

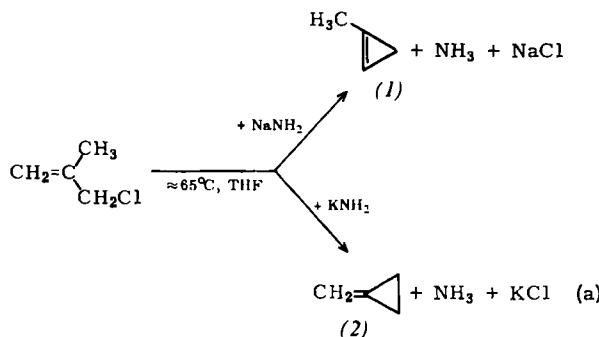
[**] Unter (2) soll das nach (a) anfallende Gemisch aus (2a) und (2b) verstanden werden.

- [3] R. Köster u. Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967).
- [4] P. Binger u. R. Köster, Angew. Chem. 74, 652 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 508 (1962).
- [5] C. H. De Puy, Accounts chem. Res. 1, 33 (1968).
- [6] E. G. Hoffmann u. G. Schroth, persönliche Mitteilung.

Methylenyclopropan aus Methallylchlorid

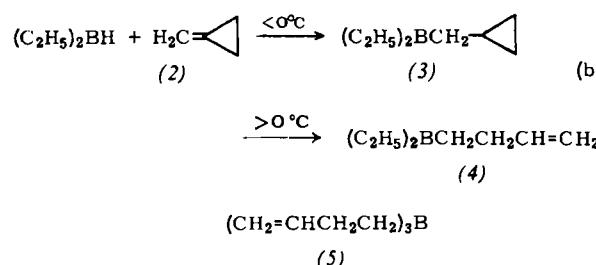
Von R. Köster, S. Arora und P. Binger^[*]

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über Cyclopropylborane^[1] haben wir 1-Methylcyclopropen (1) hydroboriert^[2]. (1) ist jetzt aus Methallylchlorid mit Natriumamid in siedendem Tetrahydrofuran leicht zugänglich^[3]. Überraschend entsteht dagegen mit Kaliumamid nach (a) unter den gleichen Bedingungen in 36-proz. Ausbeute anstelle von (1) als einziger C₄H₆-Kohlenwasserstoff Methylenyclopropan (2).



Nach Abtrennung von Oligomeren, z.B. C₈H₁₂ und C₁₂H₁₈, fällt (2) in 97-proz. Reinheit (IR-[4], Massen-[5] und ¹H-NMR-[5]-Spektren) an. Die Gewinnung von (2) nach (a) ist somit den bisher bekannten Darstellungsmethoden^[4-6] überlegen. (2) bildet sich auch quantitativ beim Durchleiten von (1) durch eine Suspension von KNH₂ in siedendem THF, so daß (1) bei (a) als Zwischenprodukt nicht auszuschließen ist.

Aus (2) und Tetraäthyldiboran bildet sich nach (b) bei -10 bis 0°C Diäthyl(cyclopropylmethyl)boran (3), das in Analogie zum Cyclopropylmethyl-lithium^[7] und -magnesium^[8] bei Raumtemperatur rasch in Diäthyl-3-butenyloboran (4) [IR-Spektrum: 1637 ν(C=C), 990 γ(=CH), 910 cm⁻¹ (γ=CH₂)] isomerisiert. In Gegenwart von Pyridin bleibt die Cyclopropylmethylgruppe von (3) dagegen erhalten.



Mit Diboran erhält man bei Raumtemperatur entsprechend Reaktion (b) aus (2) in Pentan vorwiegend Tris(3-butenyl)boran (5), da sich die Cyclopropylmethylreste des Tris(cyclopropylmethyl)borans oberhalb 0°C rasch umlagern. ¹H-NMR-Spektrum von (5) (unverdünnt): τ = 4,16 (M), 5,11 (M), 5,16 (M), 7,79 (M), 8,66 ppm (T, J = 8 Hz) im Verhältnis 1:1:1:2:2.

(5) ist nicht vollkommen einheitlich, denn bei der Hydroborierung von (2) bilden sich vermutlich infolge inverser BH-Addition noch isomere (< 10%) C₄H₇-Gruppen, die sich nach Reaktion von (5) mit Trimethylamin-N-oxid im ¹H-

NMR-Spektrum als 1-Methyl-1-cyclopropoxy-Reste [τ = 8,62 (S), 9,35 (M) und 9,59 ppm (M) im Verhältnis 3:2:2] nachweisen lassen.

Methylenyclopropan (2)^[9]:

Zu 64,8 g (1,17 mol) KNH₂ in 250 ml siedendem wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man in 1 Std. 101 g (1,12 mol) Methallylchlorid und leitet das entstandene (2) mit NH₃ im Argonstrom durch 250 ml 5 n H₂SO₄ [gef. 14,4 g (76%) NH₃] in eine auf -80°C gekühlte Falle; nach einmaligem Umkondensieren erhält man 21,7 g (36%); Gaschromatogramm: 97% (2) und 3% Isobuten.

Eingegangen am 2. Januar 1969 [Z 929b]

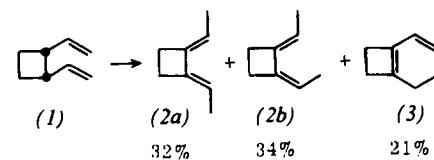
[*] Dr. R. Köster, S. Arora und Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

- [1] P. Binger u. R. Köster, Angew. Chem. 74, 642 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 508 (1962).
- [2] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, Angew. Chem. 81, 185 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 3 (1969).
- [3] F. Fisher u. D. E. Applequist, J. org. Chemistry 30, 2089 (1965).
- [4] J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer u. C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. 75, 3344 (1953).
- [5] B. L. Anderson, J. org. Chemistry 27, 2720 (1962).
- [6] A. T. Bloomquist u. D. J. Connolly, Chem. and Ind. 1962, 310.
- [7] P. T. Lansburg u. V. A. Pattison, J. Amer. chem. Soc. 85, 1886 (1963); P. T. Lansburg, V. A. Pattison, W. A. Clement u. J. D. Sidler, ibid. 86, 2247 (1964).
- [8] J. D. Roberts u. R. H. Mazur, J. Amer. chem. Soc. 73, 2509 (1951); D. J. Patel, C. L. Hamilton u. J. D. Roberts, ibid. 87, 5144 (1965).
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (7. Febr. 1969): Mit NaNH₂ in siedendem Dioxan erhielten wir inzwischen bis 65% C₄H₆-Kohlenwasserstoffe [Gaschromatogramm: 38% (1), 62% (2)].

Darstellung und Reaktionen des 1,2-Diäthyliden-cyclobutans

Von P. Heimbach und R. Schimpf^[*]

Das aus Butadien katalytisch in 40-proz. Ausbeute gebildete, leicht zugängliche *cis*-1,2-Divinylcyclobutan (1)^[1] läßt sich mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid^[2] bei 40 bis 60°C schnell zu zwei – (2a) und (2b) – der drei denkbaren 1,2-Diäthylidencyclobutane sowie zu 1-Äthyl-2-vinylcyclobut (3) isomerisieren. *trans*-1,2-Divinylcyclobutan kann ebenfalls zu (2a), (2b) und (3) isomerisiert werden. (2a) und (2b) wurden destillativ nicht getrennt.



In einer Konkurrenzreaktion lagert sich (1) in *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien um^[3]. Da beide Reaktionen auf (1) bezogen von der ersten Reaktionsordnung sind, kann die thermische Umlagerung von (1) zu *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien durch möglichst hohe Kalium-tert.-butanolat-Konzentrationen stark zurückgedrängt werden. *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien wiederum wird unter den oben angegebenen Bedingungen teilweise zu *cis,cis*-1,3-Cyclooctadien isomerisiert.

Das zwischen (2a), (2b) und (3) am basischen Katalysator sich einstellende Gleichgewicht kann u.a. dazu genutzt werden, um (3) – das Isomere mit dem niedrigsten Siedepunkt – in über 60-proz. Ausbeute an einer Drehbandkolonne zu isolieren.

(2a) und (2b) können wie 1,2-Dimethylenecyclobutan^[4-6] in zwei Stufen mit Maleinsäureanhydrid reagieren. (3) geht mit einem mol Maleinsäureanhydrid in (6) über.