

metallhydrid-Komponente^[8] enthalten, möglich. Inwieweit (3) in diesem Zusammenhang als Modellschubstanz dienen kann, bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Arbeitsvorschrift:

773 mg (1,31 mmol) (1) und 398 mg (5,23 mmol) CS₂ in 25 ml argongesättigtem THF werden unter Argon im Einschlußrohr 4 Std. auf 60 °C erwärmt. Nach Einengen der Lösung im Hochvakuum auf ca. 10 ml und Zugabe von 40 ml Petroläther fällt (2) aus. Es wird viermal mit je 10 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet (Ausbeute 85 %): Fp: ab 180 °C (Zers.); Λ (20 °C, DMF) = 182 Ω^{-1} cm² mol⁻¹; ν = 7200 l mol⁻¹. (2) löst sich gut in DMF, mäßig in THF, Äthanol, Aceton, Acetonitril, Dioxan und halogenierten Kohlenwasserstoffen. Sämtliche Operationen müssen unter Ar ausgeführt werden; bei Zutritt von N₂ entsteht (3). Dieses wird direkt durch Erhitzen von 726 mg (1,23 mmol) (1) mit 380 mg (5 mmol) CS₂ in 20 ml THF in N₂-Atmosphäre unter Rückfluß erhalten (Aufarbeitung wie bei (2); Ausbeute 80–85 %): Fp: ab 208 °C (Zers.); Λ (20 °C, DMF) = 154 Ω^{-1} cm² mol⁻¹; ν = 7000 l mol⁻¹. (3) löst sich leicht in DMF, Äthanol/H₂O, THF, mäßig bis schwer in Aceton, Acetonitril, Dioxan, CS₂ und halogenierten Kohlenwasserstoffen.

Eingegangen am 19. Dezember 1968 [Z 928b]

[*] Dr. J. Ellermann [**] und Dipl.-Chem. F. Poersch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17
Dr. R. Kunstmann
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42
Dr. R. Kramolowsky
Institut für Anorganische Chemie der Universität
2 Hamburg 13, Papendamm 6

[**] Korrespondenzanschrift.

[1] 22. Mitteilung über spiroheterocyclische und heterobicyclische Verbindungen; auszugsweise vorgetragen von J. Ellermann am 22. November 1968 in Erlangen sowie am 2. Dezember 1968 in Göttingen. — 21. Mitteilung: J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 102, 297 (1969).

[2] J. Ellermann u. F. Poersch, Angew. Chem. 79, 380 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 355 (1967).

[3] R. Kramolowsky, Angew. Chem. 81, 182 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 3 (1969); R. Kramolowsky, noch unveröffentlicht.

[4] J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967); Angew. Chem. 80, 755 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 738 (1968).

[5] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 101, 643 (1968).

[6] J. Ellermann u. W. H. Gruber, Chem. Ber. 101, 3234 (1968); 102, 1 (1969); vgl. auch die dort zitierte Literatur.

[7] H. Siebert: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Springer-Verlag, Berlin 1966.

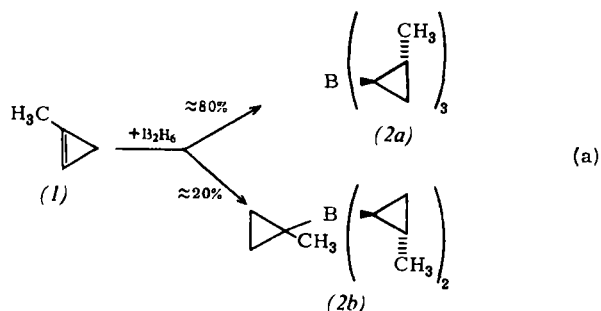
[8] J. Chatt, Science (Washington) 160, 723 (1968).

trans-2-Methylcyclopropanol aus 1-Methylcyclopropen

Von R. Köster, S. Arora und P. Binger^[*]

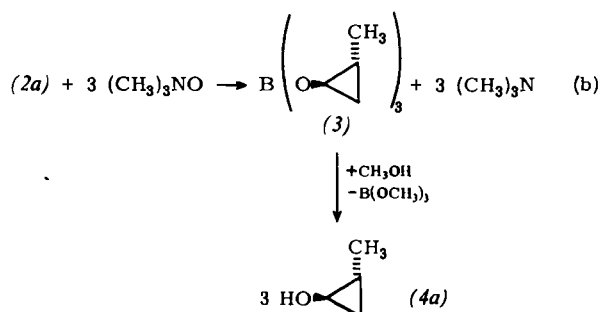
Aus 1-Methylcyclopropen^[1] (1) und Diboran in Pentan erhält man in über 80-proz. Ausbeute nach (a) infolge cis-BH-Addition^[2] Tris(trans-2-methylcyclopropyl)boran (2a) [Kp = 37–40 °C/0,001 Torr, Mol.-Gew. (massenspektrometrisch) = 176 (B₁)], das nur wenig (\approx 7%) 1-Methylcyclopropylgruppen als (2b) (Gaschromatogramm) enthält. Mit Tetraäthylidiboran bildet sich aus (1) praktisch reines Diäthyl(trans-2-methylcyclopropyl)boran.

In Diäthyläther fällt die Ausbeute an (2) [**] nach (a) infolge Bildung polymerer Organoborane unbekannter Struk-



tur auf 65–70 %. ¹H-NMR-Spektrum von (2) (unverdünnt): τ = 9,0 (D, J < 2 Hz), 9,2 (M), 9,6 (M), 10,9 ppm (M) im Verhältnis 3:2:1:1.

Aus (2) erhält man mit Trimethylamin-N-oxid^[3] in siedendem Toluol nach (b) in 70-proz. Ausbeute Tris(trans-2-methylcyclopropyloxy)boran (3). ¹H-NMR-Spektrum von (3): τ = 6,70 (M), 9,09 (D, J = 2,5 Hz), 9,33 (M), 9,79 ppm (M) im Verhältnis 1:3:2:1.



Analog Reaktion (b) läßt sich auch Tricyclopropylboran^[4] zum Tricyclopropyloxyboran umwandeln. Mit wäßrigem Wasserstoffperoxid erhält man wegen der Empfindlichkeit der Cyclopropanole^[5] keine brauchbaren Resultate.

Die Umsetzung von (3) mit Methanol führt in 75-proz. Ausbeute zum sterisch einheitlichen trans-2-Methylcyclopropanol (4a), das allenfalls noch ca. 5% 1-Methylcyclopropanol (4b) als Reaktionsprodukt von (2b) enthält. Die Struktur von (4a) folgt aus der cis-Hydroborierung^[2] und der Übereinstimmung des ¹H-NMR-Spektrums von (4a) mit einem durch Rechnung simulierten Spektrum (LAOCOON I)^[6]. ¹H-NMR-Spektrum von (4a) (unverdünnt): τ = 4,50 (S), 6,96 (M), 9,0 (D, J = 2,5 Hz), 9,15 (M) und 9,76 ppm (M) im Verhältnis 1:1:3:2:1.

Tris(trans-2-methylcyclopropyloxy)boran (3)

4,8 g (27,2 mmol) (2), dargestellt aus (1) mit Diboran in Pentan, verdünnt man mit 50 ml wasserfreiem Toluol und gibt bei 80 °C portionsweise 6,25 g (83,5 mmol) wasserfreies Trimethylamin-N-oxid zu. Beim halbstündigen Sieden werden 4,8 g (99 %) N(CH₃)₃ frei. Nach Abfiltrieren von überschüssigem N-Oxid erhält man beim Destillieren im Vakuum 4,2 g (70 %) (3), Kp = 74–75 °C/2 Torr, n_D^{20} = 1,4288.

trans-2-Methylcyclopropanol (4a)

4,8 g (21,4 mmol) (3) in 30 ml wasserfreiem Methanol liefern an einer 25-cm-Füllkörperkolonne (ca. 3 theoret. Böden) nach Abdestillieren von (CH₃O)₃B/HOCH₃-Azeotrop (Kp = 54 °C) und Methanol 4 g (4a) [Kp = 34–36 °C/12 Torr, Mol.-Gew. (massenspektrometrisch) = 72]; Gaschromatogramm: 87,5 % (4a), 5,7 % 1-Methylcyclopropanol (4b), 1 % Isobutanol, 0,1 % Butyraldehyd, 4,6 % CH₃OH.

Eingegangen am 2. Januar 1969 [Z 929a]

[*] Dr. R. Köster, S. Arora und Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] F. Fisher u. D. E. Applequist, J. org. Chemistry 30, 2089 (1965).

[2] Vgl. H. C. Brown: Hydroboration. W. A. Benjamin, New York 1962, dort S. 14.

[**] Unter (2) soll das nach (a) anfallende Gemisch aus (2a) und (2b) verstanden werden.

[3] R. Köster u. Y. Morita, Liebigs Ann. Chem. 704, 70 (1967).

[4] P. Binger u. R. Köster, Angew. Chem. 74, 652 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 508 (1962).

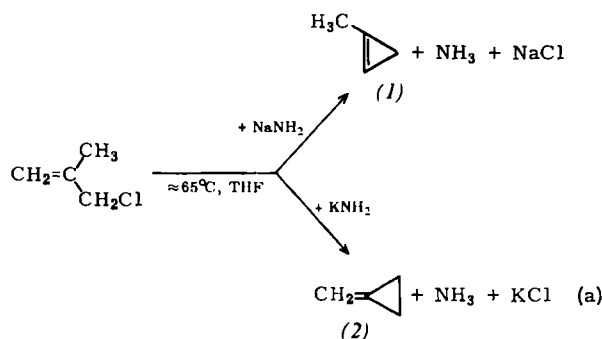
[5] C. H. De Puy, Accounts chem. Res. 1, 33 (1968).

[6] E. G. Hoffmann u. G. Schroth, persönliche Mitteilung.

Methylencyclopropan aus Methallylchlorid

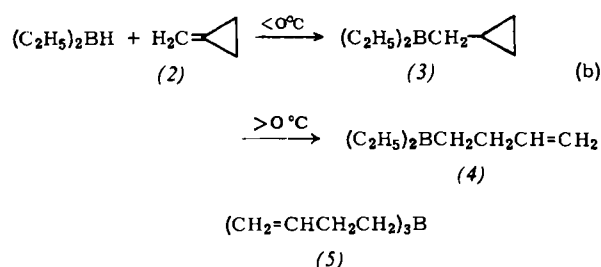
Von R. Köster, S. Arora und P. Binger[*]

Im Anschluß an frühere Untersuchungen über Cyclopropylborane^[1] haben wir 1-Methylcyclopropan (1) hydroboriert^[2]. (1) ist jetzt aus Methallylchlorid mit Natriumamid in siedendem Tetrahydrofuran leicht zugänglich^[3]. Überraschend entsteht dagegen mit Kaliumamid nach (a) unter den gleichen Bedingungen in 36-proz. Ausbeute anstelle von (1) als einziger C₄H₆-Kohlenwasserstoff Methylencyclopropan (2).



Nach Abtrennung von Oligomeren, z.B. C₈H₁₂ und C₁₂H₁₈, fällt (2) in 97-proz. Reinheit (IR-^[4], Massen-^[5] und ¹H-NMR-^[5]Spektren) an. Die Gewinnung von (2) nach (a) ist somit den bisher bekannten Darstellungsmethoden^[4-6] überlegen. (2) bildet sich auch quantitativ beim Durchleiten von (1) durch eine Suspension von KNH₂ in siedendem THF, so daß (1) bei (a) als Zwischenprodukt nicht auszuschließen ist.

Aus (2) und Tetraäthylidiboran bildet sich nach (b) bei -10 bis 0°C Diäthyl(cyclopropylmethyl)boran (3), das in Analogie zum Cyclopropylmethyl-lithium^[7] und -magnesium^[8] bei Raumtemperatur rasch in Diäthyl-3-butenylboran (4) [IR-Spektrum: 1637 ν(C=C), 990 (γ=CH), 910 cm⁻¹ (γ=CH₂)] isomerisiert. In Gegenwart von Pyridin bleibt die Cyclopropylmethylgruppe von (3) dagegen erhalten.



Mit Diboran erhält man bei Raumtemperatur entsprechend Reaktion (b) aus (2) in Pentan vorwiegend Tris(3-butenyl)boran (5), da sich die Cyclopropylmethylreste des Tris(cyclopropylmethyl)borans oberhalb 0°C rasch umlagern. ¹H-NMR-Spektrum von (5) (unverdünnt): τ = 4,16 (M), 5,11 (M), 5,16 (M), 7,79 (M), 8,66 ppm (T, J = 8 Hz) im Verhältnis 1:1:1:2:2.

(5) ist nicht vollkommen einheitlich, denn bei der Hydroborierung von (2) bilden sich vermutlich infolge inverser BH-Addition noch isomere (< 10%) C₄H₇-Gruppen, die sich nach Reaktion von (5) mit Trimethylamin-N-oxid im ¹H-

NMR-Spektrum als 1-Methyl-1-cyclopropyloxy-Reste (τ = 8,62 (S), 9,35 (M) und 9,59 ppm (M) im Verhältnis 3:2:2) nachweisen lassen.

Methylencyclopropan (2)^[9]:

Zu 64,8 g (1,17 mol) KNH₂ in 250 ml siedendem wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man in 1 Std. 101 g (1,12 mol) Methallylchlorid und leitet das entstandene (2) mit NH₃ im Argonstrom durch 250 ml 5 N H₂SO₄ [gef. 14,4 g (76%) NH₃] in eine auf -80°C gekühlte Falle; nach einmaligem Umkondensieren erhält man 21,7 g (36%); Gaschromatogramm: 97% (2) und 3% Isobuten.

Eingegangen am 2. Januar 1969 [Z 929b]

[*] Dr. R. Köster, S. Arora und Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] P. Binger u. R. Köster, Angew. Chem. 74, 642 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 508 (1962).

[2] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, Angew. Chem. 81, 185 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Nr. 3 (1969).

[3] F. Fisher u. D. E. Applequist, J. org. Chemistry 30, 2089 (1965).

[4] J. T. Gragson, K. W. Greenlee, J. M. Derfer u. C. E. Boord, J. Amer. chem. Soc. 75, 3344 (1953).

[5] B. L. Anderson, J. org. Chemistry 27, 2720 (1962).

[6] A. T. Bloomquist u. D. J. Connolly, Chem. and Ind. 1962, 310.

[7] P. T. Lansburg u. V. A. Pattison, J. Amer. chem. Soc. 85, 1886 (1963); P. T. Lansburg, V. A. Pattison, W. A. Clement u. J. D.

Sidler, ibid. 86, 2247 (1964).

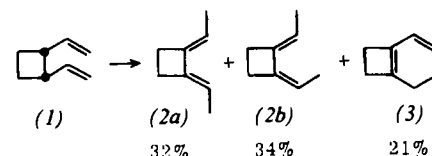
[8] J. D. Roberts u. R. H. Mazur, J. Amer. chem. Soc. 73, 2509 (1951); D. J. Patel, C. L. Hamilton u. J. D. Roberts, ibid. 87, 5144 (1965).

[9] Anmerkung bei der Korrektur (7. Febr. 1969): Mit NaNH₂ in siedendem Dioxan erhielten wir inzwischen bis 65% C₄H₆-Kohlenwasserstoffe [Gaschromatogramm: 38% (1), 62% (2)].

Darstellung und Reaktionen des 1,2-Diäthyliden-cyclobutans

Von P. Heimbach und R. Schimpf[*]

Das aus Butadien katalytisch in 40-proz. Ausbeute gebildete, leicht zugängliche cis-1,2-Divinylcyclobutan (1)^[1] läßt sich mit Kalium-tert.-butanolat in Dimethylsulfoxid^[2] bei 40 bis 60°C schnell zu zwei - (2a) und (2b) - der drei denkbaren 1,2-Diäthylidencyclobutane sowie zu 1-Äthyl-2-vinylcyclobuten (3) isomerisieren. trans-1,2-Divinylcyclobutan kann ebenfalls zu (2a), (2b) und (3) isomerisiert werden. (2a) und (2b) wurden destillativ nicht getrennt.



In einer Konkurrenzreaktion lagert sich (1) in cis,cis-1,5-Cyclooctadien um^[3]. Da beide Reaktionen auf (1) bezogen von den ersten Reaktionsordnung sind, kann die thermische Umlagerung von (1) zu cis,cis-1,5-Cyclooctadien durch möglichst hohe Kalium-tert.-butanolat-Konzentrationen stark zurückgedrängt werden. cis,cis-1,5-Cyclooctadien wiederum wird unter den oben angegebenen Bedingungen teilweise zu cis,cis-1,3-Cyclooctadien isomerisiert.

Das zwischen (2a), (2b) und (3) am basischen Katalysator sich einstellende Gleichgewicht kann u.a. dazu genutzt werden, um (3) - das Isomere mit dem niedrigsten Siedepunkt - in über 60-proz. Ausbeute an einer Drehbandkolonne zu isolieren.

(2a) und (2b) können wie 1,2-Dimethylencyclobutan^[4-6] in zwei Stufen mit Maleinsäureanhydrid reagieren. (3) geht mit einem mol Maleinsäureanhydrid in (6) über.