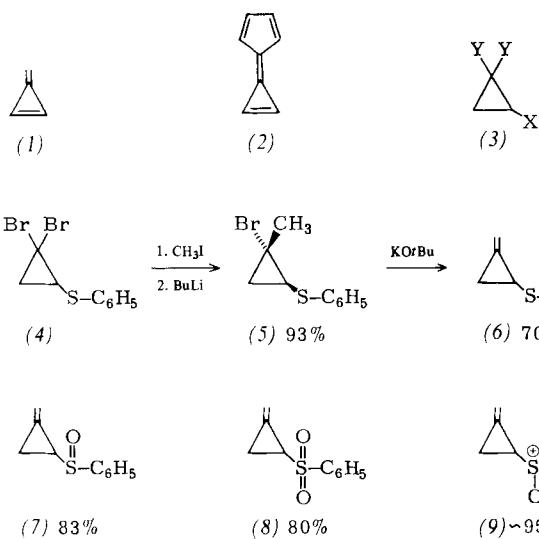


Synthese und Reaktionen von Methylencyclopropanen; Isolierung eines [4 + 2]-Cycloaddukts von Methylencyclopropen^{}**

Von Andreas Weber und Markus Neuenschwander[†]

Obwohl zahlreiche Derivate von Methylencyclopropen (Triasulven) (1) und Cyclopropenylidencyclopentadien (Pentatriasulvalen, Calicen) (2) beschrieben worden sind, blieben diese cyclisch gekreuzt konjuguierten Verbindungen selbst bisher unbekannt^[1]. Hinweise auf das intermediäre Auftreten von (1) ergaben sich bei Eliminierungsversuchen an 1,2-Dichlor-1-methyl-cyclopropan^[2], doch konnte kein Cycloaddukt von Triasulven (1) isoliert werden.

Trisubstituierte Cyclopropane vom Typ (3) bieten sich als Vorstufen für (1) und (2) an^[3]: In Analogie zu anderen 1,1-Dihalogen-cyclopropanen^[4] sollten sie sich metallieren und alkylieren lassen^[5]. Nach Abspaltung von HY könnte dann der Substituent X in eine Abgangsgruppe umgewandelt und eliminiert werden.



Dieser Syntheseplan^[6] ließ sich an 1,1-Dibrom-2-phenylthio-cyclopropan (4)^[3] einfach realisieren: Bei der Umsetzung einer Lösung von (4) (4 mmol) und Methyliodid (6 mmol) in Tetrahydrofuran (THF) mit Butyllithium (4 mmol) bei -95°C wird mit 93% Ausbeute *trans*-1-Brom-1-methyl-2-phenylthio-cyclopropan (5) isoliert, aus welchem sich HBr mit Kalium-*tert*-butylalkoholat zur zentralen Zwischenstufe (6) eliminieren lässt.

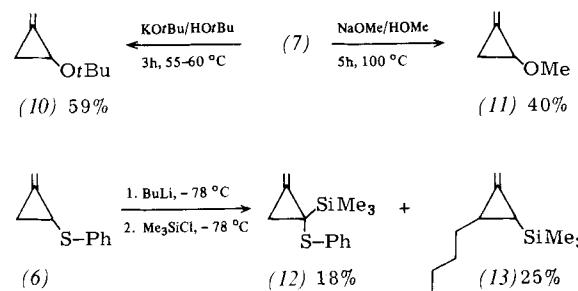
Durch Oxidation mit NaIO_4 in $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ oder mit H_2O_2 in CH_3COOH sind sowohl das Sulfoxid (7) als auch das Sulfon (8) mit hohen Ausbeuten zugänglich. Ebenso verläuft die Alkylierung von (6) mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat annähernd quantitativ, doch lässt sich das entstehende ölige Diastereomerengemisch von (9) nur schwer reinigen. – Die Struktur der Verbindungen ist durch analytische und spektroskopische Daten gesichert. Besonders charakteristisch sind die ABX- oder AMX-Systeme der Dreiring-Protonen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (4) bis (9) (Tabelle 1).

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (80 MHz, CDCl_3 , δ -Werte, bez. auf TMS) der Cyclopropan-Derivate (4)–(11).

Verb.	H _A		H _B		weitere Signale	
	(J_{AB})	(J_{AX})	(J_{BX})	(J_{AX})		
(4)	1.59 (7.9)		2.11 (10.3)		2.90 (7.2)	7.4–7.05 (m, 5 H)
(5) [a]	0.92 (7.0)		1.67 (9.8)		2.86 (5.9)	7.35–7.05 (m, 5 H) 1.83 (s, 3 H)
(6)	1.38 (9.5)		1.82 (7.7)		2.83 (4.2)	7.28 (m, 5 H) 5.56 (m, 2 H)
(7) [b]	[b]		[b]		2.84	7.7–7.2 (m, 5 H) 5.65–5.35 (m, 2 H)
(8)	2.10 (10.0)		1.77 (8.4)		3.10 (4.4)	8.1–7.25 (m, 5 H) 5.7–5.35 (m, 2 H)
(9) [b]	[b]		[b]		3.68	8.15–7.5 (m, 5 H) 6.14–5.47 (4 m, 2 H) 3.35 + 3.32 (2 s, 3 H)
(10)	[c]		[c]		3.64	5.62 (m, 1 H) 5.47 (m, 1 H) 1.27 (s, 9 H)
(11)	1.20 (10.5)		1.30 (6.6)		3.62 (2.9)	5.69 (m, 1 H) 5.45 (m, 1 H) 3.36 (s, 3 H)

[a] *trans*-Verbindung. [b] Diastereomerengemisch. H_A und H_B erzeugen ein komplexes Multiplett zwischen δ = 2.0 und 1.3 für (7) und zwischen 2.4 und 1.8 für (9). [c] Das Multiplett von H_A und H_B (δ = 1.5–1.1) wird vom Signal der $\text{Me}_3\text{C}-\text{O}$ -Gruppe überdeckt.

Sowohl (7) als auch (8) reagieren mit starken Basen wie Kalium-*tert*-butylalkoholat oder Lithium-diisopropylamid in THF bei -20 bis -78°C . Zwar entsteht beim Sulfoxid (7) Diphenyldisulfid (aus der primär gebildeten Sulfensäure), ein Hinweis darauf, daß die Abgangsgruppe austritt, doch entziehen sich die erwarteten Folgeprodukte der Dreiring-Komponente der Isolierung und dem spektroskopischen Nachweis. Wird die basische Eliminierung von HX aus (7) in Gegenwart hoher Konzentrationen eines protonischen Abfang-Reagens wie *tert*-Butylalkohol oder Methanol durchgeführt, so lassen sich 1-*tert*-Butoxy-2-methylencyclopropan (10)^[2] bzw. 1-Methoxy-2-methylencyclopropan (11) mit recht hohen Ausbeuten isolieren^[7]. Die Silylierung von (6) ergibt neben dem erwarteten Produkt (12) 25% 1-Butyl-2-methylen-3-trimethylsilylcyclopropan (13).

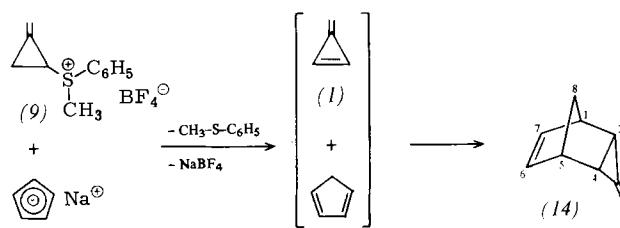


Da $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen bei substituierten Cyclopropanen kaum möglich sind, weisen diese Ergebnisse auf die intermediäre Bildung von Methylencyclopropan (1) hin. Aus dem Sulfoniumsalz (9) kann unter sehr milden Bedingungen Methylphenylsulfid abgespalten werden^[8]; dies spricht gleichfalls für das intermediäre Auftreten von (1). Bei der Umsetzung von (9) mit einem Äquivalent Natrium-cyclo-

[*] Prof. M. Neuenschwander, Dr. A. Weber
Institut für Organische Chemie der Universität
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern (Schweiz)

[**] Fulvene, Fulvalene, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.621-0.80) unterstützt. – 31. Mitteilung: [5].

pentadienid in Furan/THF wird mit 13% Ausbeute^[8] ein Kohlenwasserstoff der Summenformel C_9H_{10} isoliert, dem nach spektroskopischen Daten die Struktur (14) zukommt:



Im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 1) entspricht die Linienzahl der Symmetrie des Moleküls. Die ¹H-NMR-Signale bei δ =5.81 (6-H/7-H) und 3.00 (1-H/5-H) sind typisch für Norbornene, während das Multiplett bei δ =4.98 (Methylengruppe an C-3) fast die gleiche chemische Verschiebung aufweist wie die exocyclische CH₂-Gruppe von (13) (5.1). Aus Entkopplungsexperimenten geht die Zuordnung der Signale bei δ =1.93 (2-H/4-H) und 1.84 (8-H/8'-H) sowie die *endo*-Konfiguration von (14) hervor. – Im ¹³C-NMR-Spektrum absorbieren C-6/C-7 (δ =133.4) und C-1/C-5 (45.0) in dem für Norbornene typischen Bereich, während das Signal von C-8 (63.7) etwas nach höheren Frequenzen verschoben ist^[9]; die Ringspannung des Dreirings gibt sich in der charakteristisch kleinen Frequenz (20.7) der Signale von C-2/C-4 zu erkennen, und die chemischen Verschiebungen der C-Atome der exocyclischen Doppelbindung (142.9, C-3 und 102.2, C-9) sind ebenfalls typisch.

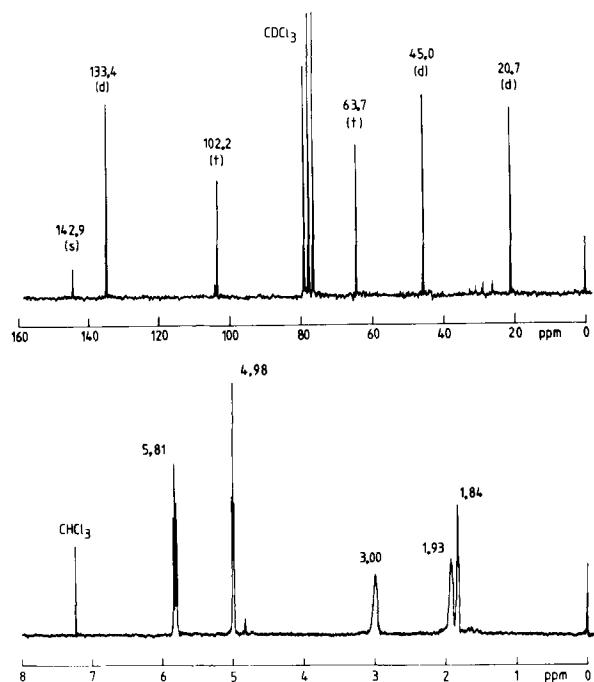


Abb. 1. NMR-Spektren von (14). Unten: ¹H-NMR (CDCl₃, 100 MHz). Oben: ¹³C-NMR (CDCl₃, 25 MHz).

Aus Eliminations- und Abspargversuchen an substituierten Methylencyclopropanen wie (7)–(9) ergeben sich somit überzeugende Hinweise, daß das reaktive Methylencyclopropan (1) intermediär auftritt.

Arbeitsvorschrift

(9): Zu einer Lösung von 2 mmol Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in 3 mL wasserfreiem CH₃NO₂ wird unter N₂ bei 0°C eine Lösung von 2 mmol (6)^[3] in 2 mL wasserfreiem CH₃NO₂ getropft. Nach 2 h Rühren bei 0°C wird die gelbbraune Lösung bei 5 Torr/20°C eingeengt, der Rückstand dreimal mit je 5 mL Pentan gewaschen und am Hochvakuum bei 20°C getrocknet: Braunes Öl, Ausbeute laut ¹H-NMR ca. 95%.

(14): Zu einer Suspension von 2 mmol (9) in 10 mL wasserfreiem Furan werden unter N₂ innerhalb von 40 min bei Raumtemperatur 3 mmol Natrium-cyclopentadienid in 2 mL wasserfreiem THF getropft. Das anfänglich zitronengelbe, dann rotbraune Reaktionsgemisch (mit schlieriger Ausfällung) wird 4 h gerührt, dann 14 h bei 0°C aufbewahrt. Nach Zugabe von 10 mL Wasser wird dreimal mit je 15 mL Pentan extrahiert; die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und bei 200 Torr/0–20°C eingeengt. Chromatographie mit Pentan an 10 g Silicagel [(14) läuft mit der Lösungsmittelfront] und präparative Gaschromatographie an 10% Carbowax bei 60°C ergeben analysenreines (14). Ausbeute 13%.

Eingegangen am 9. Januar 1981 [Z 830]

- [1] Hinweise auf Versuche zur Synthese von (1) und (2): F. Fisher, D. E. Apblequist, J. Org. Chem. 30, 2089 (1965); M. Oda, R. Breslow, J. Pecoraro, Tetrahedron Lett. 1972, 4419; M. Neuenschwander, W. K. Schenk, Chimia 29, 217 (1975).
- [2] W. E. Billups, A. J. Blakeney, N. T. Chamberlain, J. Org. Chem. 41, 3771 (1976).
- [3] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, M. Neuenschwander, Chimia 35, 57 (1981). (4) ist aus Bromoform und Phenylvinylsulfid mit NaOH durch Phasentransfer-Katalyse mit 49% Ausbeute zugänglich.
- [4] a) K. G. Taylor, J. Chaney, J. Am. Chem. Soc. 94, 8924 (1972); C. A. Stein, T. H. Morton, Tetrahedron Lett. 1973, 4939; b) K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 97, 949 (1975); Bull. Chem. Soc. Jpn. 50, 3288 (1977).
- [5] Während die Methylierung von Lithium-cyclopropylcarbenoiden unproblematisch ist, bereitet deren Umsetzung mit elektrophilen Cyclopentadienen Schwierigkeiten. Bei kleiner Raumbeanspruchung der Gruppe X in (3) kann Cyclopentenon eingesetzt werden; G. Sabbioni, A. Weber, R. Galli, M. Neuenschwander, Chimia 35, 95 (1981).
- [6] A. Weber, Dissertation, Universität Bern 1978.
- [7] Ähnliche Ausbeuten an (10) und (11) werden bei der Umsetzung des Sulfons (8) mit Kalium-*tert*-Butylalkoholat in *tert*-Butylalkohol sowie mit Natrium-methanolat in Methanol erzielt.
- [8] Bei Verwendung von Basen mit nucleophilen Eigenschaften können Umlalkylierungen eintreten, die die Ausbeuten der Abspargprodukte des Typs (10) und (11) reduzieren.
- [9] Diese chemische Verschiebung ist für C-8 von Tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-enen mit *endo*-ständigem Dreiring typisch. Vgl. z. B. H. Günther, W. Herwig, H. Seel, S. Tobias, J. Org. Chem. 45, 4329 (1980).

Photoreaktionen sterisch gehinderter Ketene

Von Wolfgang Kirmse und Walter Spaleck^[*]

Die Bildung von Methylen durch Gasphasen-Photolyse von Keten ist gut untersucht^[1]. In Lösung wurden Ketene nur selten als Carben-Quelle herangezogen, da sie rasch dimerisieren und mit Nucleophilen reagieren. Wir fanden bei sterisch gehinderten Dialkylketenen neben der Carben-Bildung neuartige Photoreaktionen, die auf eine „Umpolung“ in angeregten Zuständen hinweisen.

Die Säurechloride (1)^[2], (9)^[3] und (19)^[4] ergaben mit Triethylamin (Benzol, 130–140°C, Einschlußrohr) die Ketene (3) (19%), (11) (30%) und (20) (45%) (Ausb. jeweils nach Reinigung durch präparative Gaschromatographie).

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. W. Spaleck
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1