

bei  $\tau = 3.1$  und  $3.83$ . Diese letzten Signale erscheinen in einem bemerkenswert engen Bereich von weniger als  $0.8$  ppm und bei noch tieferem Feld als das Signal des  $C_5H_5$ -Rings. Das  $^{11}B$ -NMR-Spektrum<sup>[7]</sup> (in  $CD_3COCD_3$ , gemessen gegen externes  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$  bei  $100$  MHz und Raumtemperatur) zeigt ein Singulett bei  $\delta = -23.3$  ppm.

[\*] Doz. Dr. G. E. Herberich, Dipl.-Chem. G. Greiß und Dipl.-Chem. H. F. Heil  
Anorganisch-chemisches Laboratorium der  
Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] S. Katz, J. F. Weiher u. A. F. Voigt, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6459 (1958); M. L. H. Green, L. Pratt u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1959, 3753.

[2] G. E. Herberich u. E. Bauer, J. Organometal. Chem. **16**, 301 (1969); G. E. Herberich, E. Bauer u. J. Schwarzer, *ibid.* **17**, 445 (1969).

[3] G. E. Herberich u. J. Schwarzer, Angew. Chem. **81**, 153 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 143 (1969).

[4] G. E. Herberich u. J. Schwarzer, Chem. Ber. **103**, 2016 (1970); G. E. Herberich, G. Greiß u. H. F. Heil, J. Organometal. Chem. **22**, 723 (1970).

[5] H. Nöth u. H. Vahrenkamp, J. Organometal. Chem. **11**, 399 (1968).

[6] Vermutlich des Zwischenprodukts (5), das jedoch wegen seiner extremen Empfindlichkeit noch nicht isoliert werden konnte.

[7] Messungen von Dipl.-Chem. Schmidt-Sudhoff, Universität München. Herrn Prof. Dr. H. Nöth danken wir für wertvolle Ratschläge.

[8] Direkte Beweise hierfür soll die Röntgenstrukturanalyse erbringen. Messungen an  $Co(C_5H_5BOCH_3)_2$  sind im Gange; G. Huttner u. B. Krieg, noch unveröffentlicht.

[9] Vgl.: M. L. Maddox, S. L. Stafford u. H. D. Kaesz, Advan. Organometal. Chem. **3**, 1 (1965); J. W. Emsley, J. Feeney u. L. H. Sutcliffe: High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Bd. 2. Pergamon Press, London 1968.

[10] P. H. Bird u. M. R. Churchill, Chem. Commun. 1967, 777; M. R. Churchill u. F. R. Scholer, Inorg. Chem. **8**, 1950 (1969).

[11] Für eine solche Struktur mit dreibindigem Bor wäre eine  $^{11}B$ -Resonanz bei  $\delta = -50$  bis  $-80$  ppm zu erwarten; die Signale der Dienyl-Protonen würden den weiten Bereich von  $\tau = 2.5$  bis  $6.0$  umfassen; vgl. [3, 9].

Diese Daten weisen auf eine ebene, benzoide Sechsringstruktur<sup>[8]</sup> der  $C_5H_5B$ -Gruppierung im Kation von (6), in der das Boratom an einem aromatischen  $6\pi$ -Elektronensystem und damit an der Bindung an das Metall voll beteiligt ist. Alternativen mit aliphatischen Protonen, B-H-Bindungen oder einer Dien-Gruppierung können außer Betracht bleiben<sup>[9]</sup>. Auch eine nichtebene Struktur, ähnlich der Struktur von Cyclohexadienyl-Liganden<sup>[10]</sup>, bei der die Phenylborylen-Gruppe um  $40-50^\circ$  aus der Ebene der Dienyl-Kohlenstoffatome herausgeklappt wäre, ist mit den NMR-Daten nicht vereinbar<sup>[9, 11]</sup>.

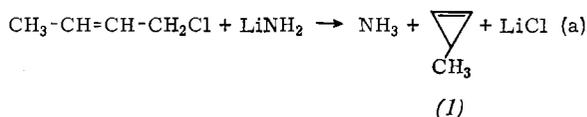
Eingegangen am 20. Juli 1970 [Z 236]

### 3-Methylcyclopropen aus 1-Chlor-2-butenen

Von Roland Köster, Someshwar Arora und Paul Binger<sup>[\*]</sup>

Wir haben eine einfache Methode zur präparativen Gewinnung von reinem 3-Methylcyclopropen (1) in Ausbeuten bis zu ca. 35 % aus 1-Chlor-2-butenen (*cis*- und *trans*-Crotylchlorid)<sup>[2]</sup> ausgearbeitet (vgl. [1]). (1) war aus 1-Chlor-*trans*-2-buten und Natriumamid in Tetrahydrofuran in nur ca. 2-proz. Ausbeute erhalten worden<sup>[3]</sup>.

Beim Eintropfen von Crotylchlorid<sup>[2]</sup> in eine Suspension von Lithiumamid in siedendem Dioxan entweicht (1) in bis zu ca. 35-proz. Ausbeute und kann in 30-proz. Ausbeute und 98-proz. Reinheit (IR-<sup>[4]</sup>, Massen-,  $^1H$ -NMR-Spektren<sup>[4]</sup>) isoliert werden. Allerdings muß man der Suspension vorher Spuren Wasser oder Lithiumhydroxid zufügen. Das nach (a) entstehende Ammoniak wird bis zu etwa 80 % frei.



Mit Natriumamid in verschiedenen Äthern erhielten wir im Gegensatz zur Reaktion mit Lithiumamid in Dioxan sehr unterschiedliche Ausbeuten an maximal 90-proz. (1) [Diäthyläther 11 % (1), Diäthylenglykoldimethyläther 21 % (1), Dioxan 34 % (1)] neben 1,3-Butadien und sehr wenig 1-Methylcyclopropen. — Kaliumamid ist für die Darstellung von (1) aus 1-Chlor-2-butenen in Dioxan nicht geeignet, da das Amid<sup>Δ</sup>den O-Heterocyclus in der Siedehitze rasch aufspaltet.

Ein besonderer Vorteil der  $LiNH_2$ -Methode ist, daß das thermisch sehr unbeständige (1) unmittelbar weitgehend rein anfällt, denn bereits das Umkondensieren von (1) um  $0^\circ C$  liefert infolge exothermer Oligomerisation zahlreiche Kohlenwasserstoffe ( $C_4H_6$ )<sub>n</sub>, die durch Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie nachgewiesen wurden:  $n = 2$  ( $\geq 2$  Isomere),  $n = 3$  ( $\geq 6$  Isomere) und  $n = 4$  ( $\geq 7$  Isomere). Dagegen erhält man beim Zutropfen einer auf  $-78^\circ C$  gekühlten 3–4 m Pentanlösung von (1) zu Äthylidiboran bei  $-5^\circ C$  hohe Ausbeuten an Äthyl-(2-methylcyclopropyl)boranen, deren Retentionszeiten im Gaschromatogramm mit denen der Äthyl-(*trans*-2-methylcyclopropyl)borane aus 1-Methylcyclopropen übereinstimmen<sup>[5]</sup>. Die Oligomerisation von (1) tritt bei der Hydroborierung mit Äthylidiboran nur bis maximal 20 % ein.

Die  $LiNH_2$ -Methode ist auch zur Gewinnung von 1-Methylcyclopropen aus 3-Chlor-2-methylpropen (Methallylchlorid) der Darstellung mit  $NaNH_2$  in Tetrahydrofuran<sup>[6]</sup> oder in Dioxan<sup>[7]</sup> überlegen (ca. 40 % Ausbeute, 97-proz. Reinheit).

#### 3-Methylcyclopropen (1)

In 6 Std. tropft man unter gutem Rühren zu 30 g (1.31 mol)  $LiNH_2$  in 140 ml siedendem Dioxan mit ca. 0.6 g  $H_2O$  118 g (1.3 mol) 1-Chlor-2-buten<sup>[2]</sup> und leitet das Gas im Argonstrom durch 300 ml 5 N  $H_2SO_4$  in eine auf  $-78^\circ C$