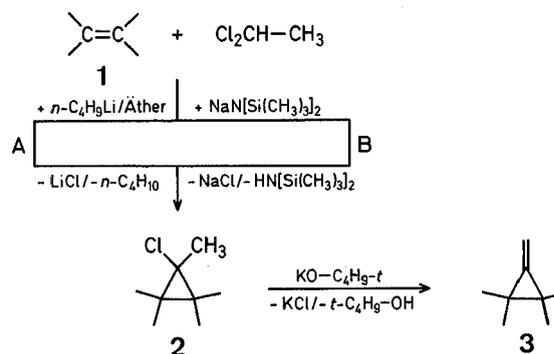


Chlor-1-methylcyclopropane (**2**), aus denen die Methylencyclopropane **3**⁵ durch Dehydrochlorierung mit Hilfe von Kalium-*t*-butanolat in Dimethylsulfoxid in 60–98%iger Ausbeute zu gewinnen sind.



Für die bereits beschriebene Herstellung von **2** aus Alkenen mit 1,1-Dichloräthan/Butyllithium (Reaktionsweg A)⁶ konnten wir unter bestimmten Reaktionsbedingungen (Tabelle 1) wesentlich höhere Ausbeuten (40–70%, Tabelle 2) erzielen.

Tabelle 1. Ausbeute an 1-Chlor-1,2,2-trimethylcyclopropan (**2a**) aus Isobuten, 1,1-Dichloräthan und Butyllithium in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen^a und vom Zusatz an Äthern

zugesetzter Äther	Reaktionstemperatur	Ausbeute (%)
—	–30° bis –40°	0
Diäthyläther	–10° bis –15°	54
Diäthyläther	–30° bis –40°	68
Diäthyläther	–30° bis –40°	54 ^b
Tetrahydrofuran	–30° bis –40°	14

^a Es wurden jeweils 0,3 mol Isobuten, 0,3 mol 1,1-Dichloräthan und 100 ml Diäthyläther bzw. Tetrahydrofuran vorgelegt und 0,25 mol Butyllithium (15%ige Lösung in Hexan) tropfenweise zugegeben.

^b Bei Verwendung von 0,8 mol Isobuten.

Darüber hinaus erhält man **2** nach Reaktionsweg B aus Alkenen (3 mol) mit 1,1-Dichloräthan (1 mol)/Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid (1 mol) bei –10° bis 0° in Ausbeuten von 55–78%. Lediglich im Fall von Cyclopenten und Cyclohexen als Ausgangsmaterial sind die Ausbeuten an den bicyclischen Verbindungen **2f** bzw. **2g** deutlich geringer als bei Verwendung von 1,1-Dichloräthan/Butyllithium (Tabelle 2). Aus Styrol wird im Gegensatz zur Cyclopropanierung mit Dichlor- oder Dibrommethan ohne Reaktion des Phenyl-Restes^{4,7} in über 60%iger Ausbeute 1-Chlor-1-methyl-2-phenylcyclopropan (**2j**) erhalten. Die Monocyclopropanierung von 1,3-Butadien gelingt in 78% Ausbeute.

Anstelle von 1,1-Dichloräthan können auch 1,1-Dichlorpropan oder Benzylidenchlorid für die Cyclopropanierung eingesetzt werden. 2-Methyl-2-buten reagiert mit 1,1-Dichlorpropan/Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid in ~15%iger Ausbeute zu 1-Chlor-1-äthyl-2,2,3-trimethylcyclopropan. Aus Isobuten läßt sich mit Benzylidenchlorid/Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid in ~60%iger Ausbeute 1-Chlor-2,2-dimethyl-1-phenylcyclopropan erhalten.

(*Z*)- und (*E*)-Alkene reagieren bei den hier beschriebenen Reaktionen unter Erhaltung der *cis/trans*-Isomerie. *trans*-Buten ergibt ausschließlich 2,3-*trans*-1-Chlor-1,2,3-trimethylcyclopropan (**2b**). Bei der stereoselektiven Cyclopropanierung werden in Übereinstimmung mit Literaturangaben⁸ bevorzugt die *syn*-Isomeren⁹ gebildet (I. ¹H-N.M.R.-Spektren).

Substituierte Methylencyclopropane aus Alkenen über 1-Chlor-1-methylcyclopropane

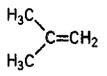
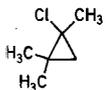
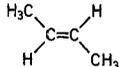
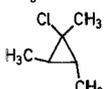
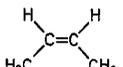
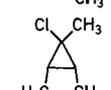
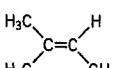
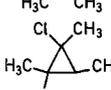
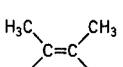
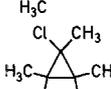
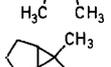
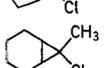
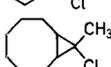
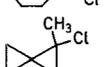
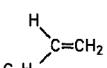
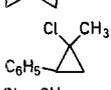
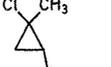
Someshwar ARORA und Paul BINGER

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-433 Mülheim-Ruhr

Im Anschluß an Untersuchungen über die Herstellung von Methylencyclopropan¹ und Alkyldicyclopropanen² haben wir auch eine zweistufige Synthese für die am Ring substituierten Methylencyclopropane ausgearbeitet.

In Analogie zur Umwandlung von Alkenen in Cyclopropane mit Dichlormethan/Butyllithium³ bzw. Dichlormethan/Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid⁴ erhält man aus Alkenen mit 1,1-Dichloräthan/Base in Ausbeuten von 40% bis 80% 1-

Tabelle 2. Hergestellte 1-Chlor-1-methylcyclopropane (2)

1	2	nach Reaktionsweg A			Reinheit [%] (G.L.C.)	<i>syn/anti</i> ^{a,9}	nach Reaktionsweg B		
		Ausbeute [%]	Kp/torr	Ausbeute [%]			Reinheit [%] (G.L.C.)	<i>syn/anti</i> ^{a,9}	
		68	101°/760	97	—	73	97	—	
		40	108°/760	92	—	61	96	—	
		44	107–110°/760	93	5.1	55	99	5.6	
		—	116°/760	—	—	60	93	1.3	
		40	38°/0.5	99	—	69	99	—	
		52	40–45°/12	95	3.5	0	—	—	
		57	59–61°/12	91	2.5	29	96	2.1	
		53	55°/0.5	93	2.9	—	—	—	
		43	~30°/16	92	—	55	91	—	
		—	54°/0.7	—	—	61	93	1.8	
		43	~25°/12	97	1.4	78	99	1.6	

^a Gas-chromatographisch bestimmt.

Aus den 2,3-substituierten 1-Chlor-1-methylcyclopropanen (2) gewinnt man mit Kalium-*t*-butanolat in Dimethylsulfoxid durch exocyclische 1,2-Eliminierung die 2,3-substituierten Methylcyclopropane 3 in guten Ausbeuten (Tabelle 3). Aus *cis*-Buten entsteht z. B. über die Chlor-Verbindung 2c reines *cis*-2,3-Dimethylmethylcyclopropan (3e), aus Cyclohexen reines 7-Methylenbicyclo[4.1.0]heptan (3g) und aus Cycloocten das reine 9-Methylenbicyclo[6.1.0]nonan (3h). Lediglich aus 6-Chlor-6-methylbicyclo[3.1.0]hexan (2f) wurde ein C₆H₁₀-Gemisch (G.C./M.S.) mit u. a. 6-Methylenbicyclo[3.1.0]hexan (3f; 44%), 2-Methyl-1,3-cyclohexadien (17%) und 3-Methylcyclohexen (8%) erhalten, das über entsprechende Carbenium-Ionen entstanden sein dürfte.

Sämtliche Produkte 2 und 3 wurden durch ihre Massen-, I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spektren sicher identifiziert.

1-Chlor-1,2,2-trimethylcyclopropan (2a):

Zu einer Lösung von Isobuten (16.8 g, 0.3 mol) und 1,1-Dichloräthan (30 g, 0.3 mol) in Diäthyläther (100 ml) läßt man innerhalb 1.5 h bei –30° bis –40° eine Lösung von Butyllithium (16 g, 0.25 mol) in Pentan (35 ml) tropfen. Nach Entfernen des Kühlbads und Erwärmung der Mischung auf Raumtemperatur versetzt man mit Wasser (50 ml). Die organische Phase wird abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und destilliert. Man erhält nach dem Lösungsmittelgemisch Verbindung 2a; Ausbeute: 20.6 g (68%);

Kp: 100–102°/760 torr; Reinheit (Gas-Chromatographie): 97.2%; Verunreinigungen: 1.8% 1,1-Dichloräthan und 1% sonstige (~10 Peaks).

Massenspektrum: *m/e* = 118 (M⁺, ³⁵Cl, Intensität 13), 103 (23), 83 (100), 67 (44), 55 (64), 41 (72), 39 (39).

¹H-N.M.R.-Spektrum identisch mit Literaturangaben¹⁰.

2,2-Dimethylmethylcyclopropan (3a):

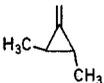
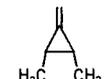
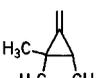
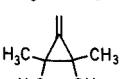
In eine Lösung von Kalium-*t*-butanolat (67 g, 0.6 mol) in Dimethylsulfoxid (180 ml) läßt man bei 90° innerhalb 2 h 1-Chlor-1,2,2-trimethylcyclopropan (2a; 71 g, 0.6 mol) tropfen (Rückgang der Innentemperatur auf 65°, starker Rückfluß). Nach Abziehen aller bei 25°/12 torr flüchtigen Bestandteile wird fraktionierend destilliert; Ausbeute: 40.3 g (82%); Kp: 48°/760 torr; Reinheit (Gas-Chromatographie): 98%, Rest: 0.8% *t*-Butanol und 1.2% sonstige (3 Peaks).

Die I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spektren sind identisch mit den Literaturangaben¹¹.

syn/anti-2-Chlor-2-methyl-1-vinylcyclopropan (2k):

Zu einer Suspension von Natrium-bis[trimethylsilyl]-amid (215 g, 1.17 mol) in 1,3-Butadien (200 ml, ~162 g, 3 mol) läßt man innerhalb 6 h unter gutem Rühren bei –10° bis 0° 1,1-Dichloräthan (109 g, 1.1 mol) tropfen und rührt dann weitere 12 h bei –10°. Anschließend wird überschüssiges Butadien abkondensiert und von verunreinigtem Natriumchlorid (131 g; ber. 64.5 g) abfiltriert. Man gibt Trimethylchlorosilan (0.5 ml) zu und versetzt das Filtrat bei 55° mit Methanol, bis die anfangs starke Ammoniak-Entwick-

Tabelle 3. Methylencyclopropane (**3**) aus 1-Chlor-1-methylcyclopropanen (**2**)

3	Ausbeute [%]	Kp/torr	Reinheit [%] (G.L.C.)
a 	82	48°/760	98
	77	57°/760	98
	82	62°/760	99
d 	71	75°/760	92
e 	78	93°/760	95
f 	a	b	—
g 	78	132°/760	92
h 	85	62°/12	91
i 	62	b	98
j 	95	68°/12	93
k 	100	b	99

^a C₆H₁₀-Isomeren-Gemisch.

^b Nicht bestimmt.

lung beendet ist. Destillation über eine 1-m-Füllkörper-Kolonnen liefert 177 g farblose Flüssigkeit; Kp: 50°/760 torr; Zusammensetzung (Gas-Chromatographie): 12.2% Methanol; 85.4% Methoxytrimethylsilan, 2.4% 1,1-Dichloräthan und 39.3 g Gemisch mit Kp: 50–60°/760 torr; Zusammensetzung (Gas-Chromatographie): 35.1% Methanol; 26.5% Methoxytrimethylsilan; 2.6% 1,1-Dichloräthan und *syn/anti-2k* (16.9% und 17.8%). Anschließend destillieren 85.6 g 99.6%iges (Gas-Chromatographie) *syn/anti-2k* (39.4% und 60.2%); Ausbeute: 85.6 g (78%); Kp: ~25°/12 torr; 4.7 g öliges Rückstand.

Massenspektrum: $m/e = 116$ (M⁺, ³⁵Cl, Intensität 4), 89 (10), 81 (100), 79 (36), 65 (14), 53 (25), 39 (31), 37 (31) und 28 (41).

I.R. (unverdünnt): $\nu_{C=C} = 1635$ (mittel); 905, 985 cm⁻¹ (intensiv).

Methylenvinylcyclopropan (**3k**):

Zu einer Lösung von Kalium-*t*-butanolat (47 g, 0.42 mol) in Dimethylsulfoxid (140 ml) läßt man bei 40° innerhalb 1 h unter Rühren 95.9%iges (Gas-Chromatographie) 2-Chlor-2-methyl-1-vinylcyclopropan (**2k**; 32 g, 0.275 mol) tropfen. Es wird noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann bei 12 torr das Produkt **3k** in eine Kühlfalle (-78°) abgezogen; Ausbeute: 21.5 g (98%); Reinheit: 99.2% (Gas-Chromatographie).

Massenspektrum: $m/e = 80$ (M⁺, Intensität 14), 79 (100), 78 (6), 77 (34), 53 (8), 52 (11), 51 (12), 50 (8).

Die I.R.- und ¹H-N.M.R.-Spektren sind identisch mit Literaturangaben^{1,2}.

Wir danken Frl. M. Risse und Frl. H. Schäfer für die Durchführung der Versuche.

Eingang: 30. Juli 1974

- ¹ R. Köster, S. Arora, P. Binger, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1219.
- ² S. Arora, P. Binger, R. Köster, *Synthesis* **1973**, 146.
- ³ G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5723 (1960).
- ⁴ B. Martel, J. M. Hiriat, *Synthesis* **1972**, 201.
- ⁵ J. A. Carbon, W. B. Martin, L. R. Swett, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 1002 (1958).
- ⁶ G. A. Olah, J. M. Bollinger, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6082 (1968).
- ⁷ B. Martel, E. Aly, *J. Organomet. Chem.* **29**, 61 (1971).
- ⁸ G. L. Closs, in: *Topics in Stereochemistry*, herausgegeben von E. L. Eliel, N. L. Allinger, Vol. 3, Interscience Publishers, New York, 1968, S. 227.
- ⁹ *syn-* und *anti-*Konfiguration der Cyclopropan-Derivate entsprechend der Cahn-Ingold-Prelog'schen Sequenzregel.
- ¹⁰ R. A. Moss, A. Mamantov, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 6951 (1970).
- ¹¹ W. Rahman, H. G. Kuivila, *J. Org. Chem.* **31**, 772 (1966).
- ¹² W. E. Billups, T. C. Shields, W. Y. Chow, N. C. Deno, *J. Org. Chem.* **37**, 3676 (1972).