

## Reduktive Dimerisierung von Cyclopropyl(1-halogencyclopropyl)-acetylenen

### 1,1'-Bis(cyclopropyläthynyl)-1,1'-bicyclopropyl und Cyclopropyl-1-(1-cyclopropyl-2-cyclopropylidenvinyl)cyclopropylacetylen

Dieter Merkel und Gert Köbrich\*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Hannover,  
D-3000 Hannover, Schneiderberg 1 B

Eingegangen am 27. Februar 1973

Die Kupplung von Cyclopropyl(1-lithiocyclopropyl)acetylen (**2**) mit Cyclopropyl(1-halogencyclopropyl)acetylenen [Halogen = Cl (**3**), Br (**4**), J (**5**)] und die Umsetzung des Bromids **4** mit Magnesium liefern unter milden Bedingungen die beiden im Titel genannten isomeren Kohlenwasserstoffe C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> (**6** und **7**). Die Kupplung wird durch das Solvens und die Natur des Halogens beeinflusst, eine Kupfer(I)-chlorid-Katalyse wird zur ergiebigen Synthese des Diins **6** genutzt. Als Zwischenprodukte der unkatalysierten Reaktion werden (Cyclopropyläthynyl)cyclopropyl-Radikale (**11**) vorgeschlagen. Die Li-Verbindung **2** steht mit dem zugehörigen Jodid **5** in THF bei -78°C in einem an deuterierten Substraten (**2-D** und **5-D**) nachgewiesenen „entarteten“ Halogen-Metall-Austausch-Gleichgewicht. Der Verbleib der D-Markierung in den Dimeren **6** und **7** wird an deren Partialhydrierungsprodukten, den Diolefinen **19** und **22**, geklärt. Die Dilithierung des Diins **6** gelingt glatt mit n-Butyllithium, dagegen schlecht durch Halogen-Metallaustausch aus dem zugehörigen Dibromid **15**, dessen Reaktionsträgheit der cisoiden Struktur **18** zugeschrieben wird.

### Reductive Dimerization of Cyclopropyl(1-halocyclopropyl)acetylenes. 1,1'-Bis(cyclopropylethynyl)-1,1'-bicyclopropyl and Cyclopropyl[1-(1-cyclopropyl-2-cyclopropylidenevinyl)cyclopropyl]acetylene

The coupling of cyclopropyl(1-lithiocyclopropyl)acetylene (**2**) with cyclopropyl(1-halogencyclopropyl)acetylenes [halogen = Cl (**3**), Br (**4**), J (**5**)] and the reaction of the bromide **4** with magnesium both yield under mild conditions the isomeric hydrocarbons C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> (**6** and **7**) named in the title. The coupling reaction is influenced by the solvent and by the nature of the halogen; a copper(I) chloride catalysis is used to prepare the diyne **6** in high yields. (Cyclopropylethynyl)cyclopropyl radicals (**11**) are proposed as intermediates of the uncatalyzed reaction. — A „degenerated“ halogen-metal exchange equilibrium between the Li compound **2** and the corresponding iodide **5** at -78°C in THF is demonstrated with the aid of deuterated substrates (**2-D** and **5-D**). The deuterated positions in the dimers **6** and **7** are revealed by the analysis of their partial hydrogenation products, the diolefins **19** and **22**. The dilithio compound **12** is formed smoothly from the diyne **6** by dimetallation with n-butyllithium but rather sluggishly from the corresponding dibromide **15** by halogen-metal exchange. The lack of reactivity of **15** is explained by the assumption that it exists in the *s-cis* conformation **18**.

Das aus Dicyclopropylacetylen (**1**)<sup>1)</sup> zugängliche<sup>2)</sup> Cyclopropyl(1-lithiocyclopropyl)-acetylen (**2**) besitzt die Strukturmerkmale sowohl einer Propargyllithium-Verbindung

<sup>1)</sup> G. Köbrich, D. Merkel und K.-W. Thiem, Chem. Ber. **105**, 1683 (1972); G. Köbrich und D. Merkel, Angew. Chem. **82**, 257 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 243 (1970).

<sup>2)</sup> G. Köbrich und D. Merkel, Liebigs Ann. **761**, 50 (1972); Chem. Commun. **1970**, 1452.



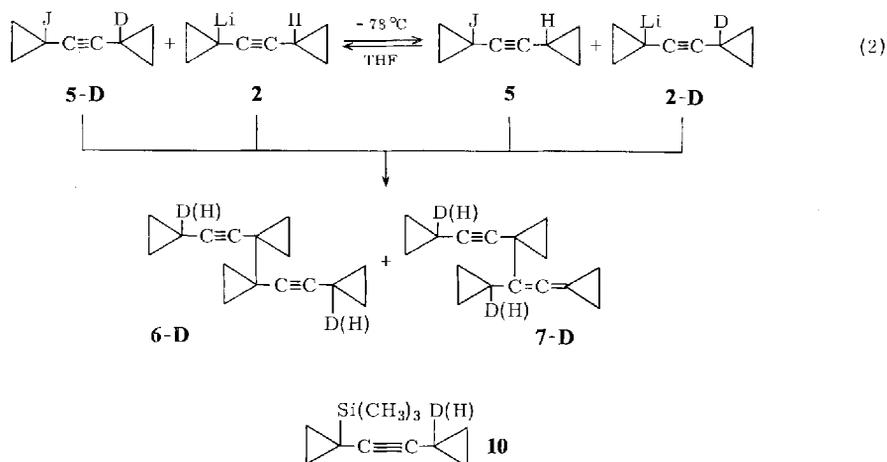
Tab. 1. Kupplungsprodukte aus Cyclopropyl(1-halogencyclopropyl)acetylenen (3–5)

Substrate	Solvens	Produktausbeuten (gaschromatographisch ermittelt)				Nr. im exp. Teil
		6	7	1*)	Substrat (3, 4 bzw. 5)	
4, 2	Trapp-Mischung (THF/Äther/Petroläther, 4:1:1)	32%	8%	18%	11%	2a)
4, 2	Äther	30%	8%	19%	11%	2b)
4, 2, 5 Mol-% CuCl	Äther	89%	--	<1%	5%	3
4, 2, 20 Mol-% CuCl	THF	~50%	--	10%	30%	3
3, 2	THF	25%	~4%	--	--	4
5, 2	THF	39%	32%	--	--	5b), 6b)
4, Mg	THF	--	--	~100%	--	7b)
4, Mg	Äther	28%	22%	22%	--	7a)
4, Mg, CuCl	THF	~28%	~22%	~22%	--	7c)

\*) Ausbeute bezogen auf beide Substrate.

Aber auch die Kupplung zwischen **2** und **4** vollzieht sich bei Raumtemperatur schnell, denn sie wird durch äquimolare Mengen 1-Brombutan praktisch nicht gestört, obwohl sich dieses als Nachweisreagenz für **2** eignet<sup>2)</sup>. Die unkatalysierte Reaktion ergibt stark verminderte **6**-Ausbeuten und als weitere Produkte das Allen **7** sowie Dicyclopropylacetylen (**1**). Mit schwererem Halogen steigt die Ausbeute an den Dimeren **6** + **7** und zugleich der *prozentuale Anteil* des Allens **7** im Dimerengemisch. So besteht das aus dem Jodid **5** zu 71 % gebildete C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> fast zur Hälfte aus dem Allen **7**, das so am besten zugänglich ist.

Setzt man das deuterierte Jodid **5-D** (dessen Darstellung im exp. Teil beschrieben ist) mit der äquimolaren Menge Li-Verbindung **2** um, so erhält man Dimere **6** und **7**, die 1) *im Durchschnitt*, wie zu erwarten, 1 D-Atom pro Molekül enthalten, die 2) in etwa statistischem Verhältnis aus di-, mono- und undeuteriertem Material bestehen, und bei denen sich 3) die Deuterium-Markierung gleichmäßig auf die in den Formeln **6-D** und **7-D** gezeigten Positionen verteilt. Dies ergibt sich aus der im letzten Abschnitt besprochenen spektroskopischen Analyse ihrer Partialhydrierungsprodukte, ist jedoch

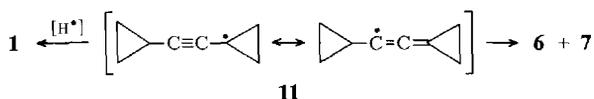


nicht durch den Mechanismus der Dimerenbildung bedingt, wie man zunächst annehmen könnte. Die Ursache ist vielmehr das in Gleichung (2) verzeichnete Gleichgewicht, das sich durch einen Halogen-Metall-Austausch zwischen **5** und **2** schon bei  $-78^\circ\text{C}$  einstellt und der Kupplung als relativ schnelle Reaktion vorgelagert ist.

Läßt man nämlich umgekehrt auf – zuvor in THF bereitetes<sup>3)</sup> – einheitliches **2-D** bei  $-78^\circ\text{C}$  das Jodid **5** einwirken und setzt die Organolithium-Verbindung nach 2.5 h mit Trimethylchlorosilan um, so ist das resultierende Silan **10**<sup>2)</sup> zu  $51 \pm 2\%$  deuteriert, während das im Kontrollversuch gleich, aber ohne **5** behandelte **2-D** ein Silan mit einem D-Anteil von  $95 \pm 2\%$  ergibt. Die Äquilibrierung nach Gleichung (2) ist also nach 2.5 h vollzogen, die Kupplung (kenntlich an der Jodidfreisetzung) aber erst zu höchstens 11% gediehen.

Halogen-Lithium-Austauschgleichgewichte zwischen Substraten mit *ungleichen* organischen Resten sind verschiedentlich beobachtet worden und zur Bestimmung relativer Basizitäten von Carbanionen nützlich, da sich die entsprechenden H/Li-Austauschgleichgewichte (Ummetallierungen) wegen des aprotischen Mediums zu langsam einstellen<sup>6)</sup>. Der Jod/Lithium-Austausch zwischen **2** und **5** (den die Deuterierung zweifellos nicht beeinflusst, sondern nur „sichtbar“ macht) ist als ein „degenerierter“ Halogen-Metall-Austausch zwischen Verbindungen mit *gleichen* organischen Resten eine Besonderheit. Ihm entspräche bei Säuren-Basen-Reaktionen die Protonenübertragung von der Säure (Kohlenwasserstoff) auf die *konjugierte* Base (Carbanion).

Über den Mechanismus der Kupplung zwischen **2** und den Halogen-Verbindungen sind noch keine endgültigen Aussagen möglich. Da aber aus anderen nucleophilen Umsetzungen von **2** ausschließlich Produkte mit Acetylenstruktur hervorgehen<sup>2,4)</sup>, werten wir die Bildung des Allens **7** als Indiz für die Beteiligung delokalisierter Radikal-Zwischenstufen **11**, die schnell teils zu den beiden Dimeren **6** und **7** (ein Diallylen wurde nicht gefunden), teils unter H-Einfang aus dem Solvens zum Dicyclopropylacetylen (**1**) reagieren.



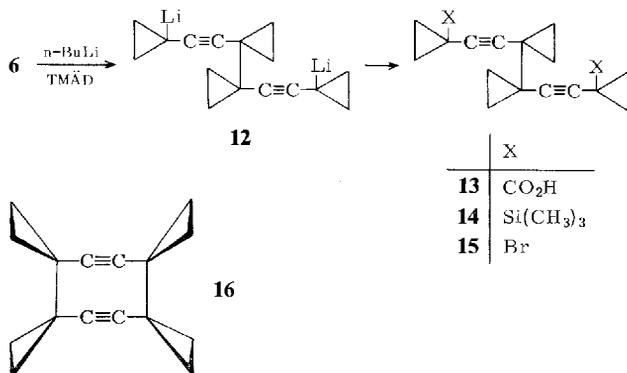
Das Ergebnis der Umsetzung des Bromids **4** mit Magnesium (Tab. 1) stützt diese Vorstellung. In Äther erhält man nämlich gleichfalls **1** und ein Gemisch der Dimeren **6** und **7**. In THF – als dem potenteren H-Donator – tritt ausschließlich Enthalogenerierung zu **1** ein (Tab. 1). Die Bildung von Radikalen mit Magnesium ist gerade bei tertiären Alkylhalogeniden bekannt<sup>7)</sup> und legt für den betrachteten Fall das Radikal **11** nahe. Schwierig durchschaubar bleibt vorerst der Einfluß von Kupfer(I)-chlorid: Es lenkt die Umsetzung in THF zum praktisch gleichen Produktgemisch, wie es in Äther ohne Cu-Salz erhalten wird, bewirkt hingegen bei der Reaktion in Äther keine Veränderung.

<sup>6)</sup> D. E. Applequist und D. F. O'Brien, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 743 (1963); H. J. S. Winkler und H. Winkler, ebenda **88**, 964, 969 (1966); vgl. U. Schöllkopf in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. XIII/1, S. 148ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1970.

<sup>7)</sup> C. Rüchardt und H. Trautwein, Chem. Ber. **95**, 1197 (1962); H. M. Walborsky und A. E. Young, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3288 (1964); H. W. H. J. Bodewitz, C. Blomberg und F. Bickelhaupt, Tetrahedron **29**, 716 (1973).

## Dimetallierung des Diacetylens **6**

Uns schien prüfenswert, ob das Diacetylen **6** unter den bei **1** bewährten<sup>2)</sup> Bedingungen in das Dilithium-Derivat **12** überführbar sei. Man könnte dann eine Synthese des cyclischen Kohlenwasserstoffs **16**, eines Vertreters der bislang unbekanntenen 1,5-Cyclooctadiene konzipieren, dessen enorme Ringspannung und geringer transannularer  $\pi$ -Bindungsabstand interessante Folgereaktionen erwarten ließe.



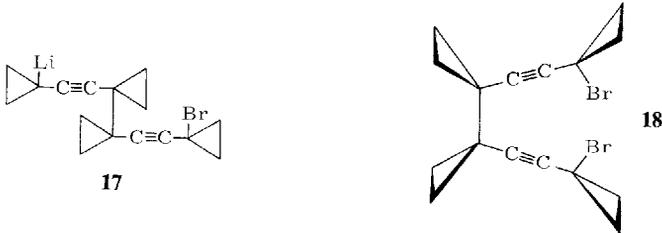
Nach orientierenden Versuchen setzt sich **6** mit überschüssigem n-Butyllithium in THF (3 h bei Raumtemp.) restlos um, bildet aber neben **12** in gleicher Menge monolithiiertes **6**. Die Überführung in einheitliches **12** gelingt glatt mit überschüssigem n-Butyllithium/Tetramethyläthylendiamin-Komplex<sup>8)</sup> in Petroläther, wie die Carboxylierung und Trimethylsilylierung zu je 80% **13** bzw. **14** bekunden. Die Abwandlung von **12** mit Bromcyan ergibt einen dunklen Teer, aus dem sich das Dibromid **15** (Ausb. 35%) herauspräparieren läßt. Die Struktur dieser Produkte ist analytisch und spektroskopisch gesichert.

Reine, n-Butyllithium-freie **12**-Lösungen gedachten wir gemäß früheren Erfahrungen<sup>2)</sup> aus **15** durch doppelten Halogen-Metall-Austausch darzustellen. Dabei entpuppte sich das Dibromid **15** als überraschend reaktionsträge: Seine bei Raumtemperatur nur sehr langsame, unvollständige Umsetzung mit Phenyllithium (in THF und Äther) steht in scharfem Gegensatz zum schnellen, vollständigen Halogen-Metall-Austausch des „monomeren“ Bromids **4** bei  $-100^{\circ}\text{C}$ <sup>2)</sup>. Erzwingt man mit *tert*-Butyllithium bei  $-60^{\circ}\text{C}$  an **15** einen partiellen Br/Li-Austausch, so ergibt die Carboxylierung außer 63% unumgesetztem Substrat **15** 30% Dicarbonsäure **13**, jedoch keine Bromcarbonsäure **17** (CO<sub>2</sub>H statt Li). Der Br/Li-Austausch am Zwischenprodukt **17** vollzieht sich damit schneller als am Substrat **15**. Dieser Befund belegt gleichfalls die Passivität des Dibromids **15**. Sie ist mit sterischer Hinderung *allein* nicht erklärbar, denn in der nach Molekülmodellen sterisch günstigsten, bezüglich der mittleren C–C-Bindung transoiden Konformation (wie sie Formel **15** andeutet) stehen die Substituenten X einem Vorderseitenangriff (wie er beim Halogen-Metall-Austausch eintritt<sup>9)</sup>) ebenso offen wie beim Bromid **4**. Dies dokumentiert auch die glatte Dimetallierung

<sup>8)</sup> G. G. Eberhardt und W. A. Butte, J. Org. Chem. **29**, 2928 (1964).

<sup>9)</sup> G. Wittig und U. Schöllkopf, Tetrahedron **3**, 91 (1958).

des Diacetylens **6**. Wir folgern, daß das Dibromid **15** nicht in dieser transoiden, sondern in der cisoiden Konformation **18** vorliegt, die vermutlich wegen Londonscher Anziehungskräfte zwischen den beiden Halogenatomen bevorzugt ist. Nach dem Kalottenmodell drehen sich die Halogenatome bei Berührung ihrer van der Waals-Radien nur wenig aus der Ebene der Kohlenstoffkette heraus und sind daher gegen einen Frontalangriff stark abgeschirmt.



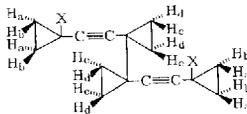
Wegen der Schwierigkeiten bei der Bereitung reiner **12**-Lösungen wurde die geplante Cyclisierung zu **16** vorerst nicht näher untersucht.

## Struktur und Partialhydrierung der Dimeren **6** und **7**

### 1. 1,1'-Bis(cyclopropyläthynyl)-1,1'-bicyclopropyl (**6**)

Das Diacetylen **6** läßt sich aus der Kupfer-katalysierten Kupplung von **2** mit **4** leicht rein isolieren. Seine Struktur wird durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt, dessen Daten zusammen mit denen seiner zuvor beschriebenen Folgeprodukte in Tab. 2 zusammengestellt sind. Wie andere substituierte Dicyclopropylacetylene<sup>2)</sup> ergibt **6** drei Signalgruppen, die den beiden disubstituierten Cyclopropylringen (AA'BB'-System), den propargylständigen Methinprotonen (Multipllett) und den restlichen je vier Wasserstoffen der beiden endständigen Ringe (Multipllett) zuzuordnen sind. In den Folgeprodukten mit  $\text{X} \neq \text{H}$  wandeln sich letztere zu AA'BB'-Systemen.

Tab. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Diacetylene **6** und **13**–**15**  
[60 MHz, chemische Verschiebungen (ppm) in  $\text{CCl}_4$  gegen TMS]



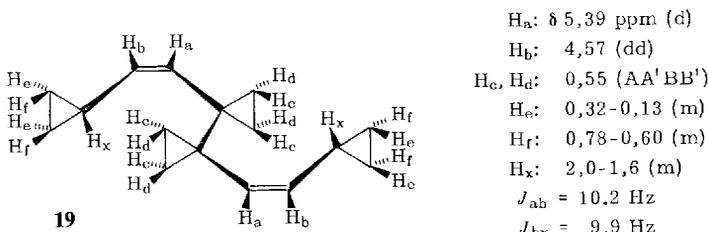
Verbindung	$\text{H}_a, \text{H}_b$	$\text{H}_c, \text{H}_d$	sonstige
<b>6</b> ( $\text{X} = \text{H}_x$ )	0.7–0.3 (m)	0.8 (AA'BB')	$\text{H}_x$ : 1.3–0.8 (m)
<b>13a)</b> ( $\text{X} = \text{CO}_2\text{H}$ )	1.26 (AA'BB')	0.88 (AA'BB')	—
<b>14</b> ( $\text{X} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ )	0.72 (AA'BB')	0.70 (AA'BB')	$\text{CH}_3$ : 0.00 (s)
<b>15</b> ( $\text{X} = \text{Br}$ )	1.31 (AA'BB')	0.95 (AA'BB')	—

a) In  $\text{CD}_3\text{OD}$ .

Bei der Partialhydrierung von **6** an Lindlar-Katalysator erhält man nach Aufnahme von 2 Mol-Äquiv. Wasserstoff das Diolefin **19**, welches zwei IR-Absorptionen im Doppelbindungsgebiet bei 1690 (w) und 1648  $\text{cm}^{-1}$  (s) aufweist; die *cis*-Struktur folgt

aus den  $\gamma(\text{C}-\text{H})$ -Banden bei  $725\text{ cm}^{-1}$ . Die Zuordnung der neben Formel **19** aufgeführten NMR-Daten (100 MHz, gegen TMS) entspricht der bei einfacheren Dicyclopropyläthylenen<sup>1)</sup>.

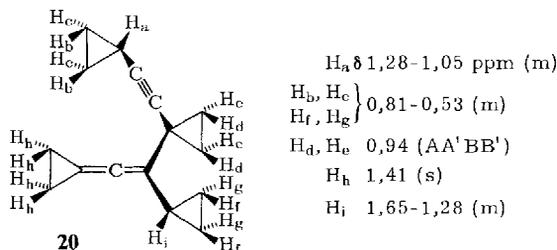
Den zur Doppelbindung *cis*-ständigen Protonen  $\text{H}_e$  der monosubstituierten Ringe wird, wie beim Vinylcyclopropan<sup>10)</sup>, die Absorption bei höherem Feld gegenüber den *trans*-Protonen  $\text{H}_f$  zugeschrieben, doch läßt sich die umgekehrte Zuordnung wegen der



komplizierten Struktur nicht sicher ausschließen. Die Olefinprotonen sind durch die zusätzliche Kopplung von  $\text{H}_b$  mit  $\text{H}_x$  unterscheidbar. Wegen der numerisch fast gleichen Kopplungskonstanten  $J_{ab} = 10,2\text{ Hz}$ ,  $J_{bx} = 9,9\text{ Hz}$  bildet  $\text{H}_b$  ein scheinbares Triplett. Schwache Zusatzsignale im Olefinprotonenbereich lassen die Anwesenheit von wenig Isomerem mit einer *trans*-disubstituierten Doppelbindung vermuten, das, analog zum Grundkörper **1**<sup>1)</sup>, bei der Hydrierung von **6** untergeordnet entstanden sein könnte.

## 2. Cyclopropyl[1-(1-cyclopropyl-2-cyclopropylidenvinyl)cyclopropyl]acetylen (**7**)

Die Isolierung des zersetzlichen Allens **7** gelingt nur schwierig. Einheitliche Proben erhält man durch verlustreiche präparativ-gaschromatographische Trennung von (**6** + **7**)-Gemischen, in denen man das etwas höher siedende **7** zuvor destillativ anreichert. Im IR-Spektrum von **7** sind vor allem die Allen-Absorptionen bei 2010 und  $1040\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch; die Dreifachbindung ist IR-inaktiv. Im NMR-Spektrum (vgl. Formel **20**) ragt das Singulett für die vier Protonen  $\text{H}_h$  bei  $\delta$  1,41 ppm heraus (beim Grundkörper, Vinylidencyclopropan, erscheint es bei  $\delta$  1,40 ppm<sup>11)</sup>); auch das von  $\text{H}_d$  und  $\text{H}_e$  gebildete AA'BB'-System hebt sich ab. Die Unterscheidung zwischen  $\text{H}_d$  und  $\text{H}_i$  ist möglich, weil Protonen neben der Dreifachbindung stets bei höherem Feld



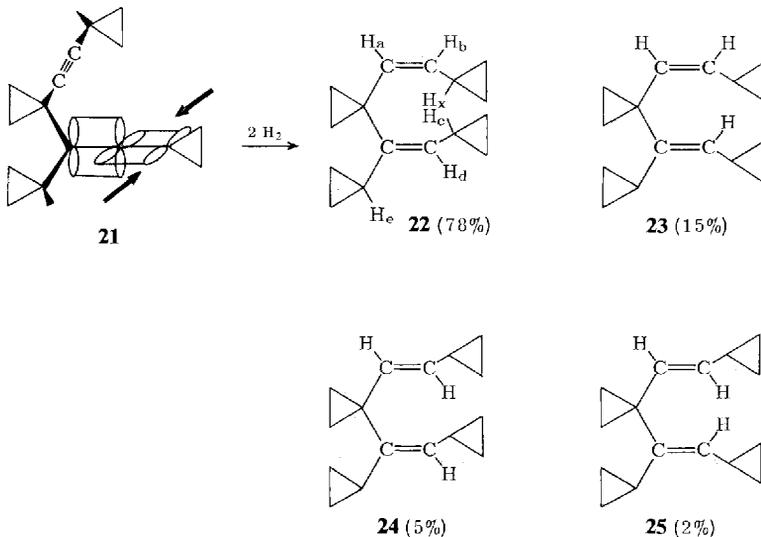
<sup>10)</sup> H. Günther und H. Klose, Chem. Ber. **104**, 3898 (1971); H. Günther und D. Wendisch, ebenda **104**, 3914 (1971); G. Schrupf, Tetrahedron Lett. **1970**, 2571.

<sup>11)</sup> P. LePerchec und J. M. Conia, Tetrahedron Lett. **1970**, 1587.

absorbieren als in Allylstellung (vgl. **6** mit **19** sowie Lit.<sup>1,2)</sup>). Von den verbleibenden acht Protonen absorbieren zwei bei besonders hohem Feld; sie werden wiederum (vgl. bei **19**) den *cis*-ständigen Wasserstoffen  $H_g$  der Vinylcyclopropan-Partialstruktur zugeordnet.

Auch **7** nimmt an Lindlar-Katalysator genau 2 Mol-Äquiv. Wasserstoff auf. Das Produktgemisch (s. unten) verhält sich gaschromatographisch einheitlich. Man kann es an der Säule glatt vom Diolefin **19** aus **6** abtrennen und daher am besten gewinnen, indem man die bei der Kupplung gebildeten (**6** + **7**)-Gemische gemeinsam partialhydriert und erst danach zerlegt.

Im NMR-Spektrum von hydriertem **7** fehlt ein 4-Protonen-Singulett, wie es bei einem Methylencyclopropan zu erwarten wäre. Die vier Wasserstoffe addieren sich also an die Dreifachbindung und an die exocyclische Doppelbindung des Allens **7**. Letzteres führt grundsätzlich zu zwei Isomeren (**22** und **23**), die durch die beiden in Formel **21** mit Pfeilen gekennzeichneten Angriffsrichtungen gebildet werden. Die  $H_2$ -Addition an der „Vorderseite“ von **21** ist sterisch erheblich günstiger<sup>12)</sup>; dem Hauptprodukt der Hydrierung (Anteil 78%) wird daher die Struktur **22** zugeordnet, einem Isomeren (Anteil 15%) die Struktur **23**. In zwei weiteren, im Olefinprotonenbereich des



$^1H$ -NMR-Spektrums erkennbaren Komponenten (Anteil 5 bzw. 2%) vermuten wir aus den bei **19** genannten Gründen die zugehörigen *trans*-Isomeren **24** und **25**. Die Indizien für die Struktur der drei Nebenprodukte, die nicht isomerenfrei erhalten wurden, resultieren aus der  $^1H$ -NMR-Analyse (100 MHz) von Substanzproben, in denen die Isomeren säulenchromatographisch unterschiedlich stark angereichert waren<sup>13)</sup>.

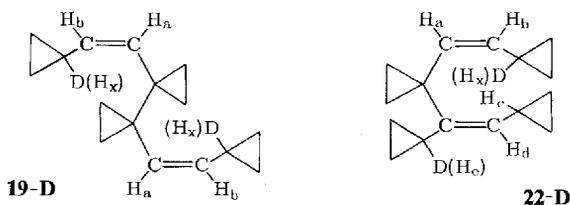
<sup>12)</sup> Zur stereoselektiven Partialhydrierung von Allencarbonsäure vgl. G. Eglinton, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1954**, 3197.

<sup>13)</sup> D. Merkel, Dissertation, Techn. Univ. Hannover 1971, und unveröffentlichte Ergebnisse 1972.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (60 MHz) des Hauptproduktes **22** erscheint  $\text{H}_a$  als Dublett bei  $\delta$  5.26 ppm ( $J_{ab} = 10.2$  Hz) und  $\text{H}_b$  als Doppeldublett bei  $\delta$  4.50 ppm ( $J_{ab} = 10.2$ ,  $J_{bx} = 9.9$  Hz). Das dritte Olefinproton,  $\text{H}_d$ , bildet wegen der vicinalen Kopplung mit  $\text{H}_c$  und einer Fernkopplung mit  $\text{H}_e$  gleichfalls ein Doppeldublett bei  $\delta$  4.32 ppm ( $J_{cd} = 9.9$ ,  $J_{de} = 1.2$  Hz). Den drei allylständigen Protonen  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_e$  und  $\text{H}_x$  kommen die beiden Multiplets bei  $\delta$  2.24–1.56 (2H) und 1.54–1.21 ppm (1H) zu. Die Absorptionen bei höherem Feld sind uncharakteristisch, ausgenommen das von den beiden Methylengruppen des disubstituierten Ringes herrührende AA'BB'-System mit dem Schwerpunkt bei  $\delta$  0.87 ppm.

### 3. Analyse des deuteriumhaltigen Dimerengemisches

Der Verbleib der D-Markierung in den Dimeren **6-D** und **7-D** aus der Kupplung der deuterierten Substrate (S. 2027) läßt sich an den Partialhydrierungsprodukten **19-D** und **22-D** durch folgende Kriterien feststellen.



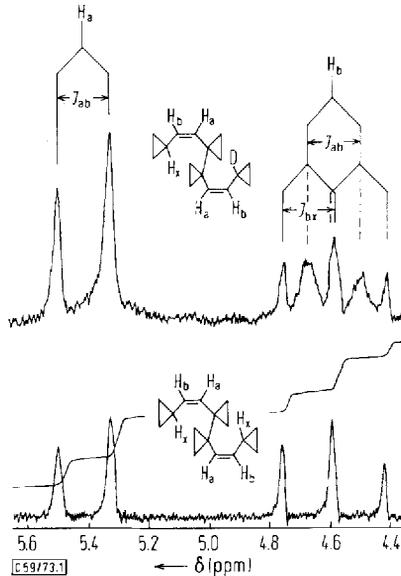
1) Die Molekül-Ionen ihrer Massenspektren belegen bei üblicher Auswertung der  $\text{M}^{\ominus}$ ,  $(\text{M} + 1)^{\ominus}$ - und  $(\text{M} + 2)^{\ominus}$ -Peak-Intensitäten<sup>14)</sup> eine etwa statistische Mischung von di-, mono- und undeuteriertem Material. Beim Diolefin **19-D** ergibt sich ein Verhältnis von 1 : 1.9–2.0 : 1, bei **22-D**, das sich wegen eines  $(\text{M} - 1)^{\ominus}$ -Peaks weniger genau auswerten läßt, von 1 :  $\approx$  1.7 : 1.

2) Die Integration der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale zeigt bei **19-D** und **22-D** gegenüber den undeuterierten Verbindungen den Verlust von jeweils einem allylständigen Proton an. Die Moleküle enthalten demnach *im Durchschnitt* genau 1 D in Allylstellung.

3) Durch die Teildeuterierung von Allylstellungen verändern sich die  $^1\text{H-NMR}$ -Kopplungsmuster der Olefinprotonen  $\text{H}_b$  (von **19-D**) bzw.  $\text{H}_b$  und  $\text{H}_d$  (von **22-D**). So erscheint  $\text{H}_b$  beidemale zur Hälfte als unechtes Triplet (wie bei **19** und **22**) und zur Hälfte als verbreitertes Dublett, da der (partielle) Ersatz von  $\text{H}_x$  durch D die Kopplungskonstante  $J_{bx}$  stark verändert. Diese fünf Einzelsignale lassen sich getrennt beobachten (Abbildung).

Die Absorption des Protons  $\text{H}_d$  von **22-D** mutiert beim Ersatz von  $\text{H}_c$  durch D infolge schwindender Fernkopplung  $J_{de}$  zum Dublett. Dieses ist wegen der kleinen Kopplungskonstante  $J_{de}$  dem ursprünglichen Doppeldublett überlagert, man beobachtet daher ein verbreitertes Dublett. Damit ist der Verbleib der D-Markierung in den Positionen  $\text{H}_x$  (von **19**) bzw.  $\text{H}_x$  und  $\text{H}_c$  (von **22**), somit auch für **6** und **7** festgestellt.

<sup>14)</sup> H. Budzikiewicz, Massenspektrometrie — eine Einführung, S. 57, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972.



Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Diolefine **19** (unten) und **19-D** (oben) (60 MHz, chem. Verschiebungen in  $\text{CCl}_4$  gegen TMS)

Herrn Dr. M. Baumann danken wir für die Durchführung einiger Versuche und Herrn H.-G. Günther für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren. Unser Dank gilt ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Bayer AG und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG für die Bereitstellung von Sachmitteln und Chemikalien.

## Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*: Schmp. sind korrigiert. Die vorbereitenden Maßnahmen zur Durchführung metallorganischer Reaktionen, die Vorbehandlung der Lösungsmittel und die verwendeten physikalischen Geräte und Methoden sind bereits eingehend beschrieben<sup>2)</sup>.

### 2. Umsetzungen von **2** mit **4** ohne Kupfer(I)-chlorid

a) *In Trapp-Mischung*: In einem 1-l-Metallierungskolben versetzte man 37.0 g (200 mmol) **4** in 600 ml Trapp-Mischung bei  $-110^\circ\text{C}$  in 1 h mit 100 mmol salzfreiem Phenyllithium (0.86 M in Äther), ließ die Mischung anschließend langsam (ca. 12 h) auf Raumtemp. kommen und rührte sie vor der Hydrolyse mit 200 ml Wasser noch 5 h weiter. Die abgetrennte organ. Phase wurde neutralgewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Sie enthielt nach quantitativ-gaschromatographischer Analyse 10.8 mmol unumgesetztes **4**, 35.4 mmol **1**, 93.6 mmol (94 %) Brombenzol, 32.1 mmol **6** und 7.8 mmol **7**. Die wäbr. Phase enthielt 84.6 mmol  $\text{Br}^\ominus$  und (unter Berücksichtigung des mit der Phenyllithium-Lösung eingeschleppten Restalkalis) 14.5 mmol  $\text{OH}^\ominus$ .

Die organ. Phase wurde am Rotationsverdampfer auf 50 ml eingeengt und mit 300 ml Petroläther (bis  $40^\circ\text{C}$ ) versetzt. Man trennte das sich abscheidende klebrige Material ab, entfernte das Solvens am Rotationsverdampfer und destillierte den viskosen Rückstand am Kugelrohr. Bei  $60-120^\circ\text{C}/12$  Torr gingen Brombenzol, **1** und **4** über, danach bei  $90-120^\circ\text{C}/0.5$  Torr 8.0 g (38%) eines Gemisches aus **6** und **7** [Reindarstellung s. bei 3. bzw. 5d)]. Etwa

gleiche Produktausbeuten wurden erhalten, als man **4** zunächst mit 1 Mol-Äquiv. Phenyllithium zu **2** umsetzte und danach mit einem weiteren Mol.-Äquiv. **4** versetzte oder wenn **4** vorgelegt und mit 1 Mol-Äquiv. **2** versetzt wurde.

b) *In Äther*: 10 mmol **2** (aus **4** und Phenyllithium) in 40 ml Äther<sup>2)</sup> versetzte man bei  $-100^{\circ}\text{C}$  mit 1.87 g (10 mmol) **4** in 40 ml Äther und hielt 2 h bei  $-100^{\circ}\text{C}$ , bevor man in 16 h unter Rühren auf Raumtemp. kommen ließ. Die organ. Phase enthielt nach gaschromatographischer Analyse 9.6 mmol (96%) Brombenzol, 3.92 mmol **1**, 1.07 mmol unumgesetztes **4**, 2.99 mmol **6** und 0.8 mmol **7**.

c) *In Petroläther/Äther bei Gegenwart von n-Butylbromid*: Zu 0.925 g (5 mmol) **4** in 10 ml Petroläther ( $60-70^{\circ}\text{C}$ ) tropfte man bei  $-80^{\circ}\text{C}$  in 5 min 5 mmol petrolätherisches n-BuLi (Butylchlorid-frei, 1.51 M), spülte den Tropftrichter mit 2 ml Petroläther nach und rührte noch 30 min bei  $-80^{\circ}\text{C}$  weiter. [Die vollständige Umsetzung zu **2** und n-Butylbromid wurde mittels einer hydrolysierten Probe (0.1 ml) nachgewiesen, in der gaschromatographisch lediglich **1** und n-BuBr gefunden wurden.] Nach Zugabe von 5 mmol **4** und 15 ml Äther rührte man weitere 30 min bei  $-80^{\circ}\text{C}$  und erwärmte dann in 15 min auf  $+20^{\circ}\text{C}$ . Das Gemisch klarte innerhalb von 30 min auf (Auflösung von **2**) und zeigte danach einen negativen Gilman-Test. Im organischen Auszug waren außer viel Polymeren gaschromatographisch **1**, **6** und **7** im Mol-Verhältnis 6 : 2 : 1 nachweisbar, jedoch kein (1-Butylcyclopropyl)cyclopropylacetylen<sup>2)</sup> (Mischchromatogramm). Das gleiche Produktverhältnis fand sich in einem Vergleichsansatz, bei dem man kristallines **2**<sup>2)</sup> mit **4** in reinem Petroläther bei Raumtemp. umgesetzt hatte.

3. *Umsetzungen von 2 mit 4 bei Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid. Darstellung von 6*: 18.5 g (100 mmol) **4** in 300 ml Äther versetzte man bei  $-80^{\circ}\text{C}$  in 30 min mit 100 mmol salzfreiem Phenyllithium (0.9 M in Äther), rührte 1 h bei  $-70$  bis  $-80^{\circ}\text{C}$  nach und versetzte mit 0.495 g (5 mmol) Kupfer(I)-chlorid, das sich größtenteils auflöste. Nach einer weiteren h gab man 18.5 g (100 mmol) **4** in 50 ml Äther zu und erwärmte anschließend im Laufe von 2.5 h auf Raumtemp. Nach der Hydrolyse (100 ml) wusch man die abgetrennte organ. Phase zunächst mit 100 ml 0.5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann mit Wasser bis zur Neutralreaktion und trocknete sie mit  $\text{MgSO}_4$ . Sie enthielt laut Gaschromatogramm neben etwa 5% unumgesetztem **4** nur Brombenzol und **6**, dagegen kein **7** und  $< 1\%$  **1**.

Zur Gewinnung von **6** entfernte man das Solvens am Rotationsabdampfer, digerierte den Rückstand (25.5 g gelbbraunes Öl) mit Petroläther (bis  $40^{\circ}\text{C}$ ), saugte vom abgeschiedenen flockigen Polymeren (0.9 g) ab und destillierte das vom Lösungsmittel befreite Filtrat am Kugelrohr. Bei  $60-120^{\circ}\text{C}/12$  Torr gingen Brombenzol und **4**, danach bei  $80-120^{\circ}\text{C}/0.05$  Torr 18.83 g (89%) gaschromatographisch reines **6** über, farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $84^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr,  $n_D^{20} = 1.5333$ . — NMR-Spektrum: Tab. 2.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}$  (210.3) Ber. C 91.37 H 8.63

Gef. C 91.16 H 8.70 Mol.-Masse 210 (Massenspektrum)

Man wiederholte obigen Versuch mit 1/10 der dort angegebenen Substrat-Mengen, verwendete jedoch wiederum 5 mmol Kupfer(I)-chlorid. Nach gewohnter Aufarbeitung fanden sich in der organ. Phase 8.95 mmol (90%) Brombenzol, 0.88 mmol **4**, 7.5 mmol (75%) **6**, kein **7** und  $< 1\%$  **1** (gaschromatographisch ermittelt).

In einem analogen Versuch setzte man 5.0 mmol **2** (dargestellt aus **4** mit salzfreiem Phenyllithium) in 40 ml THF in Gegenwart von 0.1 g Kupfer(I)-chlorid mit 5.0 mmol **4** um ( $-80$  bis  $+25^{\circ}\text{C}$ ). Das organ. Produkt bestand aus 10% **1**, 30% unumgesetztem **4** und  $\sim 50\%$  **6**. Demnach ist Äther gegenüber THF das geeignetere Solvens.

4. *Umsetzung von 2 mit 3*: In einem 100-ml-Metallierungskolben versetzte man 5 mmol **2** (aus **4** mit Phenyllithium bereitet) in 10 ml THF bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 0.705 g (5.0 mmol) **3**<sup>2)</sup> in

5 ml THF, erwärmt anschließend allmählich auf Raumtemp. (2 h) und hydrolysierte nach weiteren 2 h Nachrührens. Im organ. Anteil fanden sich (gaschromatographisch ermittelt) beträchtliche Mengen an **1** und **3** (Molverh.  $\sim 1 : 1$ ), außerdem 25% **6** und ca. 4% **7**.

#### 5. Darstellung und Reaktionen von Cyclopropyl(1-jodocyclopropyl)acetylen (**5**)

a) *Darstellung von 5*: Man versetzte 5.3 g (50 mmol) **1** in 200 ml THF bei Raumtemp. in 30 min mit 100 mmol *n*-BuLi (ca. 1.5 M in olefinfreiem Petroläther), rührte 1 h weiter und überführte anschließend unter Inertgas in den Tropftrichter eines zweiten Dreihalskolbens (1 Liter, KPG-Rührer, N<sub>2</sub>-Anschluß), in dem man eine auf  $-100^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von 25.4 g Jod (100 mmol) in 300 ml absol. Äther vorgelegt hatte. In diese ließ man die metallorganische Mischung innerhalb von 20 min eintropfen, wobei die Temp. auf  $-100^{\circ}\text{C}$  gehalten wurde. Anschließend erwärmte man in 40 min auf  $-20^{\circ}\text{C}$  und versetzte danach mit 100 ml Wasser. Die abgetrennte organ. Phase wurde bis zur schwachen Gelbfärbung mehrfach mit verd. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> auf 19 g eingeengt (bei  $50^{\circ}\text{C}/50$  Torr). Nach Zusatz von Petroläther (bis  $40^{\circ}\text{C}$ ) filtrierte man von abgeschiedenen Polymeren und entfernte gründlich alle bei  $50^{\circ}\text{C}/50$  Torr übergehenden Anteile. Den Rückstand (15.4 g) filtrierte man mit Petroläther (bis  $40^{\circ}\text{C}$ ) an 150 g Kieselgel (0.05–0.2 mm) und erhielt 13.9 g rosafarbene Flüssigkeit, von der man den bis  $70^{\circ}\text{C}/12$  Torr übergehenden Anteil abdestillierte. Den Rückstand chromatographierte man erneut an Kieselgel und eluierte mit Petroläther 7.35 g (63%) **5** als farblose, sich beim Aufbewahren und in Lösung allmählich zersetzende Flüssigkeit, Sdp.  $100^{\circ}\text{C}/12$  Torr,  $n_D^{20} = 1.5880$ . — NMR (in CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  1.28 (4H, AA'BB'), 1.25–0.9 (1H, m) und 0.9–0.55 ppm (4H, m).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>J (231.1) Ber. C 41.38 H 3.88 Gef. C 41.32 H 3.69

Aus reiner **2**-Lösung (dargestellt aus **4** mit Phenyllithium in Äther<sup>2)</sup>) wurde **5** auf sonst gleiche Weise in einer Ausb. von 75% erhalten, doch ist dieser Weg aufwendiger.

b) *Umsetzung von 5 mit 2*: Man setzte analog zu Vers. 4, 5.0 mmol **2** mit 1.16 g (5 mmol) **5** um. Das Gemisch wurde zunächst 2.5 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gehalten und danach in 40 min auf  $-10^{\circ}\text{C}$  erwärmt (Gilman-Test negativ). Nach gewohnter Aufarbeitung lieferte die Kugelrohrdestillation bei  $80$ – $110^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr 0.75 g (72%) eines etwa hälftigen Gemisches aus **6** und **7** (gaschromatographisch ermittelt). Die wäbr. Phase enthielt 4.38 mmol (87%) J<sup>⊖</sup>.

c) *Jod/Lithium-Austausch zwischen 2-D und 5*: 0.930 g (5.0 mmol) (1-Bromcyclopropyl)-(1-deuteriocyclopropyl)acetylen<sup>4)</sup> in 30 ml THF versetzte man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 5.0 mmol ätherischem Phenyllithium (analog zur Bereitung von **2** aus **4** in THF<sup>2)</sup>). Nach 30 min ließ man bei gleicher Temp. eine Lösung von 1.16 g (5.0 mmol) **5** in 5 ml THF eintropfen, rührte 2.5 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  weiter und versetzte anschließend rasch mit 3.0 ml Trimethylchlorsilan. Das Silan **10** wurde nach der für die undeuterierte Verbindung angegebenen Vorschrift<sup>2)</sup> isoliert und durch Säulenchromatographie (2 × 90 cm) an Kieselgel (0.05–0.2 mm) mit Petroläther (bis  $40^{\circ}\text{C}$ ) gereinigt. Die Verbindung war nach massenspektroskopischer Analyse<sup>14)</sup> zu  $51 \pm 2\%$  deuteriert. Im wäbr. Auszug des Ansatzes bestimmte man durch potentiometrische Titration (AgNO<sub>3</sub>) 0.55 mmol (11%) Jodid.

Ein gleicher Versuch, bei dem man jedoch auf die Zugabe von **5** verzichtete, ergab ein Silan **10**, das zu  $95 \pm 2\%$  deuteriert war.

d) *Isolierung des Allens 7*: Man verwendet dazu am besten die aus 5b) oder 7a) erhaltenen Gemische aus **6** und **7**. Eine säulenchromatographische Trennung gelang nicht, da sich **7** an Kieselgel und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sauer, neutral, basisch, auch mit AgNO<sub>3</sub>-Belegung) weitgehend zersetzte. Wegen des gegenüber **6** nur geringfügig höheren Sdp. von **7** (Sdp. ca.  $86^{\circ}\text{C}/0.1$  Torr) war auch durch fraktionierte Destillation keine Trennung möglich, zumal sich **7** ab  $80^{\circ}\text{C}$  zersetzte. Immerhin erhielt man bei mehrfacher rascher Destillation am Kugelrohr ( $80$ – $85^{\circ}\text{C}/$

0.1 Torr) oder an einer Spaltrohrkolonne (50 cm) Fraktionen mit **7** als Hauptkomponente. Diese Fraktionen unterwarf man der präparativen Gaschromatographie [Autoprep A 700 (Varian) an einer 4 m-Säule SE 30 (5%), H<sub>2</sub> als Trägergas, Temperaturprogramm 80–150°C mit 4°C/min, Injektor-Temp. 180°C, WLD-Temp. 200°C]. Aus 2.4 g eines Gemisches von **6** und **7** (Verhältnis 2 : 3) gewann man bei Einspritzmengen von je 50 µl 0.36 g **7** (mit höherer Retentionszeit), das frei von **6** war. Die Verbindung wurde zwecks Abtrennung von etwas mitgerissenem Säulenmaterial nochmals am Kugelrohr destilliert; farblose, lichtempfindliche Flüssigkeit,  $n_D^{20} = 1.5565$ , die bei Raumtemp. innerhalb von 14 Tagen vollständig verharzte.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub> (210.3) Ber. C 91.37 H 8.63

Gef. C 91.30 H 8.88 Mol.-Masse 210 (Massenspektrum)

#### 6. Darstellung und Umsetzungen von (1-Deuteriocyclopropyl)(1-jodcyclopropyl)acetylen (**5-D**)

a) *Darstellung von 5-D*: 10.8 g (100 mmol) Bis(1-deuteriocyclopropyl)acetylen<sup>2)</sup> in 70 ml THF wurden, wie bei **5a**) beschrieben, mit 204 mmol n-BuLi metalliert (90 min bei 24°C) und anschließend jodiert, indem man die Mischung in eine auf –78°C gekühlte Lösung von 61.02 g (240 mmol) Jod in 400 ml Äther tropfen ließ. Das gemäß **5a**) gewonnene Rohprodukt wurde mit Petroläther (bis 40°C) über eine Kieselgel-Säule (30 × 3 cm) filtriert und das vom Solvens befreite Eluat an einer 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert. Man erhielt 7.5 g gaschromatographisch reines **5-D** vom Sdp. 99–100°C/12 Torr, das durch Spektrenvergleich mit **5** identifiziert wurde. Bei der Kieselgel-Chromatographie (80 × 3 cm) des Destillationsvorlaufs (3.9 g) eluierte man mit Petroläther (bis 40°C) weitere 1.0 g **5-D**. Gesamtausb. 8.5 g (37%).

*Anmerkung*: Die im Vergleich mit **5** niedrige Ausbeute an **5-D** geht auf den kinetischen Isotopeneffekt bei der Metallierung von dideutერიertem **1** zurück<sup>4)</sup>. Die Ausb. an **5-D** läßt sich wahrscheinlich nach der in der nachfolgenden Arbeit<sup>4)</sup> für die entsprechende Brom- und Chlorverbindung angegebenen Vorschrift erheblich verbessern.

b) *Umsetzung von 2 mit 5-D*: In eine Lösung von 30 mmol **2** (bereitet aus **4** mit salzfreiem Phenyllithium) in 60 ml THF ließ man bei –80°C in 20 min eine Lösung von 6.96 g (30 mmol) **5-D** in 30 ml Äther fließen. Man hielt eine weitere h bei –80°C, erwärmte anschließend auf Raumtemp., rührte nochmals 30 min und versetzte sodann mit 50 ml Wasser. Die Aufarbeitung geschah nach **2a**) und ergab nach der Kugelrohrdestillation 4.50 g (71%) eines Gemisches aus (deuteriumhaltigem) **6** und **7** (Mol.-Verh. laut Gaschromatogramm 11 : 9), das mit etwa 3% Biphenyl (mit Phenyllithium eingeschleppt) verunreinigt war. Das Gemisch wurde, wie bei **9b**) beschrieben, der Partialhydrierung unterworfen; die NMR-spektroskopische Analyse der resultierenden Diolefine ist im Hauptteil beschrieben.

#### 7. Umsetzungen von 4 mit Magnesium

a) *In Äther*: 1 g Magnesiumspäne in 30 ml gelinde siedendem Äther wurden mit einem Körnchen Jod aktiviert und in schneller Tropfenfolge unter Stickstoff mit einer Lösung von 3.7 g (20 mmol) **4** in 10 ml Äther versetzt. Die Reaktion war nach wenigen min beendet. Eine mit Trimethylchlorsilan versetzte Probe zeigte das (mutatis mutandis) gleiche Gaschromatogramm wie eine hydrolysierte Probe, d. h. es lag keine metallorganische Verbindung mehr vor. Zur Sicherung dieses Befundes filtrierte man vom überschüss. Mg über ausgeheizte Glaswolle unter N<sub>2</sub> in einen zweiten Kolben und kochte nach Zugabe von 1.85 g (10 mmol) **4** 1.5 h unter Rückfluß. Dabei trat laut Gaschromatogramm keine Reaktion ein. Man fügte nun 0.5 g (20.5 mmol) Mg-Späne zu und stellte fest, daß sich **4** bereits nach wenigen min restlos umgesetzt hatte. Nach üblicher Aufarbeitung ermittelte man gaschromatographisch 6.6 mmol **1** (22%), 4.2 mmol **6** (28%) und 3.3 mmol **7** (22%). Die Produkte wurden nach Abdampfen des Lösungsmittels am Kugelrohr destilliert. Bei 80–100°C/0.05 Torr gingen 1.48 g eines (**6** + **7**)-Gemisches über, im Sumpf verblieben 0.62 g brauner Teer.

b) *In THF*: Die analoge Umsetzung von 0.5 g **4** mit 0.1 g Mg-Spänen in THF bei 50°C verlief ebenfalls vollständig, ergab aber ausschließlich Dicyclopropylacetylen (**1**).

c) *In Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid*: 66 mg Mg-Späne und 50 mg Cu<sup>I</sup>Cl in 10 ml THF setzte man bei 50°C analog zu **7a**) mit 0.5 g **4** in 7 ml THF um. Es entstanden die Produkte **1**, **6** und **7** in etwa gleichem Verhältnis wie im Vers. **7a**) (gaschromatographisch ermittelt). Zum gleichen Ergebnis führten zwei weitere Ansätze in Äther mit 5 bzw. 50 Mol-% Cu<sup>I</sup>Cl.

#### 8. Dimetallierung von **6**

a) *Darstellung von **13**, **14** und **15***: Eine Lösung von 1.05 g (5.0 mmol) **6** und 1.4 ml (10 mmol) Tetramethyläthylendiamin in 30 ml Petroläther (60–70°C) versetzte man bei Raumtemp. in 12 min mit 20 mmol n-BuLi (Butylchlorid-frei, in olefinfreiem Petroläther) und rührte die sich gelb färbende Mischung eine weitere h.

*Carboxylierung*: Man versetzte das auf –80°C gekühlte Metallierungsgemisch mit fein zerstoßenem, wasserfreiem Trockeneis, ließ anschließend auf Raumtemp. kommen und arbeitete wie üblich auf Carbonsäuren auf. Man erhielt 1.29 g gelbbraunes, mit Valeriansäure verunreinigtes Festprodukt, das man mit 3 ml Petroläther (bis 40°C)/Äther digerierte, auf –25°C abkühlte und rasch absaugte. Nach dreimaliger Wiederholung dieser Operation hinterblieben 1.11 g (79%) 1,1'-Bis(1-carboxycyclopropyläthynyl)-1,1'-bicyclopropyl (**13**) vom Zers.-P. 200–210°C (roh) bzw. 222–224°C (mehrfach aus Methanol).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (298.3) Ber. C 72.46 H 6.08

Gef. C 72.36 H 6.09 Mol.-Masse 298 (Massenspektrum)

*Silylierung*: In ein Metallierungsgemisch (aus 2.5 mmol **6**, 5 mmol Tetramethyläthylendiamin und 10 mmol n-BuLi in 30 ml Petroläther) ließ man bei –80°C rasch 5.0 ml Trimethylchlorosilan fließen, erwärmte auf Raumtemp. und rührte noch 30 min nach, bevor man mit 50 ml Wasser zersetzte. Die abgetrennte, je 5 mal mit 1 N NaOH und Wasser gewaschene und mit MgSO<sub>4</sub> getrocknete organ. Phase wurde am Rotationsverdampfer vom Solvens befreit. Das zurückbleibende braune Öl (950 mg) chromatographierte man an 200 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral) und eluierte mit Petroläther (60–70°C)/Benzol (10 : 1) 710 mg (80%) 1,1'-Bis[1-(trimethylsilyl)cyclopropyläthynyl]-1,1'-bicyclopropyl (**14**) vom Schmp. 67–68°C, das nach zweimaliger Sublimation (50°C/0.1 Torr) bei 69°C schmolz.

C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>Si<sub>2</sub> (354.7) Ber. C 74.50 H 9.66

Gef. C 74.78 H 9.44 Mol.-Masse 354 (Massenspektrum)

*Bromierung*: Ein Metallierungsgemisch (25 mmol **6**, 5 mmol Tetramethyläthylendiamin, 100 mmol n-BuLi, 100 ml Petroläther) ließ man in 15 min in eine auf –100°C gekühlte Lösung von 10.6 g (113 mmol) Bromcyan in 200 ml absol. Äther einfließen, erwärmte anschließend in 4 h auf –40°C und versetzte dann mit 100 ml Wasser. Die abgetrennte organ. Phase wusch man je 2 mal mit 100 ml 0.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und gesätt. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, danach 5 mal mit 100 ml Wasser, trocknete mit MgSO<sub>4</sub> und entfernte die Solventien am Rotationsabdampfer. Das zurückbleibende schwarzbraune Öl (11.2 g) digerierte man mit 500 ml Petroläther (bis 40°C), dekantierte von 1.9 g ausgeschiedenem Teer und chromatographierte den nach Abziehen des Petroläthers verbleibenden Rückstand schnell an 100 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral) mit Petroläther (60–70°C)/Benzol (1 : 1). Das eluierte blaßgelbe Öl (3.52 g) kristallisierte in der Tiefkühltruhe (Schmp. 56–58°C). Nach mehrfachem Umkristallisieren (aus Methanol) und Sublimieren (40°C/0.05 Torr) erhielt man 3.2 g (35%) reines, farbloses 1,1'-Bis(1-bromocyclopropyläthynyl)-1,1'-bicyclopropyl (**15**) vom Schmp. 59.5–60.5°C.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub> (368.1) Ber. C 52.20 H 4.38 Br 43.42

Gef. C 52.05 H 4.43 Br 43.48 Mol.-Masse 368 (Massenspektrum)

b) *Umsetzung des Dibromids 15 mit Organolithiumverbindungen:* 0.368 g (1.0 mmol) **15** in 90 ml Trapp-Mischung versetzte man bei  $-80^{\circ}\text{C}$  in 10 min mit 1.0 mmol salzfreiem Phenyllithium und ließ in 4 h auf Raumtemp. kommen. Nach Hydrolyse und gewohnter Aufarbeitung ließen sich aus der organ. Phase, die laut Gaschromatogramm nur sehr wenig Brombenzol enthält, 0.22 g (60%) Ausgangsmaterial **15** zurückgewinnen. Zum gleichen Resultat führte ein Versuch in reinem THF (18 stdg. Umsetzung bei Raumtemp.).

In einem weiteren Versuch ließ man auf 0.74 g (2.0 mmol) **15**, in 60 ml Trapp-Mischung gelöst, bei  $-60^{\circ}\text{C}$  2.0 mmol *tert*-BuLi (0.93 M in Petroläther) einwirken. Nach 4 h bei  $60^{\circ}\text{C}$  wurde auf  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlt und carboxyliert. Die gewohnte Aufarbeitung auf Carbonsäure erbrachte 0.18 g (30%) rohes **13** vom Zers.-P.  $210-220^{\circ}\text{C}$  (Mischprobe und IR-Spektrenvergleich mit der aus **8a**) erhaltenen Verbindung). Aus dem Neutralanteil wurden 0.47 g (64%) **15** zurückgewonnen.

### 9. Partialhydrierung von **6** und **7**

a) *Hydrierung von 6:* In einer Schüttelente wurden 0.5 g Lindlar-Katalysator mit 0.2 g frisch dest. Chinolin in 30 ml Äthanol vorhydriert und anschließend mit 1.05 g **6** (5.0 mmol) in 10 ml Äthanol versetzt. Nach Aufnahme von 10 mmol Wasserstoff (70 min bei Raumtemp.) kam die Hydrierung zum Stillstand. Man filtrierte vom Katalysator (G4-Fritte) und entfernte das Solvens am Rotationsverdampfer. Der in 50 ml Petroläther (bis  $40^{\circ}\text{C}$ ) aufgenommene Rückstand wurde mit 50 ml verd. Schwefelsäure, danach 3 mal mit je 50 ml Wasser gewaschen und mit  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Laut Gaschromatogramm hatte sich **6** restlos umgesetzt; außer dem von **19** herrührenden Hauptpeak waren nur geringe Verunreinigungen (ca. 1–2%) zu erkennen. Die eingeeengte Lösung wurde mit Petroläther ( $60-70^{\circ}\text{C}$ ) an 250 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (neutral) chromatographiert. Nach 1.2 Liter Vorlauf eluierte man in 4 Fraktionen zu je 50 ml insgesamt 0.90 g 1,1'-Bis[(*Z*)-2-cyclopropylvinyl]-1,1'-bicyclopropyl (**19**) (84%), dem laut NMR-Spektrum etwa 3% (*E,Z*)-Isomeres mit gleicher Retentionszeit beigemischt waren; farbloses Öl,  $n_D^{20} = 1.5118$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}$  (214.3) Ber. C 89.65 H 10.35

Gef. C 89.69 H 10.64 Mol.-Masse 214 (Massenspektrum)

b) *Hydrierung eines (6 + 7)-Gemisches:* 1.5 g (7.15 mmol) eines 2 : 1-Gemisches von **6** und **7** nahmen unter den in **9a**) beschriebenen Bedingungen (1.0 g Lindlar-Katalysator, 0.40 g Chinolin, 30 ml Äthanol) in 60 min die berechneten 14.3 mmol  $\text{H}_2$  auf. Nach Gaschromatogrammen hatten sich **6** und **7** vollständig zu zwei neuen Verbindungen (1–2% Nebenprodukte) umgesetzt. Das analog zu **9a**) erhaltene Rohprodukt unterwarf man der Säulenchromatographie an 400 g Kieselgel mit Petroläther ( $60-70^{\circ}\text{C}$ ). Nach 1.1 Liter Vorlauf trennte man in 12 Fraktionen zu je 50 ml auf. Die ersten vier enthielten insgesamt 810 mg des in **9a**) beschriebenen, gaschromatographisch einheitlichen Diolefins **19**, die vier nachfolgenden Fraktionen hinterließen beim Abziehen des Lösungsmittels keinen Rückstand, und aus den letzten Fraktionen isolierte man 422 mg farblose Flüssigkeit,  $n_D^{20} = 1.5222$ , die gaschromatographisch an 3 Säulen (5% SE 30, 5% APL und 5% QF1) jeweils nur einen scharfen Peak ergab (vgl. S. 2032). Hauptkomponente (Anteil 78% nach NMR-Analyse<sup>13)</sup>) ist (*Z,Z*)-1-Cyclopropyl-2-[1-(1,2-dicyclopropylvinyl)cyclopropyl]äthylen (**22**).

$\text{C}_{16}\text{H}_{22}$  (214.3) Ber. C 89.65 H 10.35

Gef. C 89.44 H 10.52 Mol.-Masse 214 (Massenspektrum)