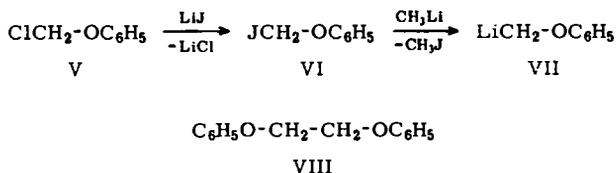
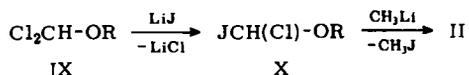




jodid aufzufassen hat <sup>7)</sup>, so entsteht überraschenderweise als Hauptprodukt 1.2-Diphenoxyäthan (VIII). Vermutlich wird zunächst das Chloratom von V nucleophil gegen Jod ausgetauscht <sup>8)</sup>, wobei Jodmethylphenyläther (VI) entsteht, der mit Methylolithium unter Halogen-Metall-Austausch zu Methyljodid und Lithiummethylphenyläther (VII) weiterreagiert. Dieser setzt sich schließlich mit noch vorhandenem V zu VIII um.



Die analoge Reaktion mit Dichlormethylalkyläthern (IX)<sup>9)</sup> anstelle von V sollte – wie nachstehend formuliert – zu den gesuchten Lithiumchlormethyl-alkyläthern (II) führen.



Dies ist offensichtlich der Fall; tropft man nämlich zu der Lösung von Dichlormethylalkyläthern in Olefinen Methylolithium bis zum positiven GILMAN-Test, so entstehen Alkylcyclopropyläther (III). Wie aus Tab. 1 hervorgeht, lassen sich Ausbeuten bis zu 79% erzielen.

Die Synthese vollzieht sich bei Temperaturen unter 0° noch recht schnell; sie ist daher auch auf solche Olefine anwendbar, die normalerweise mit lithiumorganischen Verbindungen reagieren, wie etwa Butadien oder Cyclopentadien. Neben den Cyclopropylalkyläthern entsteht Methyljodid, und zwar in praktisch gleicher Ausbeute, was für die Richtigkeit der Formulierung IX → X → II spricht. Durch zweifachen nucleophilen Austausch der Chloratome in IX durch Methylreste bilden sich ferner Isopropylalkyläther. Unterhalb von –40° gewinnt diese Konkurrenzreaktion die Oberhand.

Mit Methylolithium, das aus Methylbromid bereitet worden ist, gehen die Ausbeuten drastisch zurück (vgl. etwa Versuch Nr. 3); hier erhält man überwiegend Isopropylalkyläther. Das ist verständlich, da sich bei den in diesem Falle intermediär auftretenden Bromchlormethylalkyläthern (Br statt J in X) der Lithium-Halogen-Austausch träger vollzieht als bei X, so daß hauptsächlich die Substitution zum Zuge kommt <sup>10)</sup>. Mit Methylmagnesiumbromid entstehen nur Spuren von III (vgl. etwa Versuch Nr. 4).

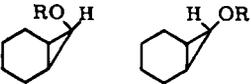
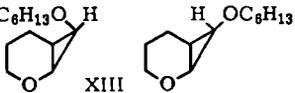
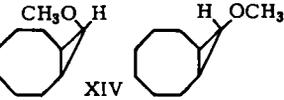
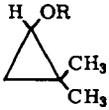
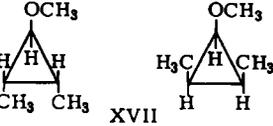
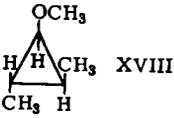
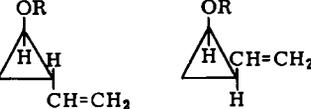
<sup>7)</sup> Mit Methylolithium ist in dieser Arbeit das aus Methyljodid hergestellte Reagenz gemeint, falls nicht ausdrücklich anders vermerkt.

<sup>8)</sup> Halogen in  $\alpha$ -Halogenäthern ist bekanntlich außerordentlich leicht nucleophil austauschbar. Vgl. etwa A. STREITWIESER, Solvolytic Displacement Reactions, S. 25 ff., McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1962.

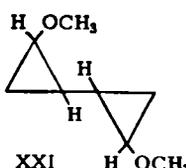
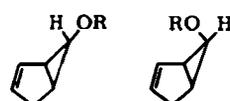
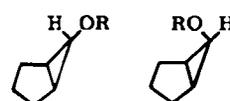
<sup>9)</sup> H. GROSS, A. RIECHE und E. HÖFT, Chem. Ber. 94, 544 [1961]; H. LAATO, Suomen Kemistilehti, B. 32, 66 [1959].

<sup>10)</sup> Möglicherweise verläuft auch der Halogen-Austausch mit LiBr langsamer als mit LiJ. Dies ist aber ungewiß; denn abweichend von den Verhältnissen in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln ist in inerten Solventien Bromid offenbar nucleophiler als Jodid. Vgl. C. A. BUNTON, Nucleophilic Substitution at a Saturated Carbon Atom, S. 134, Elsevier Publishing Company, London 1963.

Tab. 1. Alkoxy-cyclopropane

Vers. Nr.	Olefin	Temp. °C	Produkt	Isomeren-verh.	% Ausb.	Strukturformeln
1	Cyclohexen	+20	<i>exo/endo</i> <sup>a)</sup> -7-Methoxy-norcaran (XI)	1.7 <sup>b)</sup>	31	
2	Cyclohexen	-50	<i>exo/endo</i> -7-Methoxy-norcaran (XI)	1.6 <sup>b)</sup>	4	
3 <sup>d)</sup>	Cyclohexen	+20	<i>exo/endo</i> -7-Methoxy-norcaran (XI)		5.5	
4 <sup>e)</sup>	Cyclohexen	+20	<i>exo/endo</i> -7-Methoxy-norcaran (XI)		1	XI: R = CH <sub>3</sub>
5	Cyclohexen	+20	<i>exo/endo</i> -7-Hexyloxy-norcaran (XII)	3.2 <sup>b)</sup>	36	XII: R = n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
6	2,3-Dihydropyran	+20	<i>exo/endo</i> -7-Hexyloxy-2-oxa-bicyclo[4.1.0]heptan (XIII)	2.5	48	
7	<i>cis</i> -Cyclo-octen	+20	<i>endo/exo</i> -9-Methoxy-bicyclo[6.1.0]nonan (XIV)	2.0 <sup>c)</sup>	43	
8	Isobuten	-10	1-Methoxy-2,2-dimethyl-cyclopropan (XV)		55	
9	Isobuten	-10	1-Hexyloxy-2,2-dimethyl-cyclopropan (XVI)		79	XV: R = CH <sub>3</sub> XVI: R = n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
10	<i>cis</i> -Buten-(2)	-10	<i>endo/exo</i> -1-Methoxy- <i>cis</i> -2,3-dimethyl-cyclopropan (XVII)	7.1 <sup>c)</sup>	49	
11	<i>trans</i> -Buten-(2)	-10	1-Methoxy- <i>trans</i> -2,3-dimethyl-cyclopropan (XVIII)		52	
12	Butadien	-5	<i>cis/trans</i> -1-Hexyloxy-2-vinyl-cyclopropan (XIX)	1.3	76	
13	Butadien	-5	<i>cis/trans</i> -1-Methoxy-2-vinyl-cyclopropan (XX)	1.4	65	XIX: R = n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> XX: R = CH <sub>3</sub>

Tab. 1 (Fortsetzung)

Vers. Nr.	Olefin	Temp. °C	Produkt	Isomeren-verh.	% Ausb.	Strukturformeln
	Butadien	-5	2,2'-Dimethoxy-bicyclopropyl (XXI) <sup>d)</sup>		17	
14	Cyclopentadien	-5	<i>endo/exo</i> -6-Hexyloxy-bicyclo[3.1.0]hexan-(2) (XXII)	3.6 <sup>c)</sup>	70	 XXII: R = n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
15	Cyclopentadien	-5	<i>endo/exo</i> -6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexan-(2) (XXIII)	3.8 <sup>c)</sup>	51	XXIII: R = CH <sub>3</sub>
16	Cyclopenten	-5	<i>exo/endo</i> -6-Hexyloxy-bicyclo[3.1.0]hexan (XXIV)	1.9 <sup>b)</sup>	20	 XXIV: R = n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
17	Cyclopenten	-5	<i>exo/endo</i> -6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexan (XXV)	2.0 <sup>b)</sup>	16	XXV: R = CH <sub>3</sub>
18	Äthylvinyl-äther	-5	<i>cis/trans</i> -1-Methoxy-2-äthoxy-cyclopropan (XXVI)	7.5	51	 XXVI

a) *exo*-Form: Alkoxygruppe und Kohlenwasserstoffrest des Olefins auf verschiedenen Seiten des Dreirings.

*endo*-Form: Alkoxygruppe und Kohlenwasserstoffrest des Olefins auf der gleichen Seite des Dreirings.

b) *exo*-Form überwiegt.

d) Mit Methylithium aus Methylbromid.

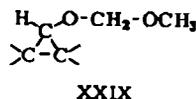
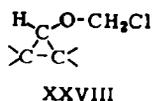
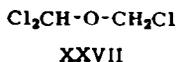
c) *endo*-Form überwiegt.

e) Mit Methylmagnesiumjodid.

f) Nebenprodukt (Isomerengemisch).

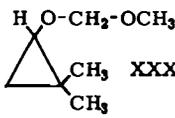
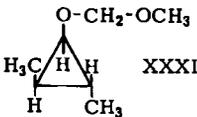
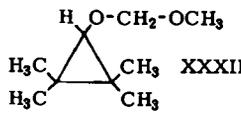
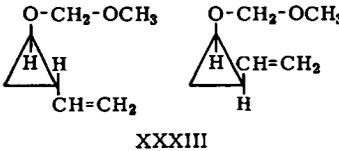
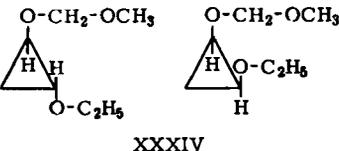
#### SYNTHESEN MIT CHLORMETHYLDICHLORMETHYLÄTHER

Mit Chlormethyldichlormethyläther (XXVII)<sup>11)</sup> anstelle von IX bilden sich analog Chlormethylcyclopropyläther (XXVIII). Wegen ihrer Hydrolyseempfindlichkeit haben wir diese nicht isoliert, sondern sie vor der Aufarbeitung mit Natriummethylat in Formaldehyd-methyl-cyclopropyl-acetale (XXIX) übergeführt (Tab. 2).



<sup>11)</sup> A. DE SONAY, Ber. deutsch. chem. Ges. 27 R, 337 [1894].

Tab. 2. Formaldehyd-methyl-cyclopropyl-acetale

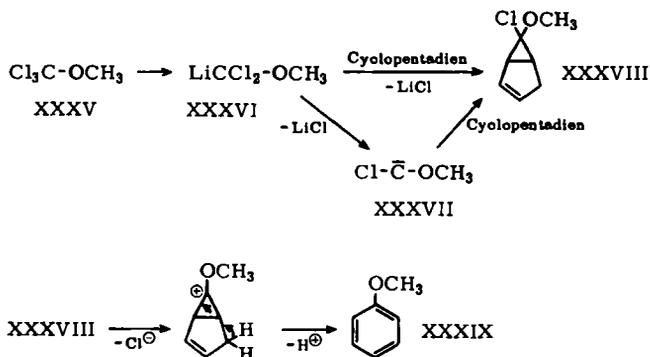
Olefin (ccm)	Temp. °C	Produkt	Mol XXVII	Mol CH <sub>3</sub> Li	% Ausb.	Strukturformeln
Isobuten (600)	Rückfluß- temp.	Formaldehyd-methyl- [2.2-dimethyl-cyclo- propyl]-acetal (XXX)	0.5	0.86	41 <sup>a)</sup>	
<i>trans</i> - Buten-(2) (100)	Rückfluß- temp.	Formaldehyd-methyl- [ <i>trans</i> -2.3-dimethyl- cyclopropyl]-acetal (XXXI)	0.05	0.08	22	
Tetramethyl- äthylen (200)	-5	Formaldehyd-methyl- [2.2.3.3-tetramethyl- cyclopropyl]-acetal (XXXII)	0.1	0.16	22	
Butadien (600)	Rückfluß- temp.	Formaldehyd-methyl- [2-vinyl-cyclopropyl]- acetal (XXXIII)	0.5	0.85	46	
Äthylvinyl- äther (200)	-5	Formaldehyd-methyl- [2-äthoxy-cyclopropyl]- acetal (XXXIV)	0.1	0.16	14	

<sup>a)</sup> Bei einem Verhältnis XXVII: CH<sub>3</sub>Li = 2.8 (positiver GILMAN-Test) ließen sich 11% 1-Äthoxy-2.2-dimethyl cyclopropan nachweisen.

Überraschenderweise sind die Acetale XXIX gegen wäßrige Mineralsäuren sehr stabil<sup>12)</sup>.

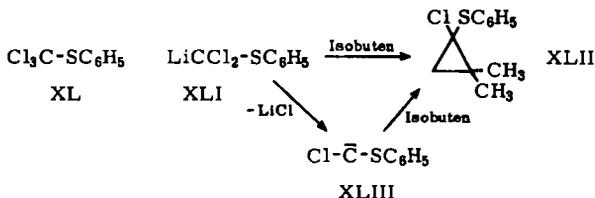
In einem orientierenden Versuch haben wir geprüft, ob die  $\alpha$ -Eliminierung zweier Chloratome auch beim Methyltrichlormethyläther (XXXV) gelingt. Das scheint der Fall zu sein. Jedenfalls erhielten wir zu 21% Anisol (XXXIX), als wir XXXV in Cyclopentadien mit Methylithium umsetzten. Dessen Bildungsweise ist leicht überschaubar. Der zunächst entstehende Methyl-lithiumdichlormethyl-äther (XXXVI) reagiert mit dem Dien — wahrscheinlich über Chlormethoxycarben (XXXVII) als Intermediärprodukt — zu 6-Chlor-6-methoxybicyclo[3.1.0]hexen-(2) (XXXVIII), das dann unter Ringerweiterung HCl eliminiert.

<sup>12)</sup> Die Versuche, XXIX zu Cyclopropanolen zu verseifen, haben wir eingestellt, da wir inzwischen einen ergiebigeren Zugang zu Cyclopropanolen gefunden haben. Ausgehend von Dichlormethyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-äther erhält man Cyclopropyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-äther, die sich in Vinylcyclopropyläther umwandeln lassen. Deren saure Hydrolyse liefert Cyclopropanole. Vgl. J. PAUST und U. SCHÖLLKOPF, Angew. Chem. 77, 262 [1965].



Ob sich die Chlorwasserstoff-Abspaltung wirklich über das hier formulierte Carbonium-Ion vollzieht ist ungewiß. Ein E2-Prozeß kann nicht ausgeschlossen werden.

Erwartungsgemäß kann der Sauerstoff in den  $\alpha$ -Halogenäthern durch andere Heteroatome mit +E-Effekt ersetzt werden. Beispielsweise liefert die Umsetzung von Trichlormethylphenylsulfid (XL) mit Methylithium in Isobuten zu ca. 25% 1-Chlor-1-phenylmercapto-2,2-dimethyl-cyclopropan (XLII)<sup>13</sup>. Als entscheidende Zwischenstufe hat man hier Lithiumdichlor-methylphenylsulfid (XLI) bzw. Chlor-phenylmercaptocarben (XLIII) anzunehmen.



#### STEREOCHEMISCHER ABLAUF DER SYNTHESE UND KONFIGURATION DER ALKOXYCYCLOPROPANE

Wie aus den Versuchen mit *cis*- und *trans*-Buten-(2) hervorgeht (Tab. 1, Versuch Nr. 10 und 11), vollzieht sich die Synthese *cis*-stereospezifisch. Mit Olefinen, die weder ein Symmetriezentrum noch eine Symmetrieachse längs der Doppelbindung besitzen, bilden sich naturgemäß zwei Stereoisomere. Bei 8 der in Tab. 1 aufgezählten 13 Epimerengemische konnten wir die Konfigurationen NMR-analytisch festlegen. Dabei gingen wir in erster Linie von der Tatsache aus, daß im Dreiring die Kopplung *cis*-ständiger Wasserstoffe wirksamer ist als diejenige *trans*-ständiger<sup>14</sup>. Ließen sich die Kopplungskonstanten nicht aus den Spektren entnehmen, so zogen wir zur Konfigurationsbestimmung die chemischen Verschiebungen der zum Sauerstoffatom  $\alpha$ -ständi-

<sup>13</sup> F. P. WOERNER, Dissertat. Univ. Heidelberg 1964, S. 38. XLII erhält man allerdings bequemer durch Metallierung von Dichlormethylphenylsulfid mit Kalium-tert.-butylat in Isobuten.

<sup>14</sup> M. KARPLUS, J. chem. Physics 30, 13 [1959]; J. D. GRAHAM und M. T. ROGERS, J. Amer. chem. Soc. 84, 2249 [1962]; K. B. WIBERG und B. J. NIST, ebenda 85, 2788 [1963]; D. J. PATEL, M. E. H. HOWDEN und J. D. ROBERTS, ebenda 85, 3218 [1963], dort weitere Literatur; U. SCHÖLLKOPF, G. J. LEHMANN, J. PAUST und H.-D. HÄRTL, Chem. Ber. 97, 1527 [1964].

gen Cyclopropylwasserstoffe heran, und zwar wurde angenommen, daß bei den *exo*-Verbindungen dieses Wasserstoffatom bei höherem Feld absorbiert als bei den *endo*-Derivaten<sup>15)</sup>.

Fast durchweg erwiesen sich die  $\alpha$ -Protonen der Alkoxygruppen bei den *exo*-Verbindungen stärker abgeschirmt als bei den *endo*-Addukten. Auch dieser Befund ließ sich in einigen Fällen zur Konfigurationszuordnung nutzen. Eine Ausnahme machen die 6-Alkoxy-bicyclo[3.1.0]-hexene-(2) (*exo/endo*-XXII und -XXIII), für die das Umgekehrte gilt. Wie Molekülmodelle zeigen, liegen in bestimmten Konformationen bei den *endo*-Verbindungen diese Protonen dicht über der Doppelbindung, d. h. in einem Bereich erhöhter Abschirmung<sup>16)</sup>.

Durch Reduktion mit Diimid lassen sich XXII und XXIII in die gesättigten Verbindungen XXIV und XXV mit analoger Konfiguration überführen.

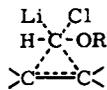
Je nach Olefin bildet sich teils das *exo*- teils das *endo*-Isomere in höherer Ausbeute (vgl. Tab. 1). Die Tatsache, daß bisweilen das *endo*-Derivat bevorzugt entsteht, ist bemerkenswert<sup>17)</sup>. Sie beweist nämlich, daß in dem zur *endo*-Form führenden Übergangszustand elektronische oder VAN DER WAALSSche Anziehungskräfte zwischen den Alkoxygruppen und den Kohlenwasserstoffresten des Olefins wirksam sind, die sogar die Abstoßung zwischen den nicht gebundenen Atomgruppen überspielen können.

#### NMR-SPEKTREN<sup>18)</sup>

Der Konstitutionsbeweis der in Tab. 1 und Tab. 2 aufgeführten Produkte gründet sich im wesentlichen auf die chemischen Verschiebungen und auf die Kopplungskonstanten der Cyclopropan-Protonen. Soweit sich diese Daten einwandfrei aus den Spektren entnehmen lassen, sind sie — zusammen mit den chemischen Verschiebungen ( $H_\alpha$ ) der  $\alpha$ -Protonen der Alkoxygruppen — in Tab. 3 zusammengestellt<sup>19)</sup>.

#### DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Daß die Synthesen über Lithiumchlormethyl-alkyläther (II) verlaufen, darf als sicher angesehen werden. Die Frage ist aber, ob diese unmittelbar, d. h.  $S_N2$ -artig mit der Doppelbindung reagieren (Übergangszustand XLIV) oder ob intermediär Alkoxy-carbene (IV) auftreten (vgl. oben).



XLIV

Grundsätzlich scheinen  $\alpha$ -Lithium- $\alpha$ -chlor-Verbindungen imstande zu sein, unter Umgehung der Carben-Stufe elektrophil und einstufig mit einem Olefin zum Dreiring zu reagieren<sup>20)</sup>. Das konnten kürzlich

- <sup>15)</sup> Diese Regel haben wir hier und in früheren Arbeiten stets bestätigt gefunden. Vgl. I. c.<sup>3)</sup>, und zwar dort besonders Fußnote<sup>10)</sup>, sowie I. c.<sup>1)</sup>, und zwar dort besonders Fußnote<sup>18)</sup>.
- <sup>16)</sup> L. M. JACKMAN, Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 129, Pergamon Press, London 1959.
- <sup>17)</sup> Vgl. I. c.<sup>1)</sup>, S. 1535; ferner G. L. CLOSS, R. A. MOSS und J. J. COYLE, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4985 [1962], und G. L. CLOSS und R. A. MOSS, J. Amer. chem. Soc. **86**, 5042 [1964]; U. SCHÖLLKOPF und H. KÜPPERS, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 105.
- <sup>18)</sup> Aufgenommen mit einem MHz-Gerät (A-60) der Firma Varian Associates, Palo Alto, Calif. Herrn Dr. A. MANNSCHECK, Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, danken wir für die Aufnahmen.
- <sup>19)</sup> NMR-Daten der anderen Verbindungen siehe J. PAUST, Dissertat. Univ. Heidelberg 1964.
- <sup>20)</sup> G. L. CLOSS und R. A. MOSS, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2089 [1964], bezeichnen diese Reaktion als „carbenoide“ Addition.

Tab. 3. NMR-Spektren<sup>a)</sup>  
*A<sub>2</sub>X-Spektren*

Verbindung	H <sub>X</sub>	J <sub>AX</sub>	H <sub>A</sub> <sup>b)</sup>	H <sub>α</sub>
<i>exo</i> -XI	165	3		193
<i>endo</i> -XI	174	6.5	unterhalb 50 <sup>c)</sup>	202
<i>exo</i> -XII	165	2.5		200
<i>endo</i> -XII	176	7	unterhalb 50 <sup>c)</sup>	207
<i>exo</i> -XIV	148.5	2.5		192
<i>endo</i> -XIV	180	6.5	unterhalb 50 <sup>c)</sup>	197
<i>exo</i> -XVII	145	3	—	196
<i>endo</i> -XVII	176	7	25–55	199
<i>exo</i> -XXIV	167	1.5		199
<i>endo</i> -XXIV	184.5	7	unterhalb 50 <sup>c)</sup>	202
<i>exo</i> -XXV	166	3		191
<i>endo</i> -XXV	183.5	7	unterhalb 50 <sup>c)</sup>	197

*ABX-Spektren*

Verbindung	H <sub>X</sub>	J <sub>AX</sub>	J <sub>BX</sub>	H <sub>AB</sub> <sup>b)</sup>	H <sub>α</sub>
XV	166.5	≈ 3	≈ 6	0–35	196
XVI	169	≈ 3.5	≈ 5.5	10–25	201
XVIII	165	≈ 3	≈ 6	15–45	196
XXX	187	≈ 4	≈ 6	10–35	272
XXXI	181.5	≈ 3	≈ 6	15–45	272

a) In Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Kopplungskonstanten in Hz. Chemische Verschiebungen in Hz, bezogen auf TMS als inneren Standard. H<sub>X</sub> ist die chemische Verschiebung des zum Sauerstoffatom α-ständigen Cyclopropan-Protons.

b) Mehrfach aufgespaltene Signale.

c) Signale des Isomerengemisches.

MILLER und WHALEN<sup>21)</sup> bei der Umsetzung von Trichlormethylithium mit Cyclohexen zu Dichlornorcaran wahrscheinlich machen. Demnach sollte sich auch II unmittelbar an die Doppelbindung addieren können. Möglicherweise wird hier aber doch der Weg über das Carben beschritten. Es ist nämlich anzunehmen, daß sich die Abspaltung von Lithiumchlorid aus II leichter vollzieht als aus Trichlormethylithium. Wegen der besonders wirksamen Stabilisierung, die ein Sextett-Kohlenstoff durch ein Sauerstoffatom erfährt, dürfte die Energiedifferenz zwischen II und IV geringer sein als die zwischen Trichlormethylithium und Dichlorcarben.

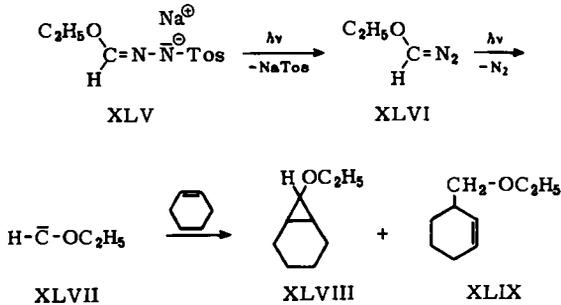
Bei keinem der Versuche konnten wir Einschiebungsprodukte der Alkoxy-carbene in eine C–H-Bindung finden<sup>22)</sup>. Erzeugt man aber Äthoxycarben (XLVII) durch Photolyse des Natriumsalzes von Ameisensäure-äthylester-tosylhydrazon (XLV), d. h. über Äthoxydiazomethan (XLVI)<sup>23)</sup>, dann bildet sich mit Cyclohexen neben *exo*- und *endo*-Äthoxynorcaran (XLVIII) noch 3-Äthoxymethyl-cyclohexen-(1) (XLIX)<sup>24)</sup>.

<sup>21)</sup> W. T. MILLER und D. M. WHALEN, J. Amer. chem. Soc. **86**, 2089 [1964].

<sup>22)</sup> Die Frage, ob sich aus α-Lithium-α-halogen-äthern bereitwillig Alkoxy-carbene bilden, haben wir bereits früher diskutiert und experimentell zu klären versucht. Vgl. I. c.<sup>3)</sup>, und zwar S. 641.

<sup>23)</sup> Die photolytisch aus den Alkalisalzen von Tosylhydrazonen entstehenden Diazoverbindungen scheinen im gleichen oder ähnlichen Energiezustand vorzuliegen, wie die thermisch nach Bamford-Stevens erhältlichen. Vgl. W. G. DAUBEN und F. G. WILLEY, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1497 [1962]; S. J. CRISTOL und J. K. HARRINGTON, J. org. Chemistry **28**, 1413 [1963].

<sup>24)</sup> H. SCHUMACHER, unveröffentlichte Versuche in unserem Laboratorium. XLIX halten wir für das Produkt einer direkten Einschiebung, obwohl die Verbindung theoretisch auch auf mehrstufigem radikalischem Wege entstanden sein könnte. XLVIII wird durch Bestrahlen nicht in XLIX umgewandelt.



Auf den ersten Blick spricht dieses Resultat gegen das Auftreten von „freien“ Carbenen bei den oben beschriebenen Versuchen. Gegen diesen Schluß läßt sich aber folgendes einwenden. Bei der photochemischen Erzeugung eines Carbens aus einer Diazoverbindung entsteht primär wohl ein „heißes“ Teilchen, d. h. ein Molekül mit erhöhter kinetischer Energie und angeregten Schwingungszuständen<sup>25</sup>). Reagiert ein solches Carben mit dem Olefin, ehe es seine überschüssige Energie an das Medium abgegeben hat<sup>26</sup>), so könnte es sehr wohl zur C—H-Einschiebung befähigt sein, auch dann, wenn das durch  $\alpha$ -Eliminierung (bei tiefer Temperatur) entstehende „gewöhnliche“ Carben zu dieser energetisch aufwendigen Reaktion nicht in der Lage ist.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, danken wir für die gewährte Unterstützung.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Metallierungen wurden in Dreihalskolben ausgeführt, die mit Tropftrichter (Druckausgleich), Thermometer, Rührmagnet und Stickstoffzuleitung versehen waren. Bei flüchtigen Olefinen arbeitete man gelegentlich mit Kühlfingern (CO<sub>2</sub>/Aceton-Füllung) unter Rückfluß.

Alle gaschromatographischen Analysen und Trennungen wurden am Fraktometer 116 E der Firma Perkin-Elmer & Co GmbH, Überlingen, Bodensee, ausgeführt. Bei den quantitativen Bestimmungen wurde angenommen, daß die Bandenflächen den Gewichtsanteilen proportional sind.

#### Versuche mit Methyldichlormethyläther und Dichlormethylhexyläther

Methyldichlormethyläther wurde nach l. c.<sup>9)</sup> gewonnen, Dichlormethylhexyläther in Anlehnung daran. Das gebildete Phosphoroxchlorid wurde bei 40° i. Wasserstrahlvak. in einem Rotationsverdampfer abdestilliert und das Rohprodukt in kleinen Portionen rektifiziert, da es vor dem Sieden stark schäumte.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>O (185.1) Ber. C 45.42 H 7.62 Cl 38.31 Gef. C 45.37 H 7.78 Cl 38.27

NMR-Spektrum: Singulett bei 427 Hz, Triplett bei 237 Hz ( $J = 6.5$  Hz).

#### Allgemeines zur Synthese der Alkoxy-cyclopropane

Der Dichlormethylalkyläther wurde im Olefin vorgelegt und die ätherische Lösung von Methylithium, hergestellt aus Methyljodid und Lithium, bis zum positiven GILMAN-Test zuge tropft. Danach wurde bis zur klaren Lösung Wasser zugesetzt, im Scheidetrichter getrennt,

<sup>25</sup>) Vgl. etwa H. M. FREY in W. KIRMSE, Carbene Chemistry, S. 217ff., Academic Press, New York-London 1964.

<sup>26</sup>) Dies ist zwar unwahrscheinlich, aber nicht unmöglich, besonders was die Schwingungsenergie anlangt.

die wäbr. Schicht einige Male mit Äther extrahiert und die Ätherlösungen mit Wasser gewaschen. Schied sich während der Aufarbeitung Jod aus, so wurde mit 10-proz. Hydrogensulfidlösung geschüttelt, da der Dreiring der Alkoxy-cyclopropane mit Jod langsam geöffnet wird (unter Bildung von Alkyljodid).

*exo/endo-7-Methoxy-norcaran (XI)*: 11.5 g (0.1 Mol) *Methyldichlormethyläther*, 200 ccm *Cyclohexen*, 155 ccm 1.1 *n* äther. *Methylithium* in 2 Stdn., 20°. — Die Ätherlösung wurde über eine 60-cm-Füllkörperkolonne mit verspiegeltem Vakuum-Mantel destilliert (Rücklauf ca. 8 : 1). Die Fraktion bis Sdp.<sub>760</sub> 44° enthält *Methylisopropyläther* und *Methyljodid* (28 %) neben Äther. Weitere Destillation lieferte bis zum Sdp.<sub>760</sub> 85° hauptsächlich Cyclohexen. Die Zusammensetzung des Rückstandes wurde gaschromatographisch ermittelt (2-m-Polyäthylenglykol-Silbernitrat-Säule, 90°, H<sub>2</sub>): 52 % Cyclohexen, 17 % *endo*-XI, 29 % *exo*-XI und 2 % einer unbekanntenen Verbindung. Fraktionieren an einer 12-cm-Vigreux-Kolonne erbrachte 4.0 g (31 %) *exo/endo*-XI; Sdp.<sub>15</sub> 50—52°.

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.10 Gef. C 76.11 H 10.90

Ein bei -50° ausgeführter Versuch lieferte hauptsächlich *Methylisopropyläther* und nur 4 % XI.

Entsprechende Versuche bei +20° mit *Methylithium aus Methylbromid* (180 ccm 1.1 *n* äther. Lösung) und *Methylmagnesiumjodid* (205 ccm 1.0 *n* äther. Lösung) ergaben 5.5 bzw. 1 % XI (gaschromatographisch ermittelt, 2-m-R-Säule, 130°, H<sub>2</sub>).

*exo/endo-7-Hexyloxy-norcaran (XII)*: 18.5 g (0.1 Mol) *Dichlormethylhexyläther*, 200 ccm *Cyclohexen*, 165 ccm 1.0 *n* äther. *Methylithium* in 2 Stdn., 20°. — Bei ca. 40° destillierte man i. Wasserstrahlvak. niedrig siedende Substanzen und Cyclohexen ab. Der Rückstand wurde aus einem 200-ccm-Kolben, der tief in ein Ölbad tauchte (Schäumen!) an einer 12-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Beim Sdp.<sub>18</sub> 53—54° gingen 6.0 g (42 %) *Isopropylhexyläther* über, beim Sdp.<sub>18</sub> 133—136° 7.0 g (36 %) *exo/endo*-XII. Isomerenverhältnis 3.2 : 1 (gaschromatographisch ermittelt, 2-m-R-Säule, 208°, H<sub>2</sub>).

C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O (196.3) Ber. C 79.52 H 12.32 Gef. C 79.32 H 12.46

*Isomerentrennung*: 3 g des Isomerengemisches XII wurden in einer 120 cm langen Säule an 450 g neutralem Aluminiumoxyd chromatographiert; das *endo*-Addukt ließ sich mit Petroläther (40°) bevorzugt eluieren.

*exo/endo-7-Hexyloxy-2-oxa-bicyclo[4.1.0]heptan (XIII)*: 18.5 g (0.1 Mol) *Dichlormethylhexyläther*, 200 ccm *2.3-Dihydro-pyran*, 135 ccm 1.2 *n* äther. *Methylithium* in 3 Stdn., 20°. Der GILMAN-Test blieb negativ. — An einer 12-cm-Vigreux-Kolonne destillierte man niedrig siedende Substanzen und *2.3-Dihydro-pyran* ab, wobei gegen Ende bei 90° Badtemperatur Wasserstrahlvak. angelegt wurde. Der Rückstand lieferte 9.5 g (48 %) *exo/endo*-XIII mit Sdp.<sub>14</sub> 130—133°. Isomerenverhältnis 2.5 : 1 (gaschromatographisch ermittelt, 2-m-R-Säule, 198°, H<sub>2</sub>). Eine Konfigurationszuordnung war nicht möglich.

C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (198.3) Ber. C 72.68 H 11.18 Gef. C 72.45 H 11.15

*endo/exo-9-Methoxy-bicyclo[6.1.0]nonan (XIV)*: 11.5 g (0.1 Mol) *Methyldichlormethyläther*, 200 ccm *cis-Cycloocten*, 160 ccm 1.0 *n* äther. *Methylithium* in 2.5 Stdn., 20°. — Niedrig siedende Substanzen und Cycloocten wurden über eine 12-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert, der Rückstand i. Wasserstrahlvak. destilliert: 6.6 g (43 %) *endo/exo*-XIV mit Sdp.<sub>14</sub> 98—100°. Isomerenverhältnis 2.0 : 1 (gaschromatographisch ermittelt, 2-m-R-Säule, 188°, H<sub>2</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O (154.2) Ber. C 77.93 H 11.70 Gef. C 77.86 H 11.92

Die Isomeren trennten wir durch präparative Gaschromatographie (R-Säule, 180°, H<sub>2</sub>). Das *exo*-Isomere hat die höhere Retentionszeit.

*1-Methoxy-2.2-dimethyl-cyclopropan (XV)*: 11.5 g (0.1 Mol) *Methyldichlormethyläther*, 200 ccm *Isobuten*, 110 ccm 1.4 *n* äther. *Methylithium* in 3 Stdn.,  $-10^{\circ}$ . — Nach Abdampfen des *Isobutens* wurden die niedrig siedenden Substanzen an einer 60-cm-Füllkörperkolonne mit verspiegeltem Vakuum-Mantel abdestilliert (Rücklauf ca. 8 : 1), bis das Thermometer  $46^{\circ}$  zeigte. Den Rückstand destillierte man, um eventuell vorhandene schwer flüchtige Substanzen abzutrennen, ohne Kolonne bis zur Badtemperatur  $150^{\circ}$ . Das Destillat (14.1 g) wurde gaschromatographisch untersucht (2-m-R-Säule,  $100^{\circ}$ ,  $H_2$ ). Es enthielt 5.5 g (55%) *XV*. *XV* ist auffallend flüchtig und läßt sich bei kleinen Ansätzen vom Äther durch Destillation nur schwer quantitativ abtrennen. Eine Probe wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert (2-m-R-Säule,  $90^{\circ}$ ,  $H_2$ ); Sdp.<sub>760</sub>  $80-81^{\circ}$ .

$C_6H_{12}O$  (100.1) Ber. C 71.93 H 12.08 Gef. C 71.87 H 12.09

*1-Hexyloxy-2.2-dimethyl-cyclopropan (XVI)*: 18.5 g (0.1 Mol) *Dichlormethylhexyläther*, 200 ccm *Isobuten*, 95 ccm 1.4 *n* äther. *Methylithium* in 2 Stdn.,  $-10^{\circ}$ . — Nach Abdampfen des *Isobutens* wurden die niedrig siedenden Substanzen über eine 12-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Destillation des Rückstandes i. Vak. lieferte beim Sdp.<sub>65</sub>  $80-83^{\circ}$  15% *Isopropylhexyläther* und beim Sdp.<sub>65</sub>  $108-111^{\circ}$  13.4 g (79%) *XVI*.

$C_{11}H_{22}O$  (170.3) Ber. C 77.58 H 13.02 Gef. C 77.88 H 12.09

*endo/exo-1-Methoxy-cis-2.3-dimethyl-cyclopropan (XVII) und 1-Methoxy-trans-2.3-dimethyl-cyclopropan (XVIII)*: Je 2.9 g (0.025 Mol) *Methyldichlormethyläther*, je 50 ccm *cis-* bzw. *trans-Buten-(2)*, je 30 ccm 1.2 *n* äther. *Methylithium* in 0.5 Stdn.,  $-10^{\circ}$ . — Äther und andere niedrig siedende Verbindungen wurden an einer 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert, bis das Thermometer  $46^{\circ}$  zeigte. Die Rückstände destillierte man (ohne Kolonne) bis zu  $150^{\circ}$  Badtemperatur, um eventuell vorhandene schwer flüchtige Substanzen abzutrennen. In den Destillaten bestimmte man die Ausbeuten an *endo/exo-XVII* und *XVIII* gaschromatographisch (2-m-R-Säule,  $100^{\circ}$ ,  $H_2$ ).

*Versuch mit cis-Buten-(2)*: 6.5 g Destillat, 1.2 g (49%) *endo/exo-XVII*. Isomerenverhältnis 7.1 : 1. Im Gaschromatogramm fehlte die Bande von *XVIII*. Reine Proben von *endo-XVII* (Sdp.  $97-98^{\circ}$ ) und *exo-XVII* (Sdp.  $94-95^{\circ}$ ) wurden gaschromatographisch abgetrennt (R-Säule,  $100^{\circ}$ ,  $H_2$ ).

$C_6H_{12}O$  (100.1) Ber. C 71.93 H 12.08 Gef. C 71.74 H 12.09

*Versuch mit trans-Buten-(2)*: 7.1 g Destillat, 1.3 g (52%) *XVIII*. Eine Probe wurde wie bei *endo/exo-XVII* abgetrennt, Sdp.<sub>760</sub>  $86-88^{\circ}$ .

$C_6H_{12}O$  (100.1) Ber. C 71.93 H 12.08 Gef. C 71.94 H 12.12

*cis/trans-1-Methoxy-2-vinyl-cyclopropan (XX) und 2.2'-Dimethoxy-bicyclopropyl (XXI)*: 11.5 g (0.1 Mol) *Methyldichlormethyläther*, 200 ccm *Butadien*, 120 ccm 1.2 *n* äther. *Methylithium* in 2.5 Stdn., bei  $-5$  bis  $-10^{\circ}$ . — Nach Abdampfen des *Butadiens* wurde über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne destilliert, Rücklauf ca. 8 : 1, bis das Thermometer  $46^{\circ}$  zeigte. Den Rückstand destillierte man (ohne Kolonne) bis zu  $150^{\circ}$  Badtemperatur. Das Destillat (13.8 g) wurde gaschromatographisch untersucht (2-m-R-Säule,  $67^{\circ}$ ,  $H_2$ ): Neben Äther und einer unbekanntem Substanz enthielt es 6.4 g (65%) *cis/trans-XX*; Isomerenverhältnis 1.4 : 1. Durch zweimaliges Fraktionieren an einer 12-cm-Vigreux-Kolonne erhielt man reines *cis/trans-XX*; Sdp.<sub>760</sub>  $95-97^{\circ}$ .

$C_6H_{10}O$  (98.1) Ber. C 73.42 H 10.27 Gef. C 73.65 H 10.43

Aus dem Destillationsrückstand erhielt man beim Sdp.<sub>16</sub>  $64-66^{\circ}$  1.2 g (17%) des *Bis-Adduktes XXI* (Isomergemisch). Im NMR-Spektrum liegen die Signale von 6 Cyclopropyl-Protonen zwischen 10 und 50 Hz.

$C_8H_{14}O_2$  (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.62 H 10.16

*cis/trans-1-Hexyloxy-2-vinyl-cyclopropan (XIX)*: 18.5 g (0.1 Mol) *Dichlormethylhexyläther*, 200 ccm *Butadien*, 110 ccm 1.2*n* Äther. *Methylithium* in 2 Stdn., bei  $-5$  bis  $-10^\circ$ . — Nach Abdampfen des *Butadiens* destillierte man Äther und andere niedrig siedende Substanzen an einer 12-cm-Vigreux-Kolonne ab, legte dann 65 Torr Vak. an und steigerte die Badtemperatur auf  $165^\circ$ . Das Destillat wurde gaschromatographisch analysiert (2-m-R-Säule,  $160^\circ$ ,  $H_2$ ): Neben *Isopropylhexyläther* und einer unbekanntenen Substanz enthielt es nur *cis/trans-XIX*, Isomerenverhältnis 1.3 : 1. Fraktionieren an einer 12-cm-Vigreux-Kolonne lieferte beim Sdp.<sub>65</sub>  $80-83^\circ$  16% *Isopropylhexyläther* und beim Sdp.<sub>65</sub>  $120-123^\circ$  12.7 g (76%) *cis/trans-XIX*. Destilliert man *XIX* bei Normaldruck, so tritt teilweise Zersetzung ein, wobei sich im Destillationskolben eine hellgelbe harzige Substanz abscheidet.

$C_{11}H_{20}O$  (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.31 H 12.18

Die IR-Spektren von *cis/trans-XX* und *cis/trans-XIX* zeigen bei 890 und 1630/cm die Absorptionsbanden endständiger Vinylgruppen.

*endo/exo-6-Hexyloxy-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (XXII)*: 18.5 g (0.1 Mol) *Dichlormethylhexyläther*, 200 ccm frisch dest. *Cyclopentadien*, 100 ccm 1.4*n* Äther. *Methylithium* in 2 Stdn.,  $-5^\circ$ . Der GILMAN-Test bleibt negativ. — Äther und *Cyclopentadien* wurden bei  $40^\circ$  Badtemperatur i. Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer abgezogen. Das Isomerenverhältnis wurde gaschromatographisch aus dem Rückstand ermittelt (2-m-R-Säule,  $145^\circ$ ,  $H_2$ ): 3.6 : 1. Der Rückstand wurde aus einem 150-ccm-Kolben über eine 12-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Sdp.<sub>14</sub>  $104-105^\circ$ : *endo/exo-XXII*, 12.6 g (70%); Sdp.<sub>14</sub>  $46-49^\circ$ : *Isopropylhexyläther*, 2.4 g (17%). Zwischen Sdp.<sub>14</sub>  $85$  und  $100^\circ$  ging etwas *Dicyclopentadien* über. Sämtliche Fraktionen waren gelb gefärbt.

$C_{12}H_{20}O$  (180.3) Ber. C 79.94 H 11.13 Gef. C 79.73 H 11.20

*Isomerentrennung*: 3 g *endo/exo-XXII* wurden in einer 120 cm langen Säule über 450 g neutrales Aluminiumoxyd chromatographiert. *endo-XXII* zersetzte sich dabei unter Braunfärbung des Säulenmaterials. *exo-XXII* wurde mit Petroläther ( $40^\circ$ ) eluiert, dem 3% Äther beigemischt waren. — An saurem Aluminiumoxyd war die *endo-Form* stabil und wurde mit Petroläther ( $40^\circ$ ) vor dem *exo-Isomeren* ausgewaschen.

*Hydrierung mit Diimid*<sup>27)</sup>: Je ca. 0.5 g *endo-* bzw. *exo-XXII* (2.8 mMol) und je 0.3 g (ca. 6 mMol) *Hydrazinhydrat* wurden in je 30 ccm Pyridin gelöst. Man setzte einige mg Kupfer(II)-sulfat zu, ließ Luft durch die Mischung perlen und rührte über Nacht bei  $45-50^\circ$ . Am Ende der Reaktion hatte sich die Lösung tief braun gefärbt. Nach Zusatz von je 50 ccm Wasser und Petroläther ( $40^\circ$ ) trennte man die Petrolätherschicht ab, schüttelte die letzten Reste Pyridin mit *n/10* HCl aus, wusch mit Wasser neutral, trocknete mit Natriumsulfat und rektifizierte: *endo-XXIV* Sdp.<sub>14</sub>  $111^\circ$ , 0.5 g; *exo-XXIV* Sdp.<sub>14</sub>  $113^\circ$ , 0.5 g.

$C_{12}H_{22}O$  (182.3) Ber. C 79.05 H 12.16 Gef. C 79.3 H 12.03

*endo/exo-6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (XXIII)*: 11.5 g (0.1 Mol) *Methyldichlormethyläther*, 200 ccm frisch dest. *Cyclopentadien*, 110 ccm 1.4*n* Äther. *Methylithium* in 2.5 Stdn.,  $-5^\circ$ . Der GILMAN-Test bleibt negativ. — Bei maximal  $60^\circ$  Badtemperatur wurde ein Gemisch von Äther und *Cyclopentadien* über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Den Rückstand fraktionierte man an einer 12-cm-Vigreux-Kolonne: 5.6 g (51%) *endo/exo-XXIII*, Sdp.<sub>760</sub>  $120-123^\circ$ , Isomerenverhältnis 3.8 : 1 (2-m-R-Säule,  $75^\circ$ ,  $H_2$ ). Der Nachlauf bestand im wesentlichen aus *Dicyclopentadien*.

$C_7H_{10}O$  (110.2) Ber. C 76.32 H 9.15 Gef. C 76.04 H 9.15

<sup>27)</sup> E. J. COREY, W. L. MOCK und D. J. PASTO, *Tetrahedron Letters* [London] **1961**, 347; S. HÜNIG, H. R. RULLER und W. THIER, ebenda **1961**, 353.

*endo/exo-XXIII* wurde, wie oben für *endo*- und *exo-XXII* beschrieben, mit *Diimid* zu den gesättigten Verbindungen *endo/exo-XXV* hydriert.

$C_7H_{12}O$  (112.2) Ber. C 74.95 H 10.76 Gef. C 74.92 H 10.75

*exo/endo-6-Hexyloxy-bicyclo[3.1.0]hexan (XXIV)*: 4.6 g (0.025 Mol) *Dichlormethylhexyläther*, 50 ccm *Cyclopenten*, 30 ccm 1.4*n* äther. *Methylithium* in 1 Stde.,  $-5^\circ$ . — Destillation an einer 12-cm-Vigreux-Kolonne lieferte 1.5 g (40%) *Isopropylhexyläther*, Sdp.<sub>16</sub> 47–49°, daneben 0.9 g (20%) *exo/endo-XXIV* mit Sdp.<sub>16</sub> 110–112°; Isomerenverhältnis 1.9 : 1 (2-m-R-Säule, 180°, H<sub>2</sub>). Ein Nachlauf von 2.2 g bestand aus Substanzen, die auch bei der Metallierung von *Dichlormethylhexyläther* in Benzol oder Pentan entstehen.

*exo/endo-6-Methoxy-bicyclo[3.1.0]hexan (XXV)*: 2.8 g (0.025 Mol) *Methyldichlormethyläther*, 50 ccm *Cyclopenten*, 34 ccm 1.4*n* äther. *Methylithium* in 40 Min.,  $-5^\circ$ . — Äther und *Cyclopenten* wurden über eine 12-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert; den Rückstand destillierte man ohne Kolonne und erhielt beim Sdp. 123–125° 0.5 g (16%) *exo/endo-XXV*; Isomerenverhältnis 2.0 : 1 (2-m-R-Säule, 78°, H<sub>2</sub>).

*cis/trans-1-Methoxy-2-äthoxy-cyclopropan (XXVI)*: 200 ccm *Äthylvinyläther* kühlte man auf  $-20^\circ$  und setzte 11.5 g (0.1 Mol) *Methyldichlormethyläther* zu, den man zuvor mit einem Stückchen blanken Natriums von Spuren Salzsäure befreit hatte. Dann tropfte man während 2 Stdn. 160 ccm 1*n* äther. *Methylithium* zu und ließ die Temperatur nach Zugabe von einigen ccm Base auf  $-5^\circ$  ansteigen. Niedrig siedende Substanzen destillierte man über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne ab und rektifizierte den Rückstand an einer 12-cm-Vigreux-Kolonne: Beim Sdp.<sub>760</sub> 126–128° gingen 5.9 g (51%) *cis/trans-XXVI* über; Isomerenverhältnis 7.5 : 1 (2-m-R-Säule, 125°, H<sub>2</sub>).

$C_6H_{12}O_2$  (116.2) Ber. C 62.04 H 10.41 Gef. C 62.29 H 10.39

#### Versuche mit *Chlormethyl-dichlormethyläther*

*Chlormethyl-dichlormethyläther* wurde in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>11)</sup> durch Einleiten von *Chlor* in *Methylchlormethyläther* hergestellt (Kolben aus Duranglas). Zunächst chlorierte man mit schwachem Chlorstrom (ca. 60 ccm/Min.) im indifferenten Tageslicht<sup>28)</sup>. Von Zeit zu Zeit entnahm man Proben und prüfte den Siedebereich des Gemischs. Hatte dieser 90–100° erreicht, so wurde unter Bestrahlung mit einer UV-Lampe (70 W Hg-Hochdrucklampe Hanau Q 81, Duranglaskolben) schneller chloriert. Den Chlorstrom regelte man so, daß die Temperatur des Gemischs nicht über 80° stieg (beginnende Zersetzung). Als der Siedebereich auf 120–135° gestiegen war, wurde die Chlorierung beendet. Destillation an einer 60-cm-Füllkörperkolonne mit verspiegeltem Vakuum-Mantel (Rückfluß ca. 8 : 1) lieferte als Hauptprodukt *Chlormethyl-dichlormethyläther*, Sdp.<sub>760</sub> 128–130°<sup>29)</sup>.

$C_2H_3Cl_3O$  (149.4) Ber. C 16.08 H 2.02 Cl 71.09 Gef. C 15.96 H 2.02 Cl 71.05

NMR-Spektrum: Singulett bei 335 und 433 Hz mit relativen Flächen 2 : 1.

#### Allgemeines zur Synthese der *Formaldehyd-methyl-cyclopropyl-acetale*

Die Ausbeute an *Formaldehyd-methyl-cyclopropyl-acetalen* sinkt, wenn die Mischung während des Metallierens zu schwach gerührt wird, wenn die Base zu rasch eingetroppt wird oder wenn ihr Titer über 1*n* liegt. Um eine gleichmäßige Tropfgeschwindigkeit zu erzielen, brachte man am Abgang des Tropftrichters eine Kapillare an (ca. 1 mm Durchmesser). Der

<sup>28)</sup> Wenn nicht genügend Licht zutreten kann, reichert sich *Chlor* unter Gelbfärbung in der Lösung an und reagiert bei geringer Beleuchtungszunahme explosionsartig. Während der ersten Phase der Chlorierung muß die Flüssigkeit farblos bleiben.

<sup>29)</sup> Bei der Destillation des Chlorierungsgemischs wurden anstelle von Siedesteinchen, die eine rasche Zersetzung katalysierten, Glassplitter verwendet.

Tropftrichter wurde auf einen der äußeren Hälse des Dreihalskolbens gesetzt, so daß die Base an der Innenwand herabließ. Dadurch erfolgte die Zugabe des Metallierungsmittels bei intensivem Rühren nahezu kontinuierlich. Das Reaktionsgemisch wurde nach Zugabe des Methylolithiums in eine Lösung von Natriummethylat in Methanol eingegossen (leichte Erwärmung) und über Nacht gerührt. Man setzte Wasser zu, bis die Salze gelöst waren, trennte die Ätherschicht ab und wusch das Wasser/Methanol-Gemisch mehrmals mit Petroläther (40°). Die vereinigten organischen Phasen wusch man wiederholt mit Wasser, um Alkali und Methanol zu entfernen, trocknete mit Calciumchlorid und destillierte.

*Formaldehyd-methyl-[2.2-dimethyl-cyclopropyl]-acetal (XXX):* 75 g (0.5 Mol) *Chlormethyl-dichlormethyläther*, 600 ccm *Isobuten*, 860 ccm 1.0 *n* äther. *Methylolithium* in 12 Stdn. bei Rückflußtemperatur. Anschließend wurde in eine Lösung von 30 g Natrium in 700 ccm Methanol eingegossen. — Niedrig siedende Substanzen destillierte man bei maximal 65° Badtemperatur über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen ab. Den Rückstand fraktionierte man an einer 12-cm-Vigreux-Kolonnen. Das Destillat vom Sdp.<sub>760</sub> 125—134° (34 g) enthält 41% *XXX* und daneben noch 3 unbekannte Substanzen (gaschromatographisch ermittelt, 2-m-R-Säule, 105°, H<sub>2</sub>). Dieses Destillat wurde an einer 60-cm-Füllkörperkolonne mit verspiegeltem Vakuum-Mantel fraktioniert (Rücklauf ca. 10:1). Beim Sdp.<sub>760</sub> 128—129° gingen 15.2 g Destillat über, das nach gaschromatographischer Analyse zu 97% aus *XXX* bestand. Eine Probe wurde an einer präparativen R-Säule abgetrennt (110°, H<sub>2</sub>): Sdp.<sub>760</sub> 128—129°.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (130.2) Ber. C 64.58 H 10.84 Gef. C 64.33 H 10.68

*1-Äthoxy-2.2-dimethyl-cyclopropan:* 15 g (0.1 Mol) *Chlormethyl-dichlormethyläther*, 200 ccm *Isobuten*, 312 ccm 0.9 *n* äther. *Methylolithium* in 10 Stdn. bei Rückflußtemperatur. Positiver GILMAN-Test. — Niedrig siedende Substanzen wurden bei maximal 60° Badtemperatur über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Der Rückstand lieferte an einer 12-cm-Vigreux-Kolonnen 4.0 g Destillat (Sdp.<sub>760</sub> 80—135°) mit 11% *1-Äthoxy-2.2-dimethyl-cyclopropan* (gaschromatographisch ermittelt, 2-m-R-Säule, 55°, H<sub>2</sub>). Eine Probe wurde an der präparativen R-Säule abgetrennt (90°, H<sub>2</sub>), Sdp.<sub>760</sub> 95—96°.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O (114.2) Ber. C 73.62 H 12.36 Gef. C 73.55 H 12.49

NMR-Spektrum: ABX-System der Cyclopropan-Protonen mit H<sub>X</sub><sup>1</sup> 170 Hz, J<sub>AX</sub> 5.5 Hz, J<sub>BX</sub> 7 Hz; H<sub>AB</sub> 0—35 Hz.

*Formaldehyd-methyl-[trans-2.3-dimethyl-cyclopropyl]-acetal (XXXI):* 7.5 g (0.05 Mol) *Chlormethyl-dichlormethyläther*, 100 ccm *trans-Buten-(2)*, 90 ccm 0.9 *n* äther. *Methylolithium* in 3 Stdn., Rückflußtemperatur. Die Mischung wurde dann in eine Lösung von 9 g Natrium in 200 ccm Methanol eingegossen. — Niedrig siedende Substanzen destillierte man bei maximal 60° Badtemperatur über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen ab. Der Rückstand lieferte an einer 12-cm-Vigreux-Kolonnen eine Fraktion vom Sdp.<sub>760</sub> 128—137°, 2.9 g, die gaschromatographisch analysiert wurde (2-m-C-Säule, 95°, H<sub>2</sub>): Ausb. an *XXXI* 22%; daneben 2 unbekannte Substanzen.

*Formaldehyd-methyl-[2.2.3.3-tetramethyl-cyclopropyl]-acetal (XXXII):* 15 g (0.1 Mol) *Chlormethyl-dichlormethyläther*, 200 ccm *Tetramethyläthylen*, 160 ccm 1.0 *n* äther. *Methylolithium* in 6.5 Stdn., bei —4 bis —7°. Anschließend wurde in eine Lösung von 14 g Natrium in 300 ccm Methanol eingegossen. — Niedrig siedende Substanzen destillierte man an einer 25-cm-Vigreux-Kolonnen bei maximal 90° Badtemperatur ab. Der Rückstand lieferte (ohne Kolonne) beim Sdp. 163—172° eine Fraktion von 4.0 g, in der nach gaschromatographischer Analyse (2-m-R-Säule, 150°, H<sub>2</sub>) 22% *XXXII* enthalten waren. Eine Probe wurde durch präparative Gaschromatographie isoliert (R-Säule, 160°, H<sub>2</sub>): Sdp.<sub>760</sub> 154—156°.

C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (158.2) Ber. C 68.31 H 11.46 Gef. C 68.03 H 11.33

NMR-Spektrum: Singulett bei 59, 62, 165, 200 und 270 Hz (Flächenverhältnis 6 : 6 : 1 : 3 : 2).

*Formaldehyd-methyl-[2-vinyl-cyclopropyl]-acetal (XXXIII)*: 75 g (0.5 Mol) *Chlormethyl-dichlormethyläther*, 600 ccm *Butadien*, 940 ccm 0.9 *n* äther. *Methylithium* in 12 Stdn., Rückflußtemperatur; eingegossen in eine Lösung von 30 g Natrium in 600 ccm Methanol. — Niedrig siedende Substanzen wurden über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne mit Dephlegmator (Rücklauf 6 : 1) bei maximal 70° Badtemperatur abdestilliert. Der Rückstand lieferte an einer 12-cm-Vigreux-Kolonne 34 g Destillat (Sdp. 128–139°) mit 46% *cis/trans-XXXIII* (gaschromatographisch ermittelt, 2-m-R-Säule, 102°, H<sub>2</sub>). Eine Probe wurde an einer präparativen R-Säule isoliert (104°, H<sub>2</sub>); die Isomeren wurden dabei getrennt aufgefangen: *trans-XXXIII* Sdp.<sub>760</sub> 133–134°, *cis-XXXIII* Sdp.<sub>760</sub> 138–139°. Die Zuordnung folgt aus der chemischen Verschiebung des dem Sauerstoff benachbarten Cyclopropan-Protons<sup>15</sup>).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (128.2) Ber. C 65.59 H 9.44 Gef. C 65.53 H 9.56

*Formaldehyd-methyl-[2-äthoxy-cyclopropyl]-acetal (XXXIV)*: 200 ccm *Äthylvinyläther* kühlte man auf –20° ab und setzte dann 15 g (0.1 Mol) *Chlormethyl-dichlormethyläther* zu, den man mit einem Stückchen blanken Natriums von Spuren Salzsäure befreit hatte. Dazu tropfte man in 7 Stdn. 160 ccm 1.0 *n* äther. *Methylithium* und ließ die Temperatur auf –5° steigen, sobald einige ccm Base eingetropt waren. Anschließend wurde in eine Lösung von 14 g Natrium in 300 ccm Methanol eingegossen. — Niedrig siedende Substanzen wurden bei maximal 75° Badtemperatur über eine 12-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Den Rückstand destillierte man ohne Kolonne und fing die Fraktion vom Sdp. 156–169° gesondert auf (6.5 g). Sie enthielt 14% *cis/trans-XXXIV* (gaschromatographisch ermittelt, 2-m-R-Säule, 155°, H<sub>2</sub>). Eine Probe wurde an der präparativen R-Säule abgetrennt (160°, H<sub>2</sub>). Die Isomeren wurden dabei getrennt aufgefangen: In geringerer Menge vorliegendes Isomeres Sdp.<sub>760</sub> 163 bis 164°, überwiegendes Isomeres Sdp. 166–168°; die Zuordnung der Konfiguration war nicht möglich.

C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (146.2) Ber. C 57.52 H 9.65 Gef. C 57.21 H 9.68

*Versuch mit Methyltrichlormethyläther*: 15 g (0.1 Mol) *Methyltrichlormethyläther*<sup>30</sup>, 200 ccm *Cyclopentadien*, 240 ccm 0.9 *n* äther. *Methylithium* in 5 Stdn., –10° (negativer GILMAN-TEST). — Die niedrig siedenden Substanzen wurden bei Raumtemperatur und Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand destillierte man bei 760 Torr über eine 12-cm-Vigreux-Kolonne. Bei etwa 60° begann die Mischung zu schäumen und färbte sich dunkel. Zwischen 140 und 166° gingen 8.1 g gelbliches Destillat über. Gaschromatographisch ließen sich darin neben *Dicyclopentadien* 21% *Anisol (XXXIX)* nachweisen (2-m-R-Säule, 134°, H<sub>2</sub>). Eine Probe wurde an der präparativen R-Säule abgetrennt (146°, H<sub>2</sub>) und IR-spektroskopisch mit einem authent. Präparat verglichen.

30) I. B. DOUGLASS und H. G. WARNER, J. Amer. chem. Soc. 78, 6070 [1960].