

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^[7] (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. Kaez, 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^[8] der C_5H_5B -Gruppierung im Kation von (6), in der das Boratom an einem aromatischen 6π -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^[9]. Auch eine nichtebene Struktur, ähnlich der Struktur von Cyclohexadienyl-Liganden^[10], bei der die Phenylborylen-Gruppe um $40-50^\circ$ aus der Ebene der Dienyl-Kohlenstoffatome herausgeklappt wäre, ist mit den NMR-Daten nicht vereinbar^[9, 11].

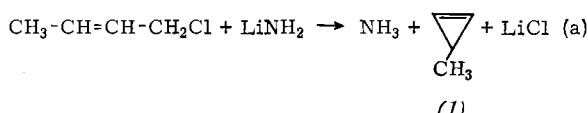
Eingegangen am 20. Juli 1970 [Z 2361]

3-Methylcyclopropen aus 1-Chlor-2-butenen

Von Roland Köster, Someshwar Arora und Paul Binger^[*]

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)^[2] ausgearbeitet (vgl. [1]). (1) war aus 1-Chlor-*trans*-2-butene und Natriumamid in Tetrahydrofuran in nur ca. 2-proz. Ausbeute erhalten worden^[3].

Beim Eintropfen von Crotylchlorid^[2] 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-^[4], Massen-, 1H -NMR-Spektren^[4]) 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), Diäthylenglycoldimethyläther 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-butene in Dioxan nicht geeignet, da das Amid^[5] 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°C liefert infolge exothermer Oligomerisation zahlreiche Kohlenwasserstoffe (C_4H_6)_n, die durch Gaschromatographie und Massenspektrometrie nachgewiesen wurden: $n = 2$ (≥ 2 Isomere), $n = 3$ (≥ 6 Isomere) und $n = 4$ (≥ 7 Isomere). Dagegen erhält man beim Zutropfen einer auf -78°C gekühlten 3–4 M Pentanlösung von (1) zu Äthyldiboran bei -5°C hohe Ausbeuten an Äthyl-(2-methylcyclopropyl)boranen, deren Retentionszeiten im Gaschromatogramm mit denen der Äthyl-(*trans*-2-methylcyclopropyl)borane aus 1-Methylcyclopropen übereinstimmen^[5]. Die Oligomerisation von (1) tritt bei der Hydroborierung mit Äthyldiboran 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^[6] oder in Dioxan^[7] 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-butene^[2] und leitet das Gas im Argonstrom durch 300 ml 5 N H_2SO_4 in eine auf -78°C

gekühlte Vorlage. Man erhält 21.5 g (30 %) 98-proz. (GC) (1) mit (GC) Spuren 1,3-Butadien sowie 1.5 % unbekannten Verbindungen; $K_p = -4^\circ\text{C}$ (instabil). Massenspektrum: 54 (50) (M^+) mit den Zerfallsmassen (rel. Intensität) 53 (43.5), 39 (100), 28 (45.8), 27 (61.8) und 26 (30.1). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (-40°C , unverdünnt): $\tau = 2.82$ ($d, J \approx 1 \text{ Hz}$), 8.54 (m) und 9.03 ppm ($d, J = 5 \text{ Hz}$) im Verhältnis 1.9:1.2:2.9; ber. 2:1:3.

Eingegangen am 27. Juli 1970 [Z 267]

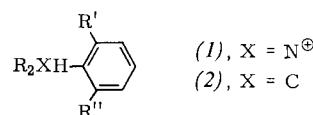
[*] Dr. R. Köster, S. Arora und Dr. P. Binger
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

- [1] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, Angew. Chem. 81, 186 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 205 (1969).
- [2] „trans-Crotylchlorid“ (Chemische Werke Hüls AG) enthält 22.3 % cis- und 77.7 % trans-Isomer (GC); vgl. auch R. M. Magid u. R. D. Gandom, J. Org. Chem. 35, 269 (1970).
- [3] S. Wawzonek, B. J. Studnicka u. A. R. Zigman, J. Org. Chem. 34, 1316 (1969).
- [4] G. L. Closs, L. E. Closs u. W. A. Böll, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3796 (1963).
- [5] R. Köster, S. Arora u. P. Binger, Angew. Chem. 81, 185 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 205 (1969).
- [6] F. Fisher u. D. E. Applequist, J. Org. Chem. 30, 2089 (1965); I. S. Krull u. D. R. Arnold, Org. Preparations and Procedures I, 283 (1969).
- [7] Vgl. [1], dort Fußnote [9].

Konformationen ortho-disubstituierter Anilin- und Toluol-Derivate. Magnetische Protonenresonanz und halbempirische Energieberechnung^[1] [**]

Von Albrecht Mannschreck, Ludger Ernst und
Elmar Keck [*]

Über die Konformationen, die bei der Drehung um sp^2 - sp^3 -Bindungen auftreten, sowie über ihren relativen Energieinhalt ist im Vergleich zu den Verhältnissen an sp^3 - sp^3 - und sp^2 - sp^2 -Valenzen wenig bekannt. Verbindungen des Typs (1) und (2) sind zur experimentellen Untersuchung

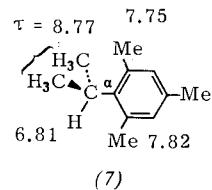
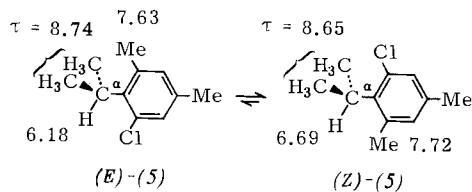


der möglichen Konformeren geeignet, weil deren Lebensdauer besonders hoch ist. Derartige Rotamere wurden bei N,N -Dibenzylanilinium-Ionen (1) nachgewiesen^[2], sowie bei 9-Arylfuoren^[3], die man als Toluol-Derivate (2) auffassen kann. Wiederholt wurde vermutet^[2-6], daß diejenigen Konformationen am günstigsten seien, in denen das Proton am sp^3 -Zentrum einen *o*-Substituenten verdeckt. Diese Annahme wird nun durch halbempirische Energie-

berechnungen an Toluolen (2) gesichert, für welche wir erstmals auch die ungünstigste Konformation, d.h. den Übergangszustand der sp^2 - sp^3 -Rotation, ermittelten. Darüber hinaus geben unsere Rechnungen die Rotamerengleichgewichte wieder, die wir jetzt auch bei den strukturell recht einfachen Toluolen (5) und (6) sowie bei den isoelektronischen N,N -Dimethylanilinium-Ionen (3) und (4) messen konnten.

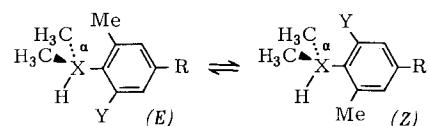
Die Umsetzung von 6-Chlor-2-methylanilin bzw. 6-Brom-2,4-dimethylanilin mit Dimethylsulfat lieferte die entsprechenden N,N -Dimethylverbindungen ($K_p = 84-85^\circ\text{C}/12$ Torr, $n_D^{25} = 1.5248$ bzw. $K_p = 65-67^\circ\text{C}/0.001$ Torr, $n_D^{25} = 1.5433$), die beim Lösen in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ die Anilinium-Ionen (3) bzw. (4) ergaben. (5) erhielten wir aus 5-Chlor-1,3-dimethylbenzol und Isopropanol/ H_2SO_4 ; nach gaschromatographischer Reinigung enthielt die Probe von (5) noch 5 % 5-Chlor-1,3-dimethyl-2-isopropylbenzol. (6) wurde durch Bromierung von 4-Nitro-2-methyl-1-isopropylbenzol^[7] in Gegenwart von $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ gewonnen und war nach gaschromatographischer Trennung noch mit 25 % 5-Brom-4-nitro-2-methyl-1-isopropylbenzol ($F_p = 50-52^\circ\text{C}$) verunreinigt, das jedoch die Messung an (6) nicht störte.

Wir fanden für (3) und (4) in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ bei $+27^\circ\text{C}$ sowie für (5) und (6) in CS_2 bei -55°C je zwei Sätze von $^1\text{H-NMR}$ -Signalen, die von den Rotameren (*E*) und (*Z*) herrühren (Tabelle) und die bei Erhöhung der Temperatur koaleszieren^[5]. Die Zuordnung wurde z.B. bei (*E*)-(5) und (*Z*)-(5) folgendermaßen getroffen: Das α -CH-Septett bei $\tau = 6.69$ (CH) kommt dem (*Z*)-Isomeren zu, in welchem das Methinproton und die *o*-Methylgruppe dieselbe Umgebung haben wie im symmetrischen (7) mit $\tau = 6.81$ (CH) (CS_2 , -60°C)^[5]. In (*E*)-(5) ist das Methinproton dagegen dem



Chloratom benachbart, welches durch den Raum eine Entschirmung bewirkt und die α -CH-Resonanz nach $\tau = 6.18$ (Septett) verschiebt. Die α -Methylprotonen von (*E*)-(5) und (*Z*)-(5) erscheinen als Dubletts bei $\tau = 8.74$ bzw. 8.65, die analog zugeordnet wurden.

Tabelle. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopisch ermittelte Anteile P (%) und chemische Verschiebungen τ rotamerer Anilinium-Ionen ($X = \text{N}^\oplus$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, $+27^\circ\text{C}$) und Toluole ($X = \text{C}$, CS_2 , -55°C).



	X	Y	R	(E)			(Z)		
				P (%)	$\tau(\alpha\text{-CH}_3)[\alpha]$	$\tau(o\text{-CH}_3)$	P (%)	$\tau(\alpha\text{-CH}_3)[\alpha]$	$\tau(o\text{-CH}_3)$
(3)	N^\oplus	Cl	H	45	6.34	7.22	55	6.24	7.34
(4)	N^\oplus	Br	Me	62	6.37	7.27	38	6.25	7.39
(5)	C	Cl	Me	33	8.74	7.63	67	8.65	7.72
(6)	C	Br	NO_2	54	8.58	7.34	46	8.50	7.42

[a] Dubletts durch Kopplung mit dem NH -Proton ($X = \text{N}^\oplus$, $J = 5 \text{ Hz}$) bzw. mit dem CH-Proton ($X = \text{C}$; $J = 7 \text{ Hz}$).