

Vinyl-Kationen, 15<sup>1)</sup>

## Darstellung und Solvolyse der stereoisomeren 1-Brommethylen-2-methylcyclopropane

Günter Hammen, Tilmann Bäßler und Michael Hanack \*

Fachbereich 14, Organische Chemie, Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken  
Eingegangen am 10. Januar 1974

Die stereoisomeren 1-Brommethylen-2-methylcyclopropane (**6Z** und **6E**) wurden dargestellt und die Solvolysengeschwindigkeiten sowie die Produkte in Äthanol/Wasser-Gemischen bestimmt. **6Z** und **6E** solvolysieren dabei etwa mit gleicher Geschwindigkeit. Aus beiden Isomeren entstehen ausschließlich die umgelagerten Produkte **12**, **14**, **16** und **18** im gleichen Mengenverhältnis. Produktanalyse und Kinetik werden mit der Bildung des stabilisierten Cyclopropylidenmethylkations **7** erklärt.

Vinyl Cations, 15<sup>1)</sup>

### Preparation and Solvolysis of the Stereoisomeric 1-Bromomethylene-2-methylcyclopropanes

The stereoisomeric 1-bromomethylene-2-methylcyclopropanes (**6Z** and **6E**) are synthesized and their solvolysis rates and products in ethanol/water mixtures are determined. **6Z** and **6E** solvolyse at approximately the same rates. Both isomers yield only the rearranged products **12**, **14**, **16**, and **18**, which are formed from both isomers in the same ratio. The products as well as the kinetic data are explained by assuming the formation of the stabilized cyclopropylidenemethyl cation **7**.

Die Erzeugung von Vinylkationen bei Solvolysereaktionen gelingt unter zwei Voraussetzungen<sup>2)</sup>: Zur Solvolyse werden Vinylderivate mit besonders günstigen Abgangsgruppen verwendet. Dazu eignen sich bevorzugt Vinyl-trifluormethansulfonate<sup>2,3)</sup> (Triflate) oder die Vinyl-nonafluorbutansulfonate<sup>4)</sup> (Nonafate). Die zweite Möglichkeit besteht darin, das entstehende Vinylkation durch nachbarständige Substituenten mit Elektronendonatorwirkung zu stabilisieren. Unter dieser Voraussetzung reagieren auch Vinylhalogenide (Chloride, Bromide, Jodide) unter Solvolyserebedingungen mit merklicher Geschwindigkeit<sup>2)</sup>.

Die Stabilisierung durch geeignete Nachbargruppen kann einmal auf klassische Art, d. h. durch Wechselwirkung von p-Orbitalen der Substituenten mit dem vakanten

<sup>1)</sup> 14. Mittel.: M. Hanack, T. Bäßler, W. Eymann, W. E. Heyd und R. Kopp, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

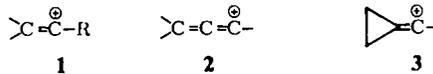
<sup>2)</sup> Zusammenfassende Darstellung: M. Hanack, Accounts Chem. Res. 3, 209 (1970); G. Modena und U. Tonellato, Advan. Phys. Org. Chem. 9, 185 (1971); P. J. Stang, Prog. Phys. Org. Chem. 10, 276 (1973).

<sup>3)</sup> W. D. Pfeifer, C. A. Bahn, P. v. R. Schleyer, S. Bocher, C. E. Harding, K. Hummel, M. Hanack und P. J. Stang, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1513 (1971).

<sup>4)</sup> L. R. Subramanian und M. Hanack, Chem. Ber. 105, 1465 (1972).

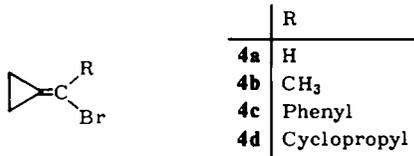
p-Orbital des Vinylkations erfolgen. Auf diese Weise stabilisieren z. B. die Aryl-<sup>5)</sup> und die Vinylgruppe<sup>6)</sup>. Eine besonders hohe Stabilisierungsmöglichkeit für Vinylkationen bietet der Cyclopropanring. Er stabilisiert durch nichtklassische Wechselwirkung, d. h. durch Überlappung des vakanten p-Orbitals des Vinylkations mit den gebogenen  $\sigma$ -Bindungen des Cyclopropanringes<sup>7)</sup>.

Da Vinylkationen zweibindige Carbeniumionen sind, können manche der zur Stabilisierung verwendeten Substituenten auf zweifache Weise an den positiven Kohlenstoff gebunden sein: Einfach gebunden entstehen sekundäre Vinylkationen (**1**). Gehört das  $\beta$ -ständige Kohlenstoffatom des Vinylkations bereits zum Substituenten, so ergeben sich im Fall der Vinyl- oder Cyclopropylgruppe die Allenylkationen (**2**)<sup>8)</sup> bzw. die Cyclopropylidenmethylkationen (**3**)<sup>9)</sup>.



Im Kation **3** sind die Bedingungen für eine Überlappung des vakanten p-Orbitals mit den Cyclopropanbindungen in idealer Weise verwirklicht: der Dreiring und das vakante p-Orbital liegen in einer Ebene, wegen des kürzeren C=C-Abstandes befindet sich das positive Zentrum relativ nahe am Cyclopropanring. Kationen der Struktur **3** zeichnen sich deshalb durch eine vergleichsweise hohe Stabilität aus<sup>1,9)</sup>.

In vorangegangenen Arbeiten<sup>1,9,10)</sup> haben wir über die Darstellung und Solvolyse von Brommethylcyclopropanen **4** berichtet, die in  $\alpha$ -Stellung zur Abgangsgruppe einen weiteren Substituenten mit Elektronendonatorwirkung besitzen.



Dabei konnte an Hand der steigenden Solvolysegeschwindigkeiten gezeigt werden, daß durch die Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom der Vinylgruppe eine zusätzliche Stabilisierung der intermediär auftretenden Vinylkationen bewirkt wird, die in der Reihe Methyl (**4b**), Phenyl (**4c**), Cyclopropyl (**4d**) zunimmt.

Auch die Solvolyseprodukte bestätigen diese Ergebnisse. Während bei der Solvolyse von Brommethylcyclopropan (**4a**) in Äthanol/Wasser-Gemischen nur das Um-

<sup>5)</sup> C. A. Grob und G. Cseh, *Helv. Chim. Acta* **47**, 194 (1964); L. L. Miller und D. A. Kaufman, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 7282 (1968); Z. Rappoport und A. Gal, ebenda **91**, 5246 (1969); C. A. Grob und H. R. Pfaendler, *Helv. Chim. Acta* **54**, 2060 (1971).

<sup>6)</sup> C. A. Grob und R. Spaar, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1439; *Helv. Chim. Acta* **53**, 2119 (1970).

<sup>7)</sup> M. Hanack und T. Bäßler, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 2117 (1969); S. A. Sherrod und R. G. Bergman, ebenda **91**, 2115 (1969).

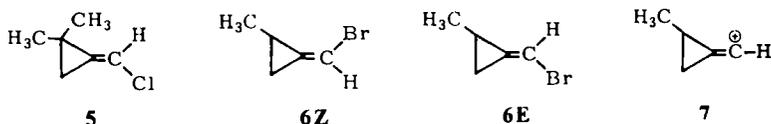
<sup>8)</sup> M. D. Schiavelli, S. C. Hixon und H. W. Moran, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1082 (1970); C. V. Lee, R. J. Hargrove, T. E. Dueber und J. P. Stang, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2519.

<sup>9)</sup> T. Bäßler und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2171; J. L. Derocque, F.-B. Sundermann, N. Youssif und M. Hanack, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 419.

<sup>10)</sup> W. E. Heyd und M. Hanack, *Angew. Chem.* **85**, 309 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 318 (1973).

lagerungsprodukt Cyclobutanon gefunden wird<sup>1,9)</sup>, entstehen bei den Solvolysen von (1-Bromäthyliden)cyclopropan (**4b**) und ( $\alpha$ -Brombenzyliden)cyclopropan (**4c**) in steigenden Anteilen Cyclopropylmethylketon bzw. Cyclopropylphenylketon als nicht umgelagerte Produkte, wodurch die steigende Stabilität der intermediären Vinylkationen angezeigt wird<sup>1,9)</sup>. Bei der Solvolyse des besonders schnell reagierenden [Brom(cyclopropyl)methylen]cyclopropan (**4d**) entsteht als einziges Produkt Dicyclopropylketon<sup>1,10)</sup>.

Auch für die Solvolyse von 1-Chlormethylen-2,2-dimethylcyclopropan (**5**) hatten wir auf Grund der kinetischen Daten und der ausschließlich durch Umlagerung erhaltenen Acetylderivate einen Vinylkationenmechanismus vorgeschlagen<sup>11)</sup>. Da aber aus dem NMR-Spektrum die Konfiguration von **5** nicht eindeutig abgeleitet werden konnte, ließ sich ein für das *E*-Isomere möglicher synchroner Fragmentierungsmechanismus nicht mit Sicherheit ausschließen.



An den stereoisomeren 1-Brommethylen-2-methylcyclopropanen **6Z** und **6E** sollte nun untersucht werden, ob sich die beiden Isomeren charakteristisch in ihren Solvolysengeschwindigkeiten unterscheiden. Ein für das *E*-Isomere möglicher synchroner Fragmentierungsmechanismus sollte sich sowohl in einer deutlich erhöhten Solvolysengeschwindigkeit als auch in der Produktanalyse zeigen. Solvolysieren **6Z** und **6E** über das ladungsdelokalisierte Cyclopropylidenmethylkation **7**, so sind keine wesentlichen Unterschiede in der Produktzusammensetzung, für beide Isomeren aber die für eine Methylgruppe am Cyclopropanring typischen Substituenteneffekte in bezug auf die Solvolysengeschwindigkeit zu erwarten<sup>12)</sup>.

## Synthesen

Durch Addition von Dibromcarben an ein Gemisch von *Z*- und *E*-2-Buten<sup>13)</sup> erhält man eine Mischung der stereoisomeren 1,1-Dibrom-2,3-dimethylcyclopropane (**8**), die mit Tributylzinnhydrid<sup>14)</sup> zu 1-Brom-2,3-dimethylcyclopropan (**9**) reduziert werden. Aus dem Isomerengemisch **9** erhält man durch Dehydrobromierung mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid 1-Methyl-2-methylcyclopropan (**10**)<sup>15)</sup>. Bromieren in Pentan bei  $-70^{\circ}\text{C}$ <sup>16)</sup> liefert 1-Brom-1-brommethyl-2-methylcyclopropan (**11**), das durch Abspaltung von Bromwasserstoff mit Kaliumhydroxid auf

11) A. Ghenciulescu und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2827.

12) P. v. R. Schleyer und G. W. van Dine, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2321 (1966).

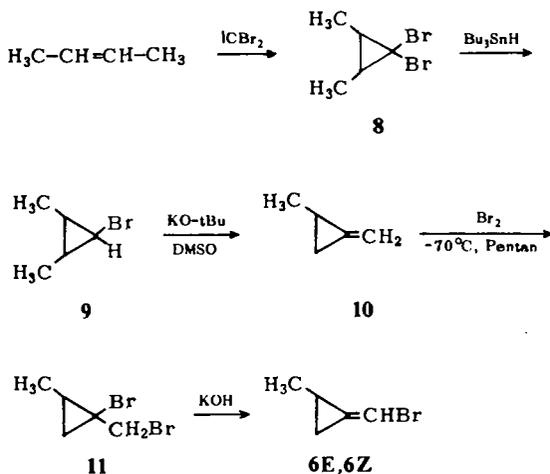
13) P. S. Skell und A. Y. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3409 (1956).

14) D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, *J. Org. Chem.* **28**, 703 (1963).

15) Vgl. T. C. Shields, W. E. Billups und A. R. Lepley, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 4749 (1968); T. C. Shields und P. D. Gardner, ebenda **89**, 5425 (1967).

16) R. Köster, S. A. Arora und P. Binger, *Synthesis* **1971**, 322.

Quarzsand<sup>17)</sup> in ein Gemisch der isomeren 1-Brommethylen-2-methylcyclopropane (**6Z**: **6E** = 4:6) übergeführt wird. Die Reinigung und die Trennung der Isomeren **6Z** und **6E** erfolgte durch präparative Gaschromatographie.



Die Konfigurationen von **6Z** und **6E** ließen sich aus den bisher aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren noch nicht mit Sicherheit zuordnen, so daß wir im folgenden die angegebenen, vorläufigen Konfigurationszuordnungen verwenden werden. Über die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **6Z** und **6E** und weiteren Methylcyclopropanderivaten wird in Kürze an anderer Stelle berichtet werden.

Die Darstellung des Kohlenwasserstoffs **10** läßt sich in vereinfachter Weise durch Addition von Dichlorcarben an 2-Buten nach der Methode von *Makosza* durchführen<sup>18)</sup>. Das dabei entstehende 1,1-Dichlor-2,3-dimethylcyclopropan kann wie **8** durch die gleichen Reaktionsschritte in **10** übergeführt werden.

### Solvolysen

Die isomeren 1-Brommethylen-2-methylcyclopropane **6Z** und **6E** wurden in Äthanol/Wassermischungen verschiedener Zusammensetzung solvolysiert, die dabei entstehenden Reaktionsprodukte ermittelt und die Solvolysegeschwindigkeiten gemessen. Die Solvolysegeschwindigkeiten wurden in 60 und 80proz. wäßrigem Äthanol unter Zusatz von 1.1 Moläquivalenten Triäthylamin gaschromatographisch bestimmt, wobei die Abnahme der Vinylbromide **6** mit der Zeit verfolgt wurde (Tab. 1). Die Kinetik gehorchte dem Zeitgesetz 1. Ordnung.

Aus der Änderung der Geschwindigkeitskonstanten bei Variation der Ionisierungsstärke des Lösungsmittels lassen sich die *m*-Werte (*Winstein-Grunwald*) berechnen<sup>19)</sup>; sie liegen mit 0.77 für das *Z*-Isomere bzw. 0.63 für das *E*-Isomere im Bereich der für einen Vinylkationenmechanismus zu erwartenden Werte<sup>2)</sup>.

<sup>17)</sup> *H. Normant* und *P. Maillé*, Bull. Soc. Chim. France **1960**, 1424.

<sup>18)</sup> *M. Makosza* und *M. Wawrzyniewicz*, Tetrahedron Lett. **1969**, 4659; *P. Binger*, Privatmitteilung.

<sup>19)</sup> *A. H. Fainberg* und *S. Winstein*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2770 (1956).

Tab. 1. Solvolyse-Kinetik von *Z*- und *E*-1-Brommethylen-2-methylcyclopropan (**6Z** und **6E**) in 60 und 80proz. wäßr. Äthanol unter Zusatz von 1.1 Moläquivalenten Triäthylamin

Vinylbromid	Lösungsmittel Äthanol/Wasser	Temp. (°C)	<i>k</i> (s <sup>-1</sup> )
<b>6Z</b>	60%	140	$(3.69 \pm 0.07) \cdot 10^{-4}$
<b>6Z</b>	80%	140	$(4.97 \pm 0.10) \cdot 10^{-5}$
<b>6E</b>	60%	140	$(1.43 \pm 0.03) \cdot 10^{-4}$
<b>6E</b>	80%	140	$(2.74 \pm 0.02) \cdot 10^{-5}$

Vergleicht man die Geschwindigkeitskonstanten von **6Z** und **6E** mit derjenigen von Brommethylencyclopropan (**4a**) ( $k_{140^\circ\text{C}} = 1.35 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , 60proz. wäßriges Äthanol, unter Zusatz von 1.1 Moläquivalenten Triäthylamin) unter den gleichen Bedingungen, so stellt man fest, daß die Methylgruppe an einem  $\beta$ -C-Atom des Cyclopropanringes im 1-Brommethylen-2-methylcyclopropan die Geschwindigkeit um den Faktor 27 für **6Z** bzw. um den Faktor 10 für **6E** erhöht.

Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit von **6Z** bzw. **6E** gegenüber dem nicht-substituierten Brommethylencyclopropan (**4a**) liegt in der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden Werte bei gesättigten Cyclopropylcarbinylderivaten. So reagiert das *cis*- und *trans*-2-Methylcyclopropylcarbinyl-3,5-dinitrobenzoat **8**- bzw. **11**mal schneller als das nichtsubstituierte Cyclopropylcarbinyl-3,5-dinitrobenzoat, wodurch eine bessere Ladungdelokalisierung im Übergangszustand der Solvolyse infolge der Methylsubstitution angezeigt wird<sup>12</sup>). Die am **6Z**- bzw. **6E**-Isomeren im Vergleich zum Brommethylencyclopropan (**4a**) gefundenen Erhöhungen der Solvolysengeschwindigkeit ähneln den am gesättigten Cyclopropylcarbinylsystem gefundenen Geschwindigkeitserhöhungen und zeigen damit ebenfalls den stabilisierenden, d. h. ladungsdelokalisierenden Einfluß einer Methylgruppe im entsprechenden Cyclopropylidenmethylkation **7**. Die gemessenen Geschwindigkeitserhöhungen sind ein weiterer, unmittelbarer Beweis für den Vinylkationenmechanismus bei der Solvolyse dieser Vinylbromide.

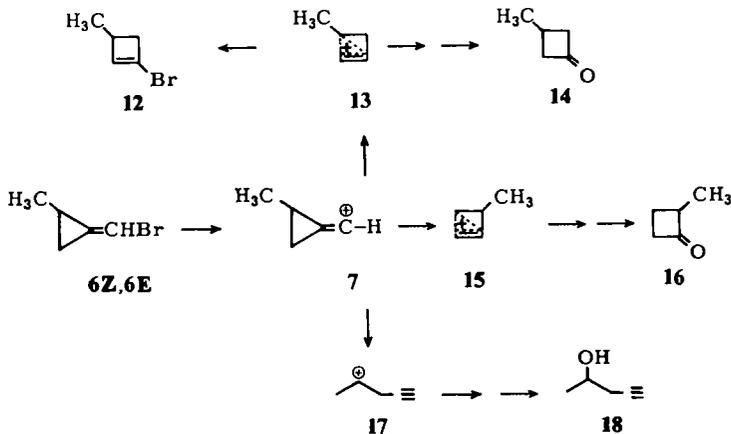
Zur Ermittlung der Reaktionsprodukte wurde die Solvolyse von **6Z** und **6E** in 50proz. wäßrigem Äthanol mit Triäthylamin als Puffer durchgeführt. Dabei entstehen die in Tab. 2 angegebenen Produkte.

Wie Tab. 2 zeigt, entstehen bei der Solvolyse von **6Z** und **6E** qualitativ und quantitativ die gleichen Produkte. Dies deutet auf die Entstehung des gleichen Vinylkations **7** aus beiden Isomeren, das sich dann entsprechend Schema 1 in die Kationen **13**, **15** und **17** umlagert, aus denen die Produktbildung erfolgt.

Tab. 2. Solvolyseprodukte von **6Z** und **6E** in 50proz. wäßr. Äthanol

Solvolyseprodukte (%)	<b>6Z</b>	<b>6E</b>
3-Methyl-1-cyclobutenylbromid ( <b>12</b> )	3	5
2-Methyl-1-cyclobutanon ( <b>16</b> )	1	3
3-Methyl-1-cyclobutanon ( <b>14</b> )	16	15
4-Pentin-2-ol ( <b>18</b> )	56	56
Nicht identifiziert (3 Komponenten)	24	21

Schema I



Die bevorzugte Bildung von 3-Methylcyclobutanon (**14**) läßt sich durch die vergleichsweise höhere Stabilität des Vinylkations **13** gegenüber dem Vinylkation **15** erklären. Da auch im Cyclobutenylkation die positive Ladung durch Überlappung des vakanten p-Orbitals mit der C-2—C-3-Bindung nichtklassisch stabilisiert ist<sup>20)</sup>, wird sich nur im Cyclobutenylkation **13**, nicht aber im Kation **15** der zusätzlich stabilisierende Einfluß der Methylgruppe bemerkbar machen.

Wie schon bei der Solvolyse des (1-Bromäthyliden)cyclopropanes (**4b**) beobachtet<sup>1)</sup>, tritt auch bei der Solvolyse von **6Z** und **6E** eine Umlagerung in das 3-Methyl-1-cyclobutenylbromid (**12**) ein; die Entstehung von **12** deutet darauf hin, daß die Solvolyse von **6Z** und **6E** zum Teil über innere Ionenpaare abläuft. Bei der Solvolyse von **4b** konnte die Bildung von inneren Ionenpaaren mit Sicherheit nachgewiesen werden<sup>1)</sup>.

Während bei der Solvolyse des Brommethylcyclopropanes (**4a**) eine Umlagerung unter Bildung von Acetylderivaten nicht eintrat<sup>1)</sup>, entsteht aus **6Z** und **6E** ähnlich wie bei der Solvolyse des 1-Chlormethylen-2,2-dimethylcyclopropanes (**5**)<sup>11)</sup> als Hauptprodukt das 4-Pentin-2-ol (**18**). Die bevorzugte Bildung des Homopropargylalkohols **18** ist in Übereinstimmung mit der Erwartung, daß sich das Vinylkation **7** zum großen Teil in das Homopropargylkation **17** umlagern wird, wenn die Möglichkeit zur Ausbildung eines sekundären Carbeniumions (**17**) besteht.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

<sup>20)</sup> H. Fischer, K. Hummel und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2169; L. R. Subramanian und M. Hanack, *Angew. Chem.* **84**, 714 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 714 (1972); K. Subramanian und M. Hanack, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3365.

## Experimenteller Teil

**1,1-Dibrom-2,3-dimethylcyclopropan (8):** Nach bekannten Methoden<sup>13)</sup> wurde in einem dreifachen Überschuß von *Z/E*-2-Buten (56 g, 1 mol) bei tiefen Temperaturen aus 75.9 g (0.3 mol) Bromoform und 45.0 g (0.4 mol) Kalium-*tert*-butylat Dibromcarben erzeugt und unter Bildung von **8** an das Olefin addiert. Sdp. 51–53°C/12 Torr, Ausb. 44 g (70%). Gaschromatographisch (2-m-Säule, 10% UCCW 982, 140°C, 30 ml N<sub>2</sub>/min) konnten zwei Isomere im Verhältnis 7:3 nachgewiesen werden. Eine Zuordnung auf Grund des NMR-Spektrums erfolgte nicht. NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 8.1-9.0$  (m).

**1-Brom-2,3-dimethylcyclopropan (9)**<sup>14)</sup>: Unter Stickstoff tropfte man zu 45.6 g (0.2 mol) 1,1-Dibrom-2,3-dimethylcyclopropan (**8**) bei 0°C unter Rühren innerhalb einer Stunde 58.2 g (0.2 mol) Tributylzinhydrid und rührte noch 8 h bei 30–40°C. **9** wurde durch Destillation i. Vak. von Tri-*n*-butylzinhydrid abgetrennt. Sdp. 38–40°C/50 Torr, Ausb. 25 g (84%). Durch Gaschromatographie (5-m-Säule, 10% Äthylenglycolsuccinat, 135°C, 40 ml N<sub>2</sub>/min) ließen sich drei Isomere im Verhältnis 79:20:1 nachweisen. Auf Grund der NMR-Spektren wurde dem zu 79% entstandenen Produkt die Konfiguration mit *trans*-ständigen Methylgruppen zugeordnet. NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 7.32$  (dd,  $J = 4$  Hz (*trans*-Kopplung) bzw.  $J = 7$  Hz (*cis*-Kopplung), 1H, H geminal zu Brom); 8.80 (d,  $J = 5$  Hz, 3H, Methylprotonen); 8.90 (d,  $J = 5$  Hz, 3H, Methylprotonen); 9.05–9.65 (m, 2H, Cyclopropylprotonen). Eine Zuordnung in Bezug auf die Stellung des Bromatoms bei *cis*-ständigen Methylgruppen erfolgte nicht. NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 6.65-7.00$  (m, 1H, H geminal zum Brom); 8.79–9.10 (m, 8H, Methylprotonen, Cyclopropylprotonen).

**1-Methyl-2-methylencyclopropan (10)**<sup>15)</sup>: Unter Stickstoff tropfte man bei 0°C zu einer Suspension von 67.3 g (0.6 mol) Kalium-*tert*-butylat in 350 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid unter Rühren 23.9 g (0.16 mol) 1-Brom-2,3-dimethylcyclopropan (**9**), gelöst in 60 ml Dimethylsulfoxid. Die Mischung wurde 6–8 h auf 80–90°C erhitzt und **10** in einer auf –70°C gekühlten Vorlage aufgefangen. Ausb. 9.0 g (84%). — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 4.68$  (m, 2H, Vinylprotonen); 8.42–9.00 (m, 5H, Methylprotonen, Cyclopropylprotonen), 9.16–9.48 (m, 1H, Cyclopropylproton).

**1,1-Dichlor-2,3-dimethylcyclopropan**<sup>18)</sup>: Zu einer auf –70°C gekühlten Mischung aus 56 g (1 mol) *E*-2-Buten, 239 g (2 mol) Chloroform und 4 g Triäthylbenzylammoniumchlorid tropfte man nach Entfernen des Kühlbades 100 ml 50proz. wäbr. Natronlauge rasch zu. Nach 50stdg. Rühren wurde mit 200 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Phase zweimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Erhalten wurden 83 g (60%) 1,1-Dichlor-2,3-dimethylcyclopropan. Sdp. 122–123°C.

**1-Chlor-2,3-dimethylcyclopropan:** Aus 69.5 g (0.5 mol) 1,1-Dichlor-2,3-dimethylcyclopropan erhielt man durch Umsetzung mit Tributylzinhydrid 44.5 g (85%) 1-Chlor-2,3-dimethylcyclopropan. Sdp. 92°C. — NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 7.29$  (dd,  $J = 4$  Hz (*trans*-Kopplung) bzw.  $J = 7$  Hz (*cis*-Kopplung), 1H, H geminal zum Chlor); 8.82 (d,  $J = 5$  Hz, 3H, Methylprotonen); 8.89 (d,  $J = 5$  Hz, 3H, Methylprotonen); 9.06–9.50 (m, 2H, Cyclopropylprotonen).

**1-Methyl-2-methylencyclopropan (10):** Aus 41.8 g (0.4 mol) 1-Chlor-2,3-dimethylcyclopropan und 67.3 g (0.6 mol) Kalium-*tert*-butylat in 400 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid erhielt man, wie beim Bromderivat angegeben, 23 g (84%) **10**.

**1-Brom-1-brommethyl-2-methylcyclopropan (11):** Zu einer Lösung von 13.6 g (0.2 mol) **10** in 100 ml Pentan tropfte man bei –70°C innerhalb von 2 h 32.0 g (0.2 mol) Brom, gelöst in

100 ml Pentan<sup>16</sup>). Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abgezogen. Erhalten wurden 37 g (81%) rohes Dibromid **11**, das ohne zusätzliche Reinigung weiterverarbeitet wurde.

**1-Brommethylen-2-methylcyclopropan (6Z, 6E)**: Eine Mischung aus 2.3 g (10 mmol) 1-Brom-1-brommethyl-2-methylcyclopropan (**11**), 1.7 g pulverisiertem Kaliumhydroxid und 1.7 g Quarzsand wurde bei 60 Torr auf 80–90°C erhitzt. Das dabei übergehende Gemisch wurde in einer auf –70°C gekühlten Vorlage aufgefangen, über Calciumchlorid getrocknet und gaschromatographisch (5-m-Säule, 10% Diäthylenglycolsuccinat (DEGS), 100°C, 40 ml N<sub>2</sub>/min) analysiert. Es bestand aus 33% **6Z** und 57% **6E** sowie 5 Komponenten mit zusammen 10%, die nicht identifiziert wurden. Ausb. 0.5 g (34%). Die Reinigung und Trennung der Isomeren erfolgte durch PGC (5-m-Säule, 20% DEGS, 100°C, 60 ml He/min).

**6Z**. IR (Film): 1738 cm<sup>-1</sup> (Doppelbindung). — NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.50–3.67 (m, 1H, Vinylproton); 8.02–9.27 (m, 3H, Cyclopropylprotonen); 8.83 (d, *J* = 6 Hz, Methylprotonen).  
C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>Br (147.0) Ber. C 40.85 H 4.80 Gef. C 39.8 H 4.64

**6E**. IR (Film): 1737 cm<sup>-1</sup> (Doppelbindung). — NMR (CCl<sub>4</sub>): τ = 3.64–3.81 (m, 1H, Vinylproton); 8.25–9.12 (m, 3H, Cyclopropylprotonen); 8.81 (d, *J* = 6 Hz, Methylprotonen).

*Solvolyse in Äthanol/Wasser*: 147 mg (1 mmol) des reinen **6Z**- bzw. **6E**-Isomeren wurden unter Zusatz von 110 mg (1.1 mmol) Triäthylamin in 5 ml 50proz. wäbr. Äthanol gelöst und in einer Ampulle 2 d auf 140°C erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung mit gesättigter NaCl-Lösung versetzt und mehrmals mit Äther extrahiert. Nach Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wurde der Äther größtenteils über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Durch Gaschromatographie (5-m-Säule, 10% DEGS, Temp.-Programm 12 min 90°C, 30°C/min auf 140°C, 30 ml N<sub>2</sub>/min; verwendet wurden Stahlsäulen, mit Kupfersäulen ließ sich der Acetylenalkohol **18** nicht immer nachweisen) wurden bei der Solvolyse von **6Z** 3% 3-Methyl-1-cyclobutenylbromid (**12**), 16% 3-Methyl-1-cyclobutanon (**14**), 1% 2-Methyl-1-cyclobutanon (**16**) und 56% 4-Pentin-2-ol (**18**) nachgewiesen, 3 Komponenten mit insgesamt 24% wurden nicht identifiziert.

Bei der Solvolyse von **6E** entstanden: 5% **12**, 15% **14**, 3% **16** und 56% **18**, 3 Produkte mit insgesamt 21% wurden nicht identifiziert. 3-Methyl-1-cyclobutanon (**14**) und 4-Pentin-2-ol (**18**) wurden durch PGC (5-m-Säule, 20% DEGS, Temperatur-Programm 12 min 100°C, 30°C/min auf 150°C, 60 ml N<sub>2</sub>/min) abgetrennt und durch Vergleich ihrer IR- und NMR-Spektren mit denen authent. Proben identifiziert. 2-Methyl-1-cyclobutanon (**16**) wurde durch Retentionszeitvergleich mit einer authent. Probe zugeordnet. 3-Methyl-1-cyclobutenylbromid (**12**) wurde durch gekoppelte GC/MS-Analyse nachgewiesen (5-m-Säule, 10% DEGS, Temperatur-Programm 12 min 90°C, 30°C/min auf 140°C, 20 ml He/min in Verbindung mit Massenspektrometer MAT 311). — MS, Molekularpeaks: *m/e* = 148 (6%), 146 (6%); Fragmentpeak: 67 (100%). Durch Retentionszeitvergleich ist sichergestellt, daß es sich bei der Verbindung nicht um **6Z** oder **6E** handelt.

*Kinetik (Tab. 1)*: 30 mg (0.2 mmol) **6Z**- bzw. **6E**-Isomeres wurden in 1 ml des angegebenen Äthanol/Wasser-Gemisches unter Zusatz von 22 mg (0.22 mmol) Triäthylamin gelöst und mit Toluol als innerem Standard versetzt. Die Lösung wurde auf 10 Ampullen verteilt und diese in einen auf 140.0 ± 0.1°C eingestellten Thermostaten gebracht. Nach bestimmten Zeiten wurde eine Ampulle entnommen, abgekühlt und gaschromatographisch analysiert. Aus der Konzentrationsabnahme von **6Z** bzw. **6E** mit der Zeit wurde die Geschwindigkeitskonstante bestimmt.

[2/74]