

**3-METHYL-3-PHENYL-PROPINE AUS 1-PHENYL-2,2-DIHALOGENCYCLOPROPANEN  
'bzw. AUS PHENYLALLENEN**

**Eckehard V. Dehmlow und Gordian C. Ezimora**

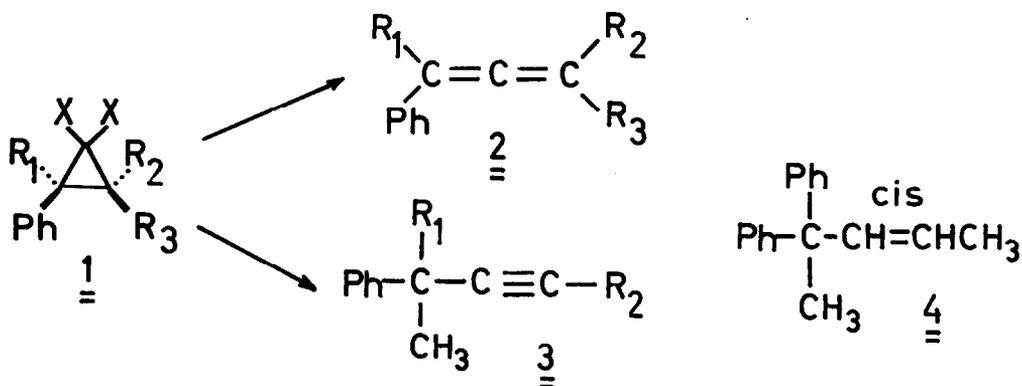
**Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin, Germany**

(Received in Germany 7 December 1970; received in UK for publication 11 January 1971)

Die Umsetzung von Dihalogencyclopropanen mit Lithiummethyl <sup>1)</sup> ist ein bevorzugter Syntheseweg zu Allenen, zumal die gebildeten Produkte meist sehr rein anfallen. Bekannte Ausnahmen stellen gespannte Systeme <sup>2)</sup>, Cyclopropane mit ungesättigten Seitenketten <sup>3)</sup> und tetrasubstituierte Dihalogencyclopropane <sup>4a-d)</sup> dar. Nur gelegentlich wird vom Auftreten acetylenischer Nebenprodukte berichtet: z. B. soll 1g etwas 3,3-Diphenylpropin liefern <sup>5)</sup> (vgl. dagegen unsere Befunde unten).

Das gegenwärtig starke Interesse an derartigen Reaktionen <sup>4a-d)</sup> veranlasst uns, noch unvollständige neuartige Ergebnisse mitzuteilen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Allendimerisierungen <sup>6)</sup> waren wir an der Darstellung der phenylsubstituierten Allene 2 interessiert. Mit überschüssigem Lithiummethyl, das aus Methyljodid und Lithium in Äther bereitet wurde, erhielten wir unerwarteterweise die Titelverbindungen.

1a und überschüssiges Reagens lieferte eine Verbindung <sup>7)</sup> mit Acetylenbande im IR-Spektrum. Im Massenspektrum zeigten der Molpeak (220) und eine starke (M-CH<sub>3</sub>)-Spitze, dass eine Methylgruppe mehr als erwartet vorhanden war. Im NMR-Spektrum war neben dem Aromatenmultipllett ein ganz schwach aufgespaltenes Signal bei  $\tau$  8,08 (6H) vorhanden. Vorsichtige Hydrierung mit Lindlar-Katalysator in Methanol lieferte ein cis-Olefin, das nach Zusammensetzung und NMR-Spektrum <sup>8)</sup> nur 4 sein konnte. Demnach musste es sich bei dem Acetylen um 3a handeln. Während diese Reaktion in der Kälte (Eisbad oder -45<sup>0</sup>) ablief, konnte die analog verlaufende Umsetzung der Dichlorverbindung 1b erst in siedendem Äther bewirkt werden.



	X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>		X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
a :	Br	Ph	CH <sub>3</sub>	H	e :	Br	H	H	H
b :	Cl	Ph	CH <sub>3</sub>	H	f :	Br	H	Ph	H
c :	Br	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	g :	Br	Ph	H	H
d :	Br	H	CH <sub>3</sub>	H					

Variation der Substituenten (1c bis 1g) zeigte, dass 1c ausschliesslich das Allen 2c ergab. Zur Acetylenbildung muss also ein Wasserstoff am terminalen Allenkohlenstoff vorhanden sein. Alle anderen Verbindungen führten je nach Struktur und Reaktionsbedingungen zu Gemischen von mehr oder weniger Allen 2 und Acetylen 3.<sup>10)</sup> Die Ausgangsverbindungen 1 wurden in Anlehnung an das Verfahren von Makosza und Wawrzyniewicz<sup>11, 12)</sup> dargestellt.

Folgende weitere Beobachtungen sind von mechanistischem und präparativem Interesse:

- 1) Wird die bei  $-45^{\circ}$  erzeugte Reaktionsmischung von 1g und der 1,1 mol. Menge Lithiummethyl nach 15 Min. aufgearbeitet, so lässt sich praktisch reines Allen 2g gewinnen. Setzt man das isolierte Allen neu mit Lithiummethyl ein und belässt einige Stunden bei Zimmertemperatur, so wird fast quantitativ 3g gebildet.
- 2) Zugeseztes Lithiumjodid beschleunigt die Reaktion deutlich. Es ist in unserem Laboratorium noch nicht mit salzfreiem Lithiummethyl gearbeitet worden, jedoch machen es die literaturbekannten Resultate wahrscheinlich, dass die Reaktion ohne

Lithiumhalogenid beim Allen stehenbleibt.

- 3) Überschüssiges Reagens, zugesetztes Lithiumjodid und bis zu 48-stündiges Rühren bei Zimmertemperatur erlauben in allen Fällen die Isolierung von bereits fast reinem Acetylen.

Nucleophile Additionen an Allene sind selten. Sie werden vorwiegend bei Substitution mit Elektronenakzeptoren beobachtet; das Nucleophil geht an das zentrale C-Atom<sup>13)</sup>. Orientierung und Substitution machen in unserem Falle die Reaktionsfolge LiJ-Addition - LiH-Eliminierung - Alkylierung wenig wahrscheinlich. Wir bevorzugen deshalb einen cyclischen Übergangszustand der Substitution unter der Beteiligung von Lithiumjodid. Es ist beabsichtigt, den Reaktionsmechanismus eingehender zu untersuchen und die präparative Anwendungsbreite auszuschöpfen.

Die Förderung dieser Arbeit durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft wird dankend anerkannt.

- 1) L. Skattebøl und S. Solomon, *Acta chem. scand.* 17, 1683 (1963);  
W. R. Moore und H. R. Ward, *J. org. Chemistry* 27, 4179 (1962);
- 2) z. B. E. T. Marquis und P. D. Gardner, *Tetrahedron Letters* 1966, 2793;
- 3) L. Skattebøl, *J. org. Chemistry* 31, 2789 (1966)
- 4) a) L. Skattebøl, *Tetrahedron Letters* 1970, 2361;  
b) W. R. Moore, K. G. Taylor, P. Müller, S. S. Hall und Z. L. F. Gaibel,  
*ibid.* 1970, 2365;  
c) W. R. Moore und J. B. Hill, *ibid.* 1970, 4343;  
d) ----, *ibid.* 1970, 4553;

- 5) P. Baltrone, D. Pitea, A. Marzo und M. Simonetta, J. chem. Soc. 1967, (B) 71;
- 6) E. V. Dehmlow, Chem. Ber. 100, 2779, 3260 (1967); Tetrahedron Letters 1969, 4283;
- 7) Die neuen Verbindungen wurden durch Analyse, NMR- und IR-Spektrum charakterisiert.  
3a hat  $n_D^{24}$  1, 5830;
- 8) dd 8,83 (3H, J = 3, 5 und 2), s 8,17 (3H), dq 4,43 (1H, J = 11, 5 und 3, 5), dq 4,07 (1H, J = 11, 5 und 2), m um 2,85 (10H);
- 9) d 8,23 (6H, J = 3), Septett 4,10 (1H, J = 3), m um 2,85 (5H); Kp  $_{0,5}$   $55^\circ$  (Kugelrohrdestillation, Luftbadtemperatur)
- 10) 3d: Kp  $_{0,1}$   $70^\circ$  (Kugelrohr),  $n_D^{21}$  1,5301, d 8,63 (3H, J = 7), d 8,21 (3H, J = 2, 5), m 6,4 (1H), m um 2,8 (5H);  
3e:  $n_D^{21}$  1,5235, d 8,54 (3H, J = 7), d 7,92 (1H, J = 2, 5), dq 6,33 (1H, J = 2, 5 und 7), m um 2,8 (5H);  
3f: Kp  $_{0,1}$   $110^\circ$  (Kugelrohr)  $n_D^{21}$  1,5921, d 8,43 (3H, J = 7), q 6,03 (1H, J = 7), m um 2,65 (10H).  
3g: Kp  $_{0,02}$   $85^\circ$  (Kugelrohr), s 8,09 (3H), s 7,66 (1H), m um 2,8 (10H).
- 11) M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Letters 1969, 4659;
- 12) E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann. Chem. im Druck;
- 13) Übersicht bei T. L. Rutledge, Acetylenes and Allenes, Addition, Cyclization, and Polymerization Reactions, Reinhold Book Corp., New York, Amsterdam, London 1969.