

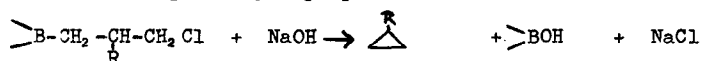
CYCLOPROPANKOHLLENWASSERSTOFFE AUS ALLYLHALOGENIDEN

P. Binger und R. Köster

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr

(Received 16 January 1961; in revised form 17 February 1961)

DIE zuerst von L.H.Sommer, R.E.van Strien und F.C. Whitmore¹ beschriebene Synthese von Cyclopropankohlenwasserstoffen aus 3-Halogenalkylsilanen wurde von M.F.Hawthorne² auf die entsprechenden organischen Borverbindungen ausgedehnt. Danach reagieren die aus Diboran und Allylhalogeniden dargestellten 3-Halogenalkylborane mit wässrigem Natriumhydroxyd unter Bildung von Cyclopropankohlenwasserstoffen.



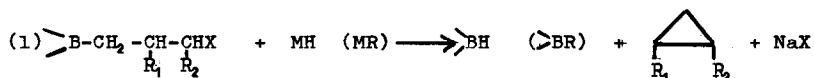
Diese Arbeitsweise besitzt gegenüber den im folgenden beschriebenen Ausführungsformen einige Nachteile. Es stellte sich heraus, daß die Cyclopropankohlenwasserstoff-synthese immer dann zu besseren Ergebnissen (hohe Ausbeuten, kleinste Verluste an borhaltigen Verbindungen) führt, wenn man die Spaltung der 3-Halogenalkylborane im nichtwässrigen Medium durchführt. Auch ist die Verwendung von Alkyldiboranen (insbesondere Tetraalkyldiboranen) für die Darstellung der 3-Halogenalkylborane günstiger als der Einsatz von Diboran.

Wir fanden, daß 3-Halogenalkylborane (z.B. $R_2B-CH_2-CH_2-CH_2X$) auch durch Alkalihydride bzw. Alkalialkyle unter Bildung von Cyclopropankohlenwasserstoffen gespalten werden.

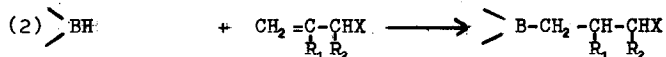
¹L.H.Sommer, R.E.van Strien und F.C.Whitmore, J.Amer.Chem.Soc. 71, 3056 (1949).

²M.F.Hawthorne, J.A.Dupont, J.Amer.Chem.Soc. 80, 5830 (1958).

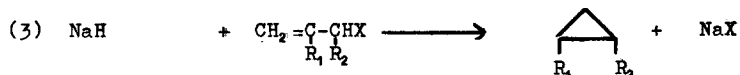
M.F.Hawthorne, J.Amer.Chem.Soc. 82, 1886 (1960).



Bei Verwendung der Metallhydride werden gleichzeitig Alkyldiborane gebildet, die sich mit Allylhalogeniden in die 3-Halogenalkylborane umwandeln lassen³.

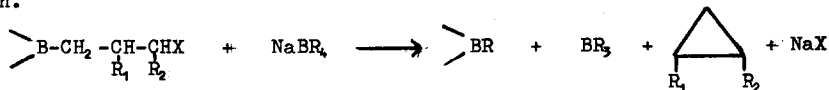


Durch Kombination der Gleichungen (1) und (2) ergibt sich somit eine Darstellungsmethode für Cyclopropankohlenwasserstoffe nach der unmittelbar nicht zu verwirklichenden Bruttogleichung (3). z.B.



Die Alkalihydride werden am besten in Form ihrer Komplexverbindungen mit Trialkylboranen BR_3 bzw. $\text{RB}(\text{R}')$ oder auch mit Borsäureestern verwendet, da man dann in Kohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln arbeiten kann. Die Ausbeuten an Dreiringverbindungen sind dann praktisch quantitativ.

Entsprechend verlaufen die Reaktionen in Gegenwart von Alkaliäthylen, die vorteilhaft in Form der Alkalibortetraäthyle MBR_4 eingesetzt werden.⁴



In hohen Ausbeuten (vgl. Beispiel) entstehen neben den Dreiringver-

³P.Binger, Dissertation Techn.Hochschule Aachen (1960)

⁴M.F.Hawthorne hatte bei der Einwirkung von Phenyllithium auf 3-Chlorpropylboran in 84%iger Ausbeute Cyclopropan erhalten (vgl.²).

bindungen Trialkylborane, die leicht wieder in Alkyldiborane bzw. Alkalibortetraalkyle umgewandelt werden können.

Beispiel (Methylcyclopropan).- In eine auf 120-130°C erhitzte Lösung von 20.6 g (0.1 Mol) Natriumbortetrapropyl (Schmp. = 148°C) in 80 ccm absol. Xylol werden unter Rühren langsam 18.8 g (0.1 Mol) Propyl-(3-chlor-2-methylpropyl)boran - dargestellt aus 9.8 g (0.05 Mol) Tetrapropyldiboran und 9.0 g (0.1 Mol) Methylallylchlorid - eingetropft. Methylcyclopropan entweicht sofort, Natriumchlorid fällt aus. Nach etwa 45 min ist die Reaktion beendet. Man erhält 5.4 g (96.5 % d.Th.) Methylcyclopropan in 98%iger Reinheit (Rest Propen). Nach Abfiltrieren vom NaCl (5.5 g) werden aus dem Filtrat (nach Abdestillieren des Lösungsmittels) 26.5 g (94.6 % d.Th.) Tripropylboran gewonnen.

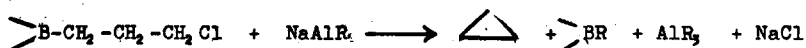
Folgende Cyclopropankohlenwasserstoffe wurde so dargestellt:

Allylhalogenid	Cyclopropan-KW	Ausbeute (%)
3-Chlorpropen-(1)	Cyclopropan	00
3-Chlor-2-methylpropen-(1)	Methylcyclopropan	96.5
2-Chlormethylpenten-(1) ⁵	n-Propylcyclopropan	88
3-Chlor-2-methylpenten-(1) ⁵	trans- und cis-Methyl- äthylcyclopropan im Molverhältnis 1:1	86
3-Brompropen-(1)	Cyclopropan	69

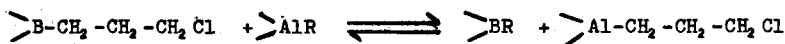
Auch Alkalialuminiumtrialkylhydride $M(AlR_2H)$ bzw. Alkalialuminiumtetraalkyle $MAlR_4$ reagieren mit 3-Chloralkylboranen glatt unter Bildung von

⁵ Diese Verbindungen stellte uns W. Haaf (Mülheim-Ruhr) freundlicher Weise zur Verfügung.

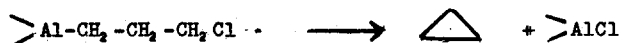
Cyclopropankohlenwasserstoffen. z.B.



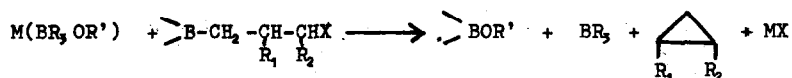
Auf dieser Stufe bleibt die Reaktion jedoch nicht stehen, da Aluminiumtrialkyle AlR_3 bzw. Dialkylaluminiumhydride R_2AlH mit 3-Halogenalkylboranen ihre Alkylgruppen bereits bei tiefer Temperatur rasch austauschen.⁶ z.B.



3-Halogenalkylaluminiumverbindungen zerfallen aber bereits unterhalb Raumtemperatur unter Cyclopropanbildung gemäß folgender Gleichung.



Außer den Alkalihydriden und -alkylen sind auch Alkalialkoholate bzw. deren Komplexverbindungen mit Trialkylboranen $\text{M}(\text{BR}, \text{OR}')$ für die Abspaltung von Cyclopropankohlenwasserstoffen aus 3-Halogenalkylboranen in wasserfreiem Medium geeignet. z.B.

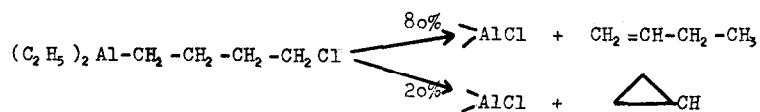


Die Wiedergewinnung der hierbei entstehenden bororganischen Verbindungen (Alkylborsäureester) ist jedoch mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, weshalb die Spaltungen mit den Hydriden und Alkylen vorzuziehen sind.

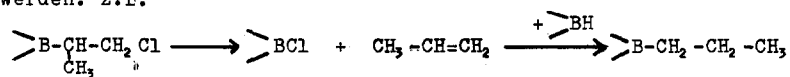
Die Darstellung von Cyclobutan-kohlenwasserstoffen aus 4-Halogenalkylboranen gelingt nicht.² Tri-(4-chlorbutyl)boran ist beispielsweise eine ohne Borchlorid-bildung destillierbare Flüssigkeit ($\text{Sdp.}_{10}^{-5} = 126-8^\circ\text{C}$). Im Gegensatz hierzu zerfallen aber 4-Chlorbutylaluminiumdialkyle (z.B. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Al}(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$) bereits ab etwa 60°C in Dialkylaluminiumchlorid und

⁶R.Köster und G.Bruno, Liebigs Ann.Chem. 629, 89 (1960).

ein Gemisch aus Buten-(1) und Methylcyclopropan. z.B.



Bei der Hydroborierung von Allylhalogeniden werden neben den 3-Halogenalkylboranen auch 2-Halogenalkylborane gebildet, die für die Cyclopropan-synthese nicht geeignet sind. Vielmehr sind 2-Halogenalkylborane instabil und zerfallen bereits bei Raumtemperatur in Borhalogenide und Olefine, die dann an noch vorhandene BH-bindungen addiert werden. z.B.



Während jedoch zwischen Diboran B_2H_6 und Allylchlorid diese unerwünschte Nebenreaktion zu mehr als 30% verläuft, tritt sie bei Verwendung von Tetraalkyldiboranen (z. B. Tetraäthyldiboran) nur zu etwa 10% ein, weshalb die Ausbeuten an Cyclopropan-kohlenwasserstoffen entsprechend höher liegen. Schließlich gibt es auch Allylhalogenide (z.B. 3-Chlorcyclohexen-(1)), die ausschließlich in 2-Stellung halogenierte Alkylborane bilden. Bei derartigen Verbindungen versagt demnach die Darstellung der Cyclopropan-Kohlenwasserstoffe nach der angegebenen Methode vollkommen.

z.B.

