

3-HALOGEN-1,2-DIARYL-1-ALKYL- Δ^2 -CYCLOPROPEN

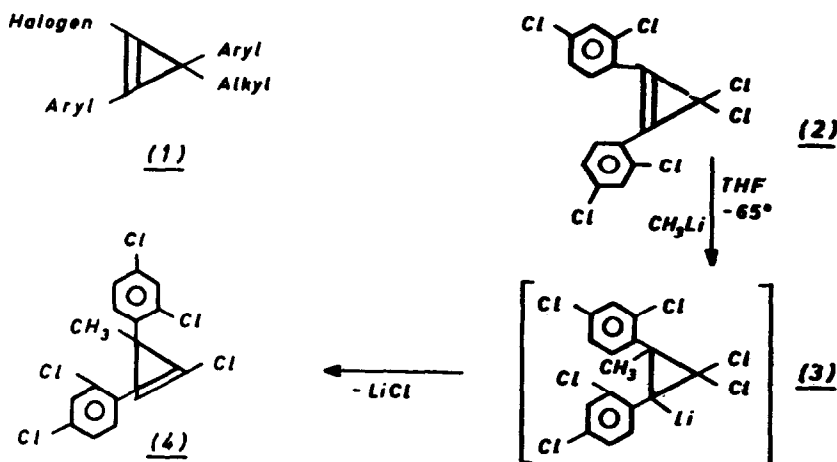
R. West und W. Goyert*

Dept. of Chemistry, University of Wisconsin, Madison, Wisc. 53706 USA

*Jetzige Anschrift: 509 Leverkusen-Bayerwerk, ATBA/K, W.- Deutschland

(Received in Germany 4 August 1970; received in UK for publication 9 September 1970)

Der Verbindungstyp (1) war bisher nur als Zwischenstufe angenommen¹⁾,



aber nicht isoliert worden. Wir gewannen (4) (Schmp. 60-61°, aus Pentan), als wir (2)³⁾ bei -65° mit Methyllithium in THF umsetzten (IR-spektroskopische Ausbeute 70-90%). Mutmaßliche Zwischenstufe ist das cis-Addukt²⁾ (3), das LiCl β-eliminiert. Die Zusammensetzung von (4) folgt aus Analyse und Massenspektrum, die Dreiringstruktur aus der IR-Absorption bei 1810 cm⁻¹ (Nujol)⁴⁾. Nach den übrigen Spektren scheiden zu (4) isomere Strukturen aus: UV (Hexan) λ_{max} 274 ($\epsilon=20\,000$) und 281 m μ (21 000), NMR (CCl₄, i.ST. TMS) $\tau = 2.27-3.04(m)$ und 8.21 (s) im Verhältnis 2:1.

Die zu (2) analogen Verbindungen mit unsubstituierten oder monochlorierten Phenylresten (p,p oder o,p) nehmen bei -65° in THF gleichfalls Lithiumalkyle auf, doch zersetzen sich die gebildeten Chlorcyclopropene (1) meist schon unterhalb der Raumtemperatur, wie sich aus dem Verschwinden ihrer $\nu_{C=C}$ -Schwingung bei ca. 1820 cm^{-1} erkennen läßt.

Werden die Arylsubstituenten durch Alkyl oder H ersetzt, so können zu (1) analoge Verbindungen auf anderem Wege erhalten werden^{5,6}).

Auch stärkere Basen, wie n-Butyllithium oder t-Butyllithium in THF, addieren sich an die Doppelbindung der Dichlorcyclopropene (2). Sie zeigen damit keinen Halogen-Metall-Austausch, der bei Dichlorcyclopropanen schon bei tieferer Temperatur eintritt⁷).

Die Autoren danken dem U.S. Public Health Service für die gewährte finanzielle Unterstützung.

Literatur:

1. C. Melloni und J. Ciabattini, Chem. Commun. 1968, 1505
2. R.M. Magich und J.G. Welch, Journ. Amer. Chem. Soc. 90, 5211 (1968)
3. Darstellung entsprechend: S.W. Tobey und R. West, ibid. 86, 4215 (1964)
4. T. Eicher und A.M. Hansen, Chem. Ber. 102, 319 (1969)
5. T.C. Shields, B.A. Loving und P.D. Gardner, Chem. Commun. 1967, 556
6. R. Barlet und Y. Vo-Quang, Bulletin de la Société Chim. France 1969, 3729 und dort zit. Lit.
7. G. Köbrich und W. Goyert, Tetrahedron 24, 4327 (1968) und dort zitierte Literatur, W. Goyert, Dissertation, Heidelberg, 1968