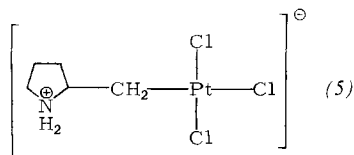




und (3) von neuem aus; es entstehen zusätzliche Mengen des Produktes (4). Bis zu drei solcher Zyklen wurden durchlaufen. Die Bildung von (4) aus (1) und (2) kann daher als „katalytisch“ angesehen werden.

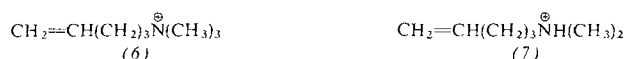
3. Reaktion (3) wird durch Erhöhung des pH-Wertes beschleunigt. Bei pH=2 dauert ein Zyklus nur ca. sechs Tage.

Wir nehmen an, daß sich 2-Methyl-pyrrolidiniumchlorid (4) wie folgt bildet: Durch Deprotonierung von (3) wird die nucleophile NH<sub>2</sub>-Gruppe freigesetzt, welche die koordinierte Doppelbindung intramolekular angreift. Dabei entsteht das Zwischenprodukt (5), dessen Pt—C-Bindung durch die anwesende Säure gespalten wird<sup>[6]</sup>.



Während [PtCl<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>3</sub>)] auch nach 6 Wochen beim Gleichgewicht der Reaktion (1) stehen bleibt, setzt sich [PtCl<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)] unter den gleichen Bedingungen sehr langsam um.

Schließlich wurde beobachtet, daß das Ion (6) nur zum Gleichgewicht der Reaktion (1) führt, daß jedoch das Ion (7) wie (2) reagiert. Das Produkt wird noch untersucht.



Im Zusammenhang mit den obigen Resultaten wird darauf hingewiesen, daß die früher veröffentlichte<sup>[7]</sup> Gleichgewichtskonstante für Reaktion (2) ungenau sein könnte.

Eingegangen am 23. Dezember 1974 [Z 164]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 13965-91-8 / (2): 54677-52-0 / (3): 12144-82-0 / (4): 54677-53-1 / (5): 54688-81-2.

[1] R. M. Milburn u. L. M. Venanzi, Inorg. Chim. Acta 2, 97 (1968), und dort zit. Lit.

[2] G. Dolcetti, L. M. Venanzi u. L. Zambonelli, unveröffentlichte Beobachtungen.

[3] Wenn nicht anders angegeben, fanden die Reaktionen bei 60°C in wäßriger Lösung statt, welche Cl<sup>⊖</sup> (2 mol/l) und H<sup>⊕</sup> (0.1 mol/l) enthielt, und wurden spektrophotometrisch verfolgt [1].

[4] Die Elektronenspektren solcher Lösungen in H<sub>2</sub>O zeigten, daß der Komplex (3) unter diesen Bedingungen nach zwei Wochen quantitativ in [PtCl<sub>4</sub>]<sup>2⊖</sup> (1) übergegangen war.

[5] R. Bonnett, V. M. Clark, A. Giddey u. A. Todd, J. Chem. Soc. 1959, 2087.

[6] a) A. Panunzi, A. DeRenzi u. G. Paiaro, J. Amer. Chem. Soc. 92, 3488 (1970); b) die Autoren sind Prof. R. F. Heck für seinen Hinweis auf die Ähnlichkeit von Reaktion (3) und den Arbeiten von Panunzi et al. zu Dank verpflichtet.

[7] F. R. Hartley u. L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. A 1967, 330.

## Durch Lewis-Säuren katalysierte Isomerisierungen von Alkenylidencyclopropanen

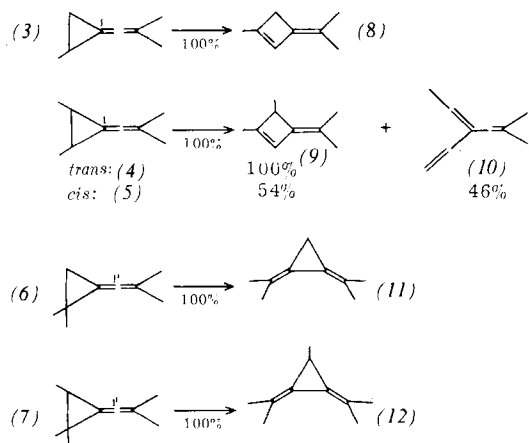
Von Lutz Fitjer<sup>[\*]</sup>

Cyclopropyl- und Cyclopropylmethyl-Kationen werden in der Regel in Gegenwart eines Nucleophils erzeugt, das in das Endprodukt inkorporiert wird<sup>[1]</sup>. Sie sollten jedoch, in Form der Komplexe (1) und (2), auch in Abwesenheit von Nucleo-

philen durch Reaktion geeignet substituierter Methylencyclopropane mit Lewis-Säuren zugänglich sein und so bei Cyclopropyl-Allyl- oder Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen reine Isomerisierungen ermöglichen. Dies ist tatsächlich der Fall.

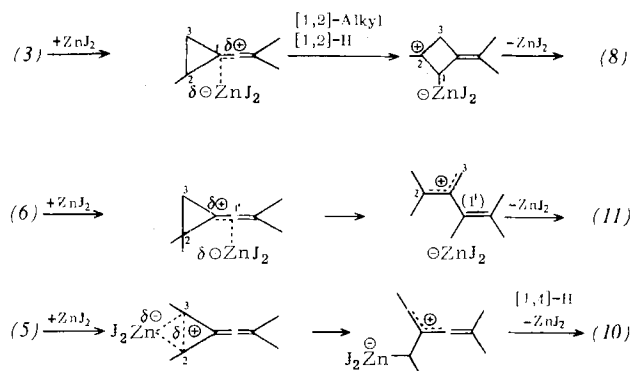


Behandelte man 2-Methyl(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan (3)<sup>[2]</sup> und *trans*-2,3-Dimethyl(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan (4)<sup>[2]</sup> mit siedender, ätherischer Zinkjodidlösung<sup>[5]</sup>, so erhielt man 3-Isopropyliden-1-methyl-1-cyclobuten (8)<sup>[6]</sup> bzw. 3-Isopropyliden-1,4-dimethyl-1-cyclobuten (9)<sup>[3]</sup> als jeweils alleiniges Reaktionsprodukt. 2,2-Dimethyl(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan (6)<sup>[2]</sup> und 2,2,3-Trimethyl(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan (7)<sup>[2]</sup> isomerisierten dagegen quantitativ zu Diisopropyliden-cyclopropan (11)<sup>[7]</sup> bzw. 1,2-Diisopropyliden-3-methyl-cyclopropan (12)<sup>[8]</sup>. *cis*-2,3-Dimethyl(2-methyl-1-propenyliden)cyclopropan (5)<sup>[2]</sup> ergab ein Gemisch aus (9) und 3-Athyliden-5-methyl-1,4-hexadien (10)<sup>[3]</sup>.



Wie am Beispiel von (3) gezeigt, lassen sich die Isomerisierungen von (3)–(5) nur durch Komplexierung über C<sup>1</sup> mit folgender [1,2]-Alkyl- und [1,2]-Hydridverschiebung erklären<sup>[9]</sup>. Den Isomerisierungen von (6) und (7) muß dagegen eine Komplexierung über C<sup>1'</sup> vorausgegangen sein. Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung und *trans*-1,3-Eliminierung führen hier zur Bildung von (11) bzw. (12). Die Bildung von (10) ist vermutlich auf eine direkte Öffnung der C<sup>2</sup>—C<sup>3</sup>-Bindung von (5) mit anschließender Allenylmethyl-Butadienylumlagerung und [1,4]-Hydridverschiebung<sup>[10]</sup> zurückzuführen.

Bemerkenswert ist, daß bei allen Isomerisierungen ausschließlich das Kohlenstoffatom mit dem jeweils geringsten Substitu-



[\*] Dr. L. Fitjer  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Tammannstraße 2