZUNG VON 50 UND REAKTIONEN DER PRODUKTE

Mit Zink in DMF bei 150° entstand ein Gemisch von 53, 54, 55, 56.

Das Hauptprodukt 53 wurde durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt. 54, 55 und 56 ließen sich nur durch Chromatographie an Kieselgel rein darstellen



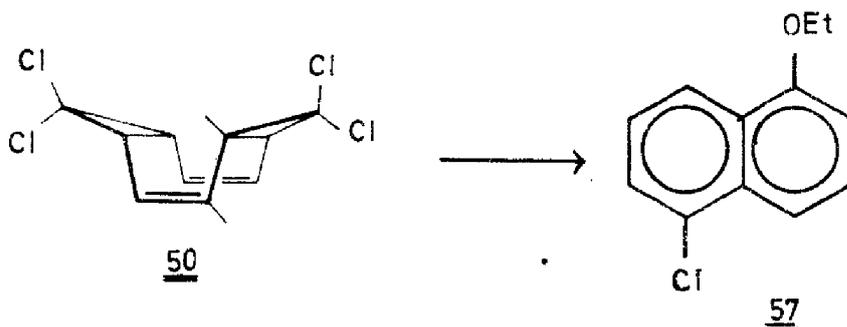
Bei der Säulenchromatographie erhielt man ca. 0,1% Ausbeute, die nach Analyse und NMR ein Gemisch sein mußte. Durch mehrmaliges Entwickeln mit Petrolether an einer präparativen Dünnschichtplatte wurden 62 und 63 isoliert.



Das etwas unpolare 62 zeigt im NMR ein Singulett $\delta = 5,50$ für die olefinischen Protonen. 5-H erscheint als t bei $\delta = 2,42$ ($J = 4$ Hz) und die dazugehörigen Cyclopropanprotonen als d bei $\delta = 2,10$ ($J = 4$ Hz).

Auch für 63 sollen nur die charakteristischen Daten angeführt werden. Die Zuordnung stützt sich auf das Singulett für die Cyclopropanprotonen mit vicinalem Chlor und auf die Aufspaltung der olefinischen Protonen. 3-H erscheint als d $\delta = 5,55$ ($J = 9$ Hz) und 2-H als d $\delta = 5,40$ ($J = 9$ Hz). 3-H ist wieder durch die entschirmende Wirkung des endo-Cl zu tieferem Feld verschoben.

Setzt man mit Zink in alkalischem Reaktionsmedium um, tritt schon bei ca. 50° Verharzung ein;

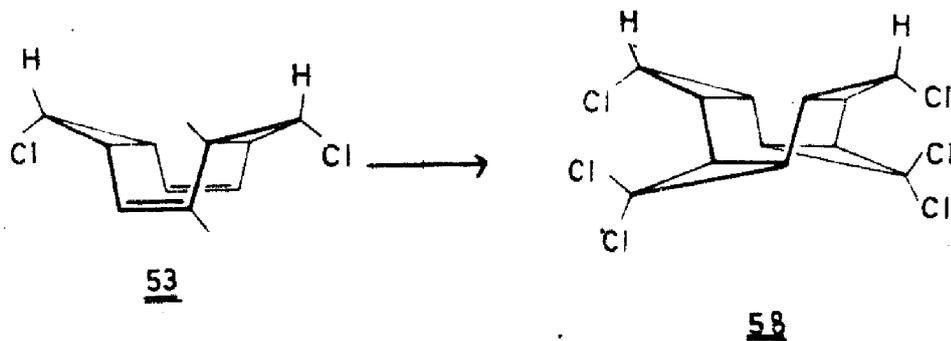


durch Chromatographie an Kieselgel wurden neben wenig 53, 35% 57 abgetrennt.

Setzt man 50 mit Butyllithium in THF um, so findet bei Temperaturen unterhalb -80° keine Reaktion statt. Bei höheren Temperaturen tritt spontan Verharzung ein. In dem undefinierbaren Gemisch läßt sich Naphthalin nachweisen. Anders als bei der Bromverbindung 29 läßt sich hier kein Reduktionsprodukt abfangen.

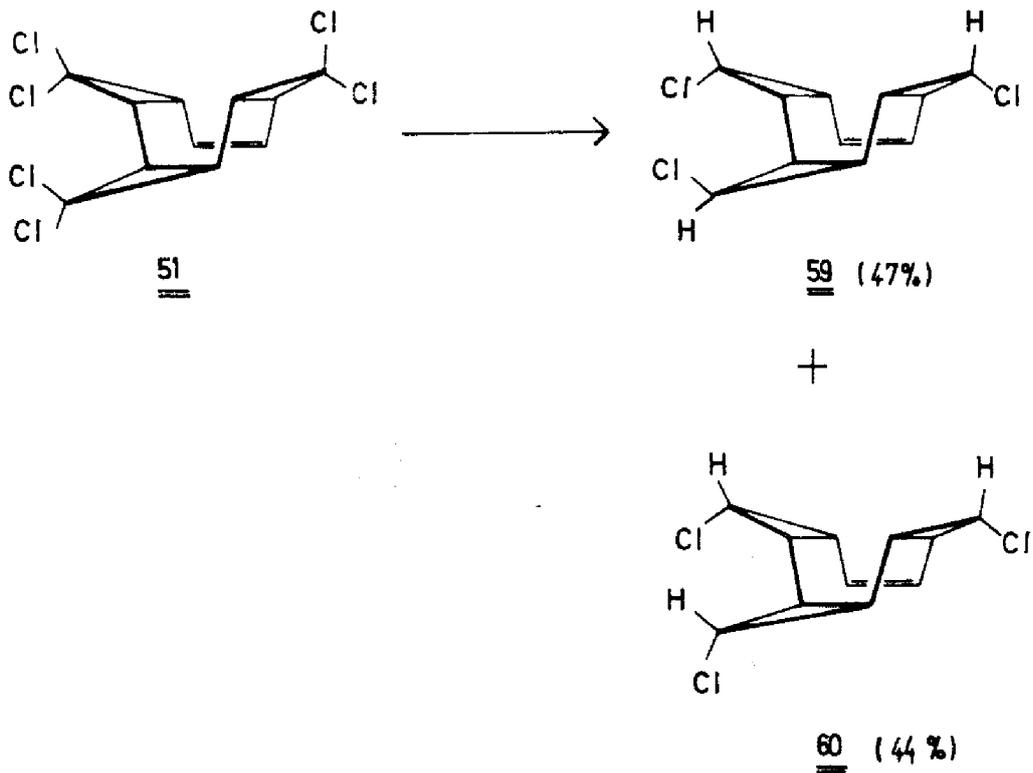
Nun wurde 53 mit einem Überschuß Dichlorcarbenreagenz umgesetzt. In 57% Ausbeute entstand 58.

Die Umsetzung der anderen Reduktionsprodukte erschien nicht sinnvoll.



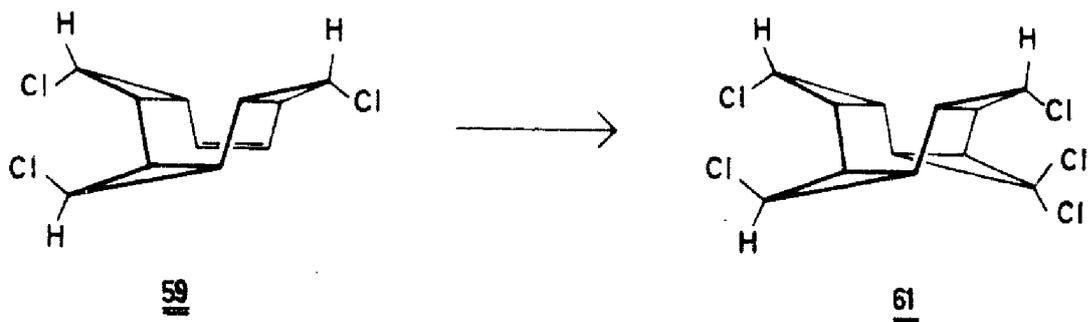
14 UMSETZUNG VON 51 MIT ZINK

Mit Zink in DMF entstand in etwa gleichen Anteilen ein Gemisch der Verbindungen 59 und 60.



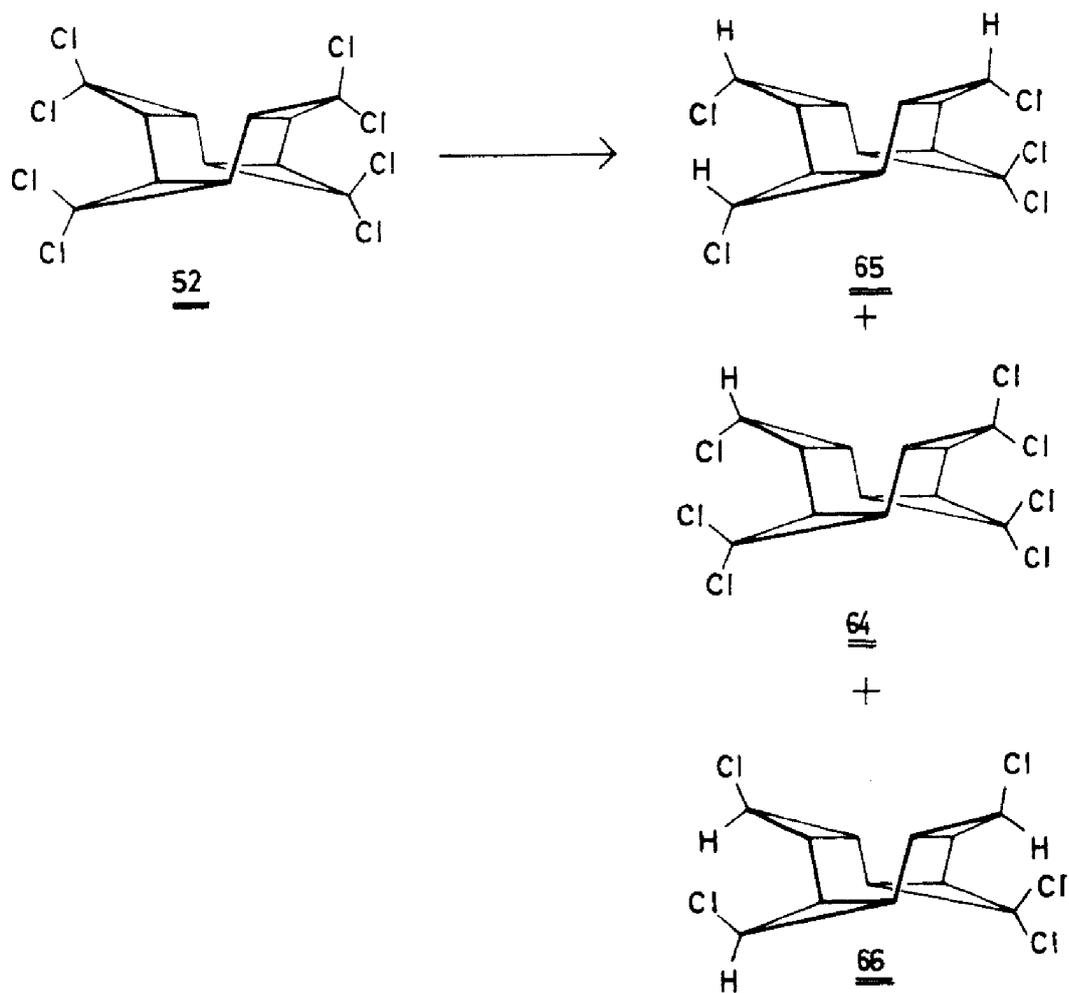
Das Isomerengemisch war durch fraktionierte Kristallisation leicht zu trennen. Bemerkenswert ist, daß cis/trans-Isomerie nur an C₃ auftritt.

Auch hier wurde nur 59 erneut mit Dichlorcarben umgesetzt. 61 entstand in 46% Ausbeute.



15 UMSETZUNG VON 52 MIT ZINK

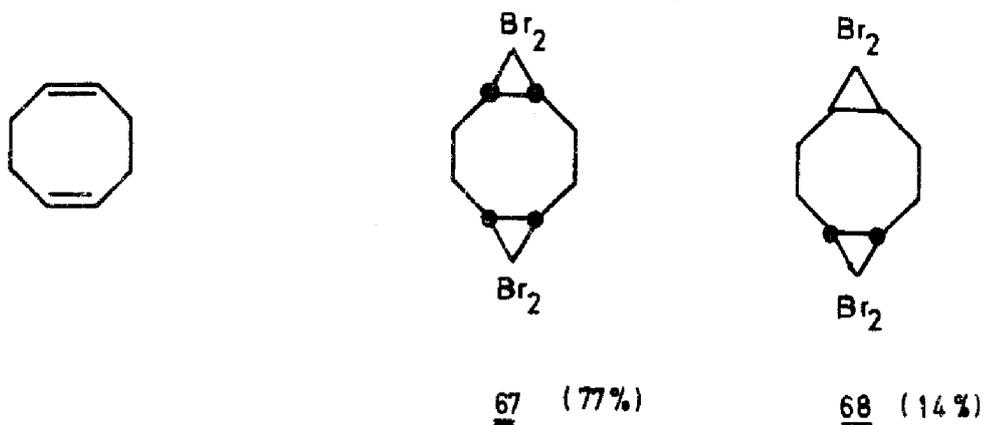
52 ergibt mit Zink in DMF ein komplexes Gemisch, das durch Chromatographie an Kieselgel nur unvollständig getrennt werden konnte. Man erhielt:



Andere Verbindungen konnten rein nicht erhalten werden.

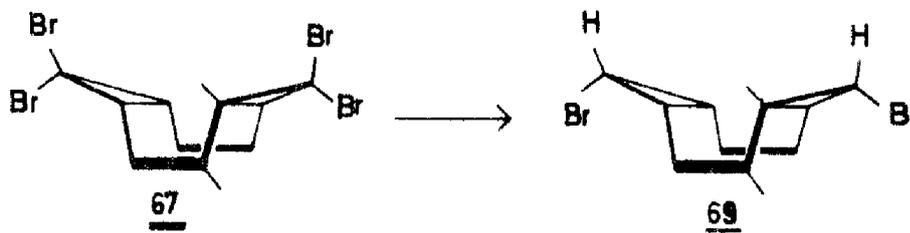
16 REAKTIONEN DER DIBROMADDUKTE AN CYCLOOCTA-(1,5)DIEN

Cycloocta-(1,5)dien wurde unter den optimalen Bedingungen mit Dibromcarben umgesetzt. In 91% Gesamtausbeute entstand ein 5,5 : 1 Gemisch der Isomeren 67 und 68.



Durch fraktionierte Kristallisation wurde das syn-Isomere 67 von der anti-Form 68 getrennt ⁶⁴⁾. Weitere Reaktionen werden nur mit dem syn-Isomeren durchgeführt.

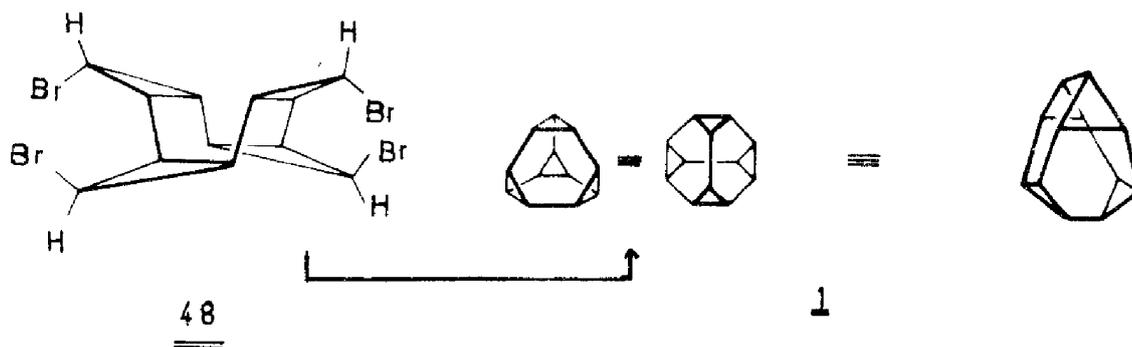
Durch Reaktion mit Bu_3SnH erhält man in nur 52% Ausbeute 5,10-endo-Brom-Tricyclo(7.1.0.0.^{4,6})-decan 69.



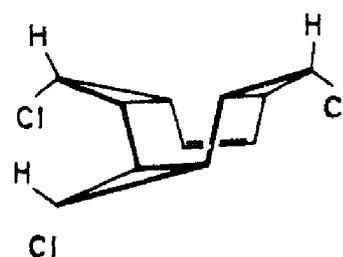
Schlechte Ausbeuten erhält man auch bei der Reaktion mit Zink (54,5%) 69.

17 VERSUCHE ZUM INNERMOLEKULAREN RINGSCHLUB VON HALOGENIDEN

3,5,9,12-Tetra-endo-Brom- entacyclo(9.1.0.0.^{2,4}0.5.7.0^{8,10}.)-do-
decan 48 ist eine ideale Vorstufe zum hochsymmetrischen
Heptacyclododecansystem 1.



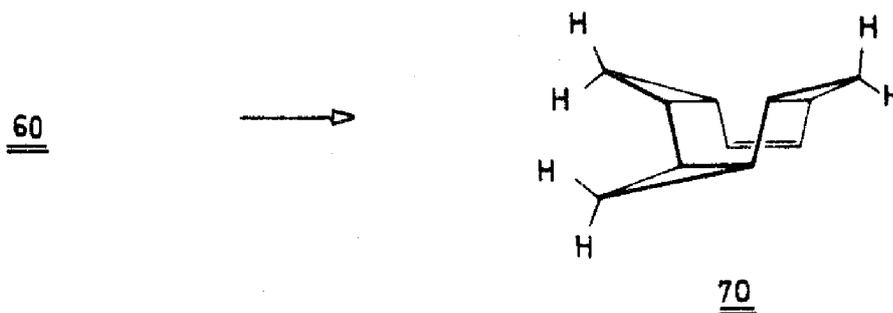
Eine innermolekulare, reduktive C-CVerknüpfung könnte
1 in einem Schritt entstehen lassen. Da 48 nur schwer
zugänglich ist, wurden Vorversuche mit 32, 53, 60 und
69 durchgeführt.



32 X = Br
53 X = Cl

17.1 Reaktion mit 60

60 wurde mit in Toluol feinverteiltem Natrium bei Zimmer-
zur Reaktion gebracht. Nach üblicher Aufarbeitung wurde
das Lösungsmittel über ein Einstichkolonne sorgfältig
abdestilliert. Der Rückstand erwies sich dünnchromato-
graphisch als Mehrkomponentensystem aus dem durch frak-
tionierte Kristallisation unumgesetztes Ausgangsprodukt
abgetrennt wurde. Das verbleibende Gemisch wurde gereinigt
und gaschromatographiert. Die Verbindung die den Hauptpeak
(ca. 80%) hervorrief wurde an einer mit SE 30 W auf Chromo-
sorb belegten Säule abgetrennt. Analyse und Massenspek-
trum zeigen, daß ein $C_{11}H_{14}$ Isomer vorliegt, daraus wird
auf 70 geschlossen. Das NMR belegt die Struktur.



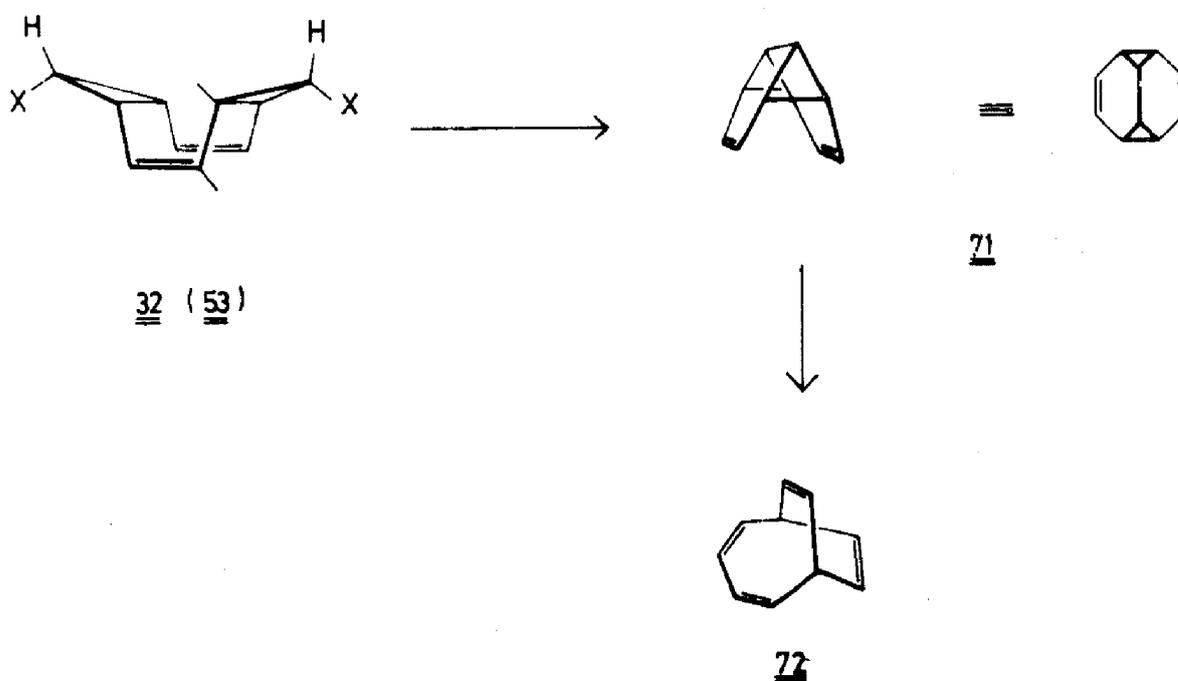
Es zeigt ein olefinisches Singulett bei $\delta = 5,53$. Endo-
 H_3 , H_6 , H_{11} und das gut abgeschirmte exo- H_3 geben ein
Multiplett bei $\delta = 0 - 0,30$. Die allylischen Protonen H_7
und H_{10} geben zusammen mit den, in den Entschirmungsbe-
reich der Doppelbindung geratenen H_2 und H_4 ein Multi-
plett bei $\delta = 1,1 - 0,7$. Ein Kopplungsprodukt wurde nicht
gefunden.

Das primär entstehende Cyclopropylradikal reagiert mit
dem Lösungsmittel. Versuche bei unterschiedlichen Tempe-
raturen (20° , 80° , 110°) zeigen gleiche Produktzusammen-

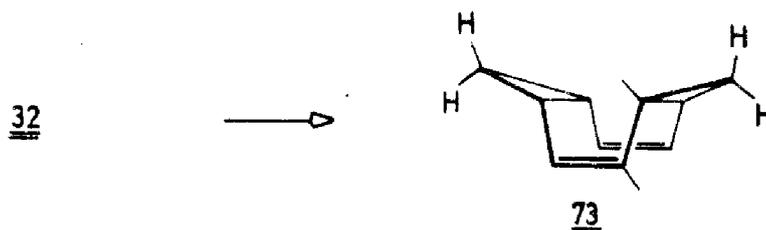
setzung. Damit wird deutlich, daß die Aktivierungsenergie der zur Kopplung notwendigen Ringinversion größer ist als die zur Abstraktion eines H-Atoms aus Toluol.

17.2 Reaktion mit 32 und 53

32 und 53 wurden wegen der besonders leichten Zugänglichkeit ausgewählt. Kommt es zum Ringschluß, so wird das primär gebildete 71 unter den Bedingungen sofort quantitativ zu 72 umlagern ⁶⁵⁾.



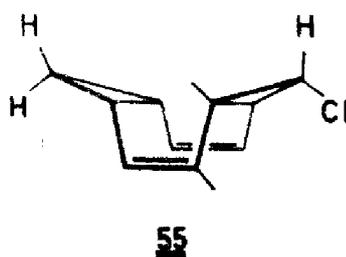
Umsetzung von 32 mit Natrium bei 110° führt zu einem Gemisch aus dem durch fraktionierte Destillation 73 abgetrennt werden kann. Die Struktur wird unter anderem durch das NMR eindeutig belegt. (s $\delta = 5,32$ olefinische Protonen; dt $\delta = -0,03$, $J = 6+4,5$ Hz für endo H-Atome; dt $\delta = -0,83$, $J = 8,5+4,5$ Hz für exo H-Atome; dd $\delta = 1,53$, $J = 8,5+6$ Hz für Methin-cyclopropanprotonen).



Aus dem verbleibenden Rückstand wird durch präp. DC unumgesetztes Ausgangsprodukt abgetrennt. Das verbleibende Gemisch konnte nicht weiter getrennt werden.

Das NMR-Spektrum zeigt ein Multiplett bei $\delta = 5,6$, ein Multiplett bei $\delta = 3,2$ und schwächere Resonanzen bei höherem Feld. Vergleicht man das NMR-Spektrum mit Literaturangaben ⁶⁵⁾, so wird das Vorliegen von 72 wahrscheinlich gemacht, aber nicht bewiesen. Damit bleibt vorläufig unklar ob intermediär Ringschluß zu Tetracyclo(4,4.0.0.^{2,10}0.^{5,7})deca-3,8-dien 71 stattgefunden hat, denn nur die Bildung von 72 wäre ein Beweis dafür ⁶⁶⁾.

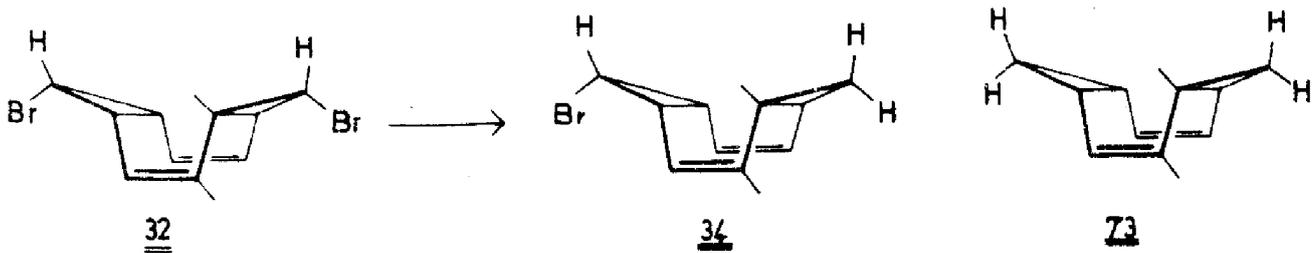
Gleiche Ergebnisse gibt die Umsetzung von 53. Hier kann allerdings außer dem Ausgangsprodukt auch 55 abgetrennt werden.



53 wurde mit Lithiumbutyl (mit und ohne Zugabe von Reagenzien, die die Kupplung begünstigen)⁵⁹⁾, Dibutylkupfer-Lithium ⁶⁸⁾, Methylolithium und Phenyllithium umgesetzt.

Allgemein wurde festgestellt, daß der einleitende Halogen-Metall-Austausch erst bei höheren Temperaturen erfolgt, mit Phenyllithium reagiert 32 garnicht. Während Dibutyl-Kupfer-Lithium schon bei -50° reagiert sind zur Umsetzung mit Butyllithium oder Methyllithium schon -30° erforderlich, wie nach mehrstündigem Rühren bei dieser Temperatur und anschließender Methanolyse gezeigt wurde (in guter Ausbeute entsteht 73). Arbeitet man bei tieferen Temperaturen so gewinnt man das Ausgangsprodukt unverändert zurück.

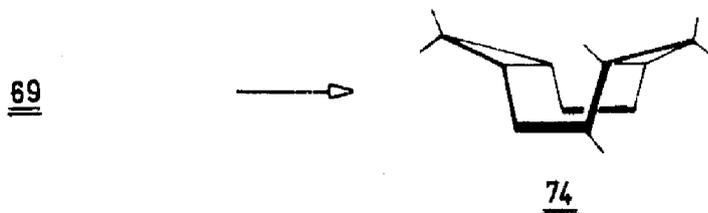
Setzt man 32 bei -30° mit der für einen Br-Li-Austausch berechneten Menge Lithiumbutyl um, läßt auf Zimmertemperatur erwärmen und arbeitet dann auf, so wird nur 34 und 73 isoliert.



Es verbleibt ein undefinierbares Gemisch. Sicher ist jedoch, das nicht 72 entstanden ist. Auch Zusatz von Reagenzien wie HMPT oder Kupfer(I)-jodid, die die Alkylierung begünstigen^{59,68}, ist bei der innermolekularen C-C-Verknüpfung erfolglos. Die entstehende Cyclopropyllithiumverbindung reagiert schneller mit THF. Daraus folgt noch einmal, daß die zum Umklappen des Achtringes notwendige Aktivierungsenergie unter den hier gemachten Bedingungen nicht erreicht wird.

17.3 Reaktionen mit 69

Umsetzung mit Natrium ergibt 74 als einziges Produkt.



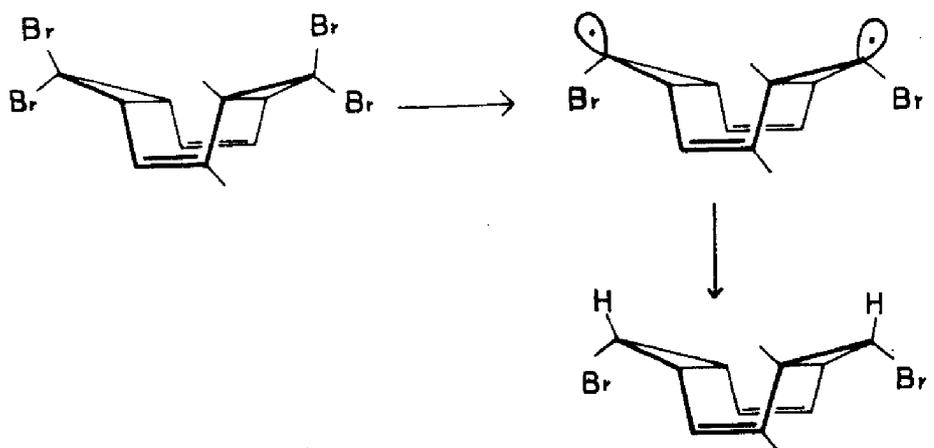
Die physikalischen Daten stimmen mit den in der Literatur⁶⁹⁾ angegebenen überein.

74 entsteht auch bei der Umsetzung von 69 mit Butyllithium unter den vorher beschriebenen Bedingungen.

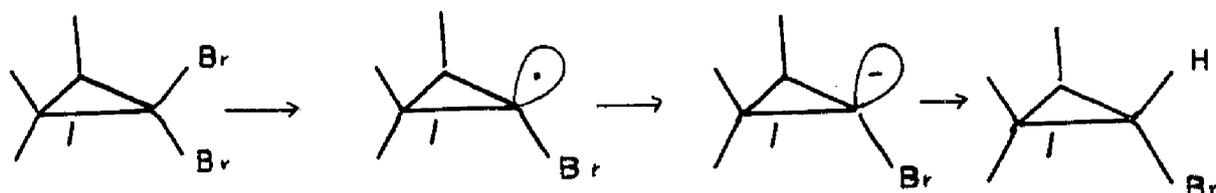
18 ÜBER DEN MECHANISMUS DER REDUKTIONSREAKTIONEN

Über die Umsetzung von Alkylhalogeniden mit Tributylzinnhydrid ist ein Radikalkettenmechanismus allgemein akzeptiert⁷⁰⁾. Das große Tributylzinn-Radikal greift bevorzugt an der sterisch weniger gehinderten Seite, das ist exo an. Während in anderen Fällen Konfigurationsumkehr des Cyclopropyl-Radikals beobachtet wurde⁷¹⁾, erfolgt in unserem Fall, bedingt auch durch die tiefe Temperatur (40°) stereospezifische Reduktion, die zur endo-Brom-Verbindung 32 führt.

Wegen der stärkeren C-Cl-Bindung ist die Reduktion der entsprechenden Tetra-Chlor-Verbindung auch bei höheren Temperatur nicht möglich⁵¹⁾.



Der Mechanismus der Reduktion mit Zink ist unklar. Während MEHTA ⁶²⁾ Zinkorganyle als Zwischenstufe postuliert, diskutiert YAMANAKA ⁶³⁾ einen radikalischen Start, dem Anionbildung und schließlich Protonierung folgt.



Bei unserer Umsetzung mit Zink in DMF/EtOH scheint ein anionisiertes Cyclopropyl-C-Atom nicht vorzuliegen, denn dieses sollte, wie bei der Reaktion mit Alkylolithium, unter Ausstoßung eines Br^- und konrotatorischer Ringöffnung das Allen bilden, welches dann disrotatorisch zu Naphthalin ringschließt ⁴⁹⁾. Da bei tieferen Temperaturen in quantitativer Reaktion das gleiche Produkt gebildet wird wie bei der Bu_3SnH -Reduktion, wird auf einen radikalischen Verlauf geschlossen. Die bei höheren Temperaturen beobachtete Isomerisierung geht auf Konfigurationsumkehr des ursprünglich gebildeten Radikals zurück.

19 EXPERIMENTELLER TEIL

Von den mehrfach durchgeführten Versuchen wird ein typischer beschrieben. Schmelzpunkte (Fp.) und Siedepunkt (Kp.) sind unkorrigiert. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchli bestimmt. Die Siedpunkte beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die Luftbadtemperatur einer Kugelrohrdestillationsanlage. Die IR-Spektren wurden auf den Geräten IR 9 mit Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel aufgenommen. Die Spektren der Zinnverbindungen wurden im Bereich von 4000-cm^{-1} bis 250-cm^{-1} auf dem Perkin-Elmer-IR-Spektrometer 457, zwischen Cäsiumbromid-Platten vermessen.

Die NMR-Spektren wurden auf den Varian-Geräten HA 100, XL 100, EM 360 und EM 390 aufgenommen. Die 270 MHz-Spektren auf dem WH 270 der Fa. Bruker. Als interner Standard für die chemische Verschiebung diente Tetramethylsilyl oder Chloroform (Angabe δ in ppm, J in Hz).

Zur Aufnahme der Massenspektren wurden die Geräte MS 9, CH 7 und MAT 711 benutzt.

Die Dünnschichtchromatographie wurde an mit Kieselgel bestrichenen Platten oder an Fertigplatten der Fa. Merck ausgeführt. Die Flecken wurden im UV-Licht oder durch Besprühen mit Kaliumpermanganat-Lösung sichtbar.

Für die Säulenchromatographie diente Kieselgel der Korngröße 0,15 - 0,35 mm.

Die Ausführung der Analysen und die Aufnahme der Gaschromatogramme erfolgte im mikroanalytischen Labor des Institutes unter Leitung von Frau Dr. Faas.

1 ALLGEMEINE VORSCHRIFT (A) FÜR DIE PHASENTRANSFER-
KATALYTISCHEN CARBENUMSETZUNGEN

0,1 Mol Olefin, 0,2 Mol CHBr_3 (0,4 Mol CHCl_3) wurden mit 1 mMol TEBA und einer auf Raumtemperatur gekühlten, frisch-bereiteten Lösung von 0,4 Mol NaOH in 16 ml Wasser versetzt. Bei Zimmertemperatur wird 4 h intensiv gerührt, dann in Wasser gegossen und getrennt, nach dem Trocknen wird die org. Phase gaschromatographisch untersucht und anschließend fraktioniert destilliert. (Variation von Konzentration der Komponenten, Rührzeit, Temperatur und Katalysator sind dem im Text angegebenen Tabellen zu entnehmen).

1.1 Umsetzung mit Chloroform nach der allgemeinen Vor-
schrift:

3,3-Dimethyl-(1) 6

Es wurden isoliert:

5,48 g = 33% Ausbeute

1,1-Dichlor-2-tert.butylcyclopropan 9

Kp.₁₅: 35° (Lit.⁷³); Kp.₁₅: 33° - 34°

NMR: s 1,05 (9 H)

m 1,40 (3 H)

Octen-(1) 17

Es wurden isoliert:

14,5 g = 75% Ausbeute

1,1-Dichlor-2-n-hexylcyclopropan 27

Kp.₁₅: 81° (Lit.⁷⁴); Kp.₂₀: 98°

NMR: m 0,9 (13 H)

m 1,5 (3 H)

Styrol 18

Es wurden isoliert:

17,02% g = 91% Ausbeute

1,1-Dichlor-2-phenylcyclopropan 26

Kp.₁₄: 106° (Lit.⁷²): Kp.₆: 66°)

NMR: dd 1,05, J= 9+7 (1 H)

dd 1,9, J= 10+7 (1 H)

dd 2,8, J= 10+7 (1 H)

s 7,2 (5 H)

n_D^{22} : 1,5530 (Lit.⁷²): 1,5532/20°)

Cyclohexen 2

Es wurden isoliert:

15,25 g = 93% Ausbeute

7,7-Dichlor-bicyclo 4.1.0 -heptan 3

Kp.₁₃: 75° (Lit.¹): Kp.₁₅: 78° - 79°)

NMR: m 1,20 (4 H)

m 1,75 (6 H)

2,3-Dimethyl-buten-(2) 4

Es wurden isoliert:

14,4 g = 95% Ausbeute

1,1-Dichlor-2,2,3-trimethyl-cyclopropan 7

Kp.₆₀: 78° (Lit.²⁴): Kp.₄₇: 64,3° - 64,7°)

n-Hexen 5

Es wurden isoliert:

12,6 g = 76% Ausbeute

1,1-Dichlor-2-n-butylcyclopropan 8

Kp.₂₀: 72° (Lit.²⁴); Kp.₂₀: 71,6° - 72°)

Bornylen 23

Umsetzung von 0,01 Mol Bornylen nach der allgemeinen
Vorschrift brachte neben unumgesetztem Bornylen 150 mg
eines Gemisch, das sich unzersetzt nicht trennen ließ.
Das MS zeigt als höchste Spitze C₁₂H₁₆Cl₄.

3,3-Dimethylbuten-(1) 6

Durch fraktionierte Destillation erhält man

a) 2,76 g = 10,8% Ausbeute

1,1-Dibrom-2-tert.-butylcyclopropan 10

Kp.₁₅: 75° (Lit.²²); Kp.₈: 59°)

NMR: s 1,1 (9 H)

m 1,58 (3 H)

n_D²²: 1,5045 (Lit.²²); 1,5051/19,5°)

b) 5,67 g = 13,6% Ausbeute

1,1,3-Tetrabrom-4,4-dimethyl-pentan 11

Kp._{0,3}: 85°

Analyse: C H

Ber.: 20,38 2,91

Gef.: 20,41 2,94

NMR: s 1,13 (9 H)

m 3,55 (2 H)

dd 3,85 (1 H) J= 6+3

MS: Kein M^+ , 333 (M -Br), 253 (M -PBr -Br),
174 (M -HBr -2Br), 149 (M -C₂H₂Br₃)

n_D^{22} : 1,5623

IR: 2960, 1470, 1460, 1410, 1400, 1370, 1240,
1150, 1030, 1010, 990, 960

¹³C-NMR: g 27,39
s 36,72
s 37,11
t 63,03
d 63,62

c) 2,79 g = 8,3+ Ausbeute

1,1,3-Tribrom-4,4-dimethyl-pentan 12

Kp._{0,3}: 56° Analyse: C H
Ber.: 24,96 3,85
Gef.: 24,60 3,63

s 1,11 (9 H)
ddd 2,84 (1 H), J= 14+10+3
ddd 2,73 (1 H), J= 14+10+3
dd 3,99 (1 H), J= 10+3
dd 5,94 (1 H), J= 10+3
3,99 2,84 dd J= 14+10
2,73 dd J= 14+ 3

MS: Kein M^+ , 254 (M -HBr), 175 (M -Br -HBr),
149 (M -C₂H₃Br₂), 319 (M -CH₃), 239 (M -CH₃ -HBr),
159 (M -CH₃ -2 HBr)

n_D^{22} : 1,5564

IR: 2960, 2910, 2860, 1480, 1470, 1425, 1400, 1370,
1280, 1250, 1230, 1210, 1170, 1160, 1140, 1080,
1050, 1000, 910

Octen-(1) 17

Durchfraktionierte Destillation erhält man:

a) 22,86 g = 80,5% Ausbeute

1,1-Dibrom-2-hexylcyclopropan 19

Kp.₁₅: 128° (Lit.⁷⁵): Kp._{0,1}: 70°)

NMR: m 1,0

m 1,40

b) 2,0 g = 4,5% Ausbeute

1,1,1,3-Tetrabromnonan 22

Kp._{0,2}: 55° (Lit.⁴²): Kp._{0,3}: 65° - 66°)

NMR: m 0,9 (3 H) n_D^{22} : 1,5484 (Lit.⁴²): 1,5488)

m 1,6 - 1,9 (9 H)

m 2,2 - 1,9 (2 H)

m 3,6 (2 H)

m 4,05 (1 H)

Styrol 18

Es wurden isoliert:

25,77 g = 93,4% Ausbeute

1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan 20

Kp._{0,5}: 80° (Lit.⁷⁶): Kp.₂: 94°)

NMR: dd 1,75 (1 H), J= 9+7

dd 1,88 (1 H), J= 10+7

dd 2,83 (1 H), J= 10+9

s 7,20 (5 H)

n_D^{22} : 1,5979 (Lit.⁷⁶): 1,5963/25°)

Cyclohexen 2

Es wurden isoliert:

23,8 g = 93,7% Ausbeute

7,7-Dibrom-bicyclo 4.1.0 heptan 21

Kp.₁₅: 118° (Lit.¹⁾: Kp.₈: 100°

n_D²²: 1,5535 (Lit.¹⁾: 1,5488

Daneben 70 mg hochsiedende Fraktion, die sich im GC als schlimmes Gemisch (Hauptmenge CBr₄) erwies.

Bornylen 23

Nach der allgemeinen Vorschrift (A) wurden 0,01 Mol Bornylen eingesetzt. Neben CBr₄ und C₂Br₄ wurden durch fraktionierte Destillation 606 mg = 20,5% eines Gemisches aus

2-endo-3-exo-dibrombornan 24

und

2-exo-3-endo-dibrombornan 25

abgetrennt.

Daneben entstanden 30 mg die sich bei Reinigungsversuchen zersetzten. Das Roh-MS zeigte als höchste Spitze C₁₃H₁₃Br₄

24 und 25 : Kp._{0,2}: 70° Analyse: C H
Ber.: 40,54 5,41
Gef.: 40,51 5,52

MS: M⁺ 294, 279 (M -CH₃), 215 (M -Br), 199 (M -CH₃ -HBr), 135 (M -Br -HBr)

NMR: Aus dem Spektrum des Gemisches wurden zugeordnet:

<u>24</u> :	s 0,91, 0,99, 1,25 (je 3 H)	<u>25</u> :	s 0,97, 1,02, 1,19 (je 5 H)
	m 1,87 - 2,05 (4 H)		m 1,28 - 1,40 (4 H)
	d 2,08 (1 H), J= 5		dd 1,43 (1 H), J= 5+4,5
	d 4,01 (1 H), J= 4,5		d 4,04 (1 H), J= 5
	dd 4,57 (1 H), J= 4,5+2,5		ddd 4,57 (1 H), J= 5+4,5+2,5

2 PHOTOCHEMISCHE REAKTIONEN

Allgemeine Vorschrift :

0,1 Mol Olefin wurden mit 0,1 Mol CBr_4 (bzw. CHBr_3) und 1 Mol% AIBN versetzt und bei 80° 4 Std. mit UV-Licht bestrahlt. Die Reaktionslösung wird fraktioniert destilliert.

1,1,1,3-Tetrabrom-4,4-dimethylpentan 11

Nach der allgemeinen Vorschrift für photochemische Reaktionen wurden 0,1 Mol tert.-Butylethen 6 mit 0,1 Mol CBr_4 eingestzt. Durch fraktionierte Destillation ließen sich 32,5 g = 78% abtrennen.

Kp._{0,3}: 85°

Das NMR ist identisch mit dem nach 1. gebildeten 11.

1,1,3-Tribrom-4,4-dimethylpetan 12

Nach der allgemeinen Vorschrift für photochemische Reaktionen werden 0,1 Mol ter.-Butylethen 6 mit 0,1 Mol CHBr_3 umgesetzt. Durch fraktionierte Kristallisation ließen sich 12,81 g = 38% abtrennen.

Kp._{0,3}: 55°

Das NMR ist identisch mit dem nach 1. gebildeten 12.

1,1,1,3-Tetrabromnonan 22

Nach der allgemeinen Vorschrift für photochemische Reaktionen werden 0,1 Mol Octen-(1) 17 mit 0,1 Mol CBr_4 eingestzt. Durch fraktionierte Kristallisation ließen sich 26,21 g = 72% abtrennen.

Kp._{0,2}: 58°

Das NMR ist identisch mit dem nach 1. hergestelltem 22.

2-endo-3-exo-dibrombornan 24 und 2-exo-3-endo-dibrombornan 25

Nach der allgemeinen Vorschrift für photochemische Reaktionen werden 0,1 Mol Bronylen 23 mit 0,1 Mol CBr_4 ein-

gestzt. Durch fraktionierte Destillation erhält man 945 mg = 32% Isomerengemisch 24 und 25.

Kp: 0,2: 70°

Da NMr-Spektrum ist identisch mit dem nach 1. hergestelltem Isomerengemisch.

3 HERSTELLUNG DER QUARTÄREN AMMONIUM-UND PHOSPHONIUM- VERBINDUNGEN

Allgemeine Vorschrift:

0,02 Mol tert. Amin (oder Phosphin) werden in 15 ml Acetonitril gelöst und mit 0,02 Mol Methylhalogenid versetzt. Nachdem über Nacht am Rückfluß gekocht wurde wird das Methlenchlorid abgezogen. Der Rückstand wird in wenig Methlenchlorid gelöst und bis zur beginnenden Ausfällung mit Ether versetzt. Kühlen dann Absaugen und erneutes Umkristallisieren aus Essigester ergibt das reine Salz. Die Mutterlauge wird nur dann aufgearbeitet, wenn die Ausbeute unter 90% liegt.

Einzelheiten in der folgenden Tabelle. Die hier verwendeten arabischen Ziffern beziehen sich auf die Tabellen 5 und 6 im Textteil.

Nr.	tert. Amin	Alkylhalogenid	Ausbeute [%]	Fp. [°C]
6	(CH ₃) ₃ N	CH ₃ J	100%	300° (Lit. ²⁸): 300°
7	(C ₂ H ₅) ₃ N	C ₂ H ₅ Br	100%	265° (Lit. ⁷⁹): 269°
8 a	(C ₃ H ₇) ₃ N	C ₃ H ₇ Cl	100%	180° (Lit. ⁸⁰): 188°
8 b	(C ₃ H ₇) ₃ N	C ₃ H ₇ Br	100%	270° (Lit. ¹⁸): 270°
9 a	(C ₄ H ₉) ₃ N	C ₄ H ₉ Cl	100%	86° (Lit. ¹⁸): ---)
9 b	(C ₄ H ₉) ₃ N	C ₄ H ₉ Br	100%	117° (Lit. ¹⁸): 118,5°
10a	(C ₂ H ₅) ₃ N	PhCH ₂ Cl	100%	173° - 180° (Lit. ⁸⁰): 176° - 183°)
10b	(C ₂ H ₅) ₃ N	PhCH ₂ Br	100%	185° - 195° (Lit. ⁸⁰): 188° - 192°)
11	(C ₃ H ₇) ₃ N	PhCH ₂ Cl	93%	189° - 195° (Lit. ⁸⁰): 188° - 192°)
12	(C ₄ H ₉) ₃ N	PhCH ₂ Cl	89%	160° (Lit. ¹⁸): 162° - 168°)
13	(C ₂ H ₅) ₃ N	C ₁₆ H ₃₃ Br	79%	150° - 155° (Lit. ⁷⁸): 145° - 155°)
14	(C ₃ H ₇) ₃ N	C ₁₆ H ₃₃ Br	77%	186° - 195° +)
15	(C ₄ H ₉) ₃ N	C ₁₆ H ₃₃ Br	75%	180° - 190° +)

+) 14 Analyse : ber. gef. 15 ber. gef.
 C : 66,96 66,53 C : 68,57 66,53
 H : 12,05 12,38 H : 12,24 12,28

Nr.	tert. Phosphin	Alkylhalogenid	Ausbeute %	Fp. °C
17	$(C_3H_7)_3P$	C_3H_7Cl	68%	86°
18	$(C_4H_9)_3P$	C_4H_9Cl	63%	88° - 93°
19	$(C_4H_9)_3P$	$C_{16}H_{33}Br$	59%	158° - 165°

4 HERSTELLUNG QUART. TETRABUTYLAMMONIUM-SALZE DURCH ANIONENAUSTAUSCH AUS TETRABUTYLAMMONIUMHYDROGEN-SULFAT

1. anorganische Anionen:

0,1 Mol NaOH werden in 5 ml Wasser gelöst und mit einer gesättigten Lösung von 0,2 Mol NaX (X = J, ClO_4) versetzt. Dazu kommt eine Lösung von 0,1 Mol $(C_4H_9)_4N^+H^-SO_4$ in 50 ml Methylenchlorid. Nach kurzem Rühren wird getrennt, die organische Phase mit ges. NaX-Lösung gewaschen und nach Trocknen eingeengt. Der Rückstand wird am Ölpumpenvakuum bis Zimmertemperatur von anhaftendem Wasser befreit und anschließend aus Essigester auskristallisiert.

2. organische Anionen:

0,5 Mol NaOH werden in 20 ml H_2O gelöst und mit einer Lösung aus 0,1 Mol $(C_4H_9)_4N^+H^-SO_4$ und 0,1 Mol der org. Säure in 50 ml Methylenchlorid versetzt und geschüttelt. Weitere Aufarbeitung wie oben.

Nr.	NaX oder org. Säure	Ausbeute %	Analyse ber. gef.	Fp. °C
23	NaJ	94%		145° (Lit. ¹⁸); 145,7°)
24	NaClO ₄	92%		215° (Lit. ^{19a}); 213°)
25	Benzoe-säure	89%	C: 74,51 74,42 H: 10,46 10,48	153° - 159°
26	p-Nitro-benzoe-säure	86%	C: 64,95 64,89 H: 8,83 8,87	186° - 188°
27	β-Naphtha-linsulfon-säure	88%	C: 67,35 67,40 H: 8,67 8,69	193° - 199°
28	Pikrin-säure	94%		89° (Lit. ⁸¹); 89°)

5 KONKURENZEXPERIMENTE

5.1 nach MAKOSZA:

Umsetzung nach der allgemeinen Vorschrift (A)

aber: 0,4 Mol CHCl₃

je 0,05 Mol Olefin (gaschromatographisch rein)

werden mit 1 mMol TEBA versetzt. Dazu kommt eine Lösung von 0,01 Mol NaOH in 800 ml Wasser. Nach vier Stunden Rührzeit und üblicher Aufarbeitung wird der größte Teil des überschüssigen CHCl₃ und Olefins über ein Kolonacabdestilliert. Die verbleibende Flüssigkeit wird gaschromatographisch analysiert (SE 30) auf Chromosorb. Mit Eichlösungen unterschiedlichen Gehalts an den jeweiligen Cyclopropanen wurde kalibriert. Es ergaben sich folgende Zusammensetzungen:

Olefine	Cyclopropane	% / %	rel. Rate
<u>2</u> / <u>4</u>	<u>3</u> / <u>7</u>	3,9 / 96,1	24,7
<u>2</u> / <u>5</u>	<u>3</u> / <u>8</u>	81,9 / 18,1	0,22
<u>2</u> / <u>6</u>	<u>3</u> / <u>9</u>	99,7 / 0,3	0,003
<u>5</u> / <u>6</u>	<u>8</u> / <u>9</u>	1,8 / 98,2	0,018
<u>4</u> / <u>6</u>	<u>7</u> / <u>9</u>	/∞ / 0	
<u>4</u> / <u>5</u>	<u>7</u> / <u>8</u>	/∞ / 0	

5.2 nach DOERING:

1 g Kalium tert.-butylat wird in einer Mischung aus je 0,1 Mol Olefin angeschlämmt und auf -10° gekühlt. Dazu werden langsam 1,5 g Chloroform und nach Zugabe noch 15 Minuten gerührt. Anschließend wird das Wasser gegossen, getrennt und mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und vorsichtig eingeengt. Gaschromatographie wie oben.

Olefine	Cyclopropane	% / %	rel. Rate
<u>2</u> / <u>4</u>	<u>3</u> / <u>7</u>	4,7 / 95,3	20,3
<u>2</u> / <u>5</u>	<u>3</u> / <u>8</u>	81,3 / 18,3	0,23
<u>2</u> / <u>6</u>	<u>3</u> / <u>9</u>	99,7 / 0,3	0,0
<u>5</u> / <u>6</u>	<u>8</u> / <u>9</u>	98,0 / 2,0	0,020
<u>4</u> / <u>6</u>	<u>7</u> / <u>9</u>	/∞ / 0	
<u>4</u> / <u>5</u>	<u>7</u> / <u>8</u>	/∞ / 0	

NMR: s 5,74 (2 H)
d 2,47 (2 H), J= 10
ddd 2,06 (2 H), J= 10+4,5+2,5
dd 1,77 (2 H), J= 4,5+2,5

MS: kein M^+ 456 (M-2Br), 377 (M -3Br) 298 (M -4Br),
297 (M -3Br -HBr)

2,4 g = 0,3% Ausbeute $\overset{57}{\text{g}}$
3,3,6,6,9,9,12,12-Octabrom-pentacyclo [9.1.0.0^{2.4}.0^{8.10}.] -

dodecan 31

Fp.: 231 ^o	Analyse:	ber.:	gef.:
	C:	18,18	18,42
	H:	1,01	1,08

NMR: s 1,45 (8 H)

MS: kein M^+ 626 (M -2Br), 547 (M -3Br), 468 (M -4Br),
614 (M -CBr₂), 535 (M -CBr₂ -Br)

6.2 Umsetzung von 28

Nach der allgemeinen Vorschrift (A) werden 0,5 Mol 28 umgesetzt.

Durch fraktionierte Kristallisation erhält man:

94,1 g = 42% Ausbeute 29

31,9 g = 10,3% Ausbeute 30

4,7 g = 1,2% Ausbeute 31

Die physikalischen Daten sind identisch mit den nach 6.1 hergestellten Verbindungen.

6.3 Umsetzung von 29

Nach der allgemeinen Vorschrift (A) wurden 0,1 Mol 29 umgesetzt.

Durch fraktionierte Kristallisation erhält man:

860 mg = 13,9% Ausbeute 30

103 mg = 1,3% Ausbeute 31

Die physikalischen Daten sind identisch mit den nach 6.1 hergestellten Verbindungen.

7 UMSETZUNG VON CYCLOOCTATETRAEN MIT DICHLORCARBEN UND
ERNEUTER UMSETZUNG DER GEWONNENEN ADDUKTE

Nach der allgemeinen Vorschrift (A) wurden 1 Mol Cyclooctatetraen umgesetzt. Reingewinnung der Addukte wie unter COT/Dibromcarben.

Destillation im Ölpumpenvakuum ergab:

104 g = 56% Ausbeute

9,9-Dichlorbicyclo [6.1.0] -nona-2,4,6-trien 49

Kp._{0,02}: 65° (Lit.⁷⁷): Kp._{0,05}: 70°

NMR: m 5,60 (6 H)

s 2,40 (2 H)

Die verunreinigten Feststoffe wurden im Kugelrohr sublimiert:

Man erhält:

59,4 g = 22% Ausbeute

5,5,10,10-Tetrachlortircyclo [7.1.0.0^{4.6}.] -deca-2,7-dien 50

Kp._{0,05}: 130° (subl.), 132° (Z.) (Lit.⁷⁷):

Kp._{0,05}: 150° (subl.), 135- 135 (Z.)

NMR: s 5,65 (4 H)

s 2,50 (4 H)

38,8 g = 11% Ausbeute
3,3,6,6,11,11-Hexachlor-tetracyclo [8.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}] -undecen-(8)

51

Kp._{0,05}: 180° (subl.), 165° (Z.) (Lit.⁵⁰): 166°

NMR: s 5,70 (2 H)

d 2,35 (2 H), J = 10

ddd 2,08 (2 H), J = 10+4,5+2,5

dd 1,72 (2 H), J = 4,5+2,5

8,7 g = 2% Ausbeute
3,3,6,6,9,9,12,12-Octachlor-pentacyclo [9.1.0.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}] -

dodecan 52

Kp._{0,05}: 200° (subl.), 255 (Z.) (Lit.⁵⁰): 260-270° (Z.)

NMR: s 1,86

7.1 Umsetzung von 49

Nach der allg. Vorschrift (A) wurden 0,5 Mol 49 umgesetzt.

Man isolierte:

84 g = 62% Ausbeute 50

31,7 g = 18% Ausbeute 51

8,7 g = 4% Ausbeute 52

Die physikalischen Daten sind identisch mit den unter 7 hergestellten Verbindungen.

8 REDUKTION VON 29

0,1 Mol des Dibromcyclopropanes werden in 100 ml Benzol gelöst und mit 0,1 g AIBN versetzt. Dazu kommen unter N₂-Atmos-

phäre 0,1 Mol Tributylzinnhydrid. Es wird vier Stunden bei 30° - 40° gerührt und anschließend Benzol abdestilliert. Durch Destillation im Kugelrohr wird bei 90°/0,05 Torr das entstandene Tributylzinnbromid abdestilliert. Der Rückstand wird kristallisiert oder an Kieselgel chromatographiert.

8.1 Reduktion von 29 mit Tributylzinnhydrid

Nach der oben stehenden Vorschrift wurden 0,1 Mol 29 umgesetzt.

Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert und mit wenig Petrolether versetzt. In der Kälte läßt sich die Hauptmenge des entstandenen 32 auskristallisieren. Die Mutterlauge wird eingeengt und anschließend das entstandene Bu_3SnBr im Ölpumpenvakuum langsam abdestilliert. Der Rückstand wird in Ether umkristallisiert.

Man erhält insgesamt:

28,1 g = 97% Ausbeute

5,10-exo-Dibrom-tricyclo $[7.1.0.0^{4.6}]$ -decadien-(2,7) 32

Fp.: 133° (Lit.⁵¹): Fp.: 133°

NMR: s 5,5 (4 H)
t 3,33 (2 H), J = 7
d 2,03 (4 H), J = 7

8.2 Versuch zur Reduktion von 29 nach COREY⁵²

0,01 Mol 29 werden in 20 ml luftfreiem Ethanol gelöst und mit 0,1 Mol NaBH_4 versetzt. Unter Stickstoff kommen 0,001 Mol Bu_3SnH hinzu. Unter Bestrahlung mit einer 200 W Tageslichtlampe wird 8 Stunden bei 40° gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe von 100 ml CH_2Cl_2 wird mit Wasser gewaschen, getrennt, getrocknet und destilliert. 29 wird unverändert zurückgewonnen.

8.3 Reduktion von 29 mit Lithiumaluminiumhydrid

0,1 Mol 29 wurden in 50 ml THF gelöst und mit großem Überschuß LAH (0,5g) versetzt. Nach achtstündigem Rückflußkochen wird gekühlt und nichtverbrauchtes LAH vorsichtig zersetzt, anschließend zieht man den größten Teil THF ab, versetzt dann mit CH_2Cl_2 und schüttelt mehrmals mit verd. HCl. Die Methylenechloridphase wird getrocknet, eingeengt. Der Rückstand mit Ether aufgenommen. Beim Abkühlen kristallisiert unumgesetztes 29.

Die Mutterlauge wird eingeengt und an Kieselgel chromatographiert.

Man erhält:

0,139 g = 4,8% Ausbeute

5-endo-10-exo-Dibrom-tricyclo [7.1.0.0^{4.6}.] -decadien-(2,7) 33

Fp.: 67°	Analyse:	ber.:	gef.:
	C:	41,42	42,59
	H:	3,48	3,50

NMR: d 5,61 (2 H), J= 9
 d 5,40 (2 H), J= 9
 t 3,30 (1 H), J= 7
 t 2,53 (1 H), J= 4
 d 2,16 (2 H), J= 7
 d 2,06 (2 H), J= 4

0,128 g = 6,1% Ausbeute

5-endo-Brom-tricyclo- [7.1.0.0^{4.6}.] -decadien-(2,7) 34

Fp.: 63,5° 45°/0,2 (subl.)

Analyse:	ber.:	gef.:
C:	56,84	56,68
H:	5,21	5,27

NMR: d 5,60 (2 H), J= 9 ; dd 1,73 (2 H), J= 9+7
 d 5,40 (2 H), J= 9 ; td 0,96 (1 H), J= 9+4,5
 t 3,40 (1 H), J= 7 ; td 0,20 (1 H), J= 7+4,5
 d 2,13 (2 H), J= 7

8.4 Umsetzung von 29 mit Butyllithium (allgemeine Vorschrift)

0,01 Mol Subtrat wird in 50 ml THF (über LAH destilliert) und auf -90° gekühlt. Innerhalb 15 Minuten wird mit Butyllithium in Hexan versetzt (0,011 Mol pro auszutauschendes Halogen) Man erwärmt auf -55° rührt bei dieser Temperatur 2 Stunden und zersetzt dann mit Methanol. Nach erwärmen auf Zimmertemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und mit CH_2Cl_2 versetzt. Anschließend schüttelt man mehrmals mit verd. HCl, trocknet und engt ein. Der verbleibende Rückstand wird umkristallisiert, eventuell chromatographiert.

8.4.1 Umsetzung von 29 bei -45°

0,01 Mol 29 wurden nach der allg. Vorschrift mit 0,022 Mol BuLi versetzt.

Rühren und zersetzen bei -45° gibt nach Aufarbeiten einen harzigen Rückstand aus dem durch Chromatographie an Kieselgel mit Petolether Naphthalin abgetrennt wurde.

8.4.2 Umsetzung von 29 bei -55°

0,01 Mol 29 wurden nach der allg. Vorschrift mit 0,022 Mol BuLi versetzt und auf -55° gehalten. Methanolyse bei dieser Temperatur ergibt nach Aufarbeitung einen kristallinen Rückstand. Durch fraktionierte Kristallisation aus Ether erhält man:

2,4 g = 84% Ausbeute

5,10-exo-Dibrom-tricyclo- [7.1.0.0^{4.6}.] -decadien-(2,7) 38

Fp.: 122°	Analyse:	ber.:	gef.:
	C:	41,42	41,44
	H:	3,48	3,42

NMR: s 5,65 (4 H)
t 2,55 (2 H), J= 4
d 2,15 (4 H), J= 4

Die Mutterlauge wird mit Petrolether an Kieselgel chromatographiert, nach einander werden eluiert:

145 mg = 5% Ausbeute 33

21 mg = 1% Ausbeute 34

Die physikalischen Daten von 33 und 34 sind identisch mit den nach 8.3 erhaltenen Verbindungen.

8.5 Umsetzung von 29 mit Zink (allgemeine Vorschrift)

0,01 Mol Substrat wird in 50 ml Ethanol (oder DMF) gelöst und mit 2 g Zinkpulver versetzt. Es wird eine Stunde am Rückfluß gekocht, dann gekühlt, filtriert und die Hauptmenge des Lösungsmittels abgezogen. Der Rückstand wird in CH_2Cl_2 gelöst und mehrmals mit Wasser geschüttelt (bei DMF verd. Na_2CO_3 -Lsg.). Es wird eingeengt und kristallisiert oder chromatographiert.

Nach der allgemeine Vorschrift werden 0,01 Mol 29 in Ethanol umgesetzt. Nach 10 Minuten bei 80° wird gearbeitet.

Es kristallisieren:

2,7 g = 92% Ausbeute 32

Die Mutterlauge wird mit Petrolether an Kieselgel chromatographiert. Nacheinander werden eluiert:

58 mg = 2% Ausbeute 33

42 mg = 2% Ausbeute 34

Die physikalischen Daten von 32, 33 und 34 sind identisch mit den nach 8.1 bzw. 8.3 erhaltenen Verbindungen.

8.6 Umsetzung von 29 mit Zink/EtOH/KOH

0,01 Mol 29 werden in 50 ml Ethanol gelöst und mit 5 g KOH und 5 g Zink versetzt. Nach einstündigem Rühren wird neutralisiert und eingeengt, dann mit CH_2Cl_2 versetzt und nochmals mit Wasser geschüttelt. Die org. Phase wird getrocknet und eingeengt. Beim Kühlen kristallisieren:

725 mg = 25% Ausbeute 32

Fp.: 133°

Das NMR-Spektrum ist identisch mit nach 8.1 hergestelltem 32.

Die Mutterlauge wird an Kieselgel chromatographiert.

Petrolether eluiert:

50 mg = 20% Ausbeute

1,5-Dibrom-naphthalin 40

Fp.: 131° (Lit.): 131°

NMR: dd 8,23 (2 H), J= 7+1

dd 7,80 (2 H), J= 7+1

dd 7,37 (2 H), J= 7+7

57 mg = 20% Ausbeute

1-Brom-5-ethoxy-naphthalin 39

Fp.: 124° Analyse: ber.: gef.:

C: 57,37 57,35

H: 4,38 4,40

NMR: dd 8,15 (1H), J= 7+1 ; dd 6,65 (1 H), J= 7+1

m 7,65 (2 H) ; q 4,10 (2 H), J= 7

dd 7,29 (1 H), J= 7+7 ; t 1,50 (3 H), J= 7

dd 7,12 (1 H), J= 7+1

9 REDUKTION VON 50 MIT ZINK

Nach der allg. Vorschrift werden 0,1 Mol 50 in DMF umgesetzt und 12 Std. bei 150° gerührt. Nach üblicher Aufbereitung kristallisierten:

15,3 g = 76% Ausbeute

5,10-endo-Dichlor-tricyclo [7.1.0.0^{4.6}.] -decadien-(2,7) 53

Fp.: 113^o Analyse: ber.: gef.:
 C: 59,70 59,40
 H: ,497 5,03

NMR: s 5,66 (4 H)
 t 3,40 (2 H)
 d 2,06 (4 H)

Die Mutterlauge wurde an Kieselgel chromatographiert.

Petrolether eluierte:

460 mg = 2% Ausbeute

5,10-endo-5-exo-Trichlor-tricyclo [7.1.0.0^{4.6}.] decadien-(2,7) 54

Fp.: 146^o Analyse: ber.: gef.:
 C: 50,95 50,59
 H: 3,82 3,63

NMR: s 5,65 (4 H)
 t 3,35 (1 H), J= 7
 s 2,45 (2 H)
 d 1,95 (2 H), J= 7

670 mg = 4% Ausbeute

5-endo-Chlor-tricyclo [7.1.0.0^{4.6}.] -decadien-(2,7) 55

Fp.: 51^o Analyse: ber.: gef.:
 C: 72,07 72,13
 H: 6,60 6,65

NMR: d 5,50 (2 H), J= 9 ; dd 1,72 (2 H), J= 9+7
 d 5,40 (2 H), J= 9 ; td 0,94 (1 H), J= 9+4,5
 t 3,30 (1 H), J= 7 ; td 0,21 (1 H), J= 7+4,5
 d 2,10 (2 H), J= 7

1,2 g = 6% Ausbeute

5,10-exo-Dichlor-tricyclo [7.1.0.0^{4.6}.] decadien-(2,7) 56

Fp.: 108^o Analyse: ber.: gef.:
 C: 59,70 59,84
 H: 4,97 4,86

NMR: s 5,59 (4 H)
 t 2,40 (2 H), J= 4
 d 2,13 (2 H), J= 4

NMR: dd 8,20 (1 H), J = 7+1 ; q 4,1 (2 H), J = 7
m 7,0 - 7,5 ; t 1,5 (3 H), J = 7
dd 6,6 (1 H), J = 7+1

10 WEITERE UMSETZUNGEN MIT DIBROMCARBEN

10.1 Umsetzung von $\underline{\underline{32}}$

Nach der allg. Vorschrift (A) wird 0,1 Mol $\underline{\underline{32}}$ eingesetzt.
Nach üblicher Aufarbeitung erhält man durch fraktionierte
Kristallisation aus CH_2Cl_2 :

7,12 g = 11,7% Ausbeute
3,6,9,12-endo-3,9-exo-Hexobrom-pentacyclo $[9.1.0.0^{2.4}.0^{8.10}]$ -

dodecan $\underline{\underline{42}}$

204° (Z.) (Lit.⁵⁰); 204° (Z.)

NMR: t 3,64 (2 H), J = 7
m 1,98 (4 H)
m 1,26 (4 H)

Aus der Mutterlauge kristallisieren:

7,29 g = 15,8% Ausbeute
3,6,11-endo-3-exo-Tetrabrom-tetracyclo $[8.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}]$ -

undecan-(8) $\underline{\underline{41}}$

198° (Z.)	Analyse:	ber.:	gef.:
	C:	28,57	28,53
	H:	2,16	2,21

NMR: s 5,70 (2 H)
t 3,50 (2 H), J = 7
m 1,80 (2 H)
m 1,50 (4 H)

10.2 Umsetzung von 33

Nach der allg. Vorschrift (A) wird 0,01 Mol 33 eingesetzt.

Nach üblicher Aufarbeitung erhält man:

760 mg = 12% Ausbeute

3,6,9-exo-3,9,12-endo-Hexobrom-pentacyclo [9.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.0^{8.10}.] -

dodecan 43

Fp.: 220°	Analyse:	ber.:	gef.:
	C:	22,73	22,74
	H:	1,60	1,63

NMR: t 3,66 (1 H), J= 7
t 2,93 (1 H), J= 4
m 1,8 - 1,4 (8 H)

Es wird aus CH₂Cl₂ umkristallisiert.

10.3 Umsetzung von 34

Nach der allg. Vorschrift (A) wird 0,01 Mol 34 in die Reaktion eingesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung und Umkristallisation aus CH₂Cl₂ erhält man:

1,16 g = 21% Ausbeute

3,6,12-endo-6,12-exo-Pentabrom-pentacyclo [9.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.0^{8.10}.] -

dodecan 44

Fp.: 179°	Analyse:	ber.:	gef.:
	C:	25,94	25,60
	H:	1,98	2,03

NMR: t 3,62 (1 H), J= 7
ddd 1,71 (2 H), J= 10,5+5,5+2,5
ddd 1,31 (2 H), J= 10,5+5,5+2,5
ddd 1,21 (2 H), J= 7+5,5+2,5
dddd 1,03 (2 H), J= 9,7+7+5,5+2,5
dt 0,90 (1 H), J= 9,7+3
dt 0,63 (1 H), J= 7+3

10.4 Umsetzung von 46

Nach der allgemeinen Vorschrift (A) wird 0,01 Mol 46 umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhält man:

1,01 g = 18,3% Ausbeute

3,6,9,12-endo-3-exo-Pentabrom-pentacyclo [9.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.0^{8.10}.] -

dodecan 47

Fp.: 193°	Analyse:	ber.:	gef.:
	C:	25,94	25,91
	H:	1,98	1,89

NMR: t 3,57 (3 H), J= 7
dd 1,89 (2 H), J= 8+1,5
dd 1,32 (6 H), J= 7+1,5

Nach Umkristallisation aus CH₂Cl₂.

11 WEITERE REDUKTIONSREAKTIONEN

11.1 Reduktion von 30 mit Zink

Nach der allgemeinen Vorschrift für die Reduktion mit Zink (vgl. 8.5) wurde 0,01 Mol 30 umgesetzt. Der nach üblicher Aufarbeitung entstandene kristalline Rückstand wurde in CH₂Cl₂ fraktioniert kristallisiert.

Man erhält:

3,18 g = 83% Ausbeute

3,6,11-endo-Tribrom-tetracyclo [8.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.] undecan-(8) 46

Fp.: 160°	Analyse:	ber.:	gef.:
	C:	34,46	34,62
	H:	2,87	2,74

NMR: s 5,74 (2 H) ; m 1,53 (2 H)
t 3,50 (3 H), J= 7 ; ddd 1,30 (2 H), J= 9+7+2,5
dd 1,87 (2 H), J= 9+7

380 mg = 10 % 3-exo-6,11-endo-Tribrom-tetracyclo-
[8.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.] - undecen-(8) 45

Fp.: 167°

Analyse:	ber.:	gef.:
C :	34,46	34,62
H :	2,87	2,94

NMR : s 5,74 (2H)
 t 3,50 (2H) J= 7
 t 2,91 (1H) J= 4
 dd 1,87 (2H) J= 9+7
 m 1,50 (2H)
 ddd 1,37 (2H) J= 9+4+2,5

11.2 Reduktion von 31 mit Zink

Nach der allgemeinen Vorschrift für die Reduktion mit Zink (vgl. 8.5) wurde 0,01 Mol 31 umgesetzt. Der kristalline Rückstand wurde mit Petrolether an Kieselgel chromatographiert.

Nacheinander wurden eluiert:

238 mg = 5% 3,6,9,12-endo-Tetrabrom-pentacyclo [9.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.0^{8.10}.]
dodecan 48

Fp.: 164 ^o	Analyse:	ber.:	gef.:
	C:	30,25	30,18
	H:	2,52	2,59
NMR: t 3,57 (4H) J= 7	MS:	472	(M ⁺)
d 1,32 (8H) J= 7		393	(M-Br)
		314	(M-2Br)

660 mg = 7 % 47

1,1 g = 20% 44

Die physikalischen Daten von 44 und 47 sind identisch mit den nach 10.3 bzw. 10.4 hergestellten Verbindungen.

Es verbleiben 1,5 g Gemisch, das nicht weiter getrennt werden konnte.

11.3 Reduktion von 30 mit Tributylzinnhydrid

Nach der allgemeinen Vorschrift für die Bu₃SnH-Reduktion (vgl.8.1) wurde 0,01 Mol 30 umgesetzt. Nach dem üblichen Aufarbeiten kristallisierten:

1,54 g = 40,4 % 46

Die physikalischen Daten sind identisch mit nach 11.1 hergestelltem 46

11.4 Reduktion von 42 mit Tributylzinnhydrid

Nach der allgemeinen Vorschrift für die Bu_3SnH -Reduktion (vgl. 8.1) wurde 0,01 Mol 42 eingesetzt. Nach üblichem Aufarbeiten kristallisierten:

22 mg 47

Die physikalischen Daten sind identisch mit nach 10.2 hergestelltem 47

Aus der Mutterlauge kristallisierten bei Zusatz von Ether

280 mg = 59 % 48

die physikalischen Daten sind identisch mit nach 10.2 hergestelltem 48.

11.5 Reduktion von 47 mit Tributylzinnhydrid

Nach der allgemeinen Vorschrift für die Bu_3SnH -Reduktion (vgl. 8.1) werden 0,001 Mol 47 umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisierten aus Ether :

345 mg = 73 % 48

Die physikalischen Daten sind identisch mit nach 10.2 hergestelltem 48.

11.6 Reduktion von 31 mit Tributylzinnhydrid

Nach der allgemeinen Vorschrift für die Bu_3SnH -Reduktion (vgl. 8.1) werden 0,001 Mol 31 umgesetzt. Nach üblichem Aufarbeiten kristallisierten aus Ether:

104 mg = 22 % 48

Die physikalischen Daten sind identisch mit nach 10.2 hergestellten 48 .

11.7 Reduktion von 51 mit Zink

Nach der allgemeinen Vorschrift für die Reduktion mit Zink (vgl. 8.5) wurde 0,01 Mol 51 umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde

aus CH_2Cl_2 / Ether fraktioniert kristallisiert. Man erhält:

1,19 g = 47,1 % 3,6,11-endo-Trichlor-tetracyclo-
[8.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.] - undecen-(8) 59

Fp.: 149° Analyse : ber.: gef.:
 C : 52,91 53,01
 H : 4,41 4,13

NMR : s 5,80 (2H)
 t 3,46 (3H) J= 7
 dd 1,82 (2H) J= 7 + 9
 m 1,55 (2H)
 ddd 1,20 (2H) J= 9 + 7 + 2,5

1,10 g = 44,1 % 3-exo-6,11-endo-Trichlor-tetracyclo-
[8.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.] - undecen-(8) 60

Fp.: 183° Analyse : ber.: gef.:
 C : 52,91 52,94
 H : 4,41 4,43

NMR : s 5,81 (2H)
 t 3,48 (3H) J= 7
 t 2,85 (1H) J= 4
 dd 1,85 (2H) J= 9+7
 m 1,5 (2H)
 ddd 1,25 (2H) J= 9+4+2,5

11.8 Reduktion von 52 mit Zink

Nach der allgemeinen Vorschrift für die Reduktion mit Zink (vgl. 8.5) wurde 0,01 Mol 52 eingesetzt. Das kristalline Reaktionsgemisch wurde an Kieselgel mit Petrolether chromatographiert. Nacheinander wurden eluiert :

466 mg = 14 % 3,6,12-endo-3,6-exo-Pentachlor-pentacyclo-
[9.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.0^{8.10}.] - dodecan 65

Fp.: 227° (2) Analyse: ber.: gef.:
 C: 43,31 43,51
 H: 3,31 3,42

NMR : t 3,26 (2H) J= 7
t 2,60 (1H) J= 4
m 0,8-1,5 (8H)

266 mg = 8 % 3,6,12-exo-3,9-endo-Pentachlor-pentacyclo-
[9.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.0^{8.10}.] - dodecan 66

Fp.: 181°

Analyse :	ber.:	gef.:
C :	43,30	43,51
H :	3,31	3,41

NMR : t 3,60 (1H) J= 7
t 3,01 (2H) J= 4
m 1,91 (2H)
m 1,35 (6H)

660 mg = 18 % 3,6,9,12-endo-3,9-exo-Hexachlor-pentacyclo-
[9.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.0^{8.10}.] - dodecan 58

Fp.: 204°

Analyse :	ber.:	gef.:
C :	39,23	39,31
H :	3,31	3,39

NMR : t 3,65 (2H) J= 7
ddd 1,46 (4H) J=7+5,5+2,5
m 1,82 (4H)

439 mg = 12 % 3,6,9,12-endo-3,6,9-exo-Heptachlor-pentacyclo-
[9.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.0^{8.10}.] - dodecan 64

Fp.: 224° (Z)

Analyse :	ber.:	gef.:
C :	35,86	35,94
H :	2,24	2,28

NMR : t 3,60 (1H) J= 7
m 1,80 (6H)
m 1,33 (2H)

Es verbleibt ein nicht weiter trennbares Gemisch.

12 WEITERE UMSETZUNGEN MIT DICHLORCARBEN

12.1 Umsetzung von 53

Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 0,01 Mol 53 umgesetzt.
Nach üblichem Aufarbeiten kristallisieren aus CH_2Cl_2 :

2,09 g = 57 % 58

Die physikalischen Daten sind identisch mit dem nach 11.8 her-
gestelltem 58 .

12.2 Umsetzung von 59

Nach der allgemeinen Vorschrift A werden 0,01 Mol 59 umgesetzt.
Nach üblichem Aufarbeiten kristallisieren:

1,52 g = 46 % 3,6,9,12-endo-3-exo-Pentachlor-pentacyclo-
[9.1.0.0^{2.4}.0^{5.7}.0^{8.10}.] - dodecan 61

Fp.: 179°

Analyse : ber.: gef.:

C : 43,30 43,41

H : 3,31 3,39

NMR : t 3,49 (3H) J= 7
dd 1,82 (6H) J=7+2,5
dd 1,30 (2H) J= 8+2,5

13 UMSETZUNG VON CYCLOOCTA-1,5-DIEN MIT DIBROMCARBEN

Nach der allgemeinen Vorschrift A wurden 0,5 Mol Cycloocta-1,5-
dien umgesetzt. Nach üblichem Aufarbeiten kristallisierte ein
Gemisch aus 67 und 68 . Fraktionierte Kristallisation aus
Chloroform ergab:

174 g = 77 % 5,5,10,10 - Tetrabrom-syn-tricyclo-
[7.1.0.0^{4.6}.] - decan 67

Fp.: 167° (Lit. ⁶⁴); 167°)

NMR : m 1,6 (4H) m 1,1 (8H)

31 g = 14 % 5,5,10,10 - Tetrabrom-anti-tricyclo-
[7.1.0.0^{4.6}.] - decan 68

Fp.: 187° (Lit.⁶⁴): 187°)

NMR : m 1,6 (4H)

m 1,1 (8H)

14 REDUKTION VON 67

14.1 Reduktion von 67 mit Tributylzinnhydrid

Nach der allgemeinen Vorschrift zur Reduktion mit Bu_3SnH (vgl. 8.1) werden 0,1 Mol 67 umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung kristallisieren:

15,3 g = 52 % 5,10-endo-Dibrom-syn-tricyclo-
[7.1.0.0^{4.6}.] - decan 69

Fp.: 105°

Analyse :	ber.:	gef.:
C :	40,81	41,00
H :	4,76	4,85

NMR : t 3,31 (2H) J= 7

m 2,0 (4H)

m 1,7 (4H)

m 1,2 (4H)

14.2 Reduktion von 67 mit Zink

Nach der allgemeinen Vorschrift für die Reduktion mit Zink (vgl. 8.5) werden 0,1 Mol 67 umgesetzt. Nach üblichem Aufarbeiten kristallisieren:

16 g = 54,5 % 69

Die physikalischen Daten sind identisch mit nach 14.1 hergestellten 69

Die physikalischen Daten entsprechen denen, der nach 15.1.2 bzw. 8.3. hergestellten Verbindungen.

15.2.1. Varianten der Butyllithium-Reaktion

a.) Zusatz von 1 ml HMPT nach der BuLi Zugabe

b.) BuLi und CuJ werden vorgelegt, dazu dann 0,001 Mol 53

Die Varianten geben keine Veränderung des Ergebnisses.

20 LITERATURVERZEICHNIS

- 1) W. von E. Doering, K. Hoffmann, J.Am.Chem.Soc. 76., 6162 (1954)
- 2) W.E. Parham, Organic Reactions 13. , 55 (1963)
- 3) a) H.E. Winberg, J.Org.Chem. 24. , 264 (1959)
b) W. Walter, G. Maerten, Angew. Chem. 73. , 755 (1963)
c) G.L. Robinson, Tetrahedron Lett. 1965 , 1749
d) J. Hayami, N. Ono, A. Kaji, Tetrahedron Lett. 1968 , 1335
e) G.L. Closs, L.E. Closs, J.Am.Chem.Soc. 82. , 5723 (1960)
f) H.C. Brown, B.A. Carlson, R.H. Prager, J.Am.Chem.Soc. 93. ,
2070 (1971)
g) R.H. Prager, H.C. Brown, Synthesis 1974 , 736
- 4) W.M. Wagner, H. Kloosterziel, S.van der Veen, Rec.Trav.Chim.
Pays-Bas 80. , 740 (1961)
- 5) a) W.E. Parham, J.Org.Chem. 23. , 1705 (1958)
b) R.A. Moore, R. Levine, J.Org.Chem. 29. , 1883 (1964)
c) U. Schöllkopf, P. Hilbert Angew. Chem. 74. , 431 (1964)
- 6) a) P.K. Kadaba, J.O. Edwards, J.Org.Chem. 25. , 1431 (1960)
b) B. Farah, S. Horensky, J.Org.Chem. 28. , 2494 (1963)
- 7) F. Nerdel, H. Dahl, P. Weyerstahl, Tetrahedron Lett. 1969 , 809
- 8) R. Müller, W. Müller, Chem. Ber. 98., 2916 (1965)
- 9) D. Seyferth, J.Org.Chem. 27. , 1491 (1962)
Review: D. Seyferth, Acc.Chem.Res. 5. , 65 (1972)
- 10) D. Seyferth, F.M. Armbrecht jr., B. Prokai, R.J. Cross,
J.Organometal. Chem. 6. , 573 (1966)
- 11) J.W. Engelsma, Rec. Trav.Chim. Pays-Bas 84. , 187 (1965)
- 12) W.T. Miller, J.Am.Chem.Soc. 81. , 5008 (1959)
- 13) F. Nerdel, J. Buddrus, Tetrahedron Lett. 1965 , 3585
Review: J. Buddrus, Angew. Chem. 84. , 1173 (1972)
- 14) M. Makosza, M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969 , 4659
- 15) a) E.V. Dehmlow, Angew.Chem. 86. , 187 (1974)
b) E.V. Dehmlow, Angew.Chem. 89. , 521 (1977)
- 16) A.W. Herriot, D. Picker, J.Am.Chem.Soc. 97. , 2345 (1975)
- 17) K.H. Duchard, F. Kröhnke, Chem. Ber. 110. , 2669 (1977)
- 18) A. Brändström, Preparativ Ion Pair Extraction,
Apotekarsocieten/Hässel-Läkemel
Stockholm 1974

- 19) a) M.B. Reynolds, C.A. Kraus, J.Am.Chem.Soc. 70. , 1709 (1948)
b) M.J. McDowell, C.A. Kraus, J.Am.Chem.Soc. 73. , 3293 (1951)
- 20) E.V. Dehmlow, M.Slopianka, J. Heider, Tetrahedron Lett. 1977 , 2361
- 21) R. Barlet, Y. Vo-Quyang, Bull. Soc.Chim.France 1969 , 3729
- 22) M. Braun, R. Damman, D. Seebach, Chem.Ber. 108. , 2368 (1975)
- 23) E.J. Corey, P. Ulrich, Tetrahedron Lett. 1975 , 3685
- 24) W.von E. Doering, W. A. Henderson, jr. J.Am.Chem.Soc. 80. , 5274 (1958)
- 25) R.A. Moss, A. Mamontov, Tetrahedron Lett. 1968 , 3425
- 26) ähnliche Selektivitätsversuche vgl. C.M. Starks, J.Am.Chem.Soc. 93. , 195 (1971)
- 27) J. Hine, A.M. Dowell jr. , J.Am.Chem.Soc. 76. , 2688 (1954)
- 28) A. Simon, B. Uhlig, Chem.Ber. 85. , 977 (1952)
- 29) J. Hine, S.J. Ehrenson, J.Am.Chem.Soc. 80. , 824 (1958)
- 30) M. Makosza, Syn. Commun. 1977 , in press
- 31) T. Hiyama, H. Sawada, M. Tsukanaka, H. Nozaki, Tetrahedron Lett. 1975 , 3013
- 32) J. Hine, R. Butterworth, P.B. Langfield, J. Am. Chem. Soc. 80. , 819 (1958)
- 33) gemeinsam mit Frau M. Berthold
- 34) S. Julia, Synthesis 1977 , 682
- 35) J.H. Fendler, E.J. Fendler, Catalysis in micellar and macromolecular Systems, New York 1975
- 36) J.L.Wardell, Organometallic Chemistry. Specialist Periodical Reports 2. , 215 (1964)
- 38) K. Gustavii, Acta Pharm.Suecica 4. , 237 (1967)
- 39) Für die Abspaltung von Cl^+ aus hochchlorierten Verbindungen vgl. E.V. Dehmlow, G. Höfle, Chem.Ber. 107. , 2760 (1974) und dort zitierte Literatur
- 40) J.H. Incremona, C.J. Upton J. Am.Chem.Soc. 94. , 301 (1972)
- 41) 17 , 18 , 2 gemeinsam mit Frl. U. Brenner
23 gemeinsam mit Frl. M. Slopianka

- 42) M.S. Kharasch, E.V. Jensen, W.H. Hory, J.Am.Chem.Soc. 68. , 155 (1946)
- 43) C.W. Jefford, D.T. Hill, J. Goré, B. Waegell, Helv.Chim. Acta, 55. , 790 (1972)
- 44) Z. Chabudzinski, D. Sedzik-Hibner, Bull.Acad.Pol.Sci. Ser.Sci.Chim. 17. , 343 (1969)
- 45) H.C. Brown, J.H. Kawakami, K.T. Liu, J.Am.Chem.Soc. 95. 2209 (1973)
- 46) P. Lazlo, P. von R. Schleyer, J.Am.Chem.Soc. 86. , 1171 (1964)
- 47) W.M. Wagner, H. Kloosterziel, A.F. Bickel, Rec.Trav.Chim. Pays-Bas, 80. , 925 (1962)
- 48) E. Vogel, Angew. Chem. 73. , 548 (1961)
- 49) E.V. Dehmlow, G.C. Ezimora, Tetrahedron Lett. 1970' , 4047
- 50) E.V. Dehmlow, H. Klabuhn, E.Ch. Hass, Liebigs Ann.Chem. 1973 , 1063
- 51) M. Lissel, Diplomarbeit TU Berlin 1975
- 52) E.J. Corey, J.W. Suggs, J.Org.Chem. 40. , 2554 (1975)
- 53) C.W. Jefford, D. Kirkpatrick, F. Delay, J.Am.Chem.Soc. 94. , 8905 (1972)
- 54) M. Karplus, J.Chem.Phys. 30. , 13 (1959)
- 55) W. Kirmse, Carbene Chemistry
Academic Press, New York 1971
- 56) W.M. Jones, D.L.Krause, J.Am.Chem.Soc. 93. , 551 (1971)
- 58) E.J. Corey, G.H. Penner, J.Am.Chem.Soc. 90. , 5615 (1968)
- 59) K.Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki , J.Am.Chem.Soc. 97. 949 (1975)
- 60) R.M. Blankenship, K.A. Burdett, J.S. Swenton, J.Org.Chem. 39. , 2300 (1974)
- 61) C.L. Osborn, T.C. Shields, B.A. Shoulders, J.F. Krause, H.Y. Cortez, P.D. Gardner, J.Am.Chem.Soc. 87. , 3158 (1965)
- 62) G. Mehta, S.K. Kapoor, J.Organometal.Chem. 80. , 213 (1974)
- 63) H. Yamanaka, R. Oshima, K. Teramura, J.Org.Chem. 37. , 1734 (1972)
- 64) G.C. Ezimora, Dissertation TU Berlin 1974

- 65) S. Masamune, R.T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka, G. Bigam, *J.Am.Chem.Soc.* 90. , 5286 (1968)
- 66) S. Masamune , *Acc.Chem. Res.* 5. , 272 (1972)
- 67) H. Lohfert, *Chem.Ber.* 63. , 1939 (1930)
- 68) H. Yamamoto, K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, *J.Am.Chem.Soc.* 99. , 5816 (1977)
- 69) L.F. Fieser, D.H. Sachs, *J.Org.Chem.* 29. , 1113 (1964)
- 70) L.W. Menapace, H.G. Kuivila, *J. Am. Chem.Soc.* 86. , 3047 (1964)
- 71) D.E. Applequist, A.H. Peterson, *J. Am.Chem.Soc.* 82. , 2372 (1960)
- 72) D. Landini, A.M. Maia, F. Montanari, F.M. Pirisi, *Gazz. Chim. Ital.* 105. , 863 (1975)
- 73) J. Dolanský, V. Bažant, V. Chvalowský, *Coll. Czechoslov. Chem.Commun.* 38. , 3816 (1973)
- 74) W.R. Moore, H.R. Ward, *J.Org.Chem.* 22. , 4179 (1962)
- 75) L. Skattebøl, *Acta Chem Scan.* 17. , 1683 (1963)
- 76) P.S. Skell, A.Y. Garner, *J.Am.Chem.Soc.* 78. , 5430 (1956)
- 77) E.V. Dehmlow, J. Schönefeld, *Liebigs Ann.Chem.* 744. , 42 (1971)
- 78) R.S. Shelton, M.G.von Campen, C.H. Tilford, H.C. Lang
L. Nisonger, F.J. Baudelin, H.L. Rubenkoenig, *J.Am.Chem.Soc.* 68. , 754 (1946)
- 79) J.C. Goodrich, F.M. Goyan, E.E. Morse, R.G. Preston
M.B. Young, *J.Am.Chem.Soc.* 72. , 4411 (19507)
- 80) M. Makosza, B. Serafinowa, *Rocz.Chem.* 39. , 1223 (1965)
- 81) S. Goldmann, B. Cuve, *Can. J.Chem.* 49. , 1916 (1971)

24 ZUSAMMENFASSUNG

Der Mechanismus der phasentransferkatalytischen Carben-
erzeugung wurde erhellt und experimentell abgesichert.
Es wurden optimale Bedingungen ermittelt und die Grenzen
der Reaktion abgesteckt.

Ferner wurden Synthesewege zu neuen $C_n H_n$ - Kohlenwasser-
stoffen aufgezeigt. Insbesondere 48 ist als Vorstufe zum,
in vielen Arbeitskreisen, intensiv gesuchten 1 von Be-
deutung. Auf dem Weg zu 48 wurden stereospezifische
Reaktionen, die zur wahlweisen Entfernung endo-Br oder
der exo-Br-Atome in 32 führten, gefunden. Diese Reaktionen
dürften verallgemeinerungsfähig sein, wenn wenig flexible
Systeme vorliegen.

Von Interesse könnte ferner die Bildung von 1,5-disubstituierten
Naphthalinen sein, die aus 32 oder 50 entstehen.

Alle anderen gefundenen Verbindungen sind interessante Aus-
gangsprodukte für thermische und photochemische Reaktionen.

LEBENS LAUF

16. 9. 1947 Geburt als Sohn des Polizeibeamten
Lothar Lissel und seiner Ehefrau
Maria, geb. Paetzold in Berlin-Tem-
pelhof.

1. 4. 1954 - 30. 3. 1963 Besuch der Grundschule und anschlieBend
der Oberschule in Berlin-Kreuzberg.

1. 4. 1963 - 31. 3. 1966 Lehrzeit bei der Schering-AG in Berlin
dazwischen

1. 10. 1963 - 28. 2. 1967 Besuch des Aufbaulehrgangs der Berufs-
schule

12. 9. 1966 - 31. 3. 1967 Laborant am Bundesgesundheitsamt Ber-
lin (Laboratorium für chem. Toxikologie,
Leiter: Prof. Hunold)

1. 4. 1967 - 22. 9. 1969 Besuch des Berlin-Kollegs (Institut
zum Erwerb der Hochschulreife).

WS 1969/70 - heute Studium an der Technischen Universität
Berlin. Im SS 1972 Diplom-Vorprüfung,
WS 74/75 Diplomhauptprüfung (Diplom-
Arbeit unter Leitung von Prof. Dehmlow).
Seit September 1975 Arbeit an der
Dissertation.
dazwischen

SS 1970 - SS 1975 Studentischer Mitarbeiter in der
Universitätsbibliothek (Abt.: Chemie).
Lehrtätigkeit an verschiedenen Abend-
gymnasien mit Prüfungsberechtigung
für das Abitur.
Mehrjährige Mitarbeit in verschiedenen
Gremien und Kommissionen (BWK) der
Universität.

