

Gert Köbrich, Dieter Merkel¹⁾ und Karl-W. Thiem²⁾

Dicyclopropylacetylen — Darstellung, stereoselektive Hydrierungen und einige Cycloadditionen

Aus den Instituten für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover^{*)} und der Universität Heidelberg

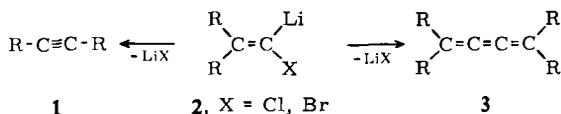
(Eingegangen am 14. Januar 1972)

Dicyclopropylacetylen (9) wird in zwei Stufen aus Dicyclopropylketon über eine Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung von 1-Chlor-2.2-dicyclopropyl-äthylen (7) dargestellt. Seine katalytische Hydrierung in Gegenwart von Lindlar-Katalysator bzw. Lithiumalanat führt stereoselektiv zu *cis*- bzw. *trans*-Dicyclopropyläthylen (12, 14). Die Cycloaddition von 9 an Fluor- bzw. Chlorsulfonylisocyanat und von *cis*-Dicyclopropyläthylen an Chlorsulfonylisocyanat ergibt in hohen Ausbeuten die Cycloaddukte 20 und 18 bzw. 21 mit intakten Cyclopropylgruppen.

Dicyclopropylacetylene — Synthesis, Stereoselective Hydrogenations, and some Cycloadditions

Dicyclopropylacetylene (9) is prepared in two steps from dicyclopropyl ketone *via* a Fritsch-Buttenberg-Wiechell rearrangement of 1-chloro-2.2-dicyclopropylethylene (7). Stereoselective catalytic hydrogenations of 9 with Lindlar catalyst and with lithium aluminium hydride yield *cis*- and *trans*-dicyclopropylethylene (12, 14), respectively. The cycloaddition of 9 to fluoro- and chlorosulfonyl isocyanate and of *cis*-dicyclopropylethylene to chlorosulfonyl isocyanate furnishes high yields of adducts 20, 18 and 21, respectively, without ring opening of the cyclopropyl groups.

Die Thermolyse von Carbenoiden 2 mit mindestens einem ungesättigten β -Substituenten R führt unter Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung zu Acetylenen 1, bei β,β -dialkylierten Verbindungen 2 (R = Methyl³⁾, Benzyl⁴⁾) hingegen unter dimerisierender α -Eliminierung zu Tetraalkylbutatrienen (3)⁵⁾.



*) Korrespondenzadresse: 3 Hannover, Schneiderberg 1 B.

1) Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1969; Dissertation, Techn. Univ. Hannover 1971.

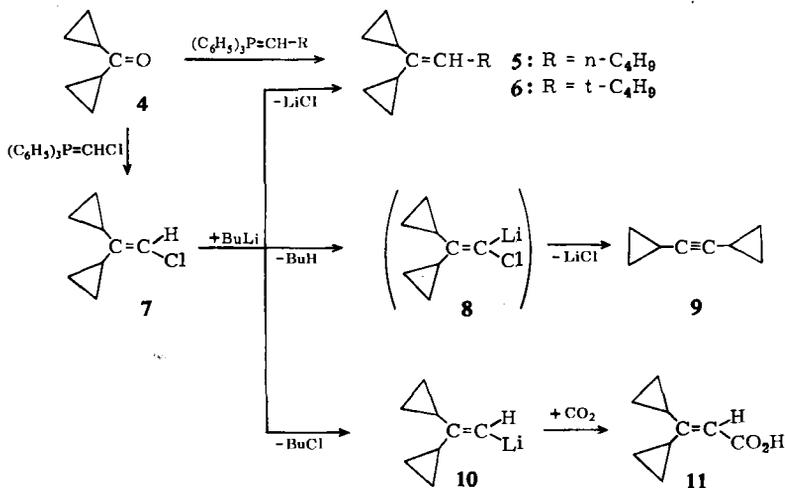
2) Liebig-Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie 1970/71.

3) G. Köbrich, H. Heinemann und W. Zündorf, Tetrahedron [London] **23**, 565 (1967).

4) G. Köbrich und W. Drischel, Tetrahedron [London] **22**, 2621 (1966).

5) Übersichten: G. Köbrich et al., Angew. Chem. **79**, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 41 (1967); G. Köbrich, Angew. Chem. **84**, Angew. Chem. internat. Edit. **11**, im Druck.

In der Absicht, das durch sperrige Substituenten sterisch abgeschirmte und daher mutmaßlich recht stabile^{4,6)} Tetracyclopropylbutatrien (**3**, R = Cyclopropyl) darzustellen, setzten wir 1-Chlor-2,2-dicyclopropyl-äthylen (**7**), das durch Chlorolefinierung^{7,8)} von Dicyclopropylketon⁹⁾ zugänglich ist (Ausb. 81 %¹⁰⁾, mit *n*-Butyllithium in THF oder *Trapp*-Mischung¹¹⁾ um. Die Metallierung verlief nur bei Raumtemperatur glatt und ergab unerwartet in 77 proz. Ausbeute das bislang unbekannte Dicyclopropylacetylen (**9**), daneben etwa 20 % 1,1-Dicyclopropyl-hexen-(1) (**5**), das wir durch Spektren und mittels eines aus **4** und Pentylditriphenylphosphoran bereiteten Vergleichspräparates identifizierten.



Bei tiefen Temperaturen reagierte **7** — wie andere β,β -dialkylierte Chlorolefine^{4,12)} — mit *n*-Butyllithium nur langsam (s. Versuchsteil); es entstanden die gleichen Produkte **5** und **9**, doch überwog nun das Kupplungsprodukt **5**. Das für **9** verantwortliche Carbenoid **8** ließ sich nicht durch Carboxylierung nachweisen. Sein Zerfall vollzieht sich wegen des Elektronendrucks und der Raumerfüllung der β -Substituenten¹¹⁾ offensichtlich sehr rasch. Hingegen isolierten wir $\leq 3\%$ halogenfreie Acrylsäure **11**, die einen geringfügigen Chlor/Lithium-Austausch an **7** zur Organolithium-Verbindung **10** anzeigt. Auch mit dem *n*-Butyllithium/Tetramethyläthylen-diamin-Komplex¹³⁾ in Petroläther oder mit *tert.*-Butyllithium in THF ließ sich die Metallierung von **7** nicht soweit beschleunigen, daß sie zum Nachweis von **8** ausgereicht hätte.

⁶⁾ F. Bohlmann und K. Kieslich, Chem. Ber. **87**, 1363 (1954).

⁷⁾ G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961).

⁸⁾ G. Köbrich, H. Trapp, K. Flory und W. Drischel, Chem. Ber. **99**, 688 (1966).

⁹⁾ H. Hart und O. E. Curtis jr., J. Amer. chem. Soc. **78**, 112 (1956).

¹⁰⁾ Kurzmittel.: G. Köbrich und D. Merkel, Angew. Chem. **82**, 257 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 243 (1970).

¹¹⁾ G. Köbrich und H. Trapp, Chem. Ber. **99**, 670, 680 (1966).

¹²⁾ G. Köbrich und K. Flory, Chem. Ber. **99**, 1773 (1966).

¹³⁾ G. G. Eberhardt und W. A. Butte, J. org. Chemistry **29**, 2928 (1964); D. J. Petersen, J. organomet. Chem. **8**, 199 (1967).

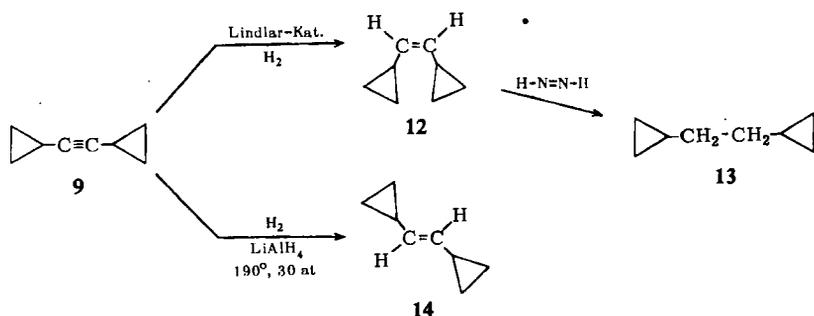
Mit tert.-Butyllithium entstand aus **7** neben **9** der Kohlenwasserstoff **6**. Damit dürften **5** und **6** durch direkte Kupplung zwischen **7** und Alkylolithium-Verbindung gebildet worden sein. Die Alternative – eine Kupplung zwischen zuvor im Chlor/Lithium-Austausch aus **7** erzeugtem **10** und Butylchlorid ist unwahrscheinlich, weil **10** (analog zum β,β -Diphenylderivat) auf tert.-Butylchlorid nicht kuppelnd, sondern dehydrohalogenierend einwirken müßte¹⁴.

Die geringe Stationärkonzentration an Carbenoid **8** – eine Folge seiner geringen Bildungs- und hohen Zerfallsgeschwindigkeit – erklärt das Ausbleiben der (bimolekularen) dimerisierenden α -Eliminierung zum Kumulen **3**. Andererseits läßt sich die glatte Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung von **7**, bei β,β -dialkylierten Halogenolefinen bisher nur unter viel drastischeren Bedingungen bekannt¹⁵, auf die „unge-sättigten“ Eigenschaften des Cyclopropylringes zurückführen, der wie andere leicht wandernde Gruppen über sp^2 -Orbitale an das Olefin gebunden ist und zudem über Molekülorbitale mit hohem p-Anteil verfügt¹⁶.

Hydrierungen von Dicyclopropylacetylen

Die Struktur von **9** folgt aus der Elementaranalyse, dem Molekülpeak im Massenspektrum bei $m/e = 106$ und spektroskopischen Daten. Die Cyclopropylgruppen veranlassen typische IR-Absorptionen bei 3080, 3000, 1025 und 810/cm, ihre Methylen- und Methinprotonen geben sich in NMR-Multipletts zwischen δ 0.7 und 0.4 bzw. 1.4 und 0.7 (gegen TMS) zu erkennen. Die Streckschwingung der Dreifachbindung ist aus Symmetriegründen IR-inaktiv, im Raman-Spektrum erscheint sie als starke Bande bei 2200/cm.

Sowohl bei der katalytischen Hydrierung von **9** mit Raney-Nickel oder Pd/Kohle als auch bei der Hydroborierung wurden – nicht unerwartet¹⁷ – die Cyclopropylringe teilweise geöffnet, und man erhielt komplizierte, nicht näher untersuchte



¹⁴ G. Köbrich und I. Stöber, Chem. Ber. **103**, 2744 (1970).

¹⁵ J. Wolinsky, J. org. Chemistry **26**, 704 (1961); K. L. Erickson und J. Wolinsky, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1142 (1965).

¹⁶ Übersicht: W. A. Bennett, J. chem. Ed. **44**, 17 (1967).

¹⁷ H. M. Walborsky und J. B. Pierce, J. org. Chemistry **33**, 1962 (1968); B. Rickborn und S. E. Wood, J. Amer. chem. Soc. **93**, 3940 (1971); s. jedoch S. Nishida, I. Moritani, K. Ito und K. Sakai, J. org. Chemistry **32**, 939 (1967).

Produktgemische. Die Hydrierung mit Lindlar-Katalysator¹⁸⁾ führte dagegen glatt zu 92% *cis*-Dicyclopropyläthylen (12)¹⁰⁾ neben 5% *trans*-Isomerem 14, das sich gaschromatographisch an einer mit Silbernitrat belegten Säule erkennen ließ.

Auch Diimin¹⁹⁾ reduzierte 9 zum *cis*-Olefin 12 – und zwar ohne die geringste Beimengung von 14. Die Umsetzung blieb jedoch unvollständig und lief zudem teilweise bis zum 1.2-Dicyclopropyl-äthan (13)²⁰⁾ weiter, das wir im Kontrollversuch aus 12 und Diimin bereiteten. Das Reagenz selektiert demnach zu wenig zwischen dem Angriff an Dreifach- und Doppelbindung von 9 bzw. 12.

Einen einfachen Weg zum *trans*-Dicyclopropyläthylen (14) eröffnete die Druckhydrierung von 9 in THF bei Gegenwart von Lithiumalanat nach der Methode von Slauch²¹⁾, die trotz robuster Bedingungen praktisch ohne Nebenreaktionen ablief. Das in guter Ausbeute gewonnene Hydrierungsprodukt bestand zu 94% aus 14 und zu je 3% aus dem *cis*-Isomeren 12 und nicht umgesetztem Acetylen 9.

cis- und *trans*-Dicyclopropyläthylen wurden erstmals durch zweifache Cyclopropanierung von *cis*- bzw. *trans*-Hexatrien-(1.3.5)^{22,23)} und kürzlich als *cis-trans*-Gemisch durch Wittig-Reaktion von Cyclopropylaldehyd mit Cyclopropylmethylentriphenyl-phosphoran²⁴⁾ gewonnen. Mit den stereoselektiven Hydrierungen von 9 stehen nunmehr gezielte Synthesen für beide Isomere zur Verfügung.

Cycloadditionen

Während uns Cycloooligomerisierungen von 9 mit den gängigen Übergangsmetallkatalysatoren bisher nicht gelangen, setzte sich Dicyclopropylacetylen, wie von einigen anderen Acetylenen bekannt^{25,26)}, schon bei Raumtemperatur leicht mit Chlorsulfonylisocyanat²⁷⁾ um. Die Spektren des in über 80proz. Ausbeute erhaltenen 1:1-Adduktes deuten auf intakte Cyclopropyl-Gruppen. Dies bestätigte der Abbau mit Natriumsulfit/Natronlauge bei pH 7,4, der aus *N*-Sulfochloriden von β -Lactamen die freien Lactame²⁸⁾, hier aber quantitativ Cyclopropylmethyl-cyclopropyl-ke-ton (17)²⁹⁾ lieferte. Die Lactamstruktur 15 ist damit unwahrscheinlich.

Wir nehmen für das Cycloaddukt die Struktur 18 an, da für das Addukt aus Chlorsulfonylisocyanat und Hexin-(3) die analoge Struktur (18, C₂H₅ statt Cyclopropyl) röntgenspektrographisch gesichert wurde²⁵⁾. 18 wird sehr leicht hydrolysiert, z. B. schon im nicht entwässerten KBr-Preßling, in dem sich Wasserverbrauch und Kohlen-

¹⁸⁾ H. Lindlar, Helv. chim. Acta **35**, 446 (1952); H. Lindlar und R. Dubuis, Organ. Synthesis **46**, 89 (1966).

¹⁹⁾ S. Hünig, H. R. Müller und W. Thier, Angew. Chem. **77**, 368 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 271 (1965).

²⁰⁾ H. D. Simmons und R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4256 (1959).

²¹⁾ L. H. Slauch, Tetrahedron [London] **22**, 1741 (1966).

²²⁾ W. v. E. Doering und W. R. Roth, Angew. Chem. **75**, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. **2**, 115 (1963); Tetrahedron [London] **19**, 715 (1963).

²³⁾ W. Lüttke und A. de Meijere, Angew. Chem. **78**, 544 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 512 (1966).

Wir danken Herrn Prof. Lüttke vielmals für die Überlassung von Vergleichsspektren.

²⁴⁾ T. Teraji, I. Moritani, E. Tsuda und S. Nishida, J. chem. Soc. [London] C **1971**, 3252.

²⁵⁾ E. J. Moriconi und J. G. White, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 27.

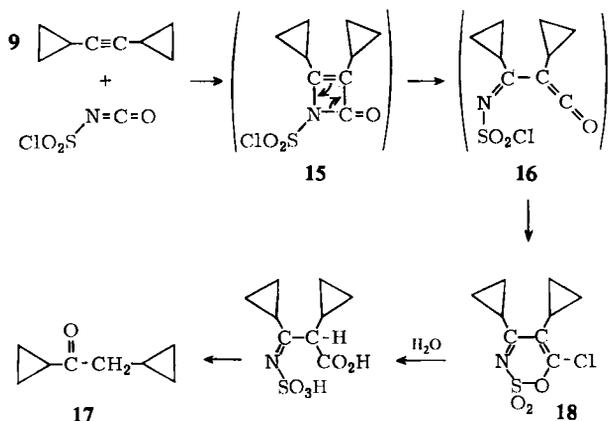
²⁶⁾ K. Clauß und H. Jensen, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 119.

²⁷⁾ R. Graf, Angew. Chem. **80**, 179 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 172 (1968).

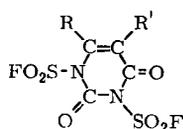
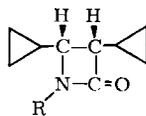
²⁸⁾ R. Graf, Liebigs Ann. Chem. **661**, 111 (1963); T. Durst, J. org. Chemistry **35**, 2043 (1970).

²⁹⁾ M. Hanack und H. M. Eusslin, Liebigs Ann. Chem. **697**, 100 (1966).

dioxid-Entwicklung IR-spektroskopisch verfolgen ließen. Im IR-Doppelbindungsgebiet zeigt **18** lediglich eine starke Absorption bei 1605/cm. Nicht ohne weiteres verständlich ist der Fragmentpeak ($M - SO_2Cl$)[®] im Massenspektrum, der auch beim entsprechenden Diäthylderivat²⁵⁾ auftritt.



Mit Fluorsulfonylisocyanat bilden Acetylene 2:1-Addukte des Typs **19**^{26,30)}. Analog entstand mit Dicyclopropylacetylen zu 87% eine Verbindung, deren Uracil-Struktur **20** durch Carbonylbanden bei 1780 und 1735/cm, eine $\nu C=C$ -Absorption bei 1609/cm und das lediglich Cyclopropylprotonen aufweisende NMR-Spektrum gestützt wird. Auch mit überschüssiger Isocyanatkomponente entstand lediglich **20**; die Addition der zweiten Isocyanat-Molekel verläuft also — wahrscheinlich am intermediären Keten **16** (F statt Cl)³⁰⁾ — viel rascher als der Primärschritt.

**19****21**: R = SO₂Cl**20**: R = R' = Cyclopropyl**22**: R = H

Auch *cis*-Dicyclopropyläthylen nahm glatt, wenn auch langsamer als **9**, Chlor-sulfonylisocyanat auf²⁷⁾. Das Cycloaddukt **21** wurde ohne Isolierung zum einheitlichen β -Lactam **22** verseift (Ausb. 83%), dessen Struktur wir spektroskopisch sicherten.

Die hohen Ausbeuten an Cycloaddukten mit intakten Cyclopropylgruppen aus **9** und **12** sind nicht ganz selbstverständlich: Einmal addiert sich Chlorsulfonylisocyanat bei fast gleichen Bedingungen an alkylierte Cyclopropane unter Ringöffnung³¹⁾; zum anderen ist nicht definitiv geklärt (und wahrscheinlich Substrat-abhängig),

³⁰⁾ K.-D. Kampe, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 123; H. Bestian, Pure Appl. Chem. **27**, 611 (1971).

³¹⁾ E. J. Moriconi, J. F. Kelly und R. A. Salomone, J. org. Chemistry **33**, 3448 (1968).

ob es sich um ein- oder mehrstufige Reaktionen handelt³²⁾. Ein Cyclopropylalkyl- bzw. -vinyl-Kation-Intermediat hätte ebenfalls zur Öffnung des Cyclopropanringes führen können³³⁾. Die Ergebnisse an **9** und **12** sprechen für einen Synchronmechanismus.

Herrn Prof. Dr. *H. Siebert* (Heidelberg) danken wir für das Raman-Spektrum von **9**, Herrn Dr. *H. Bestian* (Farbwerke Hoechst) für wertvolle Hinweise und für die Überlassung von Fluor- und Chlorsulfonylisocyanat. Unser Dank gilt weiter dem *Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik*, Ludwigshafen, für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

1. Allgemeines

Die Handhabung der Apparaturen und die Vorbehandlung der Lösungsmittel zur Durchführung lithiumorganischer Reaktionen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, sind schon früher detailliert beschrieben worden^{11,12)}. Unter „Metallierungskolben“ werden nachfolgend Dreihalskolben mit mechanischem Rührer (mit Gasanschluß), graduiertem Tropftrichter (mit Druckausgleich) und Thermometer verstanden, die vor Gebrauch (zunächst ohne Thermometer) zweimal i. Vak. mit fächelnder Flamme ausgeheizt und mit Reinst-Stickstoff gefüllt wurden. Für Tieftemperaturversuche dienten Ultra-Kryomaten UK 120 (Meßgeräte-werk Lauda) mit Methylcyclohexan als Badflüssigkeit. Gaschromatographische Untersuchungen führte man am Gerät 1520 B (Varian-Aerograph) mit Flammenionisationsdetektor und Stickstoff als Trägergas aus (3-m- oder 6-m-Säulen 30% SE 30), quantitative Bestimmungen anhand von Eichkurven, die man mittels reiner Komponenten gewonnen hatte und mit einem inneren Standard. Präparativ-gaschromatographische Trennungen geschahen am Gerät A 70 (Autoprep) der gleichen Firma (Wärmeleitfähigkeitsdetektor, Wasserstoff als Trägergas). IR-Spektren wurden, soweit nicht anders vermerkt, von Flüssigkeiten als Kapillarfilm, von Feststoffen als KBr-Preßling, NMR-Spektren in CCl₄ mit TMS als innerem Standard vermessen (Gerät A 60 A, Varian). Petroläther ohne Siedebereichsangabe bezeichnet eine zwischen 60 und 70° siedende Fraktion.

2. *1-Chlor-2,2-dicyclopropyl-äthyl*en (**7**): In einem 2-l-Metallierungskolben legte man unter Stickstoff 346 g *Chlormethyl-triphenyl-phosphoniumchlorid*^{7,8)} und 86 g über Natrium getrocknetes, destilliertes *Piperidin* (je 1 Mol) in 500 ccm absol. Äther vor und versetzte bei Raumtemp. (Kühlung mit Wasser) innerhalb von 2–3 Stdn. unter intensivem Rühren mit 1 Mol *n-Butyllithium* (ca. 1 m in Petroläther). Die dann rotgelbe bis rotbraune Suspension rührte man weitere 3–4 Stdn. nach und versetzte sie anschließend in ca. 2 Stdn. tropfenweise mit 110 g (1 Mol) *Dicyclopropylketon* (**4**) in 150 ccm absol. Äther. Man rührte über Nacht weiter und saugte von festen Bestandteilen ab, die man dreimal mit Äther nachwusch. Die vereinigten Filtrate schüttelte man zur Abtrennung von Piperidin mit verd. Schwefelsäure, danach mehrfach mit Wasser aus, trocknete mit MgSO₄ und entfernte das Solvens im Rotationsabdampfer (Wasserbad). Die verbleibende, hochviskose Flüssigkeit nahm man in 1 l Petroläther (bis 40°) auf, beließ sie über Nacht im Kühlschrank, saugte das abgeschiedene Triphenylphosphinoxid ab und befreite das Filtrat destillativ vom Solvens. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde zunächst zur Abtrennung restlicher schwerflüchtiger Anteile i. Wasserstrahlvak. und das Destillat anschließend an einer Drehbandkolonne (*h* = 75 cm) destilliert. Man erhielt 115 g **7** (81%, bezogen auf **4**, Reinheit >99%) vom Sdp.₁₃ 70°, das für

³²⁾ Vgl. *H. Bestian, H. Biener, K. Clauss* und *H. Heyn*, Liebigs Ann. Chem. **718**, 94 (1968); *E. J. Moriconi* und *W. C. Crawford*, J. org. Chemistry **33**, 370 (1968).

³³⁾ Vgl. *M. Hanack* und *H.-J. Schneider*, Angew. Chem. **79**, 709 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 702 (1967); *M. Hanack*, Accounts chem. Res. **3**, 209 (1970).

die unter 3. und 4. beschriebenen Umsetzungen diente. Zur Analyse kam eine präparativ gaschromatographisch nachgereinigte Probe, n_D^{20} 1.5028.

IR: 3080, 3005, 1025, 820 (s, Cyclopropyl), 1620/cm (m, C=C).

NMR: δ 5.76 (s, C=CH), 2.3–1.7 (m, Cyclopropyl-Methinproton *cis* zum Halogen), 1.2–0.3 (m, 9H).

$C_8H_{11}Cl$ (142.6) Ber. C 67.36 H 7.78 Cl 24.86 Gef. C 67.60 H 7.75 Cl 24.94

3. *Dicyclopropylacetylen* (9): In einem 500-ccm-Metallierungskolben versetzte man 14.26 g (0.1 Mol) 7 in 200 ccm THF unter Stickstoff innerhalb von 90 Min. tropfenweise mit 0.12 Mol *n*-Butyllithium (ca. 1 m in Petroläther); die Temp. hielt man durch Außenkühlung mit Wasser bei 20–25°. Die gelbbraune, sich durch ausfallendes Lithiumchlorid trübende Reaktionsmischung rührte man weitere 4 Stdn., versetzte sie dann mit 50 ccm Wasser, wusch die organische Phase neutral, trocknete sie mit $MgSO_4$ und zog das Solvens über eine kurze Vigreux-Kolonnen bei Normaldruck weitgehend ab. Den Rückstand fraktionierte man i. Wasserstrahlvak. an einer Drehbandkolonne und erhielt 8.15 g (77%) gaschromatographisch reines 9 als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 48–49° (Sdp.₇₆₀ 151°), n_D^{20} 1.4900.

NMR: δ 1.4–0.7 (m, 8H) und 0.7–0.4 (m, 2H).

C_8H_{10} (106.2) Ber. C 90.50 H 9.49

Gef. C 90.47 H 9.42 Mol.-Gew. 106 (Massenspektrum)

4. Versuche zur Metallierung von 7

a) Mit *n*-Butyllithium: In einem 250-ccm-Metallierungskolben versetzte man 1.426 g (10 mMol) 7 in 60 ccm Trapp-Mischung unter Stickstoff bei –110° in 30 Min. mit 10 mMol *n*-Butyllithium (1.83 m in Petroläther), rührte weitere 72 Stdn. bei gleicher Temp. weiter und versetzte danach mit überschüss., gepulvertem, auf –110° vorgekühltem¹¹⁾ Trockeneis. Nach einer weiteren Stde. erwärmte man ohne Bad auf Raumtemp., verteilte zwischen organischer und 50 ccm wäbr. Phase, extrahierte die organ. Phase 3 mal mit je 30 ccm gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung und wusch sie mit Wasser neutral. Der hieraus nach üblicher Weiterbehandlung resultierende Neutralanteil wurde gaschromatographisch analysiert (Tabelle). Die aus den vereinigten wäbr. Auszügen mit verd. Schwefelsäure freigesetzten Carbonsäuren nahm man in Äther auf. Dieser Säureauszug hinterließ nach gewohnter Aufarbeitung einen Rückstand (0.92 g) von hauptsächlich *Valeriansäure*, die man größtenteils abdestillierte (100°/12 Torr). Der zähe Rückstand schied beim Aufbewahren im Kühlschrank 14 mg 3,3-Dicyclopropyl-acrylsäure (11) aus, stäbchenförmige Kristalle vom Schmp. 122–124° (roh) bzw. 132° (2 mal bei 80°/760 Torr sublimiert).

IR: 3075, 3000 (s), 1007 (m) und 814 (s) (Cyclopropyl), 1680 (s, C=O) und 1600/cm (m, C=C).

NMR: δ 11.35 (s, CO_2H), 5.38 (s, C=CH), 3.67–2.84 (m, Cyclopropyl-Methinproton *cis* zu CO_2H), 1.33–0.33 (m, 9H).

$C_9H_{12}O_2$ (152.2) Ber. C 71.02 H 7.95

Gef. C 71.17 H 7.87 Mol.-Gew. 152 (Massenspektrum)

Eine Probe des im Neutralteil festgestellten 1,1-Dicyclopropyl-hexens-(1) (5) wurde präparativ-gaschromatographisch abgetrennt und mit einem Vergleichspräparat identifiziert. Hierzu setzte man 0.1 Mol *Pentyl-triphenyl-phosphoniumbromid* (Schmp. 168–169°, gewonnen durch dreitägiges Kochen äquimolarer Mengen *Triphenylphosphin* und 1-Brom-pentan in Benzol) analog zu 2. mit 0.1 Mol *Dicyclopropylketon* um; Ausb. 10.6 g (62%), farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁₃ 95°, n_D^{20} 1.4725. — IR: 1650/cm (m, C=C). — NMR: δ 5.05 (t, $J = 7.0$ Hz, C=CH) und 2.3–0.3 (m, 19H).

$C_{12}H_{20}$ (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.37 H 12.03

Die Ergebnisse analoger Metallierungsversuche bei anderen Temperaturen sind in der Tab. zusammengefaßt.

b) Mit *n*-Butyllithium/Tetramethyläthylendiamin: Zur Lösung von 1.426 g **7** in 30 ccm Petroläther tropfte man bei -100° in 40 Min. eine Mischung aus je 10 mMol *n*-Butyllithium und Tetramethyläthylendiamin in je 5 ccm Petroläther (das Diamin war gaschromatographisch rein und wurde jeweils vor Gebrauch über Lithiumalanat destilliert). Man verfuhr weiter nach 4.a) und erhielt die in der Tab. zusammengestellten Ergebnisse.

c) Mit *tert*-Butyllithium: Man verfuhr nach 4.a), verwendete jedoch *tert*-Butyllithium (Metallgesellschaft, Frankfurt); Ergebnisse s. Tabelle. Das im Produktgemisch enthaltene 3.3-Dimethyl-1.1-dicyclopropyl-buten-(1) (**6**) wurde präparativ-gaschromatographisch abgetrennt: n_D^{20} 1.4735. — IR: 1640/cm (m, C=C). — NMR: δ 5.14 (s, C=CH), 2.25–1.5 (m, 2 Methin-H), 1.17 (s, 9H) und 1.1–0.1 (m, 8H).



Tabelle. Ergebnisse der Metallierungsversuche 4.a–c)

Versuchsbedingungen	Reaktions-Temp. Dauer		Produkte [%]				
	[$^{\circ}$ C]	[Std.]	7	5	6	9	11
4.a)	-110	72	77	2	—	2	~ 1
	-80	72	18	38	—	13	~ 2
	-60	48	10	39	—	19	~ 3
	$+20$	4	—	26	—	53	—
4.b)	-100	16	94	2	—	1	—
	-90	17	78	9	—	2	—
	-80	15	—	58	—	22	—
	-60	14	—	56	—	25	—
	$+20$	1	—	20	—	70	—
4.c)	-110	72	80	—	1	2	0.6
	-60	12	38	—	10	10	2.1
	$+20$	4	—	—	10	60	—

5. *cis*-Dicyclopropyläthylen (**12**): Nach der Vorhydrierung von 0.5 g Lindlar-Katalysator¹⁸⁾ und 0.2 g frisch dest. Chinolin in 20 ccm Petroläther (2 Std. bei 760 Torr) in einer Schüttel-Ente fügte man 1.06 g (10 mMol) **9** in 5 ccm Petroläther hinzu und hydrierte weiter. Die Reaktion kam nach Aufnahme der ber. 10 mMol H_2 zum Stillstand. Man filtrierte vom Katalysator, extrahierte das Filtrat 2mal mit verd. Schwefelsäure und 3mal mit Wasser, trocknete ($MgSO_4$) und destillierte das Solvens über eine kurze Kolonne ab. Der Rückstand (1.2 g) enthielt laut gaschromatographischer Analyse neben wenig Petroläther **12** und **14** mit 92 bzw. 5% Ausb. (analysiert an einer Kieselgel-Säule, 0.15–0.20 mm, die mit 25% stationärer Phase aus 5 g Silbernitrat in 10 ccm Äthylenglykol beschichtet war). Zur Reinigung wurde **12** (zusammen mit **14**) entweder rektifiziert, Sdp.₇₆₀ 140° , oder präparativ-gaschromatographisch (6-m-Säule, 30% SE 30) abgetrennt. Die nachfolgenden physikalischen Daten entstammen einer nach 7.a) dargestellten Probe von **12**, die frei von **14** war: n_D^{20} 1.4803.

IR: 3070, 3000, 1015 und 810 (s, Cyclopropyl), 1690, 1660 (m) und 732/cm (s) (*cis*-CH=CH).

NMR: δ 4.58 (m, 2 Vinyl-H), 2.05–1.2 (m, 2 Methin-H), 0.9–0.5 (m, 4 zur Doppelbindung *cis*-ständige Protonen der Methylengruppen) und 0.5–0.1 (m, 4 zur Doppelbindung *trans*-ständige Protonen).

C_8H_{12} (108.8) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.75 H 11.19

6. *trans*-Dicyclopopyläthylen (**14**): 3.8 g (0.1 Mol) Lithiumalanat löste man unter Stickstoff möglichst vollständig in 140 ccm frisch über Lithiumalanat dest. THF, saugte unter Inertgas von Ungelöstem ab, überführte die mit 5.3 g (50 mMol) **9** versetzte Lösung in einen 1-l-Stahlautoklaven und erhitzte unter Rühren bei 30 at Wasserstoff-Druck 6 Stdn. auf 190–192°. Der über Nacht erkaltete Autoklaveninhalt wurde auf Eis gegossen, mit verd. Schwefelsäure angesäuert und 4 mal mit je 50 ccm Petroläther (bis 40°) extrahiert. Die vereinigten Petrolätherauszüge befreite man nach Trocknen ($MgSO_4$) vom Solvens und destillierte den Rückstand (4.5 g) über eine kurze Vigreux-Kolonne ab. Das Destillat (3.2 g, 60%) enthielt laut gaschromatographischer Analyse außer **14** je 3% **12** und **9**, aus dem sich **14** präparativ-gaschromatographisch abtrennen ließ, farblose Flüssigkeit, Sdp. 140°, n_D^{20} 1.4755.

IR: 3085, 3005, 1020 und 811 (s, Cyclopropyl), 1660 (w), 970 und 960/cm (s, *trans*-CH=CH).

NMR: δ 4.9 (m, 2 Vinyl-H); 1.55–0.95 (m, 2 Methin-H), 0.78–0.41 (m, 4 zur Doppelbindung *cis*-ständige Methylenprotonen) und 0.41–0.07 (m, 4 zur Doppelbindung *trans*-ständige Methylenprotonen).

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18

Gef. C 89.10 H 11.21 Mol.-Gew. 108 (Massenspektrum)

Verkürzte man die Hydrierzeit auf 2 Stdn., so erhöhte sich der Anteil unumgesetzten Acetylens **9** auf 10%.

7. Reduktionen mit Diimin

a) *Dicyclopopylacetylen* (**9**): In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Tropftrichter (Druckausgleich), mechanischem Rührer (mit Gaseinleitung) und Gasableitung (mit nachgeschalteter Kühlfalle) versetzte man eine Mischung aus 1.06 g (10 mMol) **9** und 21.4 g (0.11 Mol) *Azodicarbonsäure-dikaliumsalz* in 50 ccm Äthanol unter Stickstoff bei 0° in 4 Stdn. tropfenweise mit 18 g *Eisessig* und rührte die dann farblose Suspension eine weitere Stde. bei Raumtemp. Nach Zugabe von 50 ccm Wasser extrahierte man 4 mal mit je 50 ccm Äther, wusch die vereinten Ätherphasen zuerst mit gesätt. $NaHCO_3$ -Lösung, dann mehrfach mit Wasser bis zur Neutralreaktion, engte sie nach Trocknen ($MgSO_4$) ein und destillierte den Rückstand (2.7 g) über eine kurze Vigreux-Kolonne. Das Destillat (1.8 g) enthielt etwa 50% **9**, 40% **12** und 10% **13**; **14** und andere Nebenprodukte waren gaschromatographisch (s. bei 5.) nicht nachweisbar.

b) *cis*-Dicyclopopyläthylen (**12**): Die Wiederholung des Versuches 7.a) mit den dort genannten Mengen, jedoch mit 2.16 g (20 mMol) **12** anstelle von **9**, ergab 1.8 g Destillat, das laut gaschromatographischer Analyse aus **12** und *1,2-Dicyclopopyl-äthan* (**13**) im Verhältnis 3 : 2 bestand. Eine Probe von **13** wurde präparativ-gaschromatographisch abgetrennt, Sdp. und Brechungsindex stimmten mit Lit.-Daten²⁰⁾ überein: Sdp. 128.5°, n_D^{20} 1.4302.

IR: 3080, 3000, 2920, 2850, 1018 und 821/cm (s).

NMR: δ 1.28 (drei Linien, 4 aliph. H), 0.95–0.46 (m, 2 Methin-H), 0.5–0.18 und 0.18–0.15 (m, je 4H).

C_8H_{14} (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 Gef. C 86.97 H 12.62

8. *Umsetzung von 9 mit Chlorsulfonylisocyanat*: 16.3 g (115 mMol) unter Feuchtigkeitsausschluß frisch dest. *Chlorsulfonylisocyanat* löste man in 75 ccm Petroläther und ließ unter

Rühren bei Raumtemp. langsam 12.2 g (115 mMol) **9** zutropfen. Das nach 12 Stdn. kristallin abgeschiedene *6-Chlor-4,5-dicyclopropyl-1,2,3-oxathiazin-S,S-dioxid* (**18**) (27.2 g, 96%) schmolz roh bei 81–85° und nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther bei 85°.

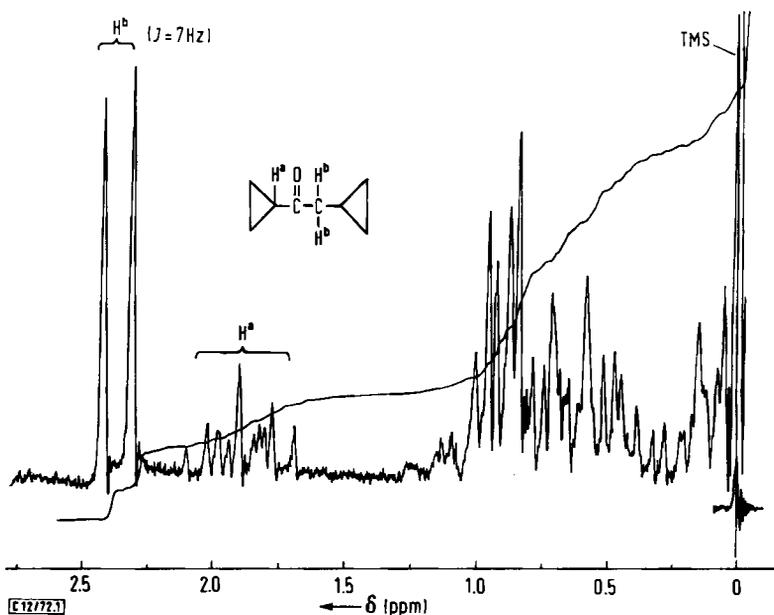
IR (CCl₄): 3080, 3005 (Cyclopropyl), 1605 (Doppelbindung), 1405, 1390 und 1210/cm (SO₃).

NMR (100 MHz): δ 2.5 (m, 1 H), 1.6 (m, 1 H) und 1.5–0.5 (m, 8 H).

C₉H₁₀ClNO₃S (247.7) Ber. C 43.64 H 4.07

Gef. C 43.63 H 4.23 Mol.-Gew. 247 (Massenspektrum)

Abbau von 18 zu Cyclopropylmethyl-cyclopropyl-keton (17): 9.71 g (39.8 mMol) **18** in 200 ccm Äther ließ man unter Rühren in eine Mischung von 300 ccm 25proz. wäbr. Natriumsulfit-Lösung und 150 ccm Äther eintropfen, wobei der pH-Wert durch Zugabe von 10proz. wäbr. Kaliumhydroxid auf 7.3–7.5 gehalten wurde. Nach beendeter Reaktion (ca. 30 Min.) enthielt die äther. Phase laut Gaschromatogramm ausschließlich **17**. Die Verbindung wurde nach üblicher Aufarbeitung destilliert (Sdp.₂₉ 79°, Ausb. 3.05 g, 62%) und analytisch sowie spektroskopisch²⁹ identifiziert. NMR-Spektrum s. Abbild.³⁴



NMR-Spektrum von Cyclopropylmethyl-cyclopropyl-keton (**17**)

9. *Umsetzung von 9 mit Fluorsulfonylisocyanat:* Zu 5.76 g (46.1 mMol) Fluorsulfonylisocyanat ließ man unter Rühren bei Raumtemp. 1.63 g (15.3 mMol) **9** in 100 ccm Petroläther tropfen. Das abgeschiedene *1,3-Bis-fluorsulfonyl-5,6-dicyclopropyl-uracil* (**20**) (4.75 g, 87%) wurde nach 3 Tagen abgesaugt und aus Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert; Schmp. 106° (Zers.).

³⁴ Die publizierten NMR-Daten²⁹ enthalten Übertragungsfehler und sind entsprechend zu korrigieren (M. Hanack, Privatmitteilung, 1970).

IR: 3060, 3027 (Cyclopropyl), 1780, 1735 (C=O), 1609 (C=C), 1470 und 1236/cm (SO₂F).

NMR (Benzonitril): δ 1.9–1.0 (m, 2H) und 0.7–0.4 (m, 8H).

C₁₀H₁₀F₂N₂O₆S₂ (356.3) Ber. C 33.71 H 2.83

Gef. C 34.02 H 2.96 Mol.-Gew. 356 (Massenspektrum)

10. *Umsetzung von 12 mit Chlorsulfonylisocyanat*: Man ließ 3.75 g (34.8 mMol) **12** in 50 ccm Petroläther bei Raumtemp. unter Stickstoff in eine Mischung aus 4.90 g (34.8 mMol) frisch dest. *Chlorsulfonylisocyanat* und 50 ccm Petroläther eintropfen. Nach 2 Tagen schüttelte man die Petroläther-Lösung mit Wasser durch, verdünnte sie mit dem gleichen Volumen Äther und behandelte sie danach, wie in 8. beschrieben, mit *Natriumsulfit* und *Natronlauge*. Nach üblicher Weiterverarbeitung gewann man aus der organischen Phase ein gaschromatographisch einheitliches *4-Oxo-2.3-cis-dicyclopropyl-azetidin (22)* (4.35 g, 83%) vom Schmp. 32°, das nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther und anschließender Destillation (Sdp._{0.01} 86–87°) bei 33° schmolz.

IR (CCl₄): 3083, 3000 (Cyclopropyl), 3400, 3200 und 1740/cm (β -Lactam).

NMR: δ 7.4 (breit, 1H), 3.2–2.6 (m, 2H) und 1.4–0.2 (m, 10H).

C₉H₁₃NO (151.2) Ber. C 71.49 H 8.67

Gef. C 71.76 H 8.76 Mol.-Gew. 151 (Massenspektrum)

[12/72]