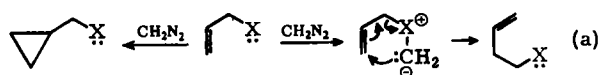


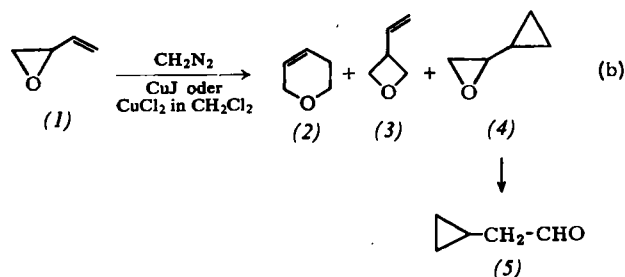
Katalysierte Reaktionen des Diazomethans mit Vinyloxiran

Von M. Kapps und W. Kirmse^[*]

Diazomethan reagiert mit Allylhalogeniden^[1], -äthern und -sulfiden^[2] unter Kupfersalz-Katalyse zu Cyclopropan- und 3-Butenyl-Derivaten (Gl. (a)).



Die analoge Umsetzung von Vinyloxiran (Butadienmonoxid) (1)^[3] liefert drei Primärprodukte: 5,6-Dihydro-2H-pyran (2) (7%), 3-Vinyloxetan (3) (29%) und Cyclopropyloxiran (4) (64%). Das empfindliche (4) lagert sich leicht in Cyclopropylacetaldehyd (5) um.



(2)^[4], (4)^[5] und (5)^[6] wurden durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert; die Struktur von (3) ergab sich aus dem NMR-Spektrum ($\delta = 6,16, 5,16, 4,92$ ppm, je ein Vinyl-H, M; $\delta = 4,71, 4,43$ ppm, je zwei α -H, Doppel-dublett; $\delta = 3,6$ ppm, β -H, M) und der katalytischen Hydrierung zum bekannten 3-Äthyloxetan^[7].

(2) und (4) sind die nach Gl. (a) erwarteten Produkte; die Bildung von (3) ist das erste uns bekannte Beispiel einer carbenoiden CH_2 -Einschiebung in C-O-Bindungen.

Führt man Umsetzung (b) mit Bis[allyl-palladium(II)-chlorid]^[8] als Katalysator aus, so fehlt (3) unter den Reaktionsprodukten, (2) (14%) und (4) (86%) entstehen in ähnlichem Verhältnis wie oben, und außerdem erhält man erhebliche Mengen *trans*-2-Buten-1-al (Crotonaldehyd) und *trans*-2-Buten-1-ol (Crotalylalkohol) durch Isomerisierung und Reduktion von (1). Diese Verbindungen treten bei der Kupfersalz-Katalyse nur in Spuren auf.

Eingegangen am 16. November 1968 [Z 906a]

[*] Dr. M. Kapps und Prof. Dr. W. Kirmse
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] W. Kirmse, M. Kapps u. R. B. Hager, Chem. Ber. 99, 2855 (1966).

[2] W. Kirmse u. M. Kapps, Chem. Ber. 101, 994 (1968).

[3] A. T. Bottini u. V. Dev, J. org. Chemistry 27, 968 (1962).

[4] J. Cologne u. P. Boisdé, Bull. Soc. chim. France 1956, 824.

[5] W. Kirmse u. B. Kornrumpf, Angew. Chem. 81, 86 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 1 (1969).

[6] H. Hart u. D. P. Wyman, J. Amer. chem. Soc. 81, 4891 (1959); W. H. Urry, D. J. Trecker u. H. D. Hartzler, J. org. Chemistry 29, 1663 (1964).

[7] S. Searles jr., R. G. Nickerson u. W. K. Witsiepe, J. org. Chemistry 24, 1839 (1959).

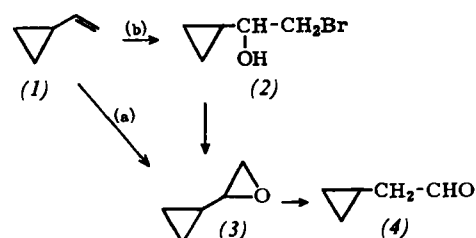
[8] R. K. Armstrong, J. org. Chemistry 31, 618 (1966).

Cyclopropyloxiran

Von W. Kirmse und Brigitte Kornrumpf^[*]

Cyclopropyloxiran (3), ein Produkt der kupfersalz-katalysierten Umsetzung von Diazomethan mit Vinyloxiran^[1], wurde auf unabhängigem Wege aus Vinylcyclopropan (1) dargestellt. Geeignete Methoden sind: a) Oxidation mit Per-

essigsäure in Dichlormethan unter Zusatz von Natriumcarbonat^[2]; b) Darstellung des Bromhydrins (2) mit *N*-Bromsuccinimid in wäßrig-ätherischer Lösung^[3] und HBr-Ab-spaltung mit Natriumhydroxid.



Aus Cyclopropancarbaldehyd und Dimethylsulfonium-methylid^[4] bildet sich ebenfalls (3). Die Einwirkung von Diazomethan auf Cyclopropancarbaldehyd liefert Cyclopropylmethylketon und (3) im Verhältnis 5:1.

Durch Lewis-Säuren (BF_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , CdI_2) wird (3) in Cyclopropylacetaldehyd (4) umgelagert. Die Konzentration von (4) — meßbar durch das NMR-Signal des Aldehyd-Wasserstoffs — nimmt allerdings durch Sekundärreaktionen bald wieder ab. Wie die Anfangsgeschwindigkeiten zeigen, setzt sich (3) unter CdI_2 -Katalyse rascher um als Styroloxid, das reaktionsfreudigste der bisher bekannten Oxirane^[5].

Cyclopropyloxiran (3)

a) Zu 1,82 g Vinylcyclopropan (1)^[6] und 8,5 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 400 ml Dichlormethan tropft man bei 15–20°C 5,1 g 40-proz. Peressigsäure (mit wasserfreiem Natriumacetat vorbehandelt). Nach vier Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird filtriert, die Hauptmenge des Lösungsmittels über eine 50-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und anschließend über eine 1-m-Drehbandkolonne (Teflon-Band) fraktioniert. Ausbeute 1,2 g (53%) (3), $K_p = 39^\circ\text{C}/72$ Torr, mit einer Spur (4) verunreinigt (schwache Carbonylbande im IR-Spektrum).

b) 13,8 g *N*-Bromsuccinimid und 6,0 g Vinylcyclopropan in 16 ml Äther wurden bei 15°C zu 6,5 ml Äther und 9,5 ml Wasser getropft, 1–2 Tage bei Raumtemperatur gerührt, dreimal mit 15 ml Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum destilliert. Ausbeute 6,2–6,9 g (48–53%) (2), $K_p = 84\text{--}86^\circ\text{C}/20$ Torr. NMR-Spektrum (60 MHz, in CCl_4 , ppm gegen TMS): 0,23–0,56 (4 H), M, und 0,6–1,2 (1 H, Cyclopropan-H), 3,08–3,33 (1 H, α -H), M, 2,96 (1 H, $-\text{OH}$), S, 3,5 (2 H, $-\text{CH}_2\text{Br}$), Doppeldublett.

6 g (2) tropft man unter Rühren bei 18°C zu 8 g Natriumhydroxid in 13 ml Wasser, trennt nach 2 Std. die obere Phase ab, trocknet über NaOH und destilliert im Vakuum. Ausbeute 2,4–2,6 g (80–86%) (3), (Mikro) $K_p = 101^\circ\text{C}$, $n_D^{20} = 1,4278$. NMR-Spektrum: 0,25–1,0 (5 H, Cyclopropan-H), M, 2,3–2,7 (3 H, Oxiran-H), M.

Eingegangen am 16. November 1968 [Z 906b]

[*] Prof. Dr. W. Kirmse und Dipl.-Chem. Brigitte Kornrumpf
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstraße 7

[1] M. Kapps u. W. Kirmse, Angew. Chem. 81, 86 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, Heft 1 (1969).

[2] M. Korach, D. Nielson u. W. Rideout, J. Amer. chem. Soc. 82, 4328 (1960); vgl. J. K. Crandall u. D. R. Paulson, J. org. Chemistry 33, 991 (1968).

[3] A. T. Bottini u. V. Dev, J. org. Chemistry 27, 968 (1962).

[4] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 3782 (1962); 87, 1353 (1965); V. Franzen u. H.-E. Driesen, Chem. Ber. 96, 1881 (1963).

[5] J. G. Pritchard u. F. A. Long, J. Amer. chem. Soc. 78, 2667 (1956); R. E. Odom, Sci. Tech. Aerospace Rept. 1, 1912 (1963); Chem. Abstr. 61, 8939a (1964).

[6] W. Kirmse, B. G. von Bülow u. H. Schepp, Liebigs Ann. Chem. 691, 41 (1966).