

Solvolyse des Brommethylen-cyclopropans - ein
primäres Vinylkation.

Tilmann Bäßler und Michael Hanack

Chemisches Institut der Universität Tübingen/Germany⁺)

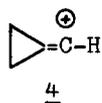
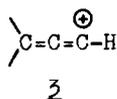
(Received in Germany 15 April 1971; received in UK for publication 3 May 1971)

Auch wenn in den letzten Jahren Vinylkationen (1) als intermediäre Teilchen bei verschiedenen chemischen Reaktionen akzeptiert worden sind, so zeigt sich doch ihre verhältnismäßig geringe Stabilität in den bisherigen Mißerfolgen

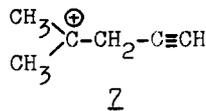
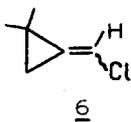
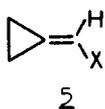


eines direkten spektroskopischen Nachweises. Um bei Solvolysereaktionen die Bildung von Vinylkationen dennoch zu begünstigen, werden einerseits besonders gute Abgangsgruppen gewählt, so z.B. das Trifluormethansulfonat-Anion, $\text{CF}_3\text{-SO}_3^-$ ¹⁾. Andererseits tragen direkt an das positive Zentrum gebundene Elektronendonatoren deutlich zur Erhöhung der Stabilität und damit zur Bildungswahrscheinlichkeit von Vinylkationen bei. Besonders geeignet sind dafür die Aryl-, Vinyl- und Cyclopropylgruppe ¹⁾. Sie können, da Vinylkationen zweibindige Carboniumionen sind, grundsätzlich auf zweifache Weise an das positive Zentrum gebunden sein. Einfach gebunden erzeugen sie sekundäre Vinylkationen (2, R=Ar, Vinyl, Cyclopropyl). Gehört jedoch das β -ständige Kohlenstoffatom bereits zur Vinyl- oder Cyclopropylgruppe, dann ergeben sich das Allenyl- (3) ²⁾ bzw. das Cyclopropylidenyl-Kation (4). Auf diese Weise ist es möglich, ein primäres Vinylkation zu stabilisieren. Zwar sind sekundäre Vinylkationen

gegenüber vergleichbaren primären energetisch begünstigt, die Stabilisierungsmöglichkeit ist jedoch bei 3 bzw. 4 auf Grund der besonderen Geometrie größer: die Elektronendonatoren befinden sich wegen des kürzeren C-C -Abstandes der Doppelbindung näher am positiven Zentrum. Die Ebenen des vakanten Orbitals des Vinylkations und der allylischen Doppelbindung bzw. des Dreiringes sind identisch. Die Wechselwirkung ist dadurch bei den Kationen 3 und 4 besonders groß.



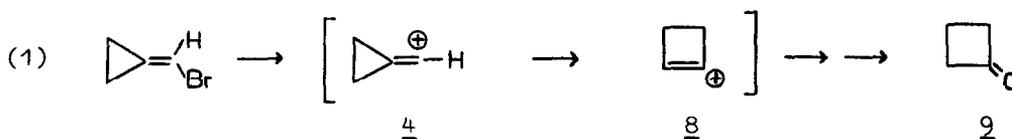
Schon bei Umlagerungen von Homopropargylverbindungen zu Cyclobutanonen waren substituierte Cyclopropylidenyl-Kationen als Zwischenstufen vorgeschlagen worden¹⁾³⁾. Eine MO-Berechnung dieses Problems⁴⁾ ergab, daß sich das Cyclopropylidenyl-Kation (4) in das um 6,4 kcal/Mol energieärmere Cyclobutenyl-Kation (8) umlagern sollte. Auch aus diesen Gründen erschien es uns angebracht, Vinylhalogenide der Struktur 5 darzustellen und zu solvolysieren. Als erste Verbindung dieser Art untersuchten A. Ghenciulescu und M. Hanack⁵⁾ das 1-Chlormethylen-2,2-dimethylcyclopropan (6). Das bei der Solvolyse erzeugte



Vinylkation lagert sich jedoch in das tertiäre Homopropargylkation (7) um, aus dem sich dann die Endprodukte ableiten. Eine synchron verlaufende Fragmentierungsreaktion, die bei dem Chlorid 6 als Konkurrenzreaktion möglich ist, ist bei Verbindungen der Struktur 5 wenig wahrscheinlich.

Zur Synthese des Bromids 5 (X=Br) versuchten wir zunächst vergeblich, Allenylbromid mit Diazomethan in einer mit Kupfer(I)-chlorid katalysierten Reaktion zum Brommethylen-cyclopropan (5, X=Br) umzusetzen. Bisher beschriebene Versuche zeigten, daß dabei bevorzugt die substituierte Doppelbindung des Allens reagiert⁶⁾⁺⁺). Bei der im folgenden beschriebenen Synthese des Brommethylen-

cyclopropans (5, X=Br) wurde zuerst nach dem Verfahren von R. Köster und Mitarbeitern⁸⁾ Methallylchlorid mit Kaliumamid in siedendem Tetrahydrofuran zu Methylencyclopropan umgesetzt. Dieses wurde in einem Tetrahydrofuran-Tetrachlorkohlenstoff-Gemisch bei 0° in das 1-Brommethyl-1-brom-cyclopropan überführt⁹⁾. Die Dehydrobromierung zu Brommethylen-cyclopropan (5, X=Br) gelang mit pulverisiertem Ätzkali und Seesand bei 90° und 100 Torr¹⁰⁾. Das Vinylbromid 5 (X=Br) wurde durch präparative Gaschromatographie (5m-Säule, K₂₀₀₀₀) gereinigt. NMR-Spektrum: $\tau = 8,75-8,55$ (m, 4H, Cyclopropylprotonen); $\tau = 3,70-3,55$ (m, 1H, Vinylproton). IR-Spektrum: 1750 cm^{-1} (Doppelbindung). Zur Solvolyse wurde 5 (X=Br) in einem Methanol-Wasser-Gemisch (1:1) gelöst und 12 Tage unter Zusatz von 1,2 Moläquivalenten Triäthylamin auf 140° erhitzt. Als einziges Solvolyseprodukt bildete sich Cyclobutanon (9), das gaschromatographisch durch Vergleich mit der authentischen Verbindung und mittels IR-Spektroskopie identifiziert wurde (Gl. 1).



Die Solvolyse des Brommethylen-cyclopropans (5, X=Br) in 60 proz. und 80 proz. Äthanol bei 130°, 140° und 150° unter Zusatz von 1,1 und 3,0 Moläquivalenten Triäthylamin ergab Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten pseudo-1. Ordnung. Die Konstanten waren dabei nahezu unabhängig von der Konzentration der zugesetzten Base. Es ergaben sich folgende Werte (gaschromatographisch ermittelt, Standard Toluol):

Temperatur	Lösungsmittel	k (sec ⁻¹)
130°	60 proz. Äthanol	$5,8 \cdot 10^{-6}$
140°	60 proz. Äthanol	$1,4 \cdot 10^{-5}$
150°	60 proz. Äthanol	$3,4 \cdot 10^{-5}$
130°	80 proz. Äthanol	$1,5 \cdot 10^{-6}$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zeigen deutlich, daß im Gegensatz zu normalen Vinylhalogeniden das Brommethylen-cyclopropan (5, X=Br) unter solvolytischen Bedingungen ein merklich reaktives System darstellt. Auch der m-Wert ist mit 0,52 in zufriedenstellender Übereinstimmung mit dem m-Wert von 0,44 des entsprechenden Allenylbromides²⁾. Die Ursache der hohen Reaktionsfähigkeit des Vinylbromides 5 (X=Br) liegt in der stabilisierenden Wirkung des Cyclopropanringes, eine Erscheinung, die bei geeigneter Orientierungsmöglichkeit des Dreiringes zu einem benachbarten vakanten p-Orbital schon häufig beobachtet wurde¹¹⁾. Im Falle des Cyclopropylidenyl-Kations (4) ist auf Grund seiner geometrischen Struktur diese Wechselwirkung maximal. Betrachtet man jedoch die Überlappungsmöglichkeit der Bindungen eines Cyclopropanringes mit einem benachbarten p-Orbital als Funktion des Diederwinkels¹²⁾, so ergeben sich in einem relativ weiten Bereich nur geringfügige Änderungen¹³⁾.

Auch die ausschließliche Bildung von Cyclobutanon (9) als Solvolyseprodukt läßt sich zwanglos über das primäre Vinylkation 4 mit nachfolgender Umlagerung zum Cyclobutenylkation (s. Gl. 1) erklären. Im Gegensatz zur Solvolyse des Chlorids 6 wurden keine Homopropargyl-derivate erhalten, da dies die Bildung eines primären, nichtstabilisierten Carboniumions voraussetzen würde. Der Einfluß von Substituenten am Cyclopropanring ist offenbar bestimmend für den Reaktionsmechanismus und die Struktur der Endprodukte.

Weitere Arbeiten, die den Zusammenhang von Substituenten, Struktur der Ausgangsverbindung und Solvolysemechanismus erkennen lassen, werden zur Zeit durchgeführt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Professor P. J. Stang danken wir für anregende Diskussionen und die Mitteilung seines Ergebnisse vor der Publikation.

+) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken/Germany.

++) Bei einem weiteren Syntheserversuch von $\underline{5}$ (X=Br) wurde Allen im Autoklaven mit Tribrommethyl-phenyl-quecksilber zum 1,1-Dibrom-2-methylen-cyclopropan umgesetzt (NMR-Spektrum: $\tau = 7,73$ (t, 2H, $-\text{CH}_2-$); $\tau = 4,38$ (m, 1H, $=\text{CH}-$, trans-ständig zu CBr_2); $\tau = 3,95$ (m, 1H, $=\text{CH}-$, cis-ständig zu CBr_2)) und dieses mit Tri-n-butylzinnhydrid zum 1-Brom-2-methylen-cyclopropan reduziert (NMR-Spektrum: $\tau = 8,75-7,95$ (m, 2H, $-\text{CH}_2-$); $\tau = 6,7-6,43$ (m, 1H, CHBr); $\tau = 4,45-4,28$ (m, 1H, $=\text{CH}-$, trans-ständig zu CHBr); $\tau = 4,28-4,15$ (m, 1H, $=\text{CH}-$, cis-ständig zu CHBr)). Die thermische Isomerisierung von 1-Brom-2-methylen-cyclopropan in Benzol bei 150° , 180° und 210° ergab jedoch nur zu weniger als 5 Prozent das Brommethylen-cyclopropan ($\underline{5}$, X=Br)⁷⁾.

Literatur

- 1) Zusammenfassende Darstellung: M. Hanack, Accounts Chem.Res., 3, 209 (1970).
- 2) C.V. Lee, R.J. Hargrove, T.E. Dueber und P.J. Stang, Tetrahedron Lett., 1971, 0000 .
- 3) a) M. Hanack, I. Herterich und V. Vött, Tetrahedron Lett., 1967, 3871;
b) M. Hanack, S. Bocher, I. Herterich, K. Hummel und V. Vött, Liebigs Ann.Chem., 733, 5 (1970); dort weitere Literatur.
- 4) H. Fischer, K. Hummel und M. Hanack, Tetrahedron Lett., 1969, 2169.
- 5) A. Ghenciulescu und M. Hanack, Tetrahedron Lett., 1970, 2827.
- 6) a) E.F. Ullman und W.J. Fanshawe, J.Am.Chem.Soc., 83, 2379 (1961);
b) P. Battioni-Savignat, Y. Vognang und L. Vognang, Bull.Soc.Chim.France, 1967, 249; c) M. Bertrand und R. Maurin, Bull.Soc.Chim.France, 1967, 2779; d) W.J. Ball und S.R. Landor, Proc.chem.Soc., 1961, 1246.
- 7) M. Hanack und A. Ghenciulescu, unveröffentlichte Versuche.
- 8) R. Köster, S. Arora und P. Binger, Angew.Chem., 81, 186 (1969).
- 9) B.C. Anderson, J.org.Chem., 27, 2720 (1962).

- 10) vgl. H. Normant und P. Maitte, Bull.Soc.Chim.France, 1960, 1424.
- 11) z.B.: a) C.U. Pittman und G.A. Olah, J.Am.Chem.Soc., 87, 5123 (1965).
b) N.C. Deno, H.G. Richey, Jr., J.S. Liu, D.N. Lincoln und J.O. Turner, J.Am.Chem.Soc., 87, 4533 (1965).
- 12) G.L. Closs und H.B. Klinger, J.Am.Chem.Soc., 87, 3265 (1965).
- 13) W.A. Bennett, J.Chem.Educ., 44, 17 (1967).