

Wolfgang Kirmse, Manfred Kapps und Robert B. Hager¹⁾

Umsetzung von Allylhalogeniden mit Diazomethan unter Kupfersalz-Katalyse²⁾

Aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 30. März 1966)

Einwirkung von Diazomethan auf Allylhalogenide in Gegenwart von Kupfersalzen liefert neben Halogenmethyl-cyclopropanen auch 4-Halogen-olefine. Die Produktverteilung ist von der Art des Halogens, von den Substituenten an der Doppelbindung, vom Katalysator und vom Lösungsmittel abhängig. Die Cyclopropanbildung verläuft stereospezifisch. Die 4-Halogen-olefine entstehen unter Allylumlagerung, wie an methylsubstituierten und deuterierten Verbindungen gezeigt wird. Als Reaktionsmechanismus wird Gl. (12), S. 2864, vorgeschlagen.

Die kupfersalz-katalysierte Umsetzung von Diazomethan mit Olefinen³⁾ oder Aromaten⁴⁾ ist eine präparativ wertvolle Methode zur formalen Addition von CH_2 („Cyclopropanisierung“, „Methylenierung“). Die Umwandlung von Aromaten in Cycloheptatriene deuten E. Müller und Mitarbb.^{4e)} auf Grund von Substituenteneffekten als elektrophilen Angriff durch CuCH_2^\ominus . Skell und Etter⁵⁾ sprechen von einem Carben-Kupfer-Komplex. Wie wir fanden, ist die Umsetzung mit Allylhalogeniden geeignet, das chemische Verhalten des „modifizierten Methylens“ näher zu charakterisieren.

1. Allylchlorid

Die kupfersalz-katalysierte Umsetzung von Allylchlorid mit Diazomethan in n-Pentan, Äther oder Methylenchlorid führte hauptsächlich zu Chlormethyl-cyclo-

¹⁾ NATO Postdoctoral Fellow 1962–63.

²⁾ Vorläufige Mitteil.: W. Kirmse und M. Kapps, Angew. Chem. 77, 679 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 691 (1965).

³⁾ ^{3a)} M. F. Dull und P. G. Abend, J. Amer. chem. Soc. 81, 2588 (1959); ^{3b)} G. Wittig und K. Schwarzenbach, Liebigs Ann. Chem. 650, 1 (1962); ^{3c)} W. v. E. Doering und W. Roth, Tetrahedron [London] 19, 715 (1963); ^{3d)} E. Vogel, W. Wiedemann, H. Kiefer und W. F. Harrison, Tetrahedron Letters [London] 1963, 673; ^{3e)} W. Roth, Liebigs Ann. Chem. 671, 10 (1964); ^{3f)} R. E. Rincock und J. I. Wells, J. org. Chemistry 29, 965 (1964).

⁴⁾ ^{4a)} E. Müller, H. Fricke und W. Rundel, Z. Naturforsch. 15b, 753 (1960); Liebigs Ann. Chem. 661, 38 (1963); ^{4b)} E. Müller, H. Fricke und H. Kessler, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1501; ^{4c)} E. Müller, B. Zeeh, R. Heischkel, H. Fricke und H. Suhr, Liebigs Ann. Chem. 662, 38 (1963); ^{4d)} E. Müller, H. Kessler, H. Fricke und H. Suhr, Tetrahedron Letters [London] 1963, 1047; ^{4e)} E. Müller, H. Kessler, H. Fricke und W. Kiedaisch, Liebigs Ann. Chem. 675, 63 (1964); ^{4f)} E. Müller, H. Fricke und H. Kessler, Tetrahedron Letters [London] 1964, 1525; ^{4g)} E. Müller, H. Kessler und H. Suhr, Tetrahedron Letters [London] 1965, 423; ^{4h)} E. Müller und H. Kessler, Tetrahedron Letters [London] 1965, 2673; ⁴ⁱ⁾ W. Grimme, H. Hoffmann und E. Vogel, Angew. Chem. 77, 348 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 354 (1965).

⁵⁾ P. S. Skell und R. M. Etter, Proc. chem. Soc. [London] 1961, 443.

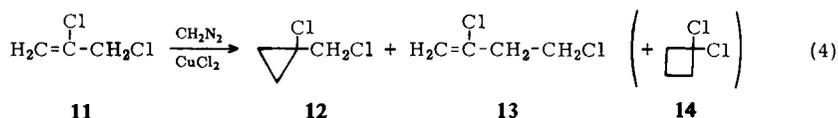
bei 3.38 ppm (2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$). Im NMR-Spektrum von **9** findet man ein Singulett bei 1.79 ppm (3H, $-\text{CH}_3$), ein Triplett bei 2.49 ppm (2H, Allyl- CH_2), ein Triplett bei 3.61 ppm (2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$) und ein Multipllett bei 4.83 ppm (2H, $=\text{CH}_2$).

Dem nicht identifizierten Reaktionsprodukt könnte die Cyclobutan-Struktur **10** zukommen. Bei Umlagerung von **8** (z. B. bei höherer Temperatur während der Gaschromatographie) entstand vorwiegend **10** neben wenig **9**. Wir halten **3**, **6** und **10** für sekundäre Umwandlungsprodukte der Halogenmethyl-cyclopropane **1**, **4** und **8**.

Tab. 3. Umsetzung von 3-Chlor-2-methyl-propen-(1) (**7**) mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid (10–15°)

Lösungsmittel	Gesamtausb. (%)	8	9	10
Pentan	18	70	25	5
CH_2Cl_2	30	34	59	7

Die analoge Umsetzung von 2,3-Dichlor-propen-(1) (**11**) lieferte zwei Verbindungen (**12**, **13**) der Bruttoformel $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ und in kleinerer Menge ein weiteres, nicht identifiziertes Produkt (**14**?).



Das NMR-Spektrum von **12** (Abbild. 1, S. 2862) zeigt ein Multipllett bei 1.13 ppm (4H, Cyclopropan-Protonen) und ein Singulett bei 3.73 ppm (2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$). Im Vergleich zu **8** erscheinen die Cyclopropan-Protonen von **12** erwartungsgemäß stärker verschieden und nach niederen Feldern verschoben. Im NMR-Spektrum von **13** (Abbild. 3, S. 2863) findet man ein Triplett bei 2.78 ppm (2H, Allyl- CH_2), ein Triplett bei 3.72 ppm (2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$) und ein Singulett bei 5.35 ppm (2H, $=\text{CH}_2$; die beiden Vinylprotonen haben die gleiche chemische Verschiebung).

Tab. 4. Umsetzung von 2,3-Dichlor-propen-(1) (**11**) mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid

Lösungsmittel	Temp.	Gesamtausb. (%)	12	13	14 (?)
Pentan	10–15°	17	34	53	13
Pentan	50–55°	25	30	67	3
CH_2Cl_2	10–15°	25	24	74	2

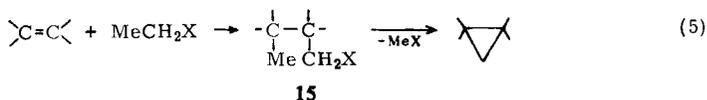
Wie ein Vergleich der Tab. 3 und 1 zeigt, ist bei **7** die Produktverteilung gegenüber Allylchlorid nur wenig verändert. Durch den Chlor-Substituenten in **11** (verringerte Elektronendichte der Doppelbindung) wird die Cyclopropanbildung erschwert und **13** Hauptprodukt der katalysierten Umsetzung mit Diazomethan.

4. 1.4-Dichlor-buten-(2)

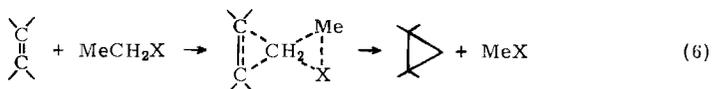
Mechanismus der Cyclopropanbildung

Die Darstellung zahlreicher „methylierter Metallsalze“ (MeCH_2X) aus Metallsalzen (MeX) und Diazomethan^{3b,6)} läßt vermuten, daß bei kupfersalz-katalysierten Umsetzungen des Diazomethans ähnliche Zwischenstufen durchlaufen werden.

Für die Reaktion der Metallorganyle MeCH_2X mit Olefinen hat *Hoberg*^{6b)} einen zweistufigen Mechanismus vorgeschlagen, der von einer Polarisierung $\text{Me}^\oplus \ominus \text{CH}_2\text{X}$ ausgeht (Gl. 5). Für $\text{Me} = \text{R}_2\text{Al}$ konnte er die Zwischenstufe **15** durch Hydrolyse bei tiefer Temperatur nachweisen.

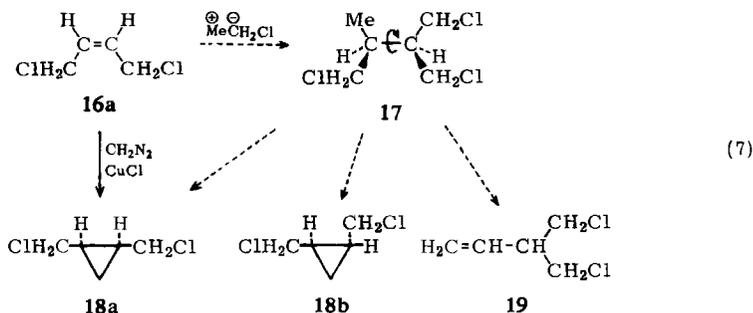


Wittig und *Wingler*⁷⁾ haben für die elektrophilen zinkorganischen Verbindungen XZnCH_2X Argumente gegen einen Reaktionsverlauf nach Gl. (5) erbracht. Sie bevorzugen, wie auch *Simmons* und Mitarbb.⁸⁾, den einstufigen Mechanismus der Gl. (6).



Die Formulierung der metallorganischen Zwischenstufe als $\text{XMe}^\oplus\text{---CH}_2^\ominus$ ^{4a)} bringt den elektrophilen Charakter stärker zum Ausdruck. In der Reaktionsweise besteht kaum ein Unterschied zu Gl. (6). Es wird lediglich die Bindung des Anions X an das Metall vorweggenommen, die in Gl. (6) synchron mit der Cyclopropanbildung erfolgt.

Um die kupfersalz-katalysierten Reaktionen des Diazomethans einer der Alternativen (5) oder (6) zuzuordnen, haben wir die Umsetzung mit *cis*- und *trans*-1.4-Dichlor-buten-(2) (**16a**, **b**) untersucht. Eine stereospezifische Addition nach Gl. (5) setzt voraus, daß die Anlagerung von MeCH_2X und die Abspaltung von MeX stereospezifisch erfolgen; außerdem muß die Zwischenstufe **15** konfigurationsstabil sein. Die Reaktion von MeCH_2Cl mit 1.4-Dichlor-buten-(2) kann nach diesem Mechanis-



6) 6a) *D. Seyferth*, Chem. Reviews **55**, 1155 (1955); 6b) *H. Hoberg*, Liebigs Ann. Chem. **656**, 1, 15 (1962).

7) *G. Wittig* und *F. Wingler*, Chem. Ber. **97**, 2139, 2146 (1964).

8) *H. E. Simmons* und *R. D. Smith*, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5323 (1958); **81**, 4256 (1959); *E. P. Blanchard* und *H. E. Simmons*, ebenda **86**, 1337 (1964); *H. E. Simmons*, *E. P. Blanchard* und *R. D. Smith*, ebenda **86**, 1347 (1964).

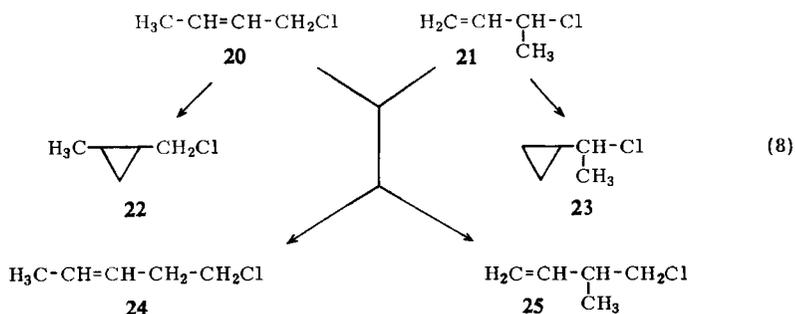
mus nicht stereospezifisch verlaufen. Die metallorganische Zwischenstufe **17** trägt an einem C-Atom zwei gleichberechtigte ClCH_2 -Gruppen. 1.3-Eliminierung von MeCl sollte sowohl *cis*- als auch *trans*-1.2-Bis-chlormethyl-cyclopropan (**18a, b**) geben. Daneben sollte man durch 1.2-Eliminierung von MeCl auch eine olefinische Dichlorverbindung (**19**) erwarten (Gl. 7).

Wir erhielten aus *cis*-1.4-Dichlor-buten-(2) (**16a**) mit Diazomethan und Kupfer(I)-chlorid ausschließlich *cis*-1.2-Bis-chlormethyl-cyclopropan (**18a**), und ebenso aus *trans*-1.4-Dichlor-buten-(2) (**16b**) ausschließlich das *trans*-Isomere **18b**. Da nur geringe Mengen der reinen Ausgangsmaterialien zur Verfügung standen, wurden diese Versuche durch Einleiten von gasförmigem Diazomethan in eine Suspension des Katalysators in **16a** bzw. **16b** ausgeführt^{3c)}. Die Konstitution von **18a** und **18b** wurde durch Vergleichspräparate gesichert, die wir, ausgehend von *cis*- und *trans*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2), auf eindeutigem Wege darstellten.

Unsere Ergebnisse sind nicht vereinbar mit einer Zwischenstufe **17**, deren Lebensdauer zur Rotation um die zentrale C—C-Bindung ausreicht. Nach Gl. (6), bzw. bei einem elektrophilen Angriff durch $\text{ClCu}^\ominus\text{—CH}_2^\oplus$, ist dagegen auch bei 1.4-Dichlor-buten-(2) eine stereospezifische Cyclopropanbildung zu erwarten.

5. 1-Chlor-buten-(2) und 3-Chlor-buten-(1)

Um das Verhalten des Allylrests bei der „Kettenverlängerung“ kennenzulernen, haben wir die Isomeren 1-Chlor-buten-(2) (Crotylchlorid) (**20**) und 3-Chlor-buten-(1) (α -Methyl-allylchlorid) (**21**) mit Diazomethan und Kupfer(II)-chlorid umgesetzt. Durch CH_2 -Addition an die Doppelbindung ist aus **20** 2-Methyl-1-chlormethyl-cyclopropan (**22**), aus **21** [1-Chlor-äthyl]-cyclopropan (**23**) zu erwarten.



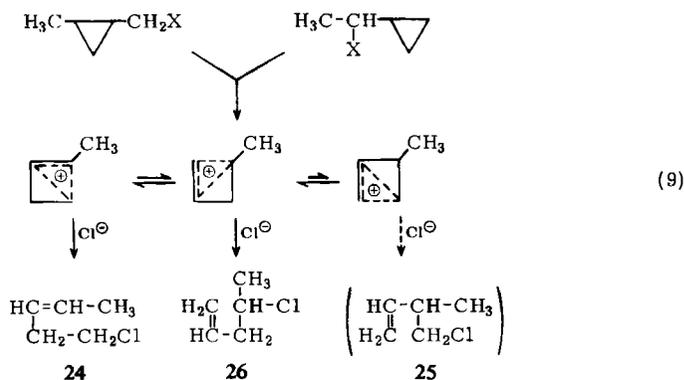
Nicht vorhersehbar, aber für den Reaktionsmechanismus von großer Bedeutung, ist die Bildung von 5-Chlor-penten-(2) (**24**) und 4-Chlor-3-methyl-buten-(1) (**25**) (Gl. 8). Bei einer direkten Einschiebung von CH_2 in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung muß **20** in **24** und **21** in **25** übergehen. Tritt der Allylrest intermediär in mesomeriefähiger Form auf, so sind aus **20** und **21** Gemische von **24** und **25** zu erwarten.

Durch die große Umlagerungstendenz von **22** und **23** wird das System noch komplizierter. Hanack und Eggenesperger⁹⁾ haben Cyclopropyl-methyl-carbinol mit Phosphorpentachlorid in **23** übergeführt und dieses durch Lucas-Reagens (konz. Salzsäure

⁹⁾ M. Hanack und H. Eggenesperger, Liebigs Ann. Chem. **663**, 31 (1963).

und Zinkchlorid) in **24** umgelagert. Bei unserer Nacharbeitung war bereits **23** durch Umlagerungsprodukte verunreinigt (Tab. 5); durch Behandlung mit Lucas-Reagens erhielten wir neben **24** auch 4-Chlor-penten-(1) (**26**), dagegen kein **25**. Auch [2-Methyl-cyclopropyl]-carbinol und **22** lieferten unter der Einwirkung von Zinkchlorid und Salzsäure **24** und **26** (Tab. 5).

Die Umlagerungen der Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Allylcarbinyl-Derivate werden durch Gleichgewichte isomerer Bicyclobutonium-Ionen erklärt¹⁰⁾. Unsere Ergebnisse sind verständlich, wenn nur diejenigen Methyl-bicyclobutonium-Ionen wesentlich am Gleichgewicht beteiligt sind, deren positive Ladung durch die Methylgruppe stabilisiert wird (Gl. 9)).



Tab. 5. Umlagerungen nach Gl. (9)

Reaktion	23	24		26	unbekannt
		<i>cis</i> ^{a)}	<i>trans</i>		
Cyclopropyl-methyl-carbinol + HCl + ZnCl ₂	—	9	60—67	24—31	—
Cyclopropyl-methyl-carbinol + PCl ₅	56	5	28	4	4
Umlagerung von 23 bei der Gaschromatographie	71	3	18	2	2
[2-Methyl-cyclopropyl]-carbinol + HCl + ZnCl ₂	—	3	29	68	—
22 + HCl + ZnCl ₂	—	10	53	37	—

^{a)} Nicht sicher identifiziert.

Die Daten der Tab. 5 ermöglichen eine kritische Auswertung der Reaktionen von **20** und **21** mit Diazomethan und Kupfer(II)-chlorid. Tab. 6 zeigt die Ergebnisse von Versuchen, bei denen durch möglichst schonende Aufarbeitung die Umlagerung von **22** und **23** auf ein Minimum beschränkt blieb. Dies ergibt sich aus dem geringen Anteil von **26**, das nicht aus Reaktion (8) hervorgeht, sondern nur durch nachträgliche Umlagerung nach Gl. (9) gebildet wird.

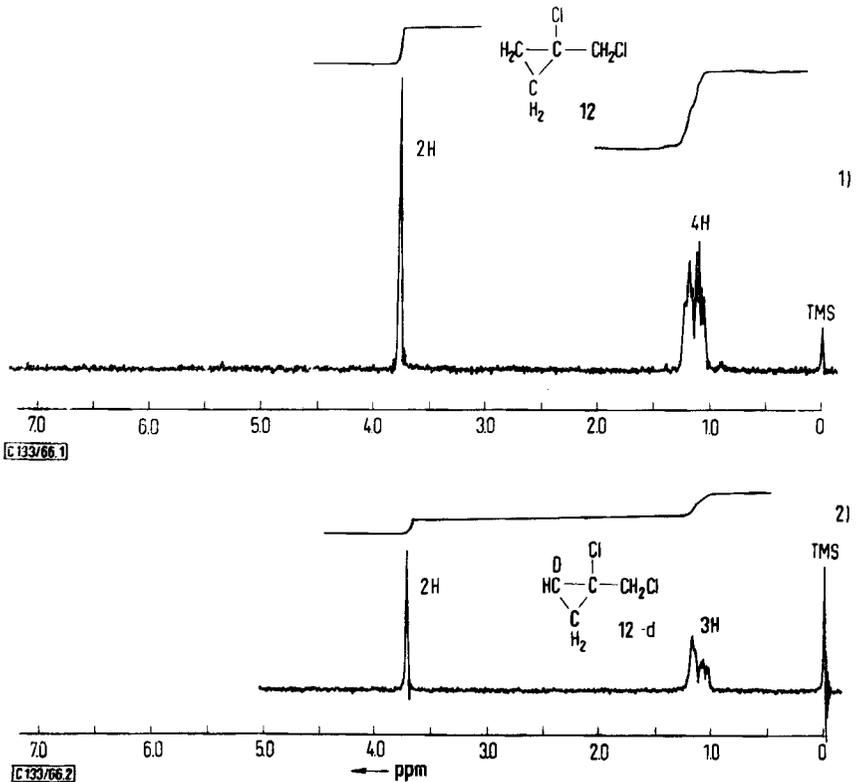
¹⁰⁾ Übersicht: R. Breslow in: Molecular Rearrangements (Herausg. P. de Mayo), Bd. 1, S. 259—270, J. Wiley and Sons, New York 1964.

Tab. 6. Umsetzung von 1-Chlor-buten-(2) (**20**) und 3-Chlor-buten-(1) (**21**)
mit Diazomethan/CuCl₂ in Pentan (10–15°)

Ausgangs- material	Ausb. (%)	Reaktionsprodukte (%)						
		22		23	24		25	26
		<i>cis</i> ^{a)}	<i>trans</i>		<i>cis</i> ^{a)}	<i>trans</i>		
20	20	15	55	—	—	3	25	2
21	25	—	—	61	6	32	1	Spuren

a) Nicht sicher identifiziert (vgl. Versuchsteil).

Sehr wahrscheinlich ist daher die Hauptmenge an **24** direkt aus **21** (und nicht nachträglich aus **23**) entstanden. Mit Sicherheit stammt **25** aus der Reaktion (8), da es unter den Umlagerungsprodukten nach Gl. (9) fehlt. Durch Diazomethan und Kupfer(II)-chlorid wird also **20** in **25** und **21** in **24** übergeführt; die Kettenverlängerung verläuft zu mindestens 90% unter Allylumlagerung.



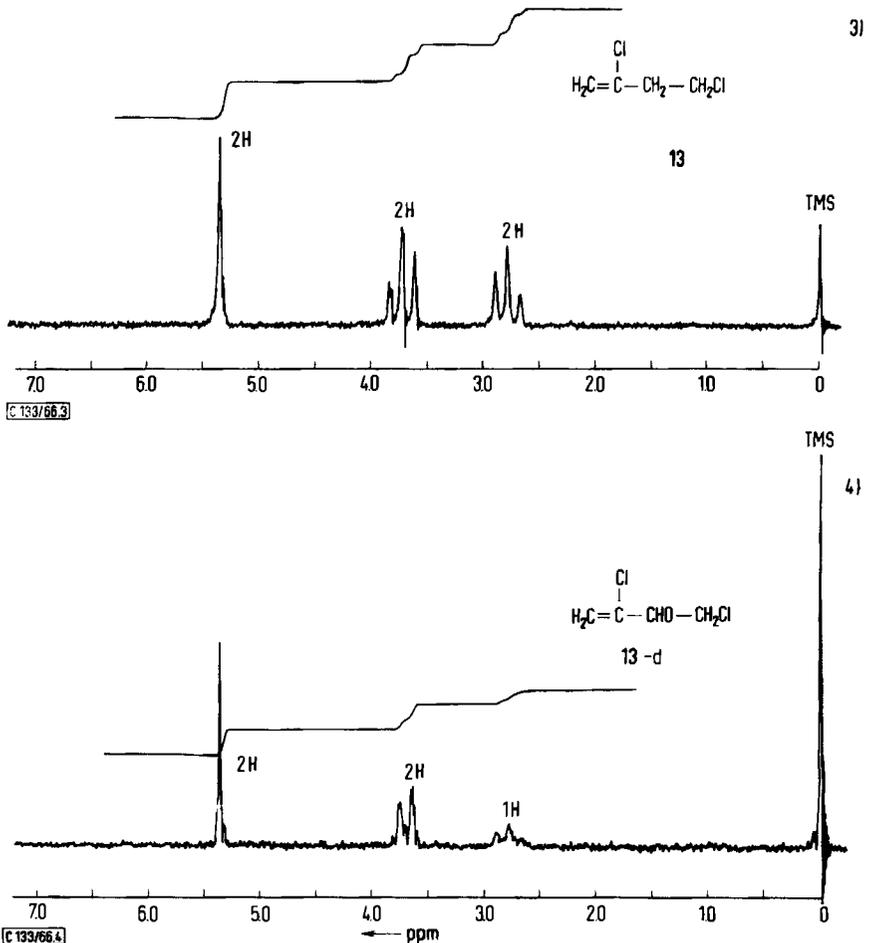
Abbild. 1. NMR-Spektrum von **12** in CCl₄ (60 MHz)

Abbild. 2. NMR-Spektrum von **12-d** in CCl₄ (60 MHz)

6. 2,3-Dichlor-propen-(1)-[1-d]

Mechanismus der Bildung von 4-Halogen-olefinen

Um die Resultate des vorausgehenden Abschnitts zu bestätigen, wurde 2,3-Dichlorpropen-(1)-[1-d]¹¹⁾ (Deuterierungsgrad ca. 80%) mit Diazomethan und Kupfer(II)-chlorid umgesetzt. Wie ein Vergleich der NMR-Spektren von **12** und **12-d** zeigt (Abbild. 1 und 2), trägt **12-d** das Deuterium erwartungsgemäß am Cyclopropanring. Aus den NMR-Spektren von **13** und **13-d** (Abbild. 3 und 4) geht hervor, daß sich in **13-d** das Deuterium in 3-Stellung befindet. Die Intensitätsverhältnisse werden durch die Spin-Spin-Kopplung bestätigt: das Triplet der $-\text{CH}_2\text{Cl}$ -Gruppe (3.7 ppm)

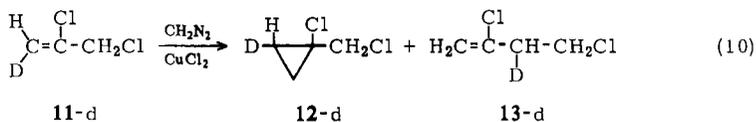


Abbild. 3. NMR-Spektrum von **13** in CCl_4 (60 MHz)

Abbild. 4. NMR-Spektrum von **13-d** in CCl_4 (60 MHz)

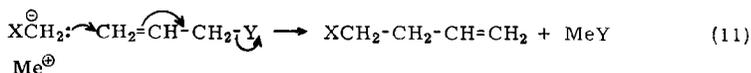
¹¹⁾ W. Kirmse und M. Kapps, Chem. Ber. **99**, 2869 (1966), nachstehend.

von **13** ist bei **13-d** in ein Dublett (mit Feinstruktur) übergegangen. (Da der Deuterierungsgrad nur ca. 80% beträgt, erkennt man schwach auch das ursprüngliche Triplett.)



Ebenso wie die Reaktionen von **20** und **21** verläuft auch die Umwandlung von 2.3-Dichlor-propen-(1)-[1-d] in **13-d** unter Allylumlagerung. Dieses Ergebnis schließt alle Reaktionsmechanismen aus, bei denen der Allylrest intermediär in mesomeriefähiger Form (als Kation, Anion oder Radikal) frei auftritt. Ferner können die 4-Halogen-olefine nicht durch Umlagerung der Halogenmethyl-cyclopropane entstehen. Wie durch ^{14}C -Markierung gezeigt wurde, verlaufen solche Umlagerungen unter Äquilibrierung der Stellungen 1, 3 und 4¹²⁾. Auch eine direkte Einschlebung von CH_2 in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung¹³⁾ ist ausgeschlossen.

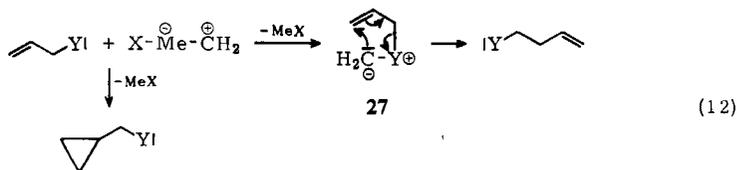
Geht man von einer Polarisierung MeCH_2X der metallorganischen Zwischenstufe aus, so kann man die Allylumlagerung im Sinne einer $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Substitution interpretieren:



Gegen einen solchen Mechanismus sprechen folgende Argumente: a) Für die Cyclopropanbildung wurde ein nucleophiler Angriff von ClCH_2^\ominus in Abschnitt 4. ausgeschlossen. Es ist unwahrscheinlich, daß die metallorganische Zwischenstufe bei der konkurrierenden Bildung von 4-Halogen-olefinen eine solche Reaktivität entfaltet.

b) Da MeCH_2X aus $\text{MeX} + \text{CH}_2\text{N}_2$ entstanden ist, sollte nach Gl. (11) wenigstens teilweise das Halogen des Kupferhalogenids (X) im 4-Halogen-olefin erscheinen. In den Abschnitten 1. und 2. wurde darauf hingewiesen, daß auch bei großen Katalysator-Mengen kein Halogen-Austausch eintritt.

Bei einem elektrophilen Verhalten der metallorganischen Zwischenstufe kann mit dem Angriff auf die Doppelbindung eine Anlagerung an die nichtbindenden Elektronenpaare des Halogens konkurrieren. Durch cyclische Elektronenverschiebung geht das Ylid **27** in ein 4-Halogen-olefin über.



¹²⁾ R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenov, C. C. Lee, M. S. Silver und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4390 (1959).

¹³⁾ Derartige Reaktionen wurden bei der Photolyse von Diazomethan in Gegenwart von Alkylhalogeniden beobachtet: V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. **627**, 22 (1960); J. N. Bradley und A. Ledwith, J. chem. Soc. [London] **1961**, 1495.

Dieser Mechanismus erklärt die Allylumlagerung, den Einfluß von Y auf die Produktverteilung und das Ausbleiben eines Halogen-Austauschs. Er wird gestützt durch das völlig analoge Verhalten von Allylsulfiden und Allyläthern¹⁴⁾, bei denen eine S_N2'-Reaktion nach Gl. (11) nicht bekannt ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren in CCl₄ wurden bei 60 MHz mit einem Varian A60-Gerät aufgenommen; TMS diente als innerer Standard.

Umsetzung von Allylhalogeniden mit Diazomethan: In einem 100-ccm-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und kühlbarem Tropftrichter (Schlauchverbindung mit Quetschhahn zu einem bis zum Boden des Kolbens reichenden Rohr; keine Schliffe!) wurden 0.16–0.17 Mol Allylhalogenid und ca. 0.2 g Kupfersalz vorgelegt. Unter kräftigem Rühren wurde bei 10–15° eine Lösung von ca. 0.035 Mol Diazomethan in 70 ccm n-Pentan (oder 70 ccm Äther oder 50 ccm Methylenchlorid) langsam zugegeben. Nach Ende der Zugabe wurde noch 30 Min. gerührt, vom Katalysator abfiltriert und über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert. Der Rückstand (10–15 ccm) wurde i. Vak. in eine gut gekühlte Vorlage übergezogen und gaschromatographisch untersucht.

Um höhere Umsätze zu erzielen, wurde bei 40–45° gearbeitet und das Lösungsmittel während der Diazomethan-Zugabe über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert.

Umsetzung von Allylchlorid mit Diazomethan (Tab. 1): Durch präparative Gaschromatographie (Säule 2 m × 2 cm, 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 70°, 0.4 at Helium) wurden abgetrennt:

4-Chlor-buten-(1) (2), Sdp. 74°, n_D^{20} 1.4233;

Chlormethyl-cyclopropan (1), Sdp. 85–86°, n_D^{20} 1.4341.

Die IR-Spektren dieser Substanzen stimmten mit denen authent. Proben überein. 1 wurde aus Cyclopropylcarbinol und Thionylchlorid dargestellt¹⁵⁾. Das Präparat enthielt 70% 1, 26% Cyclobutylchlorid (3) und 4% 2. 1 wurde durch präparative Gaschromatographie (wie oben) rein erhalten, Sdp. 86°, n_D^{20} 1.4342. 2 wurde aus Buten-(3)-ol-(1) und Thionylchlorid dargestellt¹⁵⁾, Sdp. 74–74.5°, n_D^{20} 1.4233.

Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 2-m-Säule „A“ (Didecylphthalat), 75°, 62 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: Allylchlorid 3.2 Min., 2 4.7 Min., 3 6.3 Min., 1 7.0 Min.

Umsetzung von Allylbromid mit Diazomethan (Tab. 2): Durch präparative Gaschromatographie (Säule 2 m × 2 cm, 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 80°, 0.4 at Helium) wurden abgetrennt:

4-Brom-buten-(1) (5), Sdp. 97–98°, n_D^{20} 1.4609;

Brommethyl-cyclopropan (4), Sdp. 109–110°, n_D^{20} 1.4747.

Die IR-Spektren dieser Substanzen stimmten mit denen authent. Proben überein. Die Umsetzung von Cyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoff (45-proz. Lösung)¹⁵⁾ ergab ein Gemisch von 57% 4, 34% Cyclobutylbromid (6) und 9% 5. Ein wesentlich reineres Präparat

¹⁴⁾ W. Kirmse und M. Kapps, in Vorbereitung.

¹⁵⁾ J. D. Roberts und R. H. Mazur, J. Amer. chem. Soc. 73, 2509 (1951).

(89% **4**, 9% **6**, 2% **5**) erhielten wir aus Cyclopropylcarbinol und Triphenylphosphin-dibromid, analog einer Darstellung von Neopentylbromid¹⁶⁾.

5, aus Buten-(3)-ol-(1) und PBr_3 ¹⁷⁾, hatte Sdp. 97–98°, n_D^{21} 1.4749.

Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 2-m-Säule „A“, 85°, 62 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: Allylbromid 4.1 Min., **5** 8.4 Min., **6** 11.8 Min., **4** 12.7 Min.

Umsetzung von 3-Chlor-2-methyl-propen-(1) (**7**) mit Diazomethan (Tab. 3): Durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie bei Allylchlorid) wurden abgetrennt:

1-Methyl-1-chlormethyl-cyclopropan (**8**), Sdp. 96°, n_D^{20} 1.4329.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ (104.6) Ber. C 57.41 H 8.69 Gef. C 57.48 H 8.65

4-Chlor-2-methyl-buten-(1) (**9**), Sdp. 102°, n_D^{20} 1.4330.

$\text{C}_5\text{H}_9\text{Cl}$ (104.6) Ber. C 57.41 H 8.69 Cl 33.90 Gef. C 57.63 H 8.61 Cl 33.46

Die Strukturzuordnung gründet sich auf die NMR-Spektren (S. 2857). Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 2-m-Säule „A“, 75°, 66 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: **7** 4.7 Min., 1-Chlor-1-methyl-cyclobutan (**10**) (?) 8.3 Min., **8** 10.0 Min., **9** 11.6 Min.

Umsetzung von 2,3-Dichlor-propen-(1) (**11**)¹⁸⁾ und von 2,3-Dichlor-propen-(1)-[1-d]¹¹⁾ mit Diazomethan (Tab. 4): Durch präparative Gaschromatographie (Bedingungen wie bei Allylbromid) wurden abgetrennt:

2,4-Dichlor-buten-(1) (**13**), Sdp. 121°, n_D^{18} 1.4630.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ (125.0) Ber. C 38.43 H 4.84 Cl 56.73 Gef. C 38.06 H 4.81 Cl 55.43

1-Chlor-1-chlormethyl-cyclopropan (**12**), Sdp. 125°.

$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ (125.0) Ber. C 38.43 H 4.84 Cl 56.73 Gef. C 38.28 H 5.00 Cl 55.25

Die Strukturzuordnung gründet sich auf die NMR-Spektren (S. 2858). Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 2-m-Säule „A“, 95°, 65 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: **11** 6.5 Min., 1,1-Dichlor-cyclobutan (**14**) (?) 12.2 Min., **13** 14.1 Min., **12** 16.6 Min.

Umsetzung von 1,4-Dichlor-buten-(2) (**16**) mit Diazomethan: *trans*-1,4-Dichlor-buten-(2) (**16b**) (Fluka) enthielt 3–5% des *cis*-Isomeren. *cis*-Buten-(2)-diol-(1,4) (BASF) wurde nach l. c.¹⁹⁾ gereinigt und mit Thionylchlorid/Pyridin in *cis*-1,4-Dichlor-buten (**16a**) übergeführt (ca. 0.3% *trans*-Verunreinigung). Die beiden Isomeren konnten durch präparative Gaschromatographie nicht getrennt werden. Die Umsetzung erfolgte nach l. c.^{3c)}.

Diazomethan wurde aus einer Dekalin-Lösung mit einem Stickstoffstrom in eine gerührte und gekühlte Suspension von CuCl in 1,4-Dichlor-buten-(2) eingeleitet. Nach beendeter Reaktion wurde mit Pentan verdünnt, vom Katalysator abfiltriert und gaschromatographisch analysiert. *cis*- und *trans*-1,2-Bis-chlormethyl-cyclopropan (**18a**, **b**) entstanden mit ca. 10% Ausb. Im Reaktionsprodukt des *trans*-1,4-Dichlor-butens war neben **18b** auch **18a** in einer Menge nachweisbar (ca. 5%), die der Verunreinigung des Ausgangsmaterials entsprach. Aus *cis*-1,4-Dichlor-buten entstand nur **18a** (Nachweisgrenze für **18b** ca. 2%). **18a** und **18b** wurden durch Vergleich mit nachstehenden Präparaten identifiziert:

16) G. A. Wiley, J. Amer. chem. Soc. **86**, 964 (1964).

17) H. Pariselle, Ann. chim. et phys. [8] **24**, 322 (1911).

18) A. Henne und F. Haeckel, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2692 (1941).

19) W. M. Smith, K. C. Eberty, E. E. Hanson und J. L. Binder, J. Amer. chem. Soc. **78**, 626 (1956).

cis- und *trans*-1.2-Bis-chlormethyl-cyclopropan (**18a**, **b**): Nach McCoy²⁰ wurde ein Gemisch von *cis*- und *trans*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) hergestellt und durch Sublimation bei 155°/12 Torr *cis*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)-anhydrid abgetrennt (Schmp. 57–58°, aus Toluol). Zurück blieb *trans*-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Schmp. 175–177°, aus Acetonitril). Beide wurden in üblicher Weise mit Lithiumalanat in Äther reduziert. Nach Zersetzen mit verd. Schwefelsäure wurden die 1.2-Bis-hydroxymethyl-cyclopropane durch kontinuierliche Extraktion mit Äther (3 Tage) gewonnen und ohne Reinigung mit Thionylchlorid/Pyridin in **18a** (Sdp.₁₄ 63–70°) bzw. **18b** (Sdp.₁₄ 68–70°) übergeführt. Aus den Rohprodukten wurde reines **18a** bzw. **18b** gaschromatographisch (s. unten) abgetrennt.

$C_5H_8Cl_2$ (139.0)	Ber. C 43.19	H 5.80	Cl 51.01
18a	Gef. C 42.98	H 5.69	Cl 50.56
18b	Gef. C 43.20	H 5.76	Cl 50.07

NMR-Spektren: **18a**: Multipletts bei 0.2–0.6 ppm und 0.9–1.8 ppm (Cyclopropan-Protonen), Dublett bei 3.6 ppm (–CH₂Cl). **18b**: Multipletts bei 0.5–0.9 ppm und 1.0–1.5 ppm (Cyclopropan-Protonen), Dublett bei 3.4 ppm (–CH₂Cl).

Gaschromatographie: Beckman GC-2, 5-m-Säule, 12% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 130°, 18.7 psig Wasserstoff. Retentionszeiten: *cis*-1.4-Dichlor-buten-(2) 6.9 Min., *trans*-1.4-Dichlor-buten-(2) 7.7 Min., **18b** 12.8 Min., **18a** 14.3 Min.

Umsetzung von 1-Chlor-buten-(2) (**20**) und 3-Chlor-buten-(1) (**21**) mit Diazomethan: Die Hauptprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie (Säule 2 m × 2 cm, 15% Dinonylphthalat auf Kieselgur, 50°, 0.4 at Helium) abgetrennt.

Produkte aus **20**:

4-Chlor-3-methyl-buten-(1) (**25**), Sdp. 94°, n_D^{25} 1.4264.

C_5H_9Cl (104.6)	Ber. C 57.42	H 8.67	Cl 33.91	Gef. C 57.19	H 8.64	Cl 33.96
--------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

NMR (CCl₄): Dublett bei 1.12 ppm (3H, –CH₃), Multiplett bei 2.5 ppm (1H, Allyl-Wasserstoff), Dublett bei 3.39 ppm (2H, –CH₂Cl), Multipletts bei 4.8–5.3 ppm (2H) und 5.5–6.2 ppm (1H) (Vinyl-Wasserstoff).

2-Methyl-1-chlormethyl-cyclopropan (**22**) (*trans*?), Sdp. 103°, n_D^{25} 1.4302.

C_5H_9Cl (104.6)	Ber. C 57.42	H 8.67	Cl 33.91	Gef. C 57.85	H 8.57	Cl 33.39
--------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

NMR: Multiplett bei 0.1–1.0 ppm (4H, Cyclopropan-Wasserstoff), Dublett bei 1.06 ppm (3H, –CH₃), Dublett bei 3.39 ppm (2H, –CH₂Cl).

2-Methyl-1-chlormethyl-cyclopropan (**22**) (*cis*?) oder 2-Methyl-cyclobutylchlorid, Sdp. 108°, n_D^{25} 1.4363.

C_5H_9Cl (104.6)	Ber. C 57.42	H 8.67	Cl 33.91	Gef. C 57.29	H 8.67	Cl 33.84
--------------------	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Das NMR-Spektrum läßt keine klare Deutung zu; es zeigt Signale für Protonen eines Dreier- oder Vierrings mit CH₃-Gruppe und >CH–Cl-Gruppe, keine Vinyl-Protonen.

Produkte aus **21**:

[1-Chlor-äthyl]-cyclopropan (**23**), Sdp. 102–103°, n_D^{25} 1.4327.

NMR: Multiplett bei 0.20 ppm (5H, Cyclopropan-Wasserstoff), Dublett bei 1.57 ppm (3H, –CH₃), Multiplett bei 3.38 ppm (1H, >CH–Cl).

Das IR-Spektrum stimmte mit dem einer authent. Probe⁹⁾ überein.

²⁰⁾ L. L. McCoy, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6568 (1958).

trans-5-Chlor-penten-(2) (**24**), Sdp. 107–108°, n_D^{20} 1.4322.

NMR: Dublett bei 1.67 ppm (3H, $-\text{CH}_3$), Quadruplett bei 2.24 ppm (2H, Allyl- CH_2), Triplett bei 3.45 ppm (2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), Multipllett bei 5.3 ppm (2H, Vinyl-Wasserstoff).

Das IR-Spektrum stimmte mit dem einer authent. Probe⁹⁾ überein.

Vergleichspräparate: Die Umsetzung von Cyclopropyl-methyl-carbinol mit PCl_5 nach l. c.⁹⁾ lieferte ein Gemisch (Zusammensetzung s. Tab. 5), aus dem die Hauptkomponente **23** durch präparative Gaschromatographie (2-m-Dinonylphthalat-Säule, 50°, 0.4 at Helium) abgetrennt wurde. Behandlung von Cyclopropyl-methyl-carbinol mit Zinkchlorid und konz. Salzsäure⁹⁾ ergab hauptsächlich 5-Chlor-penten-(2) (**24**) (Sdp. 107–108°, n_D^{19} 1.4327). Eine weitere Komponente, ebenfalls durch präparative Gaschromatographie isoliert, erwies sich als 4-Chlor-penten-(1) (**26**), Sdp. 92°, $n_D^{18.5}$ 1.4233.

NMR: Dublett bei 1.49 ppm (3H, $-\text{CH}_3$), Triplett bei 2.45 ppm (2H, Allyl- CH_2), Multiplletts bei 4.0 ppm (1H, >CHCl), 5.1 ppm und 5.5–6.2 ppm (3H, Vinyl-Wasserstoff).

[2-Methyl-cyclopropyl]-carbinol wurde aus Crotylalkohol, Methylenjodid und Zink-Kupfer-Paar nach Simmons und Smith⁸⁾ hergestellt und wie Cyclopropyl-methyl-carbinol mit Zinkchlorid und konz. Salzsäure umgesetzt. Das Reaktionsprodukt bestand aus **24** und **26** (Tab. 5).

Analytische Gaschromatographie: Fraktometer F6 (Perkin-Elmer), 2-m-Säule „A“, 50°, 70 ccm/Min. Wasserstoff. Retentionszeiten: **21** 2.6 Min., **20** 5.3 Min., **26** 6.4 Min., **25** 7.1 Min., **23** 9.3 Min., **22** (*trans*?) 9.9 Min., **24** (*trans*) 11.5 Min., **24** (*cis*) (?) 12.7 Min., **22** (*cis*?) oder 2-Methyl-cyclobutylchlorid 13.5 Min.

[133/66]