

Solvolyse des 1-Chlormethylen-2,2-dimethylcyclopropane.

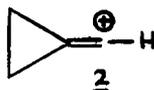
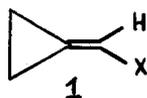
Aurelia Ghenciulescu*¹⁾ und Michael Hanack

Chemisches Institut der Universität Tübingen/Germany

(Received in Germany 8 May 1970; received in UK for publication 10 June 1970)

Das steigende Interesse an der Chemie der Vinylkationen hat zu verschiedenen Versuchen geführt, Vinylkationen durch Solvolysereaktionen geeigneter Vinylderivate zu erzeugen¹⁾. Einfache Vinylhalogenide reagieren auch bei silberkatalysierten Solvolysen nur sehr langsam, Vinylarylsulfonate²⁾, besonders aber Vinyltrifluormethansulfonate³⁾ können dagegen unter Bildung von Vinylkationen als Zwischenstufen solvolysiert werden. Andererseits ist bei Solvolysereaktionen die Bildung von Vinylkationen aus solchen Vinylhalogeniden möglich, bei denen die positive Ladung durch geeignete Substituenten stabilisiert werden kann. Beispiele dafür sind die in größerer Zahl untersuchten α -Arylvinylhalogenide⁴⁾ und konjugierten Dienylbromide⁵⁾. Ein α -ständiger Cyclopropanring wirkt ebenfalls stabilisierend auf ein entstehendes Vinylkation, wie an mehreren Cyclopropylvinylhalogeniden gezeigt wurde⁶⁾.

Auf der Suche nach weiteren Vinylhalogeniden, deren Solvolysen über Vinylkationen ablaufen könnten, sind wir auf 1-Halogen-methylencyclopropane (1, X=Cl, Br) gestoßen. Das bei der Solvolyse von 1 vermutlich entstehende Vinylkation 2 er-



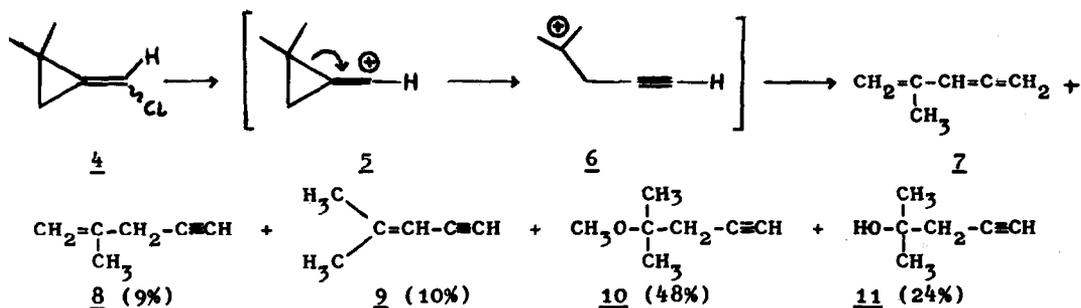
scheint stabilisiert, da dessen Geometrie für eine Überlappung des vakanten p-orbitals mit den Cyclopropanbindungen besonders günstig ist (3). Ein stabilisiertes Vinylkation 2 als Zwischenstufe hatten wir bereits bei der Umlagerung von Homopropargylverbindungen zu Cyclobutanonen vorgeschlagen⁷⁾. - Im folgen -

den berichten wir über die Solvolyse von 1-Chlormethylen-2,2-dimethylcyclopropan (4).

Die Darstellung von 4 erfolgte nach einer von P.D.Gardner ausgearbeiteten Methode⁸⁾. Dazu wurde zunächst 2-Methyl-buten-2 mit Dichlorcarben zum 1,1-Dichlor-2,2,3-trimethylcyclopropan umgesetzt⁹⁾ und dieses mit Natriummethylat in Dimethylsulfoxid in 3-Chlor-2,2-dimethyl-methylencyclopropan überführt. Durch thermische Isomerisierung (160°, 12 Stdn.) ließ sich daraus ein Gemisch bestehend aus 4 (61%), 2-Chlor-isopropylidencyclopropan (22%), 2-Chlorisopropenylcyclopropan (14%) und 7% des nichtumgelagerten Produktes gewinnen. 4 wurde durch präparative Gaschromatographie abgetrennt (6m-Säule, 10% Carbowax 20 M) und so in reiner Form erhalten. NMR-Spektrum: $\tau=8.85$ (d, 2H, Cyclopropylprotonen), 8,79 (s, 6H, gem. Methylgruppen), 3.7 (t, 1H, Vinylproton). Aus dem NMR-Spektrum konnte die Stereochemie von 4 nicht mit Sicherheit abgeleitet werden. Wir nehmen aber an, daß sich die geminalen Methylgruppen am Cyclopropanring und das Chloratom an der Doppelbindung in trans-Stellung zueinander befinden.

Zur Solvolyse wurde 4 in einem Methanol-Wasser-Gemisch (7:3) gelöst und 8 Stdn. unter Zusatz von 1,8 Mol Triäthylamin auf 140° erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt (4m-Säule, 12% Carbowax 20 M, 120°) und die Strukturen durch ihre NMR- und IR-Spektren zugeordnet. Erhalten wurden, angeordnet nach steigenden Retentionszeiten im Gaschromatogramm: 9% 2-Methyl-1,3-pentatrien (7); NMR-Spektrum: $\tau=8.3$ (s, 3H, Methylgruppe), 5,0-5,3 (m, 4H, endständige Vinylprotonen) 4.2 (t, 1H, Vinylproton); IR-Spektrum: 1940 cm^{-1} (Allen). - 9% 2-Methyl-1-penten-4-in (8); NMR-Spektrum: $\tau=8.22$ (s, 3H, Methylgruppe), 8.06 (t, 1H, J=2.5 Hz, Acetylenproton), 7.16 (2H, Methylenprotonen), 5,20 und 5,03 (je 1H, Vinylprotonen); IR-Spektrum: 3300 ($\equiv\text{C-H}$), 1660 cm^{-1} (Doppelbindung). - 10% 2-Methyl-2-penten-4-in (9); NMR-Spektrum: $\tau=8.25$ (3H, Methylgruppe), 8.18 (3H, Methylgruppe), 7.25 (d, 1H, J=1,5 Hz, Acetylenproton), 4.95 (m, 1H, J=1,5 Hz, Vinylproton); IR-Spektrum: 3320 cm^{-1} ($\equiv\text{C-H}$). - 48% 4-Methoxy-4-methyl-1-pentin (10); NMR-Spektrum: $\tau=8.85$ (s, 6H, Methylgruppen), 8.23 (t, 1H, J=2.5 Hz, Acetylenproton), 7.82 (d, 2H, J=2,5 Hz, Methylenprotonen), 6.95 (s, 3H, OCH_3); IR-Spektrum: 3300 ($\equiv\text{C-H}$), 1082 cm^{-1} (Äther). - 24% 4-Methyl-1-pentin-4-ol (11); NMR-Spektrum: $\tau=8.78$ (s, 6H, Methylgruppen), 8.18 (s, 1H, OH), 8.08 (t, 1H, J=2,5 Hz, Acetylenproton), 7.75 (d, 2H,

J=2,5 Hz, Methylenprotonen); IR-Spektrum: 3600 und 3400(OH), 3300 cm^{-1} ($\equiv\text{C-H}$).



In einem Methanol-Wassergemisch reagierte 4 mit Silbersalzen (z.B. AgClO_4) bereits bei Zimmertemperatur augenblicklich unter Abscheidung von Silberchlorid. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte wird dadurch erschwert, daß bei der silberkatalysierten Reaktion ein Gemisch wasserunlöslicher Silbersalze entsteht, bei denen es sich aufgrund der NMR- und IR-Spektren vermutlich um die 10 und 11 entsprechenden Silberacetylide handelt.

Die Solvolyse von 4 in 70% wässr. Methanol unter Zusatz von Triäthylamin zeigte eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante 1. Ordnung. In Gegenwart von 1,65 Mol Triäthylamin wurde gefunden: $k_{140^\circ} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Die Konstante war praktisch unabhängig von steigenden Aminkonzentrationen, bei 3,2 Mol Triäthylaminzusatz ergab sich $k_{140^\circ} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

Die für ein Vinylhalogenid vergleichsweise hohe Reaktionsgeschwindigkeit von 1-Chlormethylen-2,2-dimethylcyclopropan (4) unter den angegebenen Bedingungen, dessen silberkatalysierte Reaktion, sowie die überwiegende Bildung der Acetylene 8, 9, 10 und 11 deuten auf die Entstehung eines intermediären, durch die nachbarständigen Cyclopropanbindungen stabilisierten Vinylkations 5. Dieses lagert sich infolge der gem. Methylgruppen in 2-Stellung des Cyclopropanringes unter Ringöffnung in das tertiäre Kation 6 um, woraus durch Eliminierung eines Protons die Kohlenwasserstoffe 8 und 9, bzw. durch Substitution der Äther 10 und der Alkohol 11 entstehen.

Ein Additions-Eliminierungsmechanismus unter Primäraddition eines Protons an die Doppelbindung¹⁰⁾ erscheint sowohl aufgrund der Invarianz der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei steigender Basenkonzentration als auch aufgrund

der Reaktionsprodukte unwahrscheinlich.

Solvolysereaktionen anderer 1-Halogen-methylencyclopropane sind in Bearbeitung.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir auch an dieser Stelle für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

*) Stipendiatin des Fonds der Chemischen Industrie

Literatur

- 1) Zusammenfassende Darstellung: M.Hanack, Accounts Chem. Research, im Druck.
- 2) P.E.Peterson und J.M.Indelicato, J.Amer.chem.Soc. 91,6194(1969).
- 3) P.J.Stang und R.Summerville, J.Amer.chem.Soc. 91,4600(1969); A.G.Martinez, M.Hanack, R.H.Summerville, P.v.R.Schleyer und P.J.Stang, Angew.Chem. 82,323 (1970). M.A.Imhoff, R.H.Summerville, P.v.R.Schleyer, A.G.Martinez, M.Hanack, T.E.Dueber und P.J.Stang, J.Amer.chem.Soc., im Druck.
- 4) 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, ibid. 91,5246 (1969); Z.Rappoport und Y.Apeloig, ibid. 91,6734(1969).
- 5) C.A.Grob und R.Spaar, Tetrahedron Letters 1969, 1439.
- 6) S.A.Sherrod und R.G.Bergman, J.Amer.chem.Soc. 91,2115(1969); M.Hanack und T.Däßler, ibid. 91,2117(1969); D.R.Kelsey und R.G.Bergman, ibid. 92,228 (1970).
- 7) M.Hanack, I.Herterich und V.Vött, Tetrahedron Letters, 1967,3871; M.Hanack, S.Bocher, I.Herterich, K.Hummel und V.Vött, Liebigs Ann.Chem. 733,5(1970), dort weitere Literatur.
- 8) P.D.Gardner, unveröffentlichte Versuche. Wir danken Herrn Prof. Gardner, Chemistry Department, University of Utah, Salt Lake City, für die Arbeitsvorschrift zur Herstellung von 4.
- 9) L.Skattebøl, Acta chem. Scand. 17, 1683(1963).
- 10) W.M.Schubert und G.W.Barfknecht, J.Amer.chem.Soc. 90,7282(1970).