

*Journal of Organometallic Chemistry*, 410 (1991) C35–C38  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 21926PC

Preliminary communication

## Polythiumorganische Verbindungen

### XVII \*. Spaltung von 1,1'-Bicyclopropylyden (butterfly olefin) mit Lithiumpulver zu 1,6-Dilithio-3-hexin über (1,3-Dilithiopropyliden)cyclopropan als isolierbare Zwischenstufe

Adalbert Maercker \* und Klaus-Dieter Klein

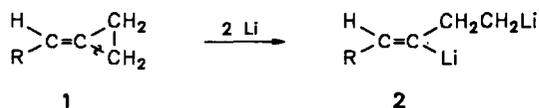
*Institut für Organische Chemie der Universität Siegen, Adolf-Reichwein-Strasse,  
 W-5900 Siegen (Deutschland)*

(Eingegangen den 3. April 1991)

#### Abstract

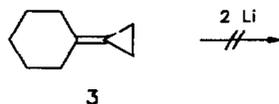
While for the reductive cleavage of a cyclopropane  $\sigma$ -bond usually two lithium atoms are necessary, with the same amount of lithium *two*  $\sigma$ -bonds of the "butterfly olefin" **4** are cleaved. On the way to 1,6-dilithio-3-hexyne (**7**) (1,3-dilithiopropylidene)cyclopropane (**8**) can be isolated provided that diethyl ether is used as the solvent.

Methylencyclopropan (**1a**) reagiert bereitwillig mit Lithiumpulver unter Spaltung einer Cyclopropan- $\sigma$ -Bindung, wobei in sehr guten Ausbeuten das stabile 2,4-Dilithio-1-buten (**2a**) entsteht [1]. Wir haben versucht, diese Reaktion auf exocyclisch



a: R = H

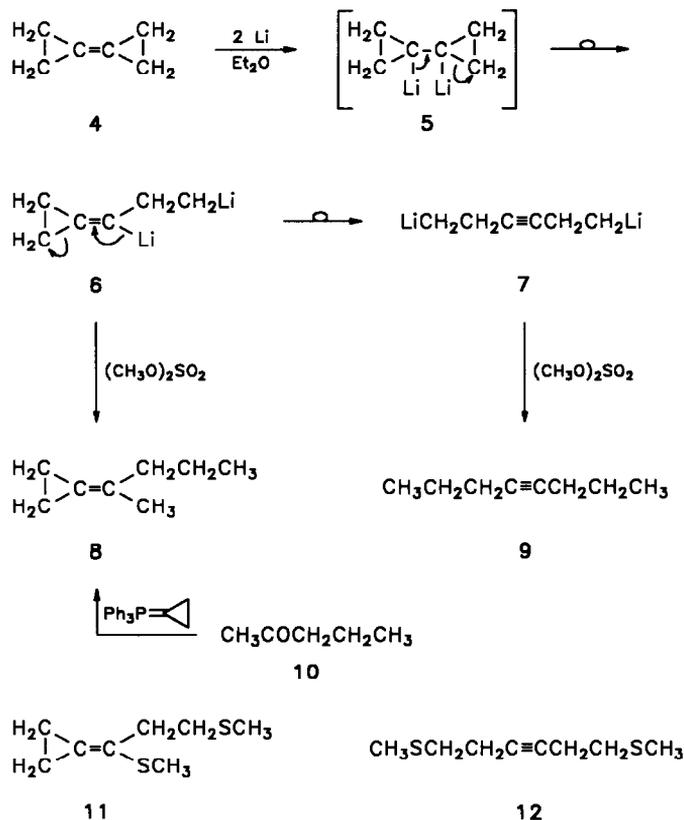
b: R = C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>



substituierte Methylencyclopropane wie **1b** oder **3** zu übertragen, jedoch ohne Erfolg. Pentyldicyclopropan (**1b**) [2] reagiert zwar im Verlaufe von Tagen im

\* XVI. Mitteilung siehe *Chem. Ber.*, im Druck.

Ultraschallbad mit Lithium, jedoch nur in THF—nicht in Diethylether—als Lösungsmittel, so daß man wegen der sehr viel rascher verlaufenden Protonierung von **2b** durch das Lösungsmittel [3] nur den entsprechenden Kohlenwasserstoff erhält (8% *trans*-3-Octen nach 5 Tagen). Cyclopropylidencyclohexan (**3**) [2,4] ist unter diesen Bedingungen selbst in siedendem THF nicht mit Lithium zur Reaktion zu bringen.



Wir haben jetzt gefunden, daß sich das 1,1'-Bicyclopropyliden (**4**) (butterfly olefin) schon in Diethylether unter milden Bedingungen glatt mit Lithiumpulver umsetzt, wobei das zunächst entstehende (1,3-Dilithiopropyliden)cyclopropan (**6**) im Verlaufe von  $2\frac{1}{2}$  Stunden bei Raumtemperatur in das 1,6-Dilithio-3-hexin (**7**)—ein schmutzig-gelber Niederschlag—umlagert.

Unmittelbar nach der Darstellung von **6** bei  $0^\circ\text{C}$  erhält man bei der Derivatisierung mit Dimethylsulfat lediglich 2–3% 4-Octin (**9**). Hauptprodukt ist mit 37% Ausbeute das (1-Methylbutyliden)cyclopropan (**8**), identisch mit einem auf unabhängigem Weg aus 2-Butanon (**10**) nach Wittig dargestellten Vergleichspräparat [5\*]. Tabelle 1 zeigt den weiteren Verlauf der Produktverhältnisse von **8** und **9** in Abhängigkeit von der Reaktionszeit.

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

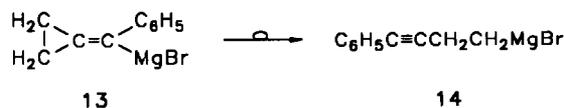
Produktverhältnisse in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei Raumtemperatur

Reaktionszeit (Min)	Anteil von <b>8</b> (%)	Anteil von <b>9</b> (%)	Gesamtausbeute <sup>a</sup> (%)
30	76	24	35
50	44	56	32
60	39	61	32
70	31	69	33
105	17	83	26
160	3	97	29

<sup>a</sup> GC, Standard Dodecan.

Mit Dimethyldisulfid als Derivatisierungsmittel entstehen ganz entsprechend und mit identischen Ausbeuten die Produkte **11** [6\*] und **12** [7\*]. Monosubstitutionsprodukte werden jeweils nur in Spuren (< 1%) gefunden. Die vermutlich primär entstehende vicinale Dilithiumverbindung **5** läßt sich—im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion mit Cyclopropylphenylacetylen [8]—hier nicht nachweisen.

In THF als Lösungsmittel beträgt die Induktionsperiode zwar nur zwei Minuten, doch sind die Ausbeuten schlechter (maximal 11%), und auch **6** läßt sich nicht mehr nachweisen, da die Umlagerung **6** → **7** in diesem Lösungsmittel sehr viel rascher erfolgt. Interessanterweise verläuft die verwandte Ringöffnung der Grignardverbindung **13** zu **14** in Diethylether rascher als in THF [9].



Eine prinzipiell andersartige Reaktionsweise zeigt übrigens Dicyclopropylacetylen, bei dem nur *ein* Cyclopropanring gespalten wird [8].

### Arbeitsvorschrift

Zu 0.2 g (28.6 mmol) Lithiumpulver (2% Natrium) [10], suspendiert in 2 ml wasserfreiem Diethylether, tropft man unter Argon zunächst bei Raumtemperatur etwa 10% einer Lösung von 0.5 g (6.3 mmol) **4** [11] in 5 ml sauerstofffreiem Diethylether. Nach dem "Anspringen" der Reaktion (Gelbfärbung der Reaktionsmischung, Induktionsperiode bis zu 15 Min) wird die restliche Lösung innerhalb von 15 Min bei Eiskühlung zugegeben und noch 5 Min bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Derivatisierung erfolgt zweckmäßigerweise bei  $-78^\circ\text{C}$ . Ausbeute: 37% **8** neben 2–3% **9**, bzw. 34% **11** neben 2% **12** (Rest vermutlich polymer).

Nach einiger Zeit bei Raumtemperatur beobachtet man in weiteren Reaktionsmischungen die Bildung eines schmutzig-gelben unlöslichen Niederschlags von **7**. Die Derivatisierung nach verschiedenen Reaktionszeiten mit Dimethylsulfat bei  $-78^\circ\text{C}$  liefert **8** und **9** in den in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten.

**Dank.** Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

**Literatur und Bemerkungen**

- 1 A. Maercker und K.-D. Klein, *Angew. Chem.*, 101 (1989) 63; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 83.
- 2 G. Fournet, G. Balme und J. Gore, *Tetrahedron*, 44 (1988) 5809.
- 3 Übersicht: A. Maercker, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 1002; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 972.
- 4 A. Hofland und T.J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 106 (1987) 558.
- 5 **8**: Kp 55–56 °C/60 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.7–1.0 (m; 2 Cyclopropyl-CH<sub>2</sub> und CCH<sub>3</sub>), 1.2–1.7 (m; CH<sub>2</sub>Me), 1.78 (t, <sup>4</sup>J=1.6 Hz; =CCH<sub>3</sub>), 2.16 (t, <sup>3</sup>J=7.4 Hz; =CCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.5, 2.8 (Cyclopropyl), 14.0 (CCH<sub>3</sub>), 20.5, 20.8 (CH<sub>2</sub>Me, =CCH<sub>3</sub>), 38.8 (=CCH<sub>2</sub>), 115.1, 124.2 (=C). MS (70 eV): *m/z* 110 (*M*<sup>+</sup>, 7%), 95 (100%), 81 (61%), 68 (50%), 67 (95%), 55 (71%), 41 (74%). Gef.: C, 87.27; H, 12.92. C<sub>8</sub>H<sub>14</sub> (110.20) ber.: C, 87.20; H, 12.80%.
- 6 **11**: Kp 126–128 °C/10 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 0.9–1.5 (m; 2 Cyclopropyl-CH<sub>2</sub>), 2.09 (s; SCH<sub>3</sub>), 2.36 (s, SCH<sub>3</sub>), 2.5–2.8 (m; 2 CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 1.8, 4.8 (Cyclopropyl), 14.6, 15.5 (SCH<sub>3</sub>), 33.1, 36.3 (CH<sub>2</sub>), 115.7, 123.0 (=C). MS (70 eV): *m/z* 174 (*M*<sup>+</sup>, 4%), 127 (33%), 79 (32%), 77 (14%), 61 (15%), 28 (100%). Hochauflösungs-MS: *m/z* (*M*<sup>+</sup>): ber.: 174.053698, gef. 174.053718.
- 7 **12**: Kp 128–131 °C/10 Torr. <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 2.13 (s; 2 SCH<sub>3</sub>), 2.4–2.8 (m; 4 CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 15.6 (SCH<sub>3</sub>), 19.8, 33.4 (CH<sub>2</sub>), 79.5 (=C). MS (70 eV): *m/z* 159 (*M*<sup>+</sup>–15, 28%), 81 (83%), 35 (9%), 28 (100%). Hochauflösungs-MS: *m/z* (*M*<sup>+</sup>–CH<sub>3</sub>): ber. 159.030223, gef. 159.030205.
- 8 A. Maercker und U. Girreser, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 718; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 667.
- 9 J.-L. Deroque und F.-B. Sundermann, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 1411.
- 10 A. Maercker und M. Theis, *Organomet. Synth.*, 3 (1986) 378.
- 11 A. Hofland, H. Steinberg und T.J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 104 (1985) 350; W. Weber und A. de Meijere, *Synth. Commun.*, 16 (1986) 837; vgl. auch A.H. Schmidt, U. Schirmer und J.-M. Conia, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 2588.