

NACHWEIS EINES CYCLOPROPENS BEI DER DARSTELLUNG EINES
ALKYLIDENCYCLOPROPANS.

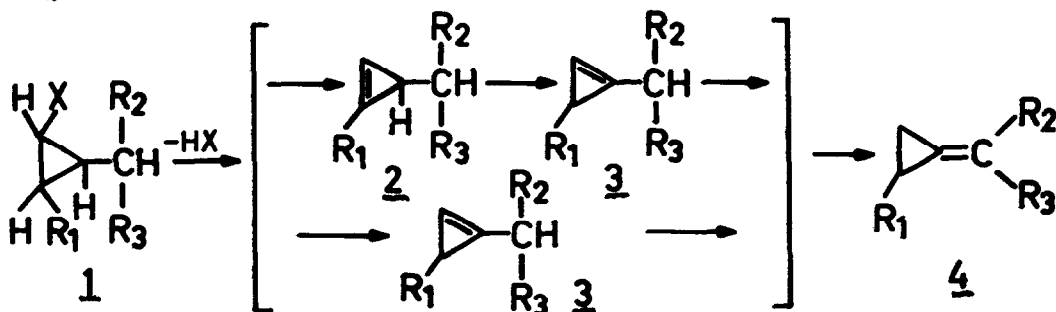
Wolfgang Eymann und Michael Hanack

Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes

66 Saarbrücken/Germany

(Received in Germany 17 July 1972; received in UK for publication 8 September 1972)

Bei der Umsetzung von 1-Halogen-2,3-di-alkylcyclopropanen (1) mit Basen entstehen Alkylidencyclopropane (4)¹⁾²⁾³⁾⁴⁾, wobei als Primärprodukte Cyclopropene 2 und 3 auftreten sollten. Die sich an die Eliminierungsreaktionen 1 → 2 bzw. 1 → 3 anschließende Wanderung der Ring-Doppelbindung in die exo-Stellung (vgl. 4) dürfte nach einem anionischen Mechanismus erfolgen⁵⁾⁶⁾⁷⁾.



1a : R₁=R₂=H, R₃=tert. Butyl, X=Br

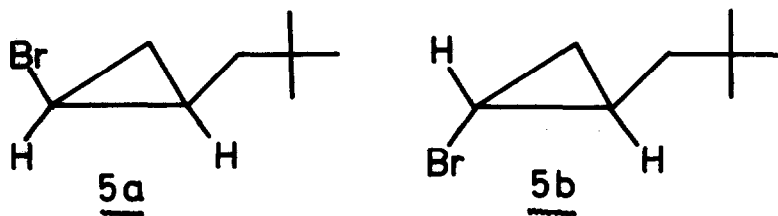
2a : R₁=R₂=H, R₃=tert. Butyl

3a : R₁=R₂=H, R₃=tert. Butyl

4a : R₁=R₂=H, R₃=tert. Butyl

Im Folgenden berichten wir über eine Cyclopropenzwischenstufe bei der Darstellung eines Alkylidencyclopropan.

Im Rahmen anderer Untersuchungen benötigten wir das 1-Cyclopropyliden-2,2-dimethylpropan (4a), das durch Umsetzung des durch Standardmethoden⁸⁾⁹⁾ zugänglichen 1-Brom-2-[2',2'-dimethylpropyl]-cyclopropan (1a) mit Kaliumtertiärbutylat in DMSO gewonnen werden sollte. Von den durch direkte Eliminierung aus den diastereomeren Bromiden 5a und 5b (cis:trans=6:4) zu erwartenden Kohlenwasserstoffen 2a und 3a sollte das Cyclopropen 2a durch eine Synchroneliminierung bevor-



zugt gebildet werden.

Zur Durchführung der Abspaltungsreaktion wurden 0,1 Mol des Bromides 5 in eine Lösung von 0,2 Mol Kaliumtertiärbutylat in 50 ccm absol. DMSO eingetropfelt und die unter exothermer Reaktion entstehenden Kohlenwasserstoffe bei 14 Torr direkt in eine Kühlfalle (-78°) destilliert. Lässt man das Gemisch der so erhaltenen Kohlenwasserstoffe kurze Zeit bei Raumtemperatur stehen, so tritt eine spontane Erwärmung auf etwa $+50^{\circ}\text{C}$ ein.

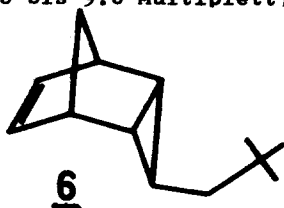
Um die vermuteten instabilen Zwischenprodukte 2a oder 3a nachzuweisen, wurden die bei der Abspaltung entstehenden Produkte direkt durch Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Bei -70°C zeigte das Spektrum neben anderen Absorptionen, die durch mitgerissenes Tertiärbutanol, sowie durch den ebenfalls entstehenden Kohlenwasserstoff 4a hervorgerufen werden, ein sehr schwach aufgespaltenes Dublett bei $\tau=2.79$, das charakteristisch für die Vinylprotonen in 3-[2',2'-Dimethylpropyl]-cyclopropen 2a ist¹⁰⁾, sowie ein Multiplett bei $\tau=8.6$ (tertiäres Proton in 2a¹⁰⁾). Danach sind bei der Eliminierungsreaktion etwa 60% des Cyclopropens 2a neben anderen Produkten entstanden, z.B. 10% 1-Cyclopropyliden-2,2-dimethylpropan (4a), charakterisiert durch ein Quintett für das Vinylproton bei $\tau=4.21$. 4a entsteht bei zweitägiger basischer Isomerisierung des Reaktionsgemisches als Hauptprodukt. Hinweise auf die Entstehung des Cyclopropens 3a konnten aus dem NMR-Spektrum nicht erhalten werden.

Bei temperaturabhängigen NMR-Messungen in CFCl_3 und CCl_4 zwischen -70° und $+30^{\circ}\text{C}$ wird das Signal bei $\tau=2.79$ mit steigender Messtemperatur kleiner, spaltet stärker auf und verschwindet schliesslich ganz. Ebenso verschwindet das Multiplett bei $\tau=8.6$. Dafür entstehen neue Signale bei $\tau=3.48$ und 9.2 bis 10.2, die offensichtlich auf Kosten der Signale von 2a gebildet werden.

Eine Tieftemperatur IR-Messung zeigte eine scharfe Bande bei 1642 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$ in 2a, die ebenfalls beim 3-Methylcyclopropen beobachtet wurde¹⁰⁾), sowie eine

breite Bande bei 1765 cm^{-1} .

Weiterhin unternahmen wir den Versuch 2a direkt als Diels-Alder-Addukt abzufangen. Dazu wurde das durch Abspaltung aus den Bromiden 5a und 5b erhaltene Cyclopropen 2a direkt in eine auf -78°C gekühlte Lösung von Cyclopentadien in Methylenchlorid hineindestilliert. Aus dem Addukt konnte durch Destillation eine Fraktion erhalten werden (Sdp_{14} $82-88^{\circ}$) deren NMR-Spektrum in Übereinstimmung mit der erwarteten Struktur 6 ist. (NMR-Spektrum: $\tau=4.25$ Triplet; 7.24 Multipl.; 8.33 Triplet; 8.8 bis 9.6 Multipl.). Das NMR-Spektrum von 6 ist



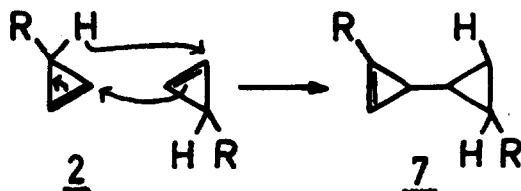
praktisch identisch mit dem des Adduktes aus 3-Methylcyclopropen und Cyclopentadien¹⁰⁾.

Bei der ebenfalls erhaltenen Verbindung, die im NMR-Spektrum ein Signal bei $\tau = 3.48$ zeigt, kann es sich nicht um ein monomeres Cyclopropen der Struktur 3a handeln. Das Produkt erwies sich als relativ stabil; es reagierte bei Raumtemperatur innerhalb einiger Wochen nur langsam weiter, wobei ein weißer polymerer Niederschlag entstand. Bei erhöhter Temperatur ($80-100^{\circ}\text{C}$) in geschlossenen Gefäßen und in verschiedenen Lösungsmitteln verschwand das zugehörige NMR-Signal bei $\tau = 3.48$ innerhalb einiger Stunden vollständig. Da die Isomerisierung von 2a nach 3a nur in stark basischem Milieu abläuft, ist aus 2a kein monomeres Cyclopropen der Struktur 3a abzuleiten. Zusätzlich konnte bei den temperaturabhängigen NMR-Untersuchungen kein Anzeichen für eine Isomerisierung von 3a nach 4a oder von 2a nach 4a beobachtet werden. Das charakteristische Signal für das 1-Cyclopropyliden-2,2-dimethylpropan (4a) bei $\tau = 4.29$ blieb im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

Zur Natur des Kohlenwasserstoffes, der bei $\tau = 3.48$ absorbiert, nehmen wir in Anlehnung an die Arbeiten von Weigert, Baird und Shapley¹¹⁾ an, dass 2a unter Polymerisation abreagiert. Deutliche Hinweise hierfür sind die exotherme Reaktion bei Zimmertemperatur des Kohlenwasserstoffgemisches, sowie die NMR- und

IR-Daten. Das zunächst entstehende Cyclopropen 2a kann sich danach unter anderem zu einem Dimeren 7 umsetzen, das weiter polymerisieren kann. Die Lage des Vinylprotons mit $\tau=3,48$ ist in guter Übereinstimmung mit den am entsprechende Methylderivat erhaltenen Ergebnissen¹¹⁾. Die ebenfalls beobachtete IR-Absorption bei 1765 cm^{-1} ordnen wir ebenfalls dem Dimeren 7 zu¹¹⁾.

Es gelang nicht, das Dimere 7 durch präparative Gaschromatographie abzutrennen und gesondert zu untersuchen.



Dem Fonds der chemischen Industrie und der Stiftung Volkswagenwerk danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1) C.L. Osborn, T.C. Shields, B.A. Shoulders, J.F. Krause, H.V. Cortez und P.D. Gardner, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3158 (1965).
- 2) T.C. Shields und P.D. Gardner, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5425 (1967).
- 3) M. Bertrand und H. Monti, C.R. Acad. Sci. Paris, 264, 998 (1967).
- 4) vgl. auch K.B. Wiberg, R.K. Barnes und J. Albin, J. Amer. Chem. Soc., 89, 5425 (1967).
- 5) G. Schröder, Chem. Ber., 96, 3178 (1963).
- 6) R. Köster, S. Arora und P. Binger, Angew. Chem., 81, 186 (1969).
- 7) M. Vidal, M. Vincens und P. Arnaud, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 665.
- 8) P.S. Skell und A.Y. Garner, J. Amer. Chem. Soc., 78, 3409 (1956).
- 9) D. Seyferth, H. Yamazaki und D.L. Allestone, J. Org. Chem., 28, 703 (1963).
- 10) G.L. Closs, L.E. Closs und W.A. Bäll, J. Amer. Chem. Soc., 85, 3796 (1963).
- 11) F.J. Weigert, R.L. Baird und J.R. Shapley, J. Amer. Chem. Soc., 92, 6630 (1970).