

ALKINE UND ALLENE, IV ^{1a-c)}

ÜBER DIE REAKTION VON BIS-[2.2-DIBROMCYCLOPROPYL]-
METHAN MIT METHYLLITHIUM

K. J. Drachenberg und Henning Hopf ^{*}

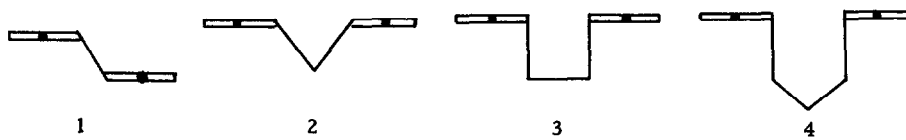
Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe

D 75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee 2, BRD

(Received in Germany 3 July 1974; received in UK for publication 25 July 1974)

α,ω -Diallene (u. a. 1. 2. 4. 5-Hexatetraen (1)²⁾, 1. 2. 6. 7-Octatetraen (3)^{3a-c)}
und 1. 2. 7. 8-Nonatetraen (4)^{3a)} gehen zahlreiche präparativ ⁴⁾ und mecha-
nistisch ^{2, 3a-c, 5)} wichtige Additions- und Isomerisierungsreaktionen ein.

Auch für das bislang noch nicht beschriebene Homologe von 1,



1. 2. 5. 6-Heptatetraen (2, "Diallenylmethan"), sind interessante thermische
und photochemische Reaktionen zu erwarten ⁶⁾. Nachdem wir 2 als Nebenprodukt
(ca. 1%) bei der basenkatalysierten Isomerisierung von 1. 6-Heptadiin isolieren
konnten ⁷⁾, haben wir auf mehreren Wegen versucht, eine Ausbeutesteigerung
zu erzielen. Über die Reaktion von Bis-[2.2-Dibromcyclopropyl]-methan (5)
mit Methyllithium (Skattebøl-Synthese von Allenen ⁸⁾) wird in dieser Mitteilung
berichtet.

Dibromcarben-Anlagerung an 1. 4-Pentadien nach der Literaturvorschrift ⁹⁾ lie-
fert in 55%iger Ausbeute das schwach gelbe Öl 5, das durch Hochvakuumdestil-
lation ($K_p = 100^\circ/0,001$ Torr) gereinigt wurde (Molgewicht $C_7H_8Br_4$: 412
(massenspektrometrisch), NMR (CCl_4 /int. TMS, δ : 0.83 - 2,50 (kompl.
Multiplett); IR (Film): 3092 (w), 2970 (m), 2917 (m), 2870 (w), 1448 (m), 1383 (m),
1052 (m), 1020 (m), 743 (s) und 682 cm^{-1} (s). Behandlung von 5 (44.9 g, 0.11 mol)
mit einem 20%igen Überschuß an Methyllithium in Äther bei 0-15° führt neben

nicht umgesetztem Ausgangsmaterial 5 (10.8 g) und braunen Polymeren (4g) zu einer leichtflüchtigen Fraktion, die laut Gaschromatogramm (Carbowax, 50°) aus drei Komponenten besteht. Die reinen Produkte (relat. Verhältnis: s. u.) wurden durch präparative Gaschromatographie isoliert (Carbowax, 50°, Gesamtausbeute: 0.5 g (8%); wie die spektroskopischen Daten zeigen, handelt es sich um 1-Methylfulven (16), 1.2.4.5-Heptatetraen (18) und 6-Methylfulven (22). Die Kohlenwasserstoffe 18 und 22 wurden durch Vergleich mit den authentischen Verbindungen identifiziert¹⁰). Die intensiv gelbe Flüssigkeit 16 zeigt im NMR-Spektrum (CCl₄/int. TMS, δ) Pseudosingulets bei 2.00 (3 H, CH₃-) und 5.57 (2 H, H₆), ein kompliziertes Multiplett bei 5.78 (1 H, H₄) und ein bei 6.16 zentriertes AB-Quartett (2H, H₂, J ≈ 5 Hz), dessen Linien Dublettfeinstruktur aufweisen (J ≈ 1.5 Hz). Das qualitative UV-Spektrum (Äthanol, λ_{max} = 356, 245 nm) und das IR-Spektrum (CCl₄) mit Banden bei 3065(w), 2978(m-s), 1630(w), 1596(m), 1500(m), 1442(m-s), 1378(m), 1335(s), 1305(m), 919(vs) und 635 cm⁻¹(s) stützen die Strukturzuordnung¹⁰).

Für die sehr komplizierte Umlagerung von 5 zu 16, 18 und 22 wird folgender Mechanismus vorgeschlagen (Schema). Durch intramolekulare Addition des "halbumlagereten" Allencarbens 7 entsteht zunächst die außerordentlich gespannte Spiroverbindung 9, deren nächst höheres Homologes, 2-Methyltricyclo[4.1.0.0^{1.3}]heptan (10), Skattebøl bei der Behandlung von 6 mit Methylolithium neben 3 (48%) in 20%iger Ausbeute erhalten hat^{3a}). Ringöffnung (a) liefert anschließend das Methylentrimethylen-Diradikal 11, das sich durch Öffnung des zweiten Cyclopropanringes zum doppelt allylischen Diradikal 13 stabilisiert. Die 11 und 13 homologen Spezies 12 und 14 werden nach Roth^{3b}) bzw. Grimme^{3c}) bei der Pyrolyse von 10 durchlaufen. Im Folgeschritt lagert sich die Zwischenstufe 13 entweder durch 1.2-Wasserstoffverschiebung zu 15 um, das abschließend in einer basenkatalysierten Isomerisierung zu 16 abreagiert, oder 13 erleidet Ringöffnung zum gewünschten Heptatetraen 2. Dieses ist unter den Reaktionsbedingungen instabil und lagert sich über das Propargyllallen 17 zu 1.2.4.5-Heptatetraen (18) um. Basenkatalysierte Umlagerungen von Propargyllallen zu konjugierten Diallenen sind bekannt^{1b}). Wird der Tricyclus 9 bei (b) gespalten, so entsteht das Diradikal 19, das sich über 20 und 1.2-Wasserstoffverschiebung in 21 umwandelt. Auch hier beschließt eine basenkatalysierte Isomerisierung (21—22) den Prozeß. Daß der pH-Wert bei der Reaktion bzw. Aufarbeitung eine Rolle spielt, zeigen die folgenden Beobachtungen: wird nach der Zugabe von Methylolithium mit Wasser hydrolysiert (Waschwasser stark basisch), dann beträgt das Produktverhältnis von 16:18:22 = 1:5.3:2.3 (GC-Analyse), wohingegen bei

saurer Aufarbeitung (2n HCl) das Verhältnis zugunsten von 18 verschoben wird (16:18:22 = 1:11:4. 5).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch ein Stipendium für Lehramtskandidaten.

Literatur:

- 1a) Teil I: H. Hopf, Tetrahedron Letters, 1107 (1970). 1b) Teil II: H. Hopf, Chem. Ber., 104, 3087 (1971). 1c) Teil III: H. Hopf, u. F. T. Lenich, ebenda, 106, 3461 (1973).
- 2) H. Hopf, Angew. Chem., 82, 703 (1970), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 9, 732 (1970).
- 3a) L. Skattebøl u. S. Solomon, J. Amer. Chem. Soc., 87, 4506 (1965); vgl. L. Skattebøl, J. Org. Chem., 31, 2789 (1966). 3b) W. R. Roth, M. Haiber u. G. Erker, Angew. Chem., 85, 511 (1973), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12, 504 (1973); vgl. W. R. Roth u. G. Erker, ebenda, 85, 512 (1973), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 505 (1973). 3c) W. Grimme u. H. -J. Rother, ebenda, 85, 512 (1973), Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12, 505 (1973).
- 4) H. Hopf u. F. T. Lenich, Chem. Ber., 107, 1891 (1974) und dort zitierte Literatur.
- 5) T. J. Henry u. R. G. Bergman, J. Amer. Chem. Soc., 94, 5103 (1972).
- 6) Über Darstellung und Reaktionen eines substituierten Heteroanalogen von 2 des Bis- γ, γ -Dimethylallylsulfons, berichteten vor kurzem S. Braverman und D. Segev, J. Amer. Chem. Soc., 96, 1245 (1974).
- 7) Vgl. Lit. 1a). Strukturbeweisend für 2 sind die folgenden spektroskopischen Daten: Molgewicht C_7H_8 , 92 (massenspektrometrisch); NMR (CCl_4 /int. TMS, δ): 2.72 (2 H, Septett), 4.70 (4 H, pseudo-Quartett) und 5.13 (2 H, pseudo-Quintett); IR(CCl_4): 3060(w), 2991(s), 2915(s, br), 1955(vs), 1483(s), 1257(m), 843 cm^{-1} (s).
- 8) L. Skattebøl, Acta Chem. Scand., 17, 1683 (1963)
- 9) L. Skattebøl, J. Org. Chem., 29, 2951 (1964).
- 10) Authentisches 1. 2. 4. 5-Heptatetraen (18) wurde durch Reaktion von Allenylmagnesiumbromid mit 3-Brom-1-butin in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid dargestellt (H. Hopf u. F. T. Lenich, unveröffentlicht). Für die Überlassung des NMR-Spektrums von 6-Methylfulven (22) danken wir Herrn Dr. M. Neuen-schwander, Universität Bern. Auch das IR- und UV-Spektrum von 22 stimmen mit den Literaturdaten überein: R. Kyburz, H. Schaltegger u. M. Neuen-schwander, Helv., 54, 1037 (1971).