

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

99. Jahrg. Nr. 11

S. 3391—3720

Ulrich Schöllkopf, Joachim Paust, Ali Al-Azrak und Horst Schumacher

Untersuchungen über Heterocarbene, VIII¹⁾

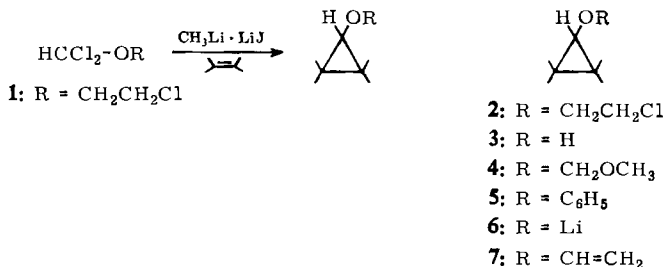
Synthese von Cyclopropanolen über [β-Chlor-äthyl]-cyclopropyl-äther²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 9. April 1966)

[β-Chlor-äthyl]-cyclopropyl-äther (8—19) werden aus Olefinen, Dichlormethyl-[β-chlor-äthyl]-äther (1) und Methylithium·Lithiumjodid synthetisiert und in Cyclopropanole (23—32) übergeführt. Diese sind auch aus Cyclopropyl-phenyl-äthern und aus β-Brom-aldehyden herstellbar.

In einer vorangegangenen Mitteilung³⁾ haben wir über eine einfache Synthese für Alkyl-cyclopropyl-äther aus Dichlormethyl-alkyl-äthern, Olefinen und Methylithium·Lithiumjodid berichtet.



Es lag nahe, dieses Verfahren auch zur Darstellung von Cyclopropanolen (3) einzusetzen⁴⁾. Das Problem bestand darin, einen Rest R zu finden, der unter so milden Bedingungen vom Sauerstoff abspaltbar ist, daß der Dreiring intakt bleibt.

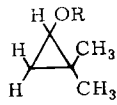
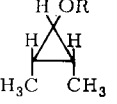
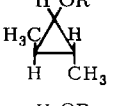
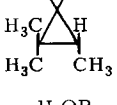
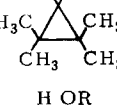
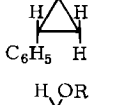
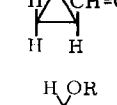
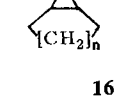

¹⁾ VII. Mittel.: *U. Schöllkopf* und *E. Wiskott*, *Liebigs Ann. Chem.* **694**, 44 (1966); frühere Bezeichnung der Serie: α-Eliminierungen bei alkalimetallorganischen Verbindungen.

²⁾ Kurzmittel.: *J. Paust* und *U. Schöllkopf*, *Angew. Chem.* **77**, 262 (1965).

³⁾ *U. Schöllkopf* und *J. Paust*, *Chem. Ber.* **98**, 2221 (1965).

⁴⁾ In jüngster Zeit hat *DePuy* in eleganten Arbeiten mehrere Zugänge zu Cyclopropanolen erschlossen. Vgl. *C. H. DePuy*, *G. M. Dappen*, *K. L. Eilers* und *R. A. Klein* *J. org. Chemistry* **29**, 2813 (1964); dort weitere Lit.

Tab. 1. Dargestellte [β -Chlor-äthyl]-cyclopropyl-äther der allg. Formel 2

Olefin	Temp.	Produkt ^{a)}	Iso- meren- Ver- hältnis	Ausb. %	Strukturformel (R = CH ₂ CH ₂ C)	
Isobuten	Rückfl.	1-[β -Chlor-äthoxy]-2.2-dimethyl-cyclopropan (8)		78		8
<i>cis</i> -Buten-(2)	Rückfl.	<i>exo/endo</i> -1-[β -Chlor-äthoxy]-2.3- <i>cis</i> -dimethyl-cyclopropan (9)	$\sim 3^b)$	74		9
<i>trans</i> -Buten-(2)	Rückfl.	1-[β -Chlor-äthoxy]-2.3- <i>trans</i> -dimethyl-cyclopropan (10)		57		10
Trimethyl-äthylen	Raumtemp.	<i>trans/cis</i> -1-[β -Chlor-äthoxy]-2.2.3-trimethyl-cyclopropan (11)	$\sim 1.4^b)$	23		11
Tetramethyl-äthylen	Raumtemp.	1-[β -Chlor-äthoxy]-2.2.3.3-tetramethyl-cyclopropan (12)		63		12
Styrol	Raumtemp.	<i>trans/cis</i> -1-[β -Chlor-äthoxy]-2-phenyl-cyclopropan (13)		70		13
Butadien	Rückfl.	<i>trans/cis</i> -1-[β -Chlor-äthoxy]-2-vinyl-cyclopropan (14)		76		14
Cyclopenten	-5°	<i>exo/endo</i> -6-[β -Chlor-äthoxy]-bicyclo[3.1.0]hexan (15)	$\sim 2.3^c)$	57		15 n -- 1
Cyclohexen	Raumtemp.	<i>exo/endo</i> -7-[β -Chlor-äthoxy]-bicyclo[4.1.0]heptan (16)	$\sim 4^c)$	48		16: n = 2
Cyclohepten	Raumtemp.	<i>exo/endo</i> -8-[β -Chlor-äthoxy]-bicyclo[5.1.0]octan (17)	$\sim 1.5^c)$	36		17: n = 3
<i>cis</i> -Cyclo-octen	Raumtemp.	<i>exo/endo</i> -9-[β -Chlor-äthoxy]-bicyclo[6.1.0]nonan (18)	$\sim 1.8^b)$	65		18: n = 4
Cyclopenta-dien	-5°	<i>exo/endo</i> -6-[β -Chlor-äthoxy]-bicyclo[3.1.0]hexen-(2) (19)		86		19

a) *exo*: Alkylgruppen und OR auf verschiedenen Seiten des Dreirings; *endo*: Alkylgruppen und OR auf der gleichen Seite des Dreirings. b) *endo*-Isomeres bzw. *cis*-Isomeres überwiegt. c) *exo*-Isomeres überwiegt.

Von den in Betracht kommenden Gruppen haben wir bisher $R = CH_2OCH_3$ und CH_2CH_2Cl geprüft. Dabei hat sich die β -Chloräthyl-Gruppe als besonders günstig erwiesen. Sie läßt sich auf verschiedenen Wegen (vgl. unten) in zufriedenstellender Ausbeute eliminieren. Ungünstiger ist die Methoxymethyl-Gruppe; denn die säurekatalysierte Verseifung der Acetale 4⁵⁾ erfordert relativ forcierte Bedingungen, unter denen die Cyclopropanole mehr oder weniger rasch zu Aldehyden weiterreagieren.

Da auch ein einfaches Verfahren zur Synthese von Cyclopropyl-phenyl-äthern (5) zur Verfügung steht⁶⁾, haben wir ferner geprüft, ob sich nicht auch diese in Cyclopropanole überführen lassen.

Synthese der $[\beta$ -Chlor-äthyl]-cyclopropyl-äther vom Typ 2

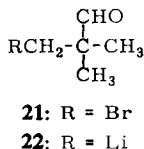
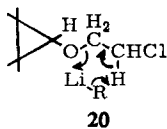
Zur Synthese von 2 (vgl. Tab. 1) löste man Dichlormethyl- $[\beta$ -chlor-äthyl]-äther (1), nach Gross und Mitarbb.⁷⁾ aus Ameisensäure- $[\beta$ -chlor-äthylester] und Phosphor-pentachlorid bereitet, in dem Olefin und tropfte bis zum positiven Gilman-Test äther. Methylithium (aus Methyljodid hinzu³⁾. Hier wie sonst³⁾ bildet sich der Dreiring in *cis*-stereospezifischer Reaktion. Bei Olefinen ohne Symmetriezentrum oder Symmetrieachse längs der Doppelbindung führt sie zu einem Gemisch zweier Stereoisomere, wobei entweder die *exo(trans)*- oder die *endo(cis)*-Form bevorzugt gebildet wird. Soweit in Tab. 2 den einzelnen Epimeren Konfigurationen zugeordnet wurden, geschah dies NMR-spektroskopisch nach den früher beschriebenen Prinzipien^{3,6)}.

Umwandlung von 2 in Cyclopropanole des Typs 3

Für die Überführung der $[\beta$ -Chlor-äthyl]-cyclopropyl-äther (2) in Cyclopropanole (3) (vgl. Tab. 2) haben sich besonders zwei Verfahren bewährt.

Bei dem einen (Methode A) setzt man 2 mit Äthyl- oder Butyllithium um, wobei in einem Reaktionsgang (neben Vinylchlorid) die Lithiumsalze 6 entstehen. Dieses Verfahren, das wir zufällig aufgefunden haben und für das keine Analogie existiert, ist sehr einfach auszuführen; es dürfte daher in den meisten Fällen die Methode der Wahl sein.

Der Mechanismus dieser bemerkenswerten Spaltreaktion ist noch unbekannt. Vermutlich wird das lithiumorganische Reagens ($R-Li$) zunächst koordinativ an das Sauerstoffatom von 2 gebunden, wobei der Komplex 20 entsteht, der im Sinne der Pfeile zerfällt^{*)}. Weitere Versuche sollen zeigen, ob das Verfahren allgemein zur Spaltung von β -Chloräthern anwendbar ist.



Das andere Verfahren (Methode B) besteht darin, aus 2 zunächst mit Kaliumhydroxid oder Kalium-tert.-butylat Halogenwasserstoff abzuspalten und die entstehenden Vinyl-cyclopropyl-äther (7) mit verdünnter Schwefelsäure in Glykoldimethyläther zu verseifen.

*) Diesen Formulierungsvorschlag verdanken wir einem der Herausgeber.

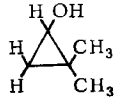
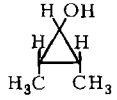
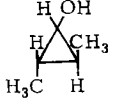
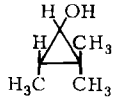
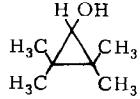
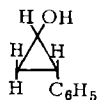

⁵⁾ S. I. c. ³⁾, S. 2224.

⁶⁾ U. Schöllkopf, A. Lerch und J. Paust, Chem. Ber. 96, 2266 (1963).

⁷⁾ H. Gross, A. Rieche und E. Höft, Chem. Ber. 94, 544 (1961).

Wie Versuche mit **8** und **13** ergaben, ist die β -Chloräthyl-Gruppe aber auch mit Metallen abspaltbar (Methode C). Mit Lithium in Äther erhielten wir die Lithiumsalze von **23** bzw. **28** zu 86 bzw. 92%.

Tab. 2. Dargestellte Cyclopropanole der allg. Formel 3

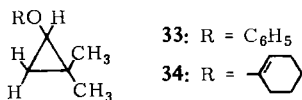
Äther vom Typ 2	Methode	Produkt	% Ausb. ^{a)}	Strukturformel	
8	A	2.2-Dimethyl-cyclopropanol (23)	87		23
	B		73		
	C		86		
9	A	<i>exo/endo</i> -2.3- <i>cis</i> -Dimethyl-cyclopropanol (24)	85		24
10	A	2.3- <i>trans</i> -Dimethyl-cyclopropanol (25)	94		25
11	A	<i>trans/cis</i> -2.2.3-Trimethyl-cyclopropanol (26)	59		26
12	A	2.2.3.3-Tetramethyl-cyclopropanol (27)	91		27
	B		69		
13	A	<i>trans/cis</i> -2-Phenyl-cyclopropanol (28)	81		28
	C		92		
15	A	<i>exo/endo</i> -6-Hydroxy-bicyclo-[3.1.0]hexan (29)	74		29 n = 1
16	A	<i>exo/endo</i> -7-Hydroxy-bicyclo-[4.1.0]heptan (30)	94		30 : n = 2
	B		82		
17	A	<i>exo/endo</i> -8-Hydroxy-bicyclo-[5.1.0]octan (31)	64		31 : n = 3
18	A	<i>exo/endo</i> -9-Hydroxy-bicyclo-[6.1.0]nonan (32)	93		32 : n = 4

a) Bei A und C bezogen auf 2, bei B auf 7.

Die guten Ausbeuten bei den Verfahren A und C (vgl. Tab. 2) zeigen, daß die Lithiumalkoholate **6** wesentlich stabiler sind als ihre offenkettigen Tautomeren, die β -Lithium-aldehyde. Dieser Umstand läßt sich zu einer weiteren Cyclopropanol-Synthese nutzen, die wir an einem Beispiel erprobt haben. β -Brom-trimethylacetaldehyd (**21**) wurde in Äther mit Lithium umgesetzt; die anschließende hydrolytische Aufarbeitung ergab **23** in 84-proz. Ausbeute. Entscheidende Zwischenstufe dieser Synthese dürfte β -Lithium-trimethylacetaldehyd (**22**) sein, der zum Lithiumsalz von **23** cyclisiert.

Umwandlung von [2.2-Dimethyl-cyclopropyl]-phenyl-äther (**33**) in **23**

Am [2.2-Dimethyl-cyclopropyl]-phenyl-äther (**33**)⁶ haben wir geprüft, ob sich die Phenylgruppe von Cyclopropyl-phenyl-äthern (**5**) nicht durch Birch-Reduktion und anschließende Hydrolyse entfernen läßt. Bei der Reduktion (mit Lithium), die hier auffallenderweise unmittelbar zu **34** führt, waren aber keine reproduzierbaren Ausbeuten zu erzielen. Außerdem zeigte sich, daß **23** von dem bei der Hydrolyse von **34** zwangsläufig mitentstehenden Cyclohexanon wegen der ähnlichen Siedepunkte nicht abgetrennt werden kann. Da mit ähnlichen Schwierigkeiten auch beim Abbau anderer Cyclopropyl-phenyl-äther zu rechnen ist, haben wir diese Methode nicht weiter verfolgt.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, danken wir für die gewährte Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Versuche mit metallorganischen Reagentien wurden unter Stickstoff und in absol. Solventien ausgeführt. Die NMR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff mit einem Varian A-60 aufgenommen; TMS als innerer Standard. Für die gaschromatographischen Analysen diente ein Perkin-Elmer F 6 mit den dazugehörenden Trennsäulen.

[β -Chlor-äthyl]-cyclopropyl-äther vom Typ 2

Dichlormethyl-[\beta-chlor-äthyl]-äther (1): Aus Ameisensäure-[\beta-chlor-äthylester]⁸⁾ und Phosphorpentachlorid nach einer allgemeinen Vorschrift von Gross und Mitarbb.⁷⁾. Das Rohprodukt wurde an einer 40-cm-Füllkörperkolonne destilliert. Sdp.₁₁₀ 106–110°.

C₃H₅Cl₂O (163.4) Ber. C 22.04 H 3.08 Cl 65.08 Gef. C 22.42 H 2.93 Cl 64.85

Allgemeines zur Darstellung von 2: **1** wurde in dem Olefin vorgelegt und eine äther. Lösung von Methylolithium (aus Methyljodid bereitet⁹⁾) bis zum positiven Gilman-Test zugeetropt³⁾. Dann fügte man bis zur klaren Lösung Wasser zu, ätherte mehrmals aus, trocknete über Natriumsulfat und entfernte Solvens und überschüss. Olefin. Der Rückstand wurde fraktioniert. Als Nebenprodukt war stets [β -Chlor-äthyl]-isopropyl-äther abzutrennen. Sdp. 118 bis 121°. Die Isomerenverhältnisse bestimmte man NMR-analytisch.

⁸⁾ H. Baganz und L. Domaschke, Chem. Ber. **91**, 653 (1958).

⁹⁾ H. Gilman, E. A. Zoellner und W. M. Selby, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1252 (1933).

8: 49 g (0.3 Mol) **1**, 500 ccm *Isobuten*, 240 ccm 1.5 *n* äther. *Methylithium* in 3 Stdn. bei Rückflußtemp. — *Isobuten* und Äther wurden über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Den Rückstand fraktionierte man. Ausb. 34.4 g (78%) **8**. Sdp.₁₄ 50–53°.

NMR: Cyclopropanprotonen (ABX-Spektrum) bei 7.0 τ (q, $J_{AX} \sim 4$ Hz, $J_{BX} \sim 6$ Hz) und 9.1–9.6 τ (m).

C₇H₁₃ClO (148.6) Ber. C 56.56 H 8.82 Cl 23.86 Gef. C 56.26 H 8.84 Cl 23.70

exo/endo-9: 49 g (0.3 Mol) **1**, 400 ccm *cis-Buten-(2)*, 260 ccm 1.4 *n* äther. *Methylithium* in 5 Stdn. bei Rückflußtemp. — *Buten* und Äther wurden im Rotationsverdampfer abgezogen. — Den Rückstand fraktionierte man an einer 25-cm-Vigreux-Kolonne (Vakuummantel). Ausb. 32.9 g (74%) **9**. Sdp. 170–172°. Verhältnis *endo/exo* ~ 3 . — Hartnäckig verunreinigt mit [β -Chlor-äthyl]-isopropyl-äther. Analysiert wurde daher auf einer späteren Synthesestufe.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 6.88 τ (t, $J \sim 7$ Hz, *endo*-Isomeres), 7.4 τ (t, $J \sim 2$ Hz, *exo*-Isomeres).

10: 49 g (0.3 Mol) **1**, 400 ccm *trans-Buten-(2)*, 250 ccm 1.45 *n* äther. *Methylithium* in 3 Stdn. bei Rückflußtemp. — Den Rückstand fraktionierte man an einer 25-cm-Vigreux-Kolonne (Vakuummantel). Ausb. 25.5 g (57%) **10**. Sdp. 165–166°.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 7.03 τ (m) und 9.2–9.72 τ (m).

C₇H₁₃ClO (148.6) Ber. C 56.56 H 8.82 Cl 23.86 Gef. C 56.64 H 8.80 Cl 23.89

trans/cis-11: 49 g (0.3 Mol) **1**, 35 g (0.5 Mol) *Trimethyläthylen*, 300 ccm 1.45 *n* äther. *Methylithium* in 2.5 Stdn. bei Raumtemp. — Olefin und Äther wurden im Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand destillierte man an einer 10-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 11.5 g (23%) *trans/cis-11*. Sdp.₁₂ 62–64°. Verhältnis *cis/trans* ~ 1.4 .

NMR: Cyclopropanprotonen bei 7.12 τ (d, $J \sim 7$ Hz, *cis*-Isomeres), 7.33 τ (d, $J \sim 3$ Hz, *trans*-Isomeres) und 9.4 τ (m).

C₈H₁₅ClO (162.7) Ber. C 59.05 H 9.30 Cl 21.79 Gef. C 59.07 H 9.25 Cl 21.67

12: 49 g (0.3 Mol) **1**, 220 ccm *Tetramethyläthylen*, 330 ccm 1.3 *n* äther. *Methylithium* in 4 Stdn. bei Raumtemp. — *Tetramethyläthylen* und Äther wurden über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Den Rückstand fraktionierte man an einer 20-cm-Vigreux-Kolonne (mit Vakuummantel). Ausb. 33.3 g (63%) **12**. Sdp.₁₂ 68–71°.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 7.46 τ , Methylprotonen bei 9 τ .

C₉H₁₇ClO (176.6) Ber. C 61.18 H 9.70 Cl 20.07 Gef. C 61.44 H 9.82 Cl 19.82

trans/cis-13: 49 g (0.3 Mol) **1**, 400 ccm *Styrol*, 310 ccm 1.3 *n* äther. *Methylithium* in 3 Stdn. bei Raumtemp. — *Styrol* und Äther wurden im Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand fraktionierte man über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 41.1 g (70%) *trans/cis-13*. Sdp._{0.2} 80–83°.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 8.7 τ (m, Methylengruppe), 7.9–8.3 τ (m, Benzylwasserstoff).

C₁₁H₁₃ClO (196.6) Ber. C 67.17 H 6.66 Cl 18.03 Gef. C 67.05 H 6.63 Cl 18.04

trans/cis-14: 49 g (0.3 Mol) **1**, 500 ccm *Butadien*, 280 ccm 1.4 *n* äther. *Methylithium* in 4 Stdn. bei Rückflußtemp. — *Butadien* und Äther wurden über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Den Rückstand fraktionierte man. Ausb. 33.4 g (76%) *trans/cis-14*. Sdp.₁₂ 66–68°.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 8.9–9.5 τ (m, Methylengruppe), 6.4–7 τ (m, Ätherwasserstoff).

C₇H₁₁ClO (146.6) Ber. C 57.34 H 7.56 Cl 24.18 Gef. C 57.30 H 7.50 Cl 23.90

exo/endo-15: 24 g (0.15 Mol) **1**, 100 g (1.5 Mol) *Cyclopenten*, 170 ccm 1.1 *n* äther. *Methyl-lithium* in 2 Stdn. bei -5° . — *Cyclopenten* und Äther wurden (bei Badtemp. 65°) über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Den Rückstand fraktionierte man über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 13.5 g (57%) *exo/endo-15*. Sdp.₁₃ $82-84^{\circ}$. Verhältnis *exo/endo* ~ 2.3 .

NMR: Cyclopropanprotonen bei 7.1 τ (t, $J \sim 1$ Hz, *exo*-Isomeres) und 6.8 τ (t, $J \sim 6$ Hz, *endo*-Isomeres).

$C_8H_{13}ClO$ (160.6) Ber. C 59.86 H 8.17 Gef. C 59.76 H 8.26

exo/endo-16: 49 g (0.3 Mol) **1**, 500 ccm *Cyclohexen*, 340 ccm 1.4 *n* äther. *Methyl-lithium* in 4 Stdn. bei Raumtemp. — *Cyclohexen* und Äther wurden über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Den Rückstand fraktionierte man. Ausb. 25.0 g (48%) *exo/endo-16*. Sdp.₁₂ $100-102^{\circ}$. Verhältnis *exo/endo* ~ 4 .

NMR: Cyclopropanprotonen bei 6.9 τ (t, $J \sim 7$ Hz, *endo*-Isomeres) und 7.1 τ (t, $J \sim 2.5$ Hz, *exo*-Isomeres).

$C_9H_{15}ClO$ (174.7) Ber. C 61.88 H 8.66 Cl 20.30 Gef. C 61.70 H 8.60 Cl 20.20

exo/endo-17: 97 g (0.6 Mol) **1**, 155 g *Cyclohepten*, 750 ccm 1.0 *n* äther. *Methyl-lithium* in 5 Stdn. bei Raumtemp. — Bei Badtemp. 65° wurde der Äther und anschließend überschüss. *Cyclohepten* abdestilliert (97 g, Sdp. 115°). Den Rückstand fraktionierte man über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 40.6 g (36%) *exo/endo-17*. Sdp.₁₃ $103-105^{\circ}$. Verhältnis *exo/endo* ~ 1.5 .

NMR: Cyclopropanprotonen bei 6.75 τ (t, $J \sim 6$ Hz, *endo*-Isomeres) und 7.1 τ (t, $J \sim 2$ Hz, *exo*-Isomeres).

$C_{10}H_{17}ClO$ (188.7) Ber. C 63.65 H 9.09 Gef. C 63.75 H 8.92

exo/endo-18: 49 g (0.3 Mol) **1**, 500 ccm *cis-Cycloocten*, 340 ccm 1.3 *n* äther. *Methyl-lithium* in 3.5 Stdn. bei Raumtemp. — *Cycloocten* und Äther wurden i. Wasserstrahlvak. im Rotationsverdampfer abgezogen. Den Rückstand fraktionierte man an einer 10-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 39.4 g (65%) *exo/endo-18*. Sdp.₁₂ $129-134^{\circ}$. Verhältnis *endo/exo* ~ 1.8 .

NMR: Cyclopropanprotonen 6.8 τ (t, $J \sim 7$ Hz, *endo*-Isomeres) und 7.35 τ (t, $J \sim 2$ Hz, *exo*-Isomeres).

$C_{11}H_{19}ClO$ (202.7) Ber. C 65.17 H 9.45 Cl 17.49 Gef. C 65.34 H 9.32 Cl 17.33

exo/endo-19: 65 g (0.4 Mol) **1**, 520 ccm *Cyclopentadien*, 380 ccm 1.4 *n* äther. *Methyl-lithium* in 3 Stdn. bei -5° . — *Cyclopentadien* und Äther wurden sofort i. Wasserstrahlvak. mit dem Rotationsverdampfer abgezogen. (Bei längerem Stehenlassen bildet sich *Dicyclopentadien*, das nur schwer abgetrennt werden kann.) Den Rückstand fraktionierte man an einer 20-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 54.3 g (86%) *exo/endo-19*. Sdp.₁₃ $80-83^{\circ}$.

$C_8H_{11}ClO$ (158.6) Ber. C 60.57 H 6.99 Cl 22.35 Gef. C 60.28 H 6.97 Cl 22.20

Umwandlung der Äther **2** in Cyclopropanole vom Typ **3**

Methode A

Man arbeitete mit Dreihalskolben, die mit Rückflußkühler, Rührer und Stickstoffzuleitung versehen waren. Äthyl-¹⁰⁾ oder Butyllithium¹⁰⁾ tropfte man bis zum positiven Gilman-Test zu. Bei Verwendung von Butyllithium in Leichtbenzin muß **2** in Äther vorgelegt werden. — Alle *Cyclopropanole* waren nach dem NMR- und IR-Spektrum rein. Einige zersetzten sich bei der Destillation geringfügig und konnten deshalb nicht analysenrein gewonnen werden. In diesen Fällen wurden die Tosylate analysiert, die man wie üblich mit Tosylchlorid und Pyridin erhielt.

¹⁰⁾ Ätherisches Äthyl- oder Butyllithium aus Äthyl- bzw. Butylbromid nach R. G. Jones und H. Gilman, Org. Reactions, VI, S. 352, J. Wiley & Sons Inc., New York 1951.

Zur Reinigung wurden sie entweder destilliert oder aus Petroläther bzw. Methanol (bei tiefer Temp.) umkristallisiert oder an Aluminiumoxid bzw. Silikagel chromatographiert. Allerdings lassen sich nicht alle unzersetzt chromatographieren. — Da sich die Cyclopropanole beim Stehenlassen in Aldehyde umwandeln⁴⁾ (IR-Spektrum!), empfiehlt sich rasche Weiterverarbeitung.

23: Zu 22.5 g (0.15 Mol) **8** in 50 ccm Äther tropfte man in 30 Min. 330 ccm 1.1 *n* äther. Äthyllithium unter Kühlung mit Wasser. Dann goß man auf mit Eis versetzte gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, ätherte aus und trocknete über Natriumsulfat. Der Äther wurde über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert (Badtemp. maximal 65°), der Rückstand fraktioniert. Ausb. 11.3 g (87%) **23**. Sdp.₁₃ 36–38°.

NMR: Cyclopropanprotonen (ABX-Spektrum) bei 6.9 τ (q, $J_{AX} \sim 3.5$ Hz, $J_{BX} \sim 6.5$ Hz) und 9.5–9.9 τ (m).

$C_5H_{10}O$ (86.1) Ber. C 69.72 H 11.71 Gef. C 69.55 H 11.80

Tosylat: Schmp. 24–26° (aus Petroläther 40°).

NMR: Cyclopropanprotonen (ABX-Spektrum) bei 6.35 τ (q) und 9.2–9.6 τ (m).

exo/endo-24: Zur Lösung von 22.5 g (0.15 Mol) **9** in 50 ccm Äther tropfte man in 30 Min. 330 ccm 1.1 *n* äther. Äthyllithium, wobei mit Wasser gekühlt wurde. Aufgearbeitet wurde wie bei **23**. Ausb. 11.0 g (85%) *exo/endo-24*. Sdp.₁₄ 40–42°.

NMR: Cyclopropanprotonen 6.2 τ (t, $J \sim 6.5$ Hz, *endo*-Isomeres), 6.82 τ (t, $J \sim 2$ Hz, *exo*-Isomeres).

Tosylat: Ölig, zur Reinigung wurde über Kieselgel mit Petroläther (40°)/Äther (5:1) filtriert.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 6.1 τ (t, $J \sim 6.5$ Hz, *endo*-Isomeres), 6.8 τ (t, $J \sim 2.5$ Hz, *exo*-Isomeres).

$C_{12}H_{16}O_3S$ (240.3) Ber. C 59.97 H 6.71 Gef. C 59.49 H 6.40

25: a) Mit äther. Äthyllithium: Zu 20 g (0.135 Mol) **10** in 50 ccm Äther tropfte man bei Raumtemp. in 2 Stdn. 400 ccm 0.9 *n* äther. Äthyllithium, goß dann in mit Eis gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und arbeitete wie bei **23** auf. Ausb. 7 g (60%) **25**. Sdp.₃₅ 60–61°.

NMR: Cyclopropanprotonen 6.92 τ (m), 9.3–9.8 τ (m).

b) Mit Butyllithium in Leichtbenzin: Zu 36 g (0.24 Mol) **10** in 300 ccm Äther tropfte man 500 ccm 15-proz. Butyllithium in Leichtbenzin¹¹⁾ in 3 Stdn. Ausb. 19.2 g (94%) **25**. Sdp.₁₂ 36–39°.

Tosylat: Ölig, Sdp._{0.1} 114–116° (nur in kleinen Mengen destillierbar, sonst Zers.).

NMR: Cyclopropanprotonen 6.4 τ (m), 9.2–9.6 τ (m).

$C_{12}H_{16}O_3S$ (240.3) Ber. C 59.97 H 6.71 Gef. C 60.27 H 6.76

Nachweis von Vinylchlorid: Das bei der Reaktion entstehende Gas wurde mit Stickstoff durch Brom in Tetrachlorkohlenstoff geleitet. Dann wurde mit 5-proz. Natronlauge überschüss. Brom entfernt und über Natriumsulfat getrocknet. Man erhielt 5 g *l-Chlor-1.2-dibrom-äthan*, Sdp. 163° (Lit.¹²⁾: Sdp. 162.5–163°). Dibromäthan wurde nicht gefunden.

trans/cis-26: Zu 11 g (68 mMol) **11** in 50 ccm Äther tropfte man bei Raumtemp. in 1 Stde. 350 ccm 0.5 *n* äther. Äthyllithium. Aufgearbeitet wurde wie bei **23**. Ausb. 4 g (59%) *trans/cis-26*. Sdp.₁₂ 46–48°.

¹¹⁾ Lieferfirma: Metallgesellschaft AG, Frankfurt.

¹²⁾ H. Biltz, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3524 (1902).

NMR: Cyclopropanprotonen 7.12 τ (d, $J \sim 7$ Hz, *cis*-Isomeres), 7.39 τ (d, $J \sim 3$ Hz, *trans*-Isomeres).

Tosylat: Ölig, zur Reinigung über Kieselgel mit Petroläther (40°)/Äther (5 : 1) filtriert.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 6.42 τ (d, $J \sim 7$ Hz, *cis*-Isomeres), 6.77 τ (d, $J \sim 3$ Hz, *trans*-Isomeres).

$C_{13}H_{18}O_3S$ (254.3) Ber. C 61.40 H 7.14 Gef. C 61.67 H 7.10

27: Zu einer Lösung von 15 g (85 mMol) **12** in 50 ccm Äther tropfte man in 30 Min. 210 ccm 1.1 *n* äther. *Äthyllithium*. Aufgearbeitet wurde wie bei **23**. Ausb. 8.8 g (91%) **27**. Sdp.₁₃ 54–57°.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 7.3 τ , Methylprotonen bei 1.0 τ (schwach aufgespalten). IR (Film): 3300 (s), 935/cm (m)¹³.

Tosylat: Schmp. 72–73° (aus Petroläther 40°).

NMR: Cyclopropanproton bei 6.5 τ , Methylprotonen bei 9.15 und 9.02 τ .

$C_{14}H_{20}O_3S$ (268.4) Ber. C 62.65 H 7.51 Gef. C 62.66 H 7.45

trans/cis-28: Zur Lösung von 20 g (0.102 Mol) *trans/cis-13* in 50 ccm Äther tropfte man bei Raumtemp. in 30 Min. 240 ccm 1.0 *n* äther. *Butyllithium*. Aufgearbeitet wurde wie bei **23**. Ausb. 10.8 g (81%) *trans/cis-28*. Sdp._{0.5} 80–82°.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 8.7–9.2 τ (m, Methylenwasserstoffe).

$C_9H_{10}O$ (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 79.96 H 7.98

exo/endo-29: Zu 16 g (0.1 Mol) **15** in 50 ccm Äther tropfte man in 10 Min. bei Raumtemp. 90 ccm 1.6 *n* *Butyllithium* in Leichtbenzin¹¹). Aufgearbeitet wurde wie bei **23**. Ausb. 7.3 g (74%) *exo/endo-29*. Sdp.₁₃ 67–68°.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 6.7 τ (t, $J \sim 7.5$ Hz, *endo*-Isomeres), 6.9 τ (t, $J \sim 1$ Hz, *exo*-Isomeres).

Tosylat: Schmp. 58° (*exo*-Isomeres), gereinigt durch Chromatographie über basischem Aluminiumoxid mit Äther/Petroläther (1 : 10). Das *endo*-Isomere zersetzt sich dabei.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 6.5 τ (t, $J \sim 1$ Hz, *exo*-Isomeres), 6 τ (t, $J \sim 8$ Hz, *endo*-Isomeres).

$C_{13}H_{16}O_3S$ (252.3) Ber. C 61.88 H 6.39 Gef. C 62.00 H 6.40

exo/endo-30: Darstellung wie bereits beschrieben³).

NMR: Cyclopropanprotonen 6.75 τ (t, $J \sim 6.5$ Hz, *endo*-Isomeres), 7 τ (t, $J \sim 2.5$ Hz, *exo*-Isomeres).

$C_7H_{12}O$ (112.2) Ber. C 74.93 H 10.78 Gef. C 75.14 H 10.70

Beim Stehenlassen kristallisiert das *exo*-Isomere aus. Schmp. 54–56° (auf Ton abgepreßt, mit Petroläther gewaschen).

Tosylat: Schmp. 58–59° (*exo*-Isomeres, aus Petroläther 40°).

NMR: Cyclopropanprotonen 6.32 τ (t, $J \sim 2.5$ Hz, *exo*-Isomeres), 6.11 τ (t, $J \sim 7$ Hz, *endo*-Isomeres).

exo/endo-31: Zu 14 g (75 mMol) **17** in 50 ccm Äther tropfte man bei Raumtemp. in 30 Min. 110 ccm 1.6 *n* *Butyllithium* in Leichtbenzin¹¹). Aufgearbeitet wurde wie bei **23**. Ausb. 6 g (64%) *exo/endo-31*. Sdp.₁₃ 93–95°.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 6.7 τ (t, $J \sim 6.5$ Hz, *endo*-Isomeres), 7 τ (t, $J \sim 1.5$ Hz, *exo*-Isomeres).

¹³) Vgl. N. J. Turro, W. B. Hammond, P. A. Leermakers und H. T. Thomas, Chem. and Ind. 1965, 990.

Tosylat: Schmp. 52–53° (*exo*-Isomeres, aus Methanol).

NMR: Cyclopropanprotonen 6.45 τ (t, $J \sim 1.5$ Hz, *exo*-Isomeres), 6 τ (t, $J \sim 6$ Hz, *endo*-Isomeres).

$C_{15}H_{20}O_3S$ (280.4) Ber. C 64.25 H 7.19 Gef. C 64.51 H 7.20

exo/endo-32

a) Mit *Äthyllithium*: Zu 20 g (0.1 Mol) **18** in 50 ccm Äther tropfte man bei Raumtemp. in 15 Min. 220 ccm 1.1 *n* äther. *Äthyllithium*. Aufgearbeitet wurde wie bei **23**. Ausb. 13 g (93%) *exo/endo-32*. Sdp._{0.6} 74–76°.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 6.62 τ (t, $J \sim 7$ Hz, *endo*-Isomeres), 7.26 τ (t, $J \sim 1$ Hz, *exo*-Isomeres).

b) Mit *Butyllithium*: Aus 35 g (0.173 Mol) **18** in 300 ccm Äther und 350 ccm 15-proz. *Butyllithium* in Leichtbenzin¹¹⁾ in 2 Std. Ausb. 19.8 g (82%) *exo/endo-32*. Sdp._{0.2} 64–65°.

Tosylat: Schmp. 57–61° (*endo*-Isomeres, aus Petroläther 40°), gereinigt durch Chromatographie über basischem Aluminiumoxid mit Petroläther (40°)/Äther (1 : 1). Zunächst wird ein Gemisch aus *exo*- und *endo*-Isomeren ausgewaschen, dann reines *endo*-Isomeres. Bei einem Chromatographieversuch zersetzte sich das *exo*-Isomere auf der Säule.

NMR: Cyclopropanprotonen 6.04 τ (t, $J \sim 7$ Hz, *endo*-Isomeres), 6.75 τ (t, $J \sim 1.5$ Hz, *exo*-Isomeres).

$C_{16}H_{22}O_3S$ (294.4) Ber. C 65.36 H 7.54 Gef. C 65.56 H 7.24

Methode B

Eliminiert wurde mit KOH und Kalium-tert.-butylat.

Allgemeines zur Eliminierung mit KOH: In einem Dreihalskolben, der mit Rührmagnet, Tropftrichter, Thermometer und Luftkühler mit aufgesetzter Destillationsbrücke versehen war, wurden 5 Mol KOH pro Mol **2** geschmolzen (Ölbad, 250–270°). Dazu tropfte man **2** so, daß der *Vinyl-cyclopropyl-äther 7* und Wasser abdestillierten, aber möglichst wenig **2**. Die Länge des Luftkühlers variierte je nach **2**.

23: *Eliminierung*: 100-ccm-Kolben, 17-cm-Luftkühler, 60 g KOH, 30 g **8** in 1.5 Std. eingetropft. — Ausb. 15.5 g (69%) *Vinyl-[2.2-dimethyl-cyclopropyl]-äther*. Sdp. 96–98° (10-cm-Vigreux-Kolonnen).

NMR: Cyclopropanprotonen (ABX-Spektrum) 6.9 τ (q, $J_{AX} \sim 6.5$ Hz, $J_{BX} \sim 4$ Hz), 9.3–9.8 τ (m).

Hydrolyse: Eine Lösung von 16.8 g des *Vinyläthers* in 50 ccm Glykoldimethyläther (Glyme) gab man in 5 Min. bei 50° zu einer Lösung von 200 ccm wäbr. 0.2 *n* H₂SO₄ in 100 ccm Glyme, rührte dann 10 Min. bei 50°, neutralisierte mit festem Natriumhydrogencarbonat und ätherte mehrmals aus. Die Ätherlösungen wusch man gründlich und trocknete über Natriumsulfat. Das Solvens wurde über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert (Badtemp. 50°). Den Rückstand destillierte man i. Wasserstrahlvak. bis zur Badtemp. 100° über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen. Das Destillat wurde rektifiziert, Ausb. 9.4 g (73%) **23**. Sdp.₁₄ 35–38°. Vergleich mit dem Präparat nach A (s. oben).

27: *Eliminierung*: 100-ccm-Kolben, 12-cm-Luftkühler, 50 g KOH, 20 g **12** in 1 Stde. eingetropft. — Ausb. 10.8 g (68%) *Vinyl-[2.2.3.3-tetramethyl-cyclopropyl]-äther*. Sdp.₁₂₀ 80–82° (10-cm-Vigreux-Kolonnen).

NMR: Cyclopropanproton 7.25 τ , Methylprotonen 8.9 und 9.05 τ .

Hydrolyse: Eine Lösung von 15 g des *Vinyläthers* in 50 ccm Glyme gab man in 5 Min. bei 50° zu einer Lösung von 200 ccm wäbr. 0.2 *n* H₂SO₄ in 200 ccm Glyme. Dann rührte man 10 Min. bei 50°. Nach Neutralisieren mit festem Natriumhydrogencarbonat wurde wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 8.4 g (69%) **27**. Sdp.₁₂ 54–56°. Vergleich mit dem Präparat nach A (s. oben).

30: *Eliminierung:* 100-ccm-Dreihalskolben, 8-cm-Luftkühler, Ölbad 280°, 50 g KOH, 20 g *exo/endo-16* in 40 Min. eingetroppt. — Ausb. 10 g (63%) *exo/endo-Vinyl-[bicyclo[4.1.0]heptyl-(7)]-äther*. Sdp.₁₂ 56–59°.

NMR: Cyclopropanprotonen bei 6.7 τ (t, $J \sim 7$ Hz), 7 τ (t, $J \sim 2.5$ Hz).

Hydrolyse: Eine Lösung von 20 g des *Vinyläthers* in 50 ccm Glyme gab man bei 50° zu einer Lösung von 200 ccm wäbr. 0.2 *n* H₂SO₄ und 200 ccm Glyme, neutralisierte nach 10 Min. mit Natriumhydrogencarbonat und arbeitete wie üblich auf. Ausb. 10.5 g (82%) *exo/endo-30*. Sdp.₁₂ 83–86°. Vergleich mit dem Präparat nach A (s. oben). *exo-30* kristallisierte aus.

Eliminierung mit Kalium-tert.-butylat: Zu einer Lösung von 10 g Kalium in ~ 200 ccm *tert.-Butylalkohol* gab man 20 g *exo/endo-16* und kochte 5 Stdn. unter Rückfluß. Nach Hydrolyse und Ausäthern wurde die Ätherlösung mehrfach mit Wasser gewaschen. Getrocknet wurde über Kaliumcarbonat. Den Rückstand destillierte man über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne. Ausb. 12.9 g (81%) *Vinyl-[bicyclo[4.1.0]heptyl-(7)]-äther*. Sdp.₁₂ 56–59°.

C₉H₁₄O (138.2) Ber. C 78.22 H 10.21 Gef. C 78.29 H 10.20

Methode C

23: Zu 3.5 g geschnitztem Lithium in ca. 30 ccm Äther tropfte man eine Lösung von 22.5 g **8** in 50 ccm Äther so, daß die Reaktion unter gelindem Sieden ablief. Nach 2stdg. Rühren goß man in ein Becherglas und schöpfte überschüss. Lithium ab. Dann wurde in 200 ccm gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 11.1 g (86%) **23**. Vergleich mit den Präparaten nach A und B (s. oben).

trans/cis-28: Zu ca. 3 g geschnitztem Lithium in 30 ccm Äther tropfte man eine Lösung von 20 g *trans/cis-13* in 60 ccm Äther so, daß die Reaktion bei gelindem Sieden ablief. Dann rührte man 1 Stde.; Aufarbeitung wie bei **23**. Ausb. 12.3 g (92%) *trans/cis-28*. Vergleich mit dem Präparat nach A (s. oben).

23 aus [2.2-Dimethyl-cyclopropyl]-phenyl-äther (**33**)

Reduktion mit Lithium: Zur Lösung von 20 g **33** in 60 ccm Glyme kondensierte man ca. 300 ccm Ammoniak und gab (Rückfluß) in 10 Min. 6 g Lithium zu. Nach 10 Min. tropfte man in 45 Min. 50 g Äthanol ein, ließ Ammoniak abdampfen, setzte Äther und Wasser zu und arbeitete wie üblich auf. Den Rückstand destillierte man über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne. Sdp.₁₃ 84–89°, Ausb. 19.2 g Gemisch aus 91% *Cyclohexen-(1)-yl-[2.2-dimethyl-cyclopropyl]-äther* (**34**) neben 9% **33** (gaschromatographisch ermittelt, 2-m-R-Säule, 130°, 1 Atü, He). Ausb. an **34** 85%. Bei anderen Ansätzen schwankte die Ausb. zwischen 50 und 85%.

Hydrolyse von 34: 10 g des Gemisches aus 91% **34** und 9% **33** wurden bei 50° mit 200 ccm 0.2 *n* H₂SO₄ in 200 ccm Glyme 10 Min. gerührt. Anschließend wurde, wie oben für die Darstellung von **23** aus Vinyl-[2.2-dimethyl-cyclopropyl]-äther beschrieben, aufgearbeitet und destilliert. Ausb. 10 g Gemisch aus **23** und *Cyclohexanon* (gaschromatographisch identifiziert, 2-m-R-Säule, 80°, 1.1 Atü, He).

23 aus β -Brom-trimethylacetaldehyd (**21**) und Lithium: Zu 3 g Lithium (kleine Stücke) in 50 ccm Äther tropfte man in 1 Stde. eine Lösung von 13 g β -Brom-trimethylacetaldehyd (**21**) in 30 ccm Äther und rührte 2 Stdn. (exotherme Reaktion, graugrüner Niederschlag). Das überschüss. Lithium wurde abgeschöpft und die Suspension in gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegossen. Man arbeitete wie üblich auf, trocknete über Natriumsulfat und destillierte den Äther bei 60° Badtemp. über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne ab. Der Rückstand lieferte 5.8 g (84%) **23**. Sdp.₆₀ 70–74°. Vergleich mit den Präparaten nach A, B und C (s. oben).

C₅H₁₀O (86.1) Ber. C 69.72 H 11.71 Gef. C 69.55 H 11.80