

TRI- UND TETRASUBSTITUIERTE PHENYL-ALLENE AUS PHENYL-DIBROM-CYCLOPROPANEN.

Eckehard V. Dehmlow und Gordian C. Ezimora

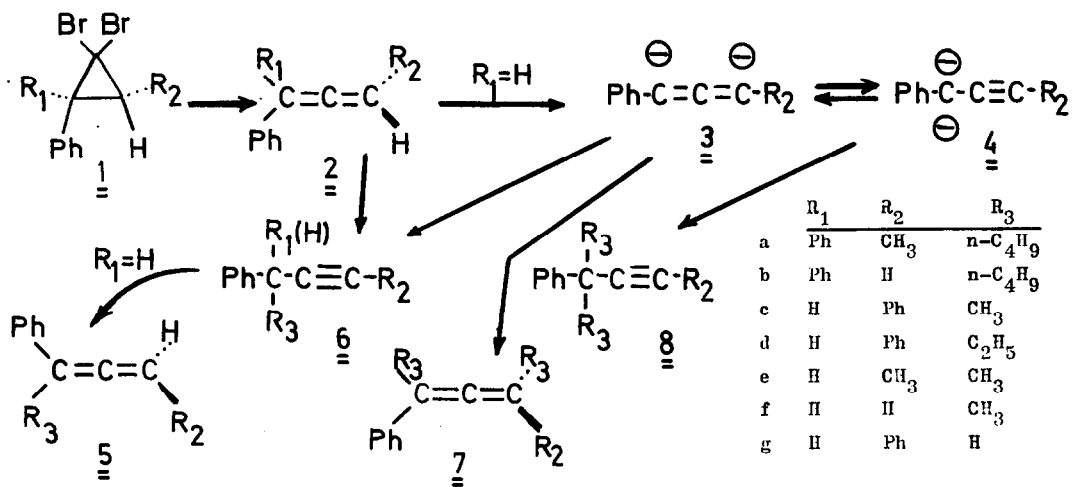
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität, 1 Berlin 12, Germany

(Received in Germany 29 March 1971; received in UK for publication 6 April 1971)

Vor kurzem fanden wir¹⁾, daß 1-Phenyl-2,2-dihalogenocyclopropane (1) mit überschüssigem Lithiummethyl in 3-Methyl-3-phenylpropine (6) überführt werden können. Zunächst treten Gemische des an sich erwarteten Allens (2) mit 6 auf, die beim längeren Stehen der Reaktionslösung in fast reines 6 übergehen.

Abweichend von unserer ursprünglichen Annahme¹⁾ handelt es sich dabei nicht um eine Lithiumjodid-katalysierte Substitution durch Lithiummethyl. Vielmehr werden reine Phenylallene durch Lithiummethyl nur in die entsprechenden Bisanionen verwandelt.²⁾

Diese werden vom Methylbromid, das bei der Herstellung der Allene 2 aus den Dihalogenocyclopropanen in situ entsteht, methyliert. Alkylbromide reagieren bekanntlich sehr langsam mit Lithiumalkylen, so daß die Bildung der Verbindungen 6 den Vorrang hat. Die Bisanionen 3 und 4 sind nach Literaturangaben²⁾ nicht immer ineinander umwandelbar. In Fällen wie 2a wird natürlich nur ein Monoanion gebildet.



In gleicher Weise wird z.B. mit n-Butyllithium der Butylrest eingeführt: 6a und 6b ³⁾ entstehen. Dieser neue Reaktionstyp ist auf phenylsubstituierte 1 beschränkt. Bei schnellem Zutropfen der Base, ungenügender Durchmischung und Kühlung erhält man auch mit molaren Mengen Gemische von 2 und 6. Sonst kann man die erwarteten Allene 2 ohne weiteres erhalten. Andererseits kann man mit größerem Basenüberschuß mit oder ohne Isolierung des Allens und anschließendem Zusatz von Alkylhalogenid auch Bis-Alkylierungsprodukte erhalten. Z.B. ergibt isoliertes 1.3-Diphenylallen (2g) so Gemische der tetrasubstituierten Allene 7c bzw. 7d und der Acetylene 8c bzw. 8d, im Verhältnis 1 : 2,5, wenn man das Bisanion 3g/4g mit CH_3J oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ behandelt. ⁴⁾ Damit werden tetrasubstituierte Allene zugänglich, die man wegen intramolekularer Einschlebung nicht direkt aus den entsprechenden 1 darstellen kann ⁵⁾. Die Verbindungen 6, die noch einen Wasserstoff neben dem Phenyl tragen, sind beim Neutralisieren der 3/4 gegenüber den Allenen 5 kinetisch bevorzugt. Andererseits können die 6 leicht durch Schütteln mit gepulvertem KOH in Hexan ⁶⁾ in die thermodynamisch stabileren trisubstituierten Allene 5 umgewandelt werden. Es entstehen 5c bis 5g.

Damit ist - ausgehend von Olefinen über die in sehr guter Ausbeute verlaufende 1-Bildung nach dem Verfahren von Makosza und Wawrzyniewicz ^{7,8)} - ein ergiebiger Weg zu tri- und tetrasubstituierten Allenen erschlossen.

Wir danken der DFG für die Förderung unserer Arbeiten.

- 1) E.V. Dehmlow und G.C. Ezimora, Tetrahedron Letters 1971. 563
- 2) J. Klein und S. Brenner, Tetrahedron 26. 2345 [1970], J. Amer. Chem. Soc. 91. 3094 [1969]
- 3) 6a : NMR : t 9,1 (3H), m 8,6-8,85 (4H), s 8,1 (3H), m 7,7-7,95 (2H), m 2,5-2,9 (10H). Massenspektrum: M^+ = 282, base peak 205 = $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_9$
- 4) NMR : 7c s 7,82 ; 8c s 8,34 ; 7d q 6,56, t 8,87 ; 8d q 7,66 , t 9,37 .
- 5) L. Skattebøl , Tetrahedron Letters 1970. 2361, W.R. Moore et al. *ibid.* 1970. 2365, 4343, 4553.
- 6) T.L. Jacobs, D. Dankner und S. Singer, Tetrahedron 20. 2177 (1964)
- 7) E.V. Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann. Chem. 744. [1971] , im Druck
- 8) M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Letters 1969. 4659