

Synthese und Thermolyse des Cyclopropylallens

Wolfgang R. Roth*, Thomas Schmidt und Heiko Humbert

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
D-4630 Bochum, Postfach 2148

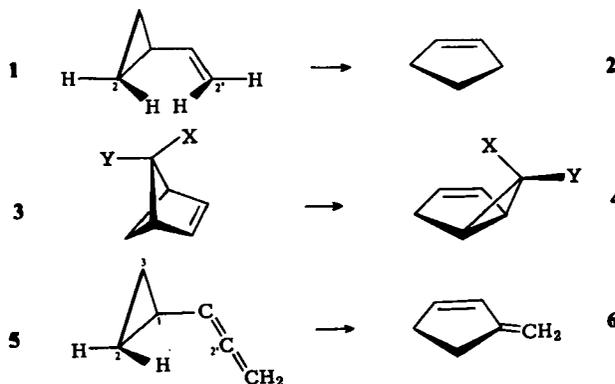
Eingegangen am 3. September 1971

Oberhalb von 300°C lagert sich Cyclopropylallens (5), dessen Synthese beschrieben wird, in das 3-Methylen-1-cyclopenten (6) um. Die kinetischen Parameter der Reaktion werden zu $E_a = 50.2 \pm 0.2$ kcal/mol und $A = 1.2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Durch Thermolyse der deuteriummarkierten Verbindung 5a wird nachgewiesen, daß die Umlagerung 5 → 6 von einer 4–5 mal schneller verlaufenden geometrischen Isomerisierung (5a → 5b) begleitet ist.

Synthesis and Thermolysis of Cyclopropylallene

Cyclopropylallene (5), whose synthesis is described, rearranges above 300°C to 3-methylene-1-cyclopentene (6). The kinetic parameters of the reaction were determined ($E_a = 50.2 \pm 0.2$ kcal/mole; $A = 1.2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$). Thermolysis of the deuterium labeled compound 5a shows that a 4–5 times faster geometric isomerisation 5a → 5b accompanies the rearrangement 5 → 6.

Kinetische¹⁾ sowie vor allem stereochemische²⁾ Untersuchungen haben die Vinylcyclopropan-Umlagerung 1 → 2 als eine nichtsynchrone Reaktion ausgewiesen. Dieser Befund ist überraschend, wenn man bedenkt, daß für die analoge 1,3-sigmatrope Verschiebung im Bicyclo[2.1.1]hex-2-en (3 → 4) eine Orbitalsymmetrie-Kontrolle nachgewiesen wurde³⁾. Um ein Verständnis für dieses unterschiedliche Verhalten zu gewinnen, haben wir uns für die Thermolyse des Cyclopropylallens (5) interessiert.



¹⁾ M. C. Flowers und H. M. Frey, J. Chem. Soc. 1961, 3547; C. A. Wellington, J. Phys. Chem. 66, 1671 (1962).

²⁾ M. R. Willcott und V. H. Cargle, J. Amer. Chem. Soc. 89, 723 (1967); P. H. Mazzocchi und H. J. Tamburin, ebenda 92, 7220 (1970); Th. Schmidt, Diplomarbeit, Univ. Köln 1969.

³⁾ W. R. Roth und A. Friedrich, Tetrahedron Lett. 1969, 2607.

Die Wahl dieses Systems erfolgte im Hinblick auf die beachtliche Erniedrigung der Aktivierungsenergie, die beim Ersatz einer Vinyl- durch eine Allenfunktion in der Cope-Umlagerung⁴⁾ sowie in der Pentadienyl-Wasserstoff-Verschiebung⁵⁾ beobachtet wird. Für die Verringerung der Aktivierungsenergie dürften einmal der mit der Umlagerung verbundene Gewinn an Konjugationsenergie verantwortlich sein, zum anderen die günstigeren sterischen Verhältnisse, die durch die Allen-Bindung in den Übergangszuständen ermöglicht werden. In Analogie zu diesen Reaktionen könnte die in der Vinylcyclopropan-Umlagerung sicherlich unbedeutende synchrone Komponente beim Übergang zum Cyclopropylallen bedeutsam werden, vor allem aufgrund der jetzt fehlenden sterischen Behinderung der cisoiden Wasserstoffe an den Kohlenstoffen C-2 und C-2'.

Die Synthese des Cyclopropylallens (**5**) gelang nach der Methode von Skattebøl⁶⁾ ausgehend vom Vinylcyclopropan (**1**) durch Reaktion seines Dibromcarben-Adduktes mit Methylithium. Die Struktur von **5** ist durch den Syntheseweg und die im exp. Teil angegebenen spektroskopischen Eigenschaften eindeutig festgelegt.

Bei Temperaturen oberhalb von 300°C lagert sich **5** quantitativ in 3-Methylen-1-cyclopenten (**6**) um, das seinerseits in einer langsameren Folgereaktion in ein Gemisch aus 1- und 2-Methyl-1,3-cyclopentadien übergeht.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung **5** → **6** wurde in der Gasphase bei neun Temperaturen zwischen 300 und 350°C verfolgt. Die Reaktion ist streng erster Ordnung, und ihre Geschwindigkeit läßt sich befriedigend durch die Arrhenius-Gleichung

$$k = 1.2 \times 10^{14} \exp [-(50.2 \pm 0.2) \text{ kcal}/RT] \text{ s}^{-1}$$

beschreiben. Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor sind damit den Werten für die Vinylcyclopropan-Umlagerung vergleichbar¹⁾ ($E_a = 49.7 \text{ kcal/mol}$; $A = 4.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Bei 313°C unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten nur um den Faktor 1.9. Die Einführung des Allenrestes hat also auf den geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand kaum Einfluß; dies deutet an, daß auch in der Allencyclopropan-Umlagerung eine Orbitalsymmetriekontrolle ohne Bedeutung ist.

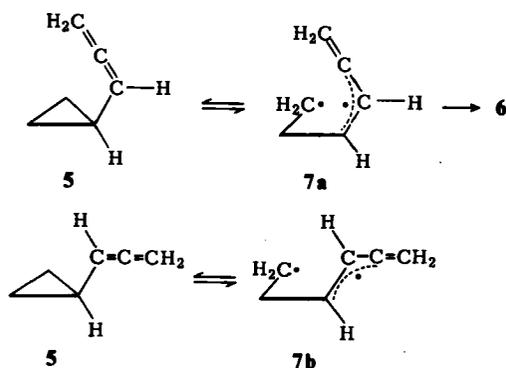
Eine weitere Stütze für diese Aussage lieferte eine stereochemische Analyse. Die Ringöffnung des Cyclopropylallens führt zu unterschiedlichen, diastereomeren Diradikalen, je nachdem, ob die Ringöffnung aus der *s-trans*- oder *s-cis*-Konformation erfolgt. Nur das cisoiden Diradikal **7a** kann zum Umlagerungsprodukt **6** reagieren; dem transoiden Diradikal **7b** verbleibt nur die Rückreaktion zum Cyclopropylallen (**5**).

Wenn in der Tat die Bildung von **6** über **7a** erfolgt, dann muß die Umlagerung **5** → **6** mit einer geometrischen Isomerisierung des Ausgangsmaterials konkurrieren, wobei die vermutlich höhere Stabilität des transoiden **7b** gegenüber dem cisoiden Diradikal **7a** eine Begünstigung der geometrischen Isomerisierung erwarten läßt. Diese Forderung haben wir durch die Thermolyse von *cis*-1-Allenyl-2-deuteriocyclopropan (**5a**) geprüft, das ausgehend vom *cis*-1-Vinyl-2-deuteriocyclopropan in Analogie zur Synthese von **5** dargestellt wurde. Stereospezifisch deuteriertes Vinylcyclopropan konnte aus *cis*-1-Brom-

⁴⁾ H. M. Frey und D. H. Lister, J. Chem. Soc. A 1967, 26.

⁵⁾ L. Skattebøl, Tetrahedron 25, 4933 (1969); H. Heimgartner, J. Zsindely, H. J. Hansen und H. Schmid, Helv. Chim. Acta 53, 1212 (1970).

⁶⁾ L. Skattebøl, Acta Chem. Scand. 17, 1683 (1963).



2-vinylcyclopropan⁷⁾ durch Metallierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Hydrolyse mit Deuteriumoxid gewonnen werden. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ändert sich im NMR-Spektrum von **5a** das Intensitätsverhältnis der *cis*- zu den *trans*-ständigen sekundären Cyclopropylwasserstoffen, wenn die Substanz auf die für die Umlagerung **5** → **6** erforderlichen Temperaturen erhitzt wird.

Tab. 1. Intensitätsverhältnis der Signale der Cyclopropylwasserstoffe im NMR-Spektrum von **5a** in Abhängigkeit von der Thermolysedauer bei 313°C

	1-H $\tau = 8.85$		<i>trans</i> -2-H 9.3		<i>cis</i> -2-H 9.7
0 min	1	:	1.9	:	1.1
20 min	1	:	1.8	:	1.2
40 min	1	:	1.7	:	1.3

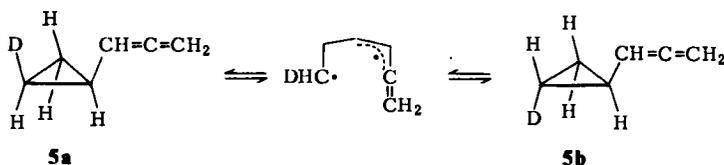
Die Konzentration des *cis*-Allenyl-deuteriocyclopropans **5a** nimmt laufend zugunsten des *trans*-Isomeren **5b** ab. Die Auswertung nach dem kinetischen Ansatz für reversible Reaktionen erster Ordnung ergibt aufgrund der Berechnung

$$\ln \frac{A_0 - B_0}{A - B} = 2kt$$

für die Isomerisierung **5a** → **5b** eine Geschwindigkeitskonstante $k = 9 \pm 2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Damit ist die geometrische Isomerisierung bei 313°C ca. 4–5 mal schneller als die Umlagerung **5** → **6**. Dieser Wert ist deutlich kleiner als beim Vinylcyclopropan, bei dem die geometrische Isomerisierung fast dreißigmal schneller als die Cyclopentenbildung erfolgt⁸⁾. Das könnte einmal bedingt sein durch die unterschiedliche thermodynamische Stabilität der jeweiligen *cis*- und *trans*-Diradikalpaare, zum anderen durch die beim Allen erwartete Begünstigung der Cyclisierung **7a** → **6**. Trotz der fehlenden Orbital-symmetriekontrolle könnte die Umlagerung **5** → **6** somit eine beachtliche Stereoselektivität besitzen.

⁷⁾ D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. Org. Chem. **28**, 703 (1963); G. Schruppf und W. Lüttke, J. Mol. Spectrosc. **34**, 11 (1970).

⁸⁾ M. R. Willcott, R. L. Cargill und A. B. Sears in Progress in Physical Organic Chemistry, A. Streitwieser jr. und R. W. Taft (Herausgeber), Bd. 9, S. 47, Wiley-Interscience, New York 1972.



Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der Spektren erfolgte mit den Geräten Perkin-Elmer 325, Varian A-60D (TMS als innerer Standard), Varian CH-5. Die analytische Gaschromatographie wurde durchgeführt mit Hilfe eines Perkin-Elmer F 20 H in Kombination mit einem Integrator D 26, die präparative Gaschromatographie mit Hilfe eines Varian-Aerograph 90-P.

1,1-Dibrom-2-cyclopropylcyclopropan: Zu der auf -15°C gekühlten Suspension aus 67.2 g Kalium-*tert*-butylat, 150 ml Pentan und 34 g Vinylcyclopropan (1)⁹⁾ wurde unter Rühren im Verlauf von 15 h eine Lösung von 139 g Bromoform in 50 ml Pentan getropft. Anschließend wurde auf Raumtemp. aufgewärmt, 24 h gerührt, mit Wasser versetzt, die Pentanphase abgetrennt und getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand i. Vak. destilliert: 50.5 g (42%), Sdp. $76^{\circ}\text{C}/14$ Torr. — NMR (CCl_4): $\tau = 8.2-8.9$ (m; 3H); $9.2-9.8$ (m; 5H).

Allenylcyclopropan (5): Zu der auf -40°C gekühlten Lösung von 50.5 g 1,1-Dibrom-2-cyclopropylcyclopropan in 60 ml Äther wurden im Verlauf von 45 min unter Rühren 150 ml einer 2 M äther. Methylolithium-Lösung getropft. Anschließend wurde weitere 30 min gerührt, auf 0°C erwärmt und hydrolysiert. Die getrocknete Ätherphase wurde durch Überziehen i. Vak. (1 Torr, 25°C) von hochsiedenden Bestandteilen befreit und anschließend fraktioniert destilliert. 11.0 g (65%) **5**, Sdp. $85-87^{\circ}\text{C}$. — IR (Film): 3082, 3005, 2985, 1955 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1046, 1018, 845 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 4.9-5.5$ (m; 3H); 8.85 (m; 1H) Allylproton; 9.3 (m; 2H) *trans*-Cyclopropanprotonen; 9.7 (m; 2H) *cis*-Cyclopropanprotonen. — MS: $m/e = 80$ (M^+).



***cis*-1-Allenyl-2-deuteriocyclopropan (5a):** Die Darstellung erfolgte ausgehend von **1a** analog zur Synthese von **5**. — IR (Film): 3075, 3038, 3005, 2980, 2250 ($\text{C}-\text{D}$), 1955 ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1043, 1028, 1017, 845 cm^{-1} . — NMR (CCl_4): $\tau = 4.9-5.5$ (m; 3H); 8.85 (m; 1H); 9.3 (m; 1.9H); 9.7 (m; 1.1H). — MS: $m/e = 81$ (M^+).

***cis*-1-Vinyl-2-deuteriocyclopropan (1a):** Eine Lösung von 9.2 g *cis*-1-Brom-2-vinylcyclopropan⁷⁾ in 35 ml THF wurde in 30 min unter kräftigem Rühren in 35 ml einer auf -70°C gekühlten 1.8 N Lösung von Butyllithium in Hexan getropft. Es wurde 30 min gerührt, langsam auf -20°C erwärmt, erneut auf -70°C abgekühlt und mit einer Lösung von 10 ml Deuteriumoxid in 10 ml THF versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde hydrolysiert und die Hexanphase destilliert. Aus der unterhalb von 60°C übergehenden Fraktion wurde gaschromatographisch (2-m-Si-Säule, 50°C , 1 atü He) 1 g (ca. 24%) **1a** abgetrennt. — NMR (CCl_4): $\tau = 4.3-5.4$ (m; 3H); 8.7 (m; 1H); 9.3 (d; 1.9H); 9.6 (m; 1.1H).

Thermolyse von 5: 1 g **5** wurde 40 min in einem 20-Liter-Luftthermostaten auf 350°C erhitzt. Die gaschromatographische Aufarbeitung (2-m- β,β' -Oxidipropionitril, 50°C , 1 atü He) ergab neben 47% Ausgangsmaterial, Retentionszeit 7.2 min, drei neue Produkte: 39% 3-Methylen-1-cyclo-

⁹⁾ W. Kirmse, B. G. von Bülow und H. Schepp, Liebigs Ann. Chem. **691**, 41 (1966).

penten¹⁰⁾ (6), Retentionszeit 5.9 min, 6% 1-Methyl-1,3-cyclopentadien¹¹⁾, Retentionszeit 5.4 min, und 8% 2-Methyl-1,3-cyclopentadien¹¹⁾, Retentionszeit 4.8 min, die durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit authent. Material identifiziert wurden.

Kinetik: Für die kinetischen Messungen stand ein 20-Liter-Luftthermostat mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.2^\circ\text{C}$ zur Verfügung, der mit einem konventionellen Vakuumsystem verbunden war, das zur Eingabe und Entnahme der Proben diente. Die Umlagerung wurde bei Drucken von 1–5 Torr durchgeführt. Die Proben wurden gaschromatographisch (2-m- β,β' -Oxydipropionitril, 50°C ; 1 atü He) analysiert. Für 9 Temperaturen im Bereich zwischen 300 und 350°C wurden die in Tab. 2 angegebenen Reaktionsgeschwindigkeiten bestimmt, die sich jeweils auf mindestens sechs Messungen zwischen 10 und 90% Umsatz stützen.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung 5 \rightarrow 6

Temp. [$^\circ\text{C}$]	297.1	310.8	317.0	321.6	328.2	336.5	341.8	346.0	351.0
$k \times 10^5$ [s^{-1}]	0.669	1.91	3.05	4.02	6.65	12.1	16.7	22.6	31.0

Durch Kontrolle des Drucks während der Umlagerung sowie durch Zusatz eines Standards (Benzol) wurde sichergestellt, daß keine nennenswerte Dimerisation oder Polymerisation des Allens stattfand.

¹⁰⁾ T. C. Shields, W. E. Billups und A. R. Lepley, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 4749 (1968).

¹¹⁾ A. V. Mironov, E. V. Sobolev und A. N. Elizarova, Tetrahedron **19**, 1939 (1963); S. Mc Lean und P. Haynes, ebenda **21**, 2329 (1965).