

MICHAEL HANACK und HEINZ EGGENSBERGER

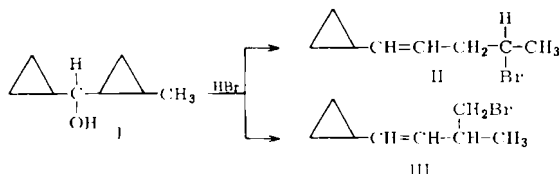
Untersuchungen an Cyclopropanverbindungen, II¹⁾

2-Methyl-dicyclopropylcarbinol

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Eingegangen am 19. Oktober 1962)

2-Methyl-dicyclopropylcarbinol (I) reagiert mit Bromwasserstoffsäure praktisch ausschließlich zum 4-Brom-1-cyclopropyl-penten-(1) (II). Mit feuchtem Silberoxid wird quantitativ der Cyclopropanring zurückgebildet. Die Methanolyse von 1-Cyclopropyl-buten-(1)-ol-(4)-*p*-toluolsulfonat ergab zu 93% Dicyclopropylcarbinyl-methyläther.

An anderer Stelle ist bereits über die säurekatalysierte Ringöffnung von Dicyclopropylcarbinolen berichtet worden, wobei sich über ein Dicyclopropylcarbinylkation die entsprechenden Homoallylhalogenide und in geringer Menge Cyclopropylbutadiene bildeten¹⁾. Da hierbei die beiden im Cyclopropanring zur Öffnung befähigten Bindungen äquivalent waren, haben wir nunmehr das in dem einen Dreiring substituierte 2-Methyl-dicyclopropylcarbinol (I) dargestellt und seine Ringöffnung mit Bromwasserstoffsäure untersucht. Es sollte dabei festgestellt werden, ob daneben auch noch der nichtsubstituierte Cyclopropanring geöffnet wird und wie die Öffnung am substituierten Cyclopropanring erfolgt.



Bei Öffnung des substituierten Cyclopropanringes sind die über eine Homoallylumlagerung entstehenden Reaktionsprodukte II und III möglich. II dürfte infolge des sich ausbildenden sekundären Carbeniumions an C-4 gegenüber III begünstigt sein, bei dem intermediär ein primäres Carbeniumion durchlaufen wird.

Die in der Literatur zugänglichen Untersuchungen machen diese Annahme wahrscheinlich. So konnten M. JULIA und Mitarbb.²⁾ an einer Reihe von methylsubstituierten Cyclopropylcarbinolen zeigen, daß bei der Ringöffnung immer eine dem Typ II entsprechende Homoallylverbindung entsteht.

H. M. WALBORSKY und J. F. PENDLETON³⁾ kommen ebenfalls zu dem Schluß, daß diejenige Bindung des Cyclopropanringes gespalten wird, bei der das Kohlenstoffatom die positive Ladung erlangt, welches die letztere am besten delokalisieren kann.

¹⁾ I. Mitteil.: M. HANACK und H. EGGENSBERGER, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ M. JULIA, S. JULIA und J. AMAUDRIC DU CHAFFAUT, Bull. Soc. chim. France 1960, 1735.

³⁾ J. Amer. chem. Soc. 82, 1405 [1960]; vgl. auch H. M. WALBORSKY und F. M. HORNYACK, ebenda 77, 396 [1955].

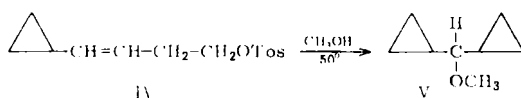
2-Methyl-dicyclopropylketon wurde aus einem Gemisch von γ -Butyro- und γ -Valerolacton im Molverhältnis 1:1 dargestellt, entsprechend der Methode zur Gewinnung von Dicyclopropylketon⁴⁾. Dabei bildete sich zunächst ein Gemisch aus 25% Dicyclopropylketon, 60% 2-Methyl-dicyclopropylketon und 15% Dimethyl-dicyclopropylketon. An der Drehbandkolonne ließ sich das 2-Methyl-dicyclopropylketon abtrennen; mit Lithiumaluminiumhydrid wurde es zu I reduziert. Oxydation mit Chromtrioxid in Eisessig ergab das Ausgangsketon zurück.

Die Umsetzung von I mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure (0°, 1 Stde.) ergab in 90-proz. Ausbeute gaschromatographisch einheitliches 4-Brom-1-cyclopropyl-penten-(1) (II). Das Infrarot- und Kernresonanzspektrum waren mit der angegebenen Konstitution im Einklang, ebenfalls die Ozonolyse und Oxydation mit Wasserstoffperoxid zu β -Brom-buttersäure.

Die Ringöffnung durch HBr erfolgt damit bei I ganz bevorzugt am substituierten Cyclopropanring in der oben angegebenen Weise, wobei die Regel von MARKOWNIKOW eingehalten wird.

In Analogie mit den früher untersuchten Homoallylhalogeniden¹⁾ bildete das 4-Brom-1-cyclopropyl-penten-(1) (II) bei der Umsetzung mit feuchtem Silberoxid unter Beteiligung der Doppelbindung praktisch quantitativ 2-Methyl-dicyclopropylcarbinol (I). 1-Cyclopropyl-penten-(1)-ol-(4) wurde nicht gefunden, d. h. auch bei diesem Beispiel wird quantitativ der Cyclopropanring zurückgebildet¹⁾.

Die überwiegende Bildung von Dicyclopropylcarbinylderivaten aus den entsprechenden Homoallylverbindungen¹⁾ wurde durch ein weiteres Beispiel belegt. Während bei der Methanolyse der *p*-Toluolsulfonate von 1-Methyl-buten-(1)-ol-(4) und 1,1-Dimethyl-buten-(1)-ol-(4) nur zu 40% der entsprechende Cyclopropylcarbinyl-methyl-äther neben 60% des entsprechenden Homoallylmethyläthers entsteht⁵⁾, ergab die Methanolyse des 1-Cyclopropyl-buten-(1)-ol-(4)-*p*-toluolsulfonats (IV) dagegen zu 93% Dicyclopropylcarbinyl-methyl-äther (V)⁶⁾.



Die besondere Stabilität des Dicyclopropylcarbinylkations zeigte sich auch bei der Solvolyse des *p*-Nitrobenzoats des Dicyclopropylcarbinols. In Übereinstimmung mit H. HART und J. M. SANDRI⁷⁾ erhielten wir dabei ohne Umlagerung zu 98% Dicyclopropylcarbinol.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sei für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

Für die Aufnahme und die Diskussion der Kernresonanzspektren danken wir Herrn Dr. H. SUHR, Tübingen.

⁴⁾ H. HART und O. CURTIS, J. Amer. chem. Soc. **78**, 112 [1956].

⁵⁾ M. HANACK und K. GÖRLER, unveröffentl. Versuche.

⁶⁾ Über die Kinetik der Methanolyse dieser Verbindungen wird demnächst berichtet werden.

⁷⁾ J. Amer. chem. Soc. **81**, 320 [1959].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

2-Methyl-dicyclopropylketon: Zu einer Natriummethylatlösung aus 25 g Natrium und 300 ccm absol. Methanol fügte man unter Rühren eine Mischung aus 86 g (1 Mol) γ -Butyrolacton und 101 g (1 Mol) γ -Valerolacton und destillierte unter weiterem Rühren ca. 250 ccm Methanol bei Normaldruck, das restliche Methanol i. Vak., ab. Zum Rückstand wurden unter Rühren langsam 400 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Dann wurde 20 Min. unter Rückfluß erhitzt, mit Eis/Kochsalz auf -10° gekühlt und unter Rühren eine auf -10° gekühlte Lösung von 240 g Natriumhydroxid in 300 ccm Wasser so schnell zugegeben, daß 50° nicht überschritten wurde. Man kochte noch 30 Min. unter Rückfluß, destillierte Keton und Wasser ab, sättigte das Destillat mit Kaliumcarbonat und ätherte aus. Nach Vertreiben des Äthers verblieb ein Rückstand von 80 g. Seine gaschromatographische Analyse (3-m-K-Säule, 130° , 30 psi) ergab die Zusammensetzung 25% Dicyclopropylketon, 60% 2-Methyl-dicyclopropylketon und 15% 2,2'-Dimethyl-dicyclopropylketon. Das Gemisch ließ sich über eine Drehbandkolonne trennen, wobei wir 37 g reines 2-Methyl-dicyclopropylketon erhielten. Sdp.₂₀ $74-75^\circ$.

$C_8H_{12}O$ (124.2) Ber. C 77.37 H 9.74 Gef. C 77.21 H 9.65

Das Infrarotspektrum zeigte die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 3070, 1021 (Schulter bei 1011) sowie bei 832 und 813/cm. Die $\nu_{C=O}$ -Schwingung lag bei 1685/cm.

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Aus Aceton/Äthanol, zinnoberrote Nadeln vom Schmp. $148-150^\circ$.

2-Methyl-dicyclopropylcarbinol (I): 31 g (0.25 Mol) 2-Methyl-dicyclopropylketon wurden bei Raumtemperatur innerhalb einer Stde. unter Rühren zu einer Suspension von 3.8 g (0.1 Mol) Lithiumaluminiumhydrid getropft. Nachdem noch 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt worden war, wurde alkalisch aufgearbeitet. Wie die gaschromatographische Analyse (Golay-Kapillarsäule, 25 m Q, 0.5 at) zeigte, enthielt der Alkohol noch ca. 10% Verunreinigungen, durch erneute Destillation über eine Drehbandkolonne entfernbar. Sdp.₂₀ $79-81^\circ$, Ausb. 14.5 g (46% d. Th.).

$C_8H_{14}O$ (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 75.81 H 11.17

Das Infrarotspektrum zeigte die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 1020 und 823/cm.

p-Nitrobenzoat: 2.5 g (0.02 Mol) I in 50 ccm absol. Pyridin wurden auf 0° gekühlt, unter Rühren innerhalb von 30 Min. mit 2.1 g (0.024 Mol) *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt, noch 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, über Nacht im Eisschrank aufbewahrt und mit Chloroform extrahiert. Nach Verdampfen des Chloroforms wurde zweimal aus Petroläther ($50-70^\circ$) umkristallisiert. Schmp. $84-85^\circ$, Ausb. 1.8 g (30% d. Th.).

$C_{15}H_{17}NO_4$ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.23 N 5.10 Gef. C 65.22 H 6.24 N 5.37

Oxydation zum Keton: Zu einer Lösung von 1 g (0.01 Mol) Chromtrioxid in 50 ccm Eisessig wurden bei 0° unter Rühren 1.9 g (0.015 Mol) I getropft, noch 1 Stde. weitergerührt, mit Natriumcarbonat neutralisiert, mit Natriumchlorid gesättigt, mehrmals mit ca. 30 ccm Äther extrahiert, der Auszug über Natriumsulfat getrocknet, an einer Kolonne vom Äther befreit und der Rückstand destilliert. Sdp.₂₀ $74-75^\circ$, Ausb. 0.9 g (50% d. Th.). Das IR-Spektrum des Oxydationsproduktes stimmte mit dem von 2-Methyl-dicyclopropylketon überein.

Umsetzung von 2-Methyl-dicyclopropylcarbinol (I) mit Bromwasserstoffsäure: 12.6 g (0.1 Mol) I ließen wir mit 33 g (0.2 Mol) 48-proz. Bromwasserstoffsäure bei 0° 1 Stde. reagieren und extrahierten sodann mit Methylenchlorid. 17 g (90% d. Th.) gaschromatogra-

phisch einheitliches *4-Brom-1-cyclopropyl-penten-(1)* (II) vom Sdp.₄₅ 108–110° wurden erhalten (Golay-Kapillarsäule, 25 m Q, 110°, 0.5 at).

$C_8H_{13}Br$ (189.1) Ber. C 50.81 H 6.92 Gef. C 51.03 H 7.00

Das Bromid gab eine positive Baeyer-Probe, entfärbte Bromwasser sofort und färbte Tetranitromethan intensiv gelb. Das IR-Spektrum zeigte die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 1020 und 810/cm sowie die für eine *trans*-C=C-Doppelbindung charakteristische Bande bei 960/cm.

Das Kernresonanzspektrum war mit der angegebenen Konstitution im Einklang. Ein Multipllett bei $\tau = 9.7$ zeigte den Dreiring, ein Multipllett bei $\tau = 5.1$ die Doppelbindung, ein Multipllett bei $\tau = 3.9$ das Wasserstoffatom am tertiären C-Atom und ein Multipllett bei $\tau = 8.4$ die endständige Methylgruppe an.

Ozonolyse des Bromids II: In die Lösung von 3.8 g (0.02 Mol) II in 30 ccm Eisessig und 15 ccm Acetanhydrid wurde bei -10° 3 Stdn. Ozon eingeleitet. Das überschüss. Ozon wurde durch einen Sauerstoffstrom entfernt und langsam ein Gemisch von 6 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid und 60 ccm Wasser zugegeben. Aus dem Reaktionsgemisch wurden nach Rückflußkochen über Nacht Wasser und Essigsäure i. Vak. über eine Kolonne abdestilliert. Den Rückstand nahm man in 100 ccm Äther auf, trocknete über Natriumsulfat, ließ bei 0° 170 ccm (0.08–0.1 Mol) äther. Diazomethanlösung unter Rühren zutropfen, dann 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehen, wusch mit Wasser und Natriumcarbonatlösung und destillierte den Äther nach dem Trocknen über eine Kolonne ab. Nach der gaschromatographischen Analyse (2-m-K.-Säule, 130°, 30 psi) des Rückstands besaß eines der beiden Reaktionsprodukte die gleiche Retentionszeit wie β -Brom-buttersäure-methylester. Die durch Destillation des Reaktionsproduktes i. Vak. gewonnene Fraktion mit Sdp.₂₂ 72–73° stimmte im IR-Spektrum mit β -Brom-buttersäure-methylester überein.

β -Brom-buttersäure⁸⁾: In 17.2 g (0.2 Mol) Crotonsäure (Schmp. 72°) wurde bei 80° Ölbadtemperatur bis zur Sättigung Bromwasserstoff eingeleitet, das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen und dann i. Vak. destilliert. Sdp.₂₁ 125–126°, Ausb. 30 g (88% d. Th.).

Veresterung mit Diazomethan: Zu 16.7 g (0.1 Mol) der Säure in 100 ccm absol. Äther ließ man bei 0° 0.25 Mol Diazomethan in 500 ccm Äther innerhalb von 2 Stdn. unter Rühren zutropfen, beließ noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur und arbeitete wie bei der Ozonolyse auf. Sdp.₂₅ 74–75°, Ausb. 17.5 g (96% d. Th.).

$C_5H_9BrO_2$ (181.0) Ber. C 33.17 H 5.01 Br 44.14 Gef. C 33.23 H 5.12 Br 43.85

Umsetzung von II mit Silberoxid: Zu einer Suspension von 5.7 g (0.3 Mol) II in 100 ccm dest. Wasser wurde das aus 10 g (0.06 Mol) Silbernitrat frisch gefällte Silberoxid gegeben und die Mischung 36 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Vom Silberoxid wurde abfiltriert, mit Natriumchlorid gesättigt und ausgeäthert. Das Reaktionsprodukt bestand nach gaschromatographischer Analyse (Golay-Kapillarsäule, 25 m Q, 110°, 0.5 at) neben ca. 1% Kohlenwasserstoff ausschließlich aus 2-Methyl-dicyclopropylcarbinol (I). Nach Destillation (Sdp.₂₀ 79–81°) stimmte das Produkt im Infrarotspektrum mit dem Ausgangscarbinol überein.

1-Cyclopropyl-buten-(1)-ol-(4)

a) *1-Cyclopropyl-buten-(1)-ol-(4)-acetat*: In 200 ccm Eisessig wurden 40 g (0.4 Mol) Kaliumacetat gelöst, 35 g (0.2 Mol) 4-Brom-1-cyclopropyl-buten-(1) zugegeben¹⁾ und unter Rühren 12 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, in 1.5 l Eiswasser gegossen und zweimal mit je 200 ccm Äther extrahiert. Die äther. Schicht wurde mit Natriumhydrogencarbonat-

⁸⁾ M. BRULÉ, Bull. Soc. chim. France [4] 5, 1019 [1909].

lösung und Wasser neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₂₀ 94–95°, Ausb. 23 g (74% d. Th.). Das Infrarotspektrum zeigte die für eine *trans*-Doppelbindung charakteristische Bande bei 963/cm sowie die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 1020 und 810/cm. Als Rückstand wurden 5 g einer Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 120–125° erhalten.

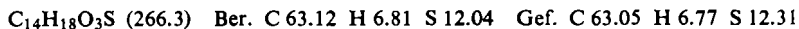
b) *1-Cyclopropyl-buten-(1)-ol-(4)*: 21.5 g (0.14 Mol) des Acetats wurden mit der Lösung von 11.5 g (0.2 Mol) Kaliumhydroxid in 150 ccm Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, in Wasser gebracht, mit Natriumchlorid gesättigt und mit Äther extrahiert. Sdp.₁₁ 83–84°. Ausb. 13 g (82% d. Th.). Der Alkohol war gaschromatographisch einheitlich (2-m-K-Säule, 130°, 50 psi).



Der Alkohol gab die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen (Baeyer-Probe, Bromwasserentfärbung, intensive Gelbfärbung mit Tetrannitromethan). Das Infrarotspektrum zeigte die für eine *trans*-Doppelbindung charakteristische Bande bei 963/cm sowie die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 1019 und 810/cm.

Methanolyse von 1-Cyclopropyl-buten-(1)-ol-(4)-p-toluolsulfonat (IV)

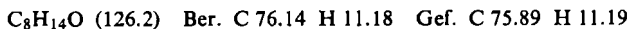
a) *1-Cyclopropyl-buten-(1)-ol-(4)-p-toluolsulfonat (IV)*: Die Lösung von 5.6 g (0.05 Mol) *1-Cyclopropyl-buten-(1)-ol-(4)* in 10 g (0.126 Mol) absol. Pyridin wurde bei 0° unter Umschütteln innerhalb von 20 Min. mit 10.5 g (0.055 Mol) *p-Toluolsulfochlorid* versetzt, 3 Tage im Eisschrank aufbewahrt, auf gemahlenes Eis gegeben, mit Äther extrahiert, der Auszug mehrmals mit verd. Schwefelsäure, Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Äther befreit. Ausb. 8 g (60% d. Th.).



Das Toluolsulfonat konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

b) *Methanolyse*: 5.3 g (0.02 Mol) *Toluolsulfonat IV* erwärmte man in 250 ccm absol. *Methanol* mit 2 g (0.02 Mol) i. Vak. frisch getrocknetem Calciumcarbonat unter Rühren 5 Tage auf 50°, filtrierte, goß in 2 l Wasser und extrahierte dreimal mit je 100 ccm Petroläther (30–50°). Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde der Petroläther über eine Kolonne bei Normaldruck abdestilliert. Der Destillationsrückstand enthielt nach gaschromatographischer Analyse (2-m-K-Säule, 130°, 30 psi) 93% *Dicyclopropylcarbinyläther (V)*, 7% eines weiteren Äthers, vermutlich *1-Cyclopropyl-buten-(1)-ol-(4)-methyläther*. Nachdem dieser durch Destillation angereichert werden konnte, zeigte er die für eine Doppelbindung charakteristischen Reaktionen. V haben wir weiterhin durch Vergleich des Infrarotspektrums mit dem aus *Dicyclopropylcarbinol* und *Diazomethan* erhaltenen Äther identifiziert.

Dicyclopropylcarbinyl-methyl-äther (V): Zu 3.36 g (0.03 Mol) *Dicyclopropylcarbinol* in 50 ccm absol. Äther fügte man 1 ccm *Bortrifluorid-ätherat*⁹⁾, ließ bei 0° unter Rühren 100 ccm (\cong 0.06 Mol) äther. *Diazomethanlösung* innerhalb von 1 Stde. zutropfen und rührte noch 2 Stdn. bei 0° weiter. Die äther. Schicht wurde mit Eiswasser und Natriumcarbonatlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther über eine Kolonne, der Rückstand unter vermindertem Druck zweimal über Natrium destilliert. Sdp. 75–85°, Ausb. 2.8 g (74% d. Th.).



Das Infrarotspektrum enthielt die auf einen Dreiring deutenden Banden bei 3085 und 1018/cm. Das Kernresonanzspektrum ließ keine Doppelbindung erkennen. Ein Multipllett bei $\tau = 9.7$ zeigte einen Dreiring an.

⁹⁾ Vgl. EUGEN MÜLLER und W. RUNDEL, *Angew. Chem.* 70, 105 [1958].

Solvolyse von Dicyclopropylcarbinol-p-nitrobenzoat

a) *Dicyclopropylcarbinol-p-nitrobenzoat*: Zu 11.2 g (0.1 Mol) *Dicyclopropylcarbinol* in 160 ccm Pyridin wurden bei 0° innerhalb von 1 Stde. unter Rühren 20.5 g (0.12 Mol) *p-Nitro-benzoylchlorid* gegeben, bei Raumtemperatur noch 4 Stdn. weitergerührt und über Nacht im Eisschrank aufbewahrt. Unter Rühren wurden dann einige Tropfen Eiswasser zugegeben und langsam in ein Gemisch von 4*n* HCl und Eis eingetragen. Nach Extrahieren mit Chloroform, Waschen des Auszugs mit verd. Salzsäure, Wasser und Natriumcarbonatlösung, Trocknen über Natriumsulfat und Vertreiben des Chloroforms i. Vak. wurde der Rückstand zweimal aus Petroläther (50–70°) umkristallisiert. Schmp. 76–77°, Ausb. 20 g (81% d. Th.).

C₁₄H₁₅NO₄ (261.3) Ber. C 64.35 H 5.79 N 5.63 Gef. C 64.42 H 5.72 N 5.68

b) *Solvolyse*: Je 1.36 g (0.002 Mol) *Dicyclopropylcarbinol-p-nitrobenzoat* wurden in einem Gemisch von 90 ccm Aceton und 10 ccm Wasser gelöst und in 3 Ampullen 180 Stdn. im Ölbad auf 100° erhitzt. Der Inhalt der 3 Ampullen wurde mit Natriumcarbonatlösung schwach alkalisiert (Indikator Phenolphthalein), in 3 l Wasser gegeben, 150 Stdn. mit Petroläther (50–70°) extrahiert und letzterer über eine Kolonne mit Kühlfinger bis auf 20 ccm abdestilliert. Der Rückstand wurde über eine 80 cm lange Chromatographiesäule, beschickt mit Aluminiumoxid (Woelm), Akt.-Stufe I, sauer (standardisiert nach BROCKMANN), chromatographiert. Es wurde nacheinander eluiert:

1. mit Petroläther (30–50°) (Eluat 1).
2. mit Petroläther (30–50°)/Benzol 1:1 (Eluat 2).
3. mit Äther (Eluat 3).

Die drei Eluate wurden in mehreren Fraktionen getrennt aufgefangen und die Lösungsmittel abgedampft. In den ersten Fraktionen von Eluat 1 konnte 1-Cyclopropylbutadien¹⁾ gaschromatographisch (2-m-K-Säule, 130°, 10 psi) nachgewiesen werden. Aus späteren Fraktionen des Eluats 1 war wenig nichtumgesetztes *p*-Nitrobenzoat isolierbar, identifiziert durch Mischprobe mit einem authent. Präparat. Das Eluat 2 wurde ebenfalls gaschromatographisch (2-m-K-Säule, 130°, 50 psi) analysiert. Gefunden wurden Dicyclopropylketon, Dicyclopropylcarbinol, das auch durch das Infrarotspektrum identifiziert wurde, und wenig 1-Cyclopropylbuten-(1)-ol-(4). Das Eluat 3 bestand praktisch nur aus Äther. Das *p*-Nitrobenzoat von Dicyclopropylcarbinol ergab danach bei der Solvolyse in wäbr. Aceton 98% *Dicyclopropylcarbinol*, wenig *Cyclopropylbutadien* und wenig *1-Cyclopropylbuten-(1)-ol-(4)*.