

Eckehard V. Dehmlow

Cyclopropenonchemie, II¹⁾

Cyclopropenon- und Dichlorcyclopropanbildung aus En-inen und Dichlorcarbenoid²⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 5. Juli 1967)

Die Anlagerung von Dichlorcarbenoid an konjugierte En-ine erfolgt je nach Substitution überwiegend an der Doppelbindung (Bildung von Dichlorcyclopropanen) oder an der Dreifachbindung (Cyclopropenone als Hydrolyseprodukte). Bei der letztgenannten Reaktion sind die Ausbeuten niedrig. Additionen an nicht konjugierte En-ine zeigen, daß die Reaktivität der Acetylene gegenüber „Dichlorcarben“ in derselben Größenordnung wie die endständige Olefine liegt.

In der ersten Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß aliphatische und aromatische konjugierte En-ine unter Addition von „Dichlorcarben“ an die Dreifachbindung nach Hydrolyse ungesättigte Cyclopropenone **1a** und **1b** liefern. Wenn Kalium-tert.-butylat und Chloroform als CCl₂-Reagens dienen, tritt bei Verbindungen, die neben der Dreifachbindung eine CH₂-Gruppe tragen, zusätzlich Einschiebung eines zweiten Carbenoids in eine C–C-Bindung ein. So entsteht aus Decen-(4)-in-(6) **2**. Vor unserer Kurzmitteilung²⁾ schloß man aus vereinzelten Beobachtungen, daß sowohl konjugierte als auch nicht konjugierte En-ine das Dichlorcarbenoid allein an der Doppelbindung aufnehmen. Eine französische und danach auch eine russische Arbeitsgruppe zeigten, daß bei Verbindungen mit endständiger Dreifachbindung nur die Doppelbindung reagiert^{3,4)}. Die gleiche Beobachtung machten *D'yakonov* und *Danilkina* auch beim nicht endständigen 2-Methyl-penten-(1)-in-(3), aus dem **3a** hervorgeht⁵⁾. Das unverzweigte, nicht konjugierte Hexen-(1)-in-(4) reagierte mit Natriumtrichloracetat als Carben-Quelle gar nicht, während das stärker substituierte 2-Methyl-hexen-(1)-in-(4) wieder ausschließlich Doppelbindungsaddition gab⁶⁾. Jedoch scheint die russische Gruppe beim struk-

¹⁾ I. Mitteil.: *E. V. Dehmlow*, Chem. Ber. **101**, 410 (1968), vorstehend.

²⁾ Kurzmitteil.: *E. V. Dehmlow*, Tetrahedron Letters [London] **1966**, 3763.

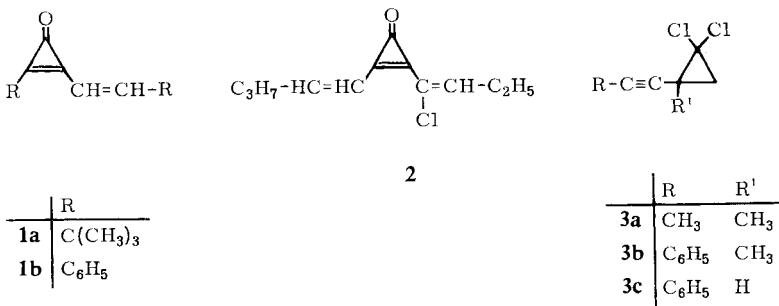
³⁾ *L. Vo Quang* und *P. Cadiot*, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **252**, 3827 (1961); Bull. Soc. chim. France **1965**, 1518.

⁴⁾ *L. P. Danilkina*, *I. A. D'yakonov* und *G. I. Roslovtseva*, J. org. Chem. (russ.) **1**, 465 (1965), C. A. **63**, 1688c (1965).

⁵⁾ *I. A. D'yakonov* und *L. P. Danilkina*, J. allg. Chem. (russ.) **32**, 1008 (1962), **34**, 738 (1964); C. A. **58**, 6703d (1963), **60**, 15745a (1964).

⁶⁾ *L. P. Danilkina* und *I. A. D'yakonov*, J. org. Chem. (russ.) **2**, 3 (1966), C. A. **64**, 14101b (1966).

turell ähnlichen 2-Methyl-hexen-(2)-in-(4) auch einmal Addition an die Acetylengruppe erreicht zu haben: es wurde ein Gemisch erhalten, das beim Behandeln mit Natriumcarbonatlösung 30–40% seines Chlorgehalts verlor⁷⁾. Die vorliegende Arbeit klärt die Strukturabhängigkeit der Reaktivität von En-inen mit konjugierten und isolierten Mehrfachbindungen gegenüber „Dichlorcarben“ aus Kalium-tert.-butylat und Chloroform.



Umsetzungen konjugierter En-ine

Bei den Umsetzungen von *trans*-2.2.7.7-Tetramethyl-octen-(3)-in-(5), *trans*-1.4-Diphenyl-butenin und Decen-(4)-in-(6) mit Kalium-tert.-butylat/CHCl₃ wurden nur **1a**, **1b** bzw. **2** isoliert¹⁾. Im Dünnschichtchromatogramm der Reaktionsgemische sind noch mehrere Nebenprodukte enthalten. Auch bei sorgfältiger säulen- und gaschromatographischer Auftrennung und NMR-spektroskopischer Analyse waren keine Produkte der Addition an die Doppelbindung nachweisbar. Ein geringer Chlorgehalt in den rohen, zurückgewonnenen Kohlenwasserstoffen²⁾ geht auf Verunreinigungen des Lösungsmittels (Benzol) zurück, die sich ebenfalls mit CCl₂ umsetzen. Die Anlagerung an die Doppelbindung liegt in den drei Fällen zumindest um eine Größenordnung unter derjenigen an die Dreifachbindung. Die Ausbeuten an Cyclopropenonen betragen 5–15%. Es sei an dieser Stelle betont, daß die isolierten Ausbeuten der zum größten Teil sehr empfindlichen Produkte bei aufeinanderfolgenden Ansätzen stark schwanken.

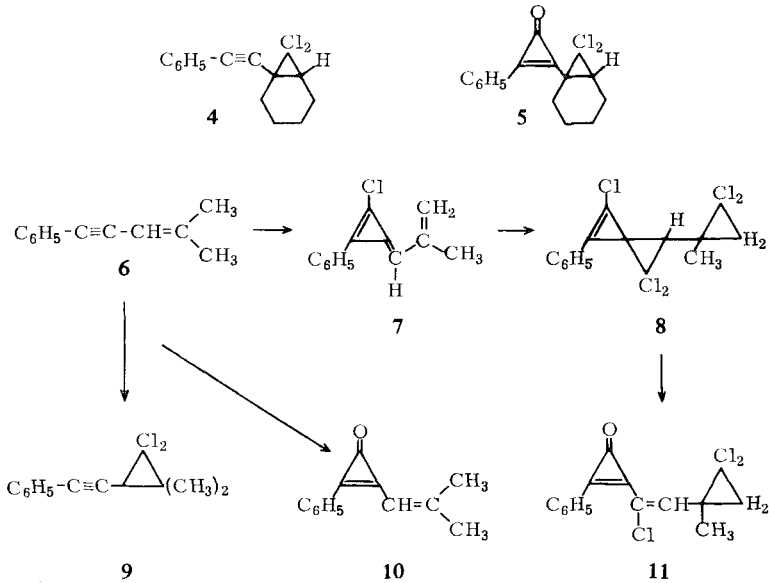
Überprüfung der Addition an 2,4-substituierte En-ine erbrachte in Übereinstimmung mit der Literatur⁵⁾ auch unter unseren Bedingungen aus 2-Methyl-penten-(1)-in-(3) 70% **3a** und nur Spuren (<1%) des entsprechenden Cyclopropenons. Aus 2-Methyl-4-phenyl-buten-(1)-in-(3) erhält man in über 50proz. Ausbeute ein Gemisch von **3b** und zwei isomeren HCl-Anlagerungsprodukten an die Dreifachbindung von **3b**. Die Trennung dieses Gemisches gelang nicht; auch hier sind nur kleinste Mengen Cyclopropenon auf Grund der charakteristischen IR-Banden nachweisbar.

Die starke Strukturabhängigkeit der Angriffsrichtung zeigt sich, wenn man gegenüber dem zuletzt erwähnten Fall die Methylgruppe fortläßt. Aus dem mit 1-Phenyl-buten-(1)-en-(3) und dem Dichlorcarbenoid entstandenen Reaktionsgemisch läßt sich kein Dichlorcyclopropan **3c** isolieren. Dafür können mehrere Cyclopropenone nachgewiesen werden, die aber wegen ihrer Polymerisationsneigung und Sauerstoffempfindlichkeit nicht abzutrennen waren.

⁷⁾ I. A. D'yakov, J. allg. Chem. (russ.) **30**, 3503 (1960), C. A. **55**, 19814h (1961).

Das 1,2,4-substituierte En-in 1-Phenyläthynyl-cyclohexen-(1) liefert unter den gleichen Bedingungen 64% des Produktes **4** der Anlagerung an die Doppelbindung und 11% der Verbindung **5**, bei der beide Mehrfachbindungen zur Reaktion gekommen sind. Ein Kontrollversuch zeigt, daß **5** aus **4** entstanden ist.

Die Umsetzung von 2-Methyl-5-phenyl-penten-(2)-in-(4) (**6**) schließlich testet die letzte noch verbleibende Substitutionsart: 1.1.4. Es entstehen die Verbindungen **9**, **10** und **11** in 33, 3.5 und 2.5% Ausbeute. **11** stellt einen besonders interessanten Fall der C-C-Einschiebungsreaktion dar. Nach dem in der I. Mitteil.¹⁾ abgeleiteten Mechanismus müssen **7** und **8** Zwischenstufen der **11**-Bildung sein. Die Struktur von **11** folgt aus der Analyse und dem NMR-Spektrum, das ein bei τ 8.29 zentriertes AB-Quartett für die beiden Cyclopropan-Protonen, ein Singlett bei τ 8.39 für die Methylgruppe, ein Singlett bei τ 2.94 und Multipletts um τ 2.0 und τ 2.5 für 2 bzw. 3 aromatische Protonen aufweist. Wichtig im vorliegenden Zusammenhang ist, daß **10** offenbar aus einer primären Addition am Acetylen teil von **6** hervorgegangen ist. Bei **6** treten also beide Anlagerungsrichtungen nebeneinander auf, und zwar überwiegt zumindest bei den isolierten Produkten der Angriff an der Doppelbindung.



Man kann diese Ergebnisse wie folgt zusammenfassen (Tab.): Bei konjugierten En-inen mit einem Rest in 2-Stellung, zwei oder drei Resten an der Doppelbindung oder freiem acetylenischem Wasserstoff überwiegt Anlagerung an der Doppelbindung. Bei diesen Reaktionen sind die Ausbeuten gut. En-ine mit keinem oder nur einem Rest in 1-Stellung und substituiertem Acetylen sind gegen den Dichlorcarbenoid-Angriff desaktiviert. Erfolgt dennoch Addition, so vornehmlich bis ausschließlich an der Dreifachbindung. Die Ausbeuten an bei der Aufarbeitung entstehenden Cyclopropenonen sind mäßig.

Zusammenhang zwischen Struktur und primärer Additionsrichtung von Dichlorcarbenoid an En-ine

En-in-Substitution	Doppelbindung	Dreifachbindung
4 unsubstituiert	+	
4		+
1.4		+
2.4	+	
1.2.4	+	
1.1.4	+	+

Diese auf den ersten Blick verblüffende Richtungsspezifität bei relativ kleinen Strukturänderungen entspricht anderen elektrophilen Additionen an En-ine. So besteht die Dibromidfraktion der elektrophilen Bromierung von Vinylacetylen aus 55% 1.2-Dibrom-butadien-(1.3), 40% 1.4-Dibrom-butadien-(1.2) und nur aus 5% 1.2-Dibrom-butin-(3)⁸⁾. 2-Methylbuten-(1)-in-(3) dagegen liefert ebenso wie Penten-(1)-in-(3) fast ausschließlich das Produkt der Anlagerung an die Doppelbindung^{9,10)}, während Alkin-(1)-ene-(3) neben zu Allenen führender 1.4-Addition praktisch nur am Acetyleneileil Brom aufnehmen⁹⁾. Nicht-konjugierte En-ine zeigen erwartungsgemäß unter gleichen Bedingungen nur Addition am Olefinrest⁹⁾.

Konkurrenzreaktionen mit Alkinen und Olefinen

Nach *Raphael*¹¹⁾ reagieren mittelständige Acetylene mit Persäuren etwa tausendmal langsamer als Olefine ähnlicher Struktur. Die Geschwindigkeiten der elektrophilen Halogenadditionen von Ölsäure und Stearolsäure verhalten sich wie 50000 : 1, die von Stilben und Tolan aber nur noch wie 250 : 1. Bei Fumarsäureester/Acetylendicarbonsäureester sind die Reaktivitäten sogar vertauscht; das Verhältnis ist hier 1 : 60¹²⁾. Man versucht, diese Ergebnisse mit einer Umkehr von elektrophiler zu nucleophiler Addition zu erklären¹³⁾.

Das aus Kalium-tert.-butylat und Chloroform erzeugte „Dichlorcarben“ addiert sich nicht an elektronenarme Acetylene wie Tri-ine und Alkinone¹⁾. Man darf also auch gegenüber Alkinen mit einem elektrophilen Charakter dieses Reagens rechnen. *Kirmse* hat die relativen Reaktivitäten verschieden substituierter Olefine gegenüber CCl₂ und anderen elektrophilen Reagentien zusammengestellt¹⁴⁾. Dabei zeigt es sich, daß das Verhalten von „Dichlorcarben“ dem der anderen Elektrophile im allgemeinen folgt. Jedoch ist die Reaktivitätsskala etwas verschoben: Cyclohexen z. B. reagiert mit CCl₂ sechs- bis achtmal schneller als endständige Olefine, mit Persäure aber 23 mal so schnell.

⁸⁾ A. A. Petrov, G. I. Semenov und N. P. Sopov, J. allg. Chem. (russ.) **27**, 928 (1957), C. A. **52**, 3661 d (1958), C. **1958**, 1149.

⁹⁾ A. A. Petrov und Yu. I. Porfir'eva, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **111**, 839 (1956), C. A. **51**, 9469f (1957), C. **1958**, 2399.

¹⁰⁾ A. A. Petrov und Yu. I. Porfir'eva, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **89**, 873 (1953), C. A. **48**, 6373a (1954), C. **1956**, 8600.

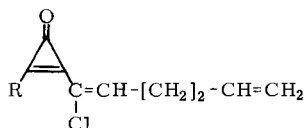
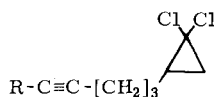
¹¹⁾ R. A. Raphael, Acetylenic Compounds in Organic Synthesis, S. 33, Butterworths Scientific Publ., London 1955.

¹²⁾ P. W. Robertson, W. E. Dasant, R. M. Milburn und W. H. Oliver, J. chem. Soc. [London] **1950**, 1628.

¹³⁾ Vgl. z. B. bei A. Roedig in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), Bd. V/4, S. 92, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

¹⁴⁾ W. Kirmse, Carbene Chemistry, S. 164, Academic Press, New York und London 1964.

Die Reaktivität des Dichlorcarbenoids aus Kalium-tert.-butylat und Chloroform gegenüber Acetylenen ist ebenfalls größer als man es bei Kenntnis der Geschwindigkeitsunterschiede der Persäurereaktionen erwarten sollte. 2,2-Dimethyl-nonin-(3)-en-(8), eine Verbindung mit isolierten Mehrfachbindungen, liefert mit Kalium-tert.-butylat und Chloroform zwei *cis/trans*-isomere Cyclopropenon-Einschiebungsprodukte **12a** mit 0.7 und 9.5%, bei denen Addition an die Dreifachbindung stattgefunden hat. Das Produkt der Anlagerung an die Doppelbindung (**13a**) wird zu 6.5% gefunden. 1-Phenyl-heptin-(1)-en-(6) liefert zwei isomere **12b** mit 4 und 7% Ausbeute. In diesem Falle konnte kein Produkt der Anlagerung an die Doppelbindung isoliert werden.

**12a,b**a: R = C(CH₃)₃b: R = C₆H₅**13a**

Da die Dichlorcyclopropane stabil sind, während die Dichlorcyclopropene außer zur Cyclopropenonbildung auch zu Ringöffnungen¹⁾, Polymerisationen und eventuell weiteren Seitenreaktionen neigen, kann man zusammenfassen: Die Reaktionsfreudigkeit eines nicht konjugierten Acetylens gegenüber „Dichlorcarben“ liegt in der Größenordnung, jedoch ein wenig höher als die eines 1-Olefins.

Herrn Professor Dr. F. Bohlmann danke ich herzlich für anregende Diskussionen und materielle Förderung, Herrn H.-P. Joswig für unermüdliche geschickte Mitarbeit. Der Schering AG, Berlin, bin ich für eine Forschungsbeihilfe verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die NMR-Spektren wurden auf den Varian-Geräten A-60 und HA-100 in CCl₄ oder CDCl₃ (je nach Löslichkeit) mit TMS als innerem Standard, die UV-Spektren in Äther mit dem Beckman DK 1 A, die IR-Spektren in CCl₄ mit dem Beckman IR 4, IR 5 oder IR 8 gemessen. Schmelzpunkte wurden mit dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt. Die Siedepunkte sind Luftbadtemperaturen einer Kugelrohr-Destillationsapparatur. Analysen wurden in der Mikroanalytischen Abteilung unseres Instituts unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass ausgeführt, der auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

2,2-Dichlor-1-methyl-1-[propin-(1)-yl]-cyclopropan (**3a**) (allgemeine Vorschrift für die Dichlorcarbenoid-Reaktionen): 2.0 g 2-Methyl-penten-(1)-in-(3)¹⁵⁾ und 20 g Kalium-tert.-butylat wurden in 200 ccm Benzol gelöst bzw. suspendiert. Unter Rühren bei 0° wurden 20 g Chloroform in 50 ccm Benzol unter Stickstoff langsam eingetropfelt. Über Nacht wurde bei Raumtemperatur gerührt, sodann in verd. Salzsäure eingegossen, getrennt, getrocknet und nach Einengen an Kieselgel chromatographiert. Petroläther eluierte 2.9 g (70%) **3a**, Sdp.₁₃ 70°, n_D^{25} 1.4881, identisch mit authent. Produkt (Lit.⁵⁾: n_D^{20} 1.4903). Äther eluierte 70 mg eines rotbraunen uneinheitlichen Öls, das starke Cyclopropenon-Banden im IR zeigte.

¹⁵⁾ C. D. Hurd und F. L. Cohen, J. Amer. chem. Soc. 53, 1068 (1931).

Umsetzung von 2-Methyl-4-phenyl-buten-(1)-in-(3): 2.0 g¹⁶⁾ wurden mit je 20 g der Reagentien zur Reaktion gebracht. Aus dem Petroläthereluat der Chromatographie wurden von 0.45 g zurückgewonnenem Ausgangsmaterial durch fraktionierte Destillation (Sdp._{0.4} 90 bis 100°) 1.68 g eines Gemisches abgetrennt. UV: 247 m μ . Im NMR-Spektrum sind Signale bei τ 8.55 (d, $J = 6.8$ Hz), 8.37 (s), 8.22 (d, $J = 6.8$ Hz) im Verhältnis 1 : 3 : 1 für 2,2-Dichlor-1-methyl-1-phenyläthynyl-cyclopropan (**3b**) charakteristisch. Daneben kommen olefinische Singletts bei 3.66 und 3.95 (Integral sehr klein) und weitere Banden im gesättigten Bereich sowie Aromatenmultipletts vor. Integration zeigt, daß sich die Summe der Olefine zu **3b** wie 1 : 3 verhält. Die Analysenwerte deuten ebenfalls auf ein 1 : 3-Gemisch von olefinischen HCl-Anlagerungsprodukten und **3b**. Eine destillative oder chromatographische Trennung gelang nicht.

C ₁₂ H ₁₀ Cl ₂ (225.1)	Ber. C 64.02	H 4.48	Cl 31.51
C ₁₂ H ₁₁ Cl ₃ (261.6)	Ber. C 55.11	H 4.24	Cl 40.66
	Gef. C 61.61, 61.72	H 4.47, 4.83	Cl 34.45, 34.02

Elution mit Äther liefert nach Rechromatographie 30 mg einer immer noch uneinheitlichen Cyclopropenon-Fraktion.

Umsetzung von 1-Phenyl-butin-(1)-en-(3): 2.5 g¹⁷⁾ erbrachten mit je 25 g der Reagentien bei der Chromatographie und anschließenden Destillation 1.2 g unumgesetztes Ausgangsprodukt, das keine chlorhaltigen Verunreinigungen (Dichlorcyclopropane) enthielt. Elution mit steigendem Äthergehalt gab unter dünnschichtchromatograph. Kontrolle 7 Zonen, von denen mindestens 3 die charakteristischen Cyclopropenon-Banden zeigten. Die empfindlichen Stoffe konnten nicht rein isoliert werden.

Umsetzung von 1-Phenyläthynyl-cyclohexen-(1): 2.0 g¹⁶⁾ und je 10 g der Reagentien ergaben aus dem Eluat mit Petroläther/10% Äther bei der Chromatographie nach anschließender Destillation 1.87 g (64%) 7,7-Dichlor-1-phenyläthynyl-bicyclo[4.1.0]heptan (**4**), Sdp._{0.1} 140 bis 150°, n_D^{20} 1.6091.

C ₁₅ H ₁₄ Cl ₂ (265.2)	Ber. C 67.93	H 5.33	Gef. C 67.62	H 5.31
---	--------------	--------	--------------	--------

Nach Verunreinigungen eluierte Äther 360 mg (11%) 1-Phenyl-2-[7,7-dichlor-bicyclo[4.1.0]-heptyl]-cyclopropenon (**5**), Schmp. 122°.

UV: λ_{\max} 264 m μ (ϵ 14500).

IR: 1855, 1645/cm.

C ₁₆ H ₁₄ Cl ₂ O (293.2)	Ber. C 65.54	H 4.83	Cl 24.19	Gef. C 65.55	H 4.85	Cl 24.38
---	--------------	--------	----------	--------------	--------	----------

Aus 900 mg **4** entstanden mit einem 5molaren Überschuß der Reagentien 180 mg **5**.

2-Methyl-5-phenyl-penten-(2)-in-(4) (**6**): Zu 22.0 g Isopropyl-triphenylphosphoniumbromid in absol. Äther wurden unter starkem Rühren und Kühlen 58 ccm 1.1*n* äther. Butyllithiumlösung getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde 20 Min. lang gekocht. Sodann wurden 7.5 g Phenylpropionaldehyd in 50 ccm absol. Äther hinzugegeben und nochmals 30 Min. lang gekocht. Nach Schütteln mit Eiswasser, Trennen und Trocknen wurde destilliert. Sdp._{0.1} 80°, Ausb. 4.0 g (44%).

UV: λ_{\max} (ϵ) 293 (20750), 276 m μ (25000).

NMR: „Singletts“ mit schwacher allylischer Aufspaltung bei τ 8.15 und 8.04, Multipletts bei 4.56 und 2.90–2.55 im Verhältnis 3 : 3 : 1 : 5.

C ₁₂ H ₁₂ (156.2)	Ber. C 92.26	H 7.73	Gef. C 92.60	H 7.85
---	--------------	--------	--------------	--------

¹⁶⁾ H. Fiesselmann und K. Sasse, Chem. Ber. **89**, 1775 (1956).

¹⁷⁾ R. Golse, Ann. Chimie (12) **3**, 527 (1948).

Umsetzung von 6: 2.0 g **6** und je 18 g der Reagentien ergaben nach der Chromatographie mit Petroläther und Destillation (Sdp._{0.1} 80–100°) 1.48 g eines Gemisches, das nach gaschromatograph. Analyse 30% **6** und 70% 3.3-Dichlor-1.1-dimethyl-2-phenyläthiny-cyclopropan (**9**) enthält. Die Ausbeute beträgt also 33.5%. Durch fraktionierte Destillation wurden 605 mg **9**, Sdp._{0.1} 90–100° rein erhalten. n_D^{20} 1.5798.

UV: λ_{\max} 249 m μ (ϵ 21300).

NMR: s bei τ 8.59, 8.52, 7.94, m bei 2.85–2.50 im Verhältnis 3 : 3 : 1 : 5.

C₁₃H₁₂Cl₂ (239.1) Ber. C 65.29 H 5.06 Cl 29.65 Gef. C 65.25 H 5.03 Cl 29.72

Nach einer Zwischenfraktion (dünnschichtchromatograph. und IR-spektroskop. Kontrolle) wurde mit Petroläther/20–100% Äther ein Cyclopropenon-Gemisch eluiert. Erneute Chromatographie erlaubt die Trennung: Petroläther/40% Äther wusch zunächst 100 mg (2.5%) 1-Phenyl-2-[1-chlor-2-(2.2-dichlor-1-methyl-cyclopropyl)-vinyl]-cyclopropenon (**11**) aus, Schmp. 108°.

UV: λ_{\max} 296 m μ (ϵ 30400).

IR: 1865, 1650, 1610, 1455, 1325, 1085/cm.

C₁₅H₁₁Cl₃O (313.6) Ber. C 57.44 H 3.54 Cl 33.92 Gef. C 57.39 H 3.59 Cl 34.05

Mit demselben Lösungsmittelgemisch wurden anschließend 70 mg (3.5%) 1-Isobutenyl-2-phenyl-cyclopropenon (**10**) eluiert. Schmp. 106°.

UV: λ_{\max} 295.5 m μ (ϵ 28700).

IR: 1840, 1640, 1620, 1330/cm.

C₁₃H₁₂O (184.2) Ber. C 84.74 H 6.56 Gef. C 83.57 H 6.81

2.2-Dimethyl-nonin-(3)-en-(8): Man erzeugte aus 2.2 g Na und einer Spur FeCl₃ in 500 ccm flüssigem Ammoniak Natriumamid und tropfte 7 g tert.-Butylacetylen in 25 ccm absol. Äther hinzu. Nach 1/2 Stde. wurden 11.5 g 1-Brom-penten-(4)¹⁸ in 50 ccm absol. Äther langsam hinzutropft. Man rührte 3 Stdn., dampfte die Hauptmenge des NH₃ ab, zersetzte evtl. noch vorhandenes Na-Acetylid mit wenig festem NH₄Cl, nahm in Wasser auf und schüttelte mit Äther aus. Destillation lieferte 5.8 g (39%), Sdp.₁₃ 75–85°.

C₁₁H₁₈ (150.3) Ber. C 87.92 H 12.08 Gef. C 87.63 H 12.34

Umsetzung mit Dichlorcarbenoid: 4.9 g der vorstehenden Verbindung wurden mit je 39 g der Reagentien behandelt. Die Petrolätherfraktion der Erstchromatographie (2.4 g) wurde an einer sehr langen Kieselgelsäule unter dünnschichtchromatograph. Kontrolle erneut eingesetzt. Nach einer Verunreinigung und dem Ausgangsprodukt wurden mit Petroläther 490 mg (6.5%) 2.2-Dichlor-1-[6.6-dimethyl-heptin-(4)-yl]-cyclopropan (**13a**) erhalten. Sdp._{0.1} 75–85°.

C₁₂H₁₈Cl₂ (233.2) Ber. C 61.81 H 7.78 Cl 30.42 Gef. C 61.82 H 7.65 Cl 30.04

Bei der Hauptchromatographie wurden mit Petroläther/Äther (1:1) Verunreinigungen vom Cyclopropenon-Gemisch abgetrennt. Rechromatographie erbrachte mit Petroläther/20% Äther das Isomere A von 1-tert.-Butyl-2-[1-chlor-hexadien-(1.5)-yl]-cyclopropenon (**12a**), Ausb. 55 mg (0.7%), Sdp._{0.1} 90°.

UV: λ_{\max} 255 m μ (ϵ 13000).

IR: 1880/1850, 1650, 1000, 920/cm.

NMR: s τ 8.60 (9 H), m 7.9–7.6 (2 H), 7.5–7.15 (2 H), 5.1–4.85 (2 H), 4.45–4.05 (1 H), t 3.58 (J = 7.4 Hz, 1 H).

C₁₃H₁₇ClO (224.7) Ber. C 69.48 H 7.63 Cl 15.78 Gef. C 68.95 H 7.57 Cl 15.92

¹⁸ F. B. La Forge, N. Green und W. A. Gersdorff, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3707 (1948).

Mit 30% Äther in Petroläther wurden 705 mg (9.5%) des *Isomeren B* von **12a** gewonnen. Sdp._{0,1} 100°.

UV: λ_{\max} 247 m μ (ϵ 17600).

IR: 1870/1850, 1650, 1610, 1000, 920/cm.

NMR: s τ 8.60 (9 H), m 7.8–7.4 (4 H), Vinylmultipletts 5.15–4.0 (3 H), olefinisches t 3.24 ($J = 7$ Hz, 1 H).

C₁₃H₁₇ClO (224.7) Gef. C 69.30 H 7.41 Cl 16.08

Beide Isomere sind sehr unbeständig.

1-Phenyl-heptin-(1)-en-(6): 2.5 g Na wurden in kleinen Stücken in 250 ccm flüssiges *Ammoniak* eingetragen, das eine Spatelspitze FeCl₃ enthielt. Sodann ließ man 10 g *Phenylacetylen* langsam zulaufen. Nach 1/2 Stde. Rühren wurden 15 g *1-Brom-penten-(4)*¹⁸⁾ in wenig absol. Äther zugetropft. Es wurde 3 Stdn. gerührt und dann mit wenig festem NH₄Cl zersetzt. Das NH₃ wurde abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und ausgeäthert. Destillation erbrachte 6.25 g (36%) vom Sdp._{0,1} 85°, n_D^{20} 1.5437.

UV: λ_{\max} (ϵ) 250.5 (21400), 239 m μ (22500).

IR: 920/cm.

C₁₃H₁₄ (170.2) Ber. C 91.70 H 8.29 Gef. C 91.27 H 8.49

Umsetzung mit Dichlorcarbenoid: Aus 6.0 g des vorstehenden Produkts wurde mit je 40 g der Reagentien bei der Rohchromatographie mit Äther ein Cyclopropenon-Gemisch isoliert. Rechromatographie mit Petroläther/40% Äther erbrachte zuerst das ölige *Isomere A* von *1-Phenyl-2-[1-chlor-hexadien-(1.5)-yl]-cyclopropenon (12b)*. Ausb. 350 mg (4.0%), Sdp._{0,1} 150°.

UV: λ_{\max} 297.5 m μ (ϵ 30500).

C₁₅H₁₃ClO (244.7) Ber. C 73.62 H 5.36 Cl 14.49 Gef. C 73.10 H 5.46 Cl 15.49

Äther eluierte anschließend das *Isomere B* von **12b**, Ausb. 615 mg (7%); Schmp. 52°.

UV: λ_{\max} 293 m μ (ϵ 30300).

IR: 1860, 1650, 1610, 930/cm.

NMR: Aliphatenmultiplett τ 8.9–8.15 (4 H), Vinylmultiplett im Bereich 5.0–3.8 (3 H), Olefintriplett 2.98 ($J = 7$ Hz, 1 H), Aromatenmultipletts 2.5–2.25 und 2.0–1.75 (3 bzw. 2 H).

C₁₅H₁₃ClO (244.7) Gef. C 73.64 H 5.08 Cl 14.64

[303/67]