

Cyclopropylmethyl-, Äthylcyclopropyl- und Cyclopropylisopropylacetylen – Darstellung und Metallierungsreaktionen

Dieter Bauer* und Gert Köbrich†

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

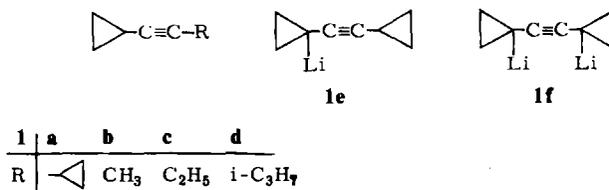
Eingegangen am 30. Oktober 1975

Methyl-(1b), äthyl-(1c) und isopropyl-(1d)substituiertes Cyclopropylacetylen werden im 30-g-Maßstab hergestellt und mit n-Butyllithium metalliert. Durch übliche Abfangreagenzien wird eine Vielzahl neuer Verbindungen (11–38) erhalten und folgendes gezeigt: 1b wird nur an der Methylgruppe metalliert, 1c sowohl an der Methylengruppe als auch am Cyclopropanring, 1d ausschließlich am Cyclopropanring; zweifache Metallierungen sind selbst unter drastischen Bedingungen nicht nachweisbar.

Cyclopropylmethyl-, Cyclopropylethyl-, and Cyclopropylisopropylacetylene — Synthesis and Metalation Reactions

Methyl-(1b), ethyl-(1c) and isopropyl-(1d) substituted cyclopropylacetylenes are prepared in 30-g-scale and metalated with n-butyllithium. With usual trapping reagents a number of new compounds (11–38) is produced and the following is shown: 1b is metalated only at the methyl group, 1c both at the methylene group and the cyclopropane ring, 1d exclusively at the cyclopropane ring. Dimetalations are not detectable even under drastic reaction conditions.

Kürzlich wurden in unserem Arbeitskreis die Reaktionen von Dicyclopropylacetylen (1a) mit metallorganischen Reagenzien untersucht¹⁾. Da hier die Mono- und Dilithiumverbindungen 1e und f erhalten wurden, schien es interessant, das Verhalten von 1a mit den alkylsubstituierten Cyclopropylacetylenen 1b, c und d zu vergleichen²⁾.

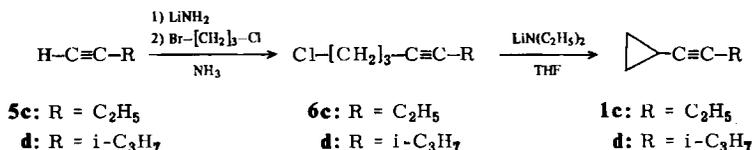
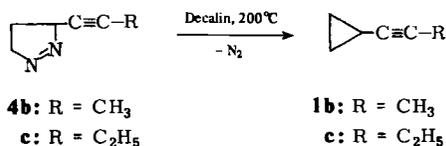
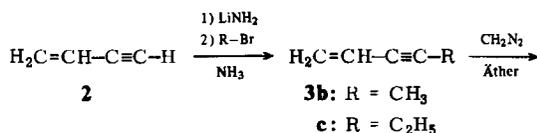


¹⁾ ^{1a)} D. Merkel, Dissertation, Techn. Univ. Hannover 1971. — ^{1b)} G. Köbrich und D. Merkel, Chem. Commun. 1970, 1452. — ^{1c)} G. Köbrich und D. Merkel, Angew. Chem. 82, 257 (1970), Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 243 (1970). — ^{1d)} G. Köbrich und D. Merkel, Liebigs Ann. Chem. 761, 50 (1972). — ^{1e)} G. Köbrich, D. Merkel und K. Imkamp, Chem. Ber. 106, 2017 (1973). — ^{1f)} D. Merkel und G. Köbrich, ebenda 106, 2025 (1973). — ^{1g)} D. Merkel und G. Köbrich, ebenda 106, 2040 (1973).

²⁾ D. Bauer, Dissertation, Techn. Univ. Hannover 1975.

Synthese von 1b, c und d

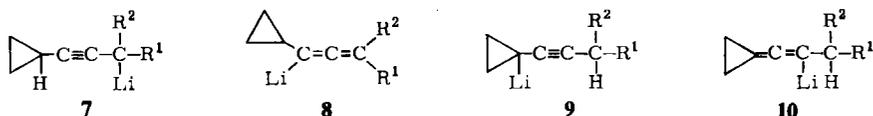
Die bisher unbekanntenen Verbindungen **1b**, **c** und **d** wurden auf folgenden Wegen dargestellt: Alkylierung von Vinylacetylen **2**³⁾ zum Enin **3**, Umsetzung mit ätherischer Diazomethanlösung zum instabilen Pyrazolin **4**, dessen Pyrolyse in Decalin die Cyclopropyl-



acetylene **1b** und **c** ergibt; oder Alkylierung des Acetylen **5**⁴⁾ mit 1-Brom-3-chlorpropan zum ω -Chloracetylen **6**, α -Metallierung mit Lithiumdiäthylamid und innere Substitution zum Cyclopropylacetylen **1c** und **d**⁵⁾.

Metallierungsreaktionen an 1b, c und d

Für die Metallierung von **1b**, **c** und **d** stehen zwei unterschiedliche Kohlenstoffatome zur Verfügung: das 1-Cyclopropan- und das Alkylkohlenstoffatom. Bei Umsetzung mit einem Äquivalent Butyllithium wären die Lithiumverbindungen **7** und **9** und die Allenisomeren **8** und **10** zu erwarten. Mit einem Überschuß an Butyllithium oder drastischeren Metallierungsmitteln sollte Polymetallierung möglich sein⁶⁾.



Die Alkylcyclopropylacetylene **1b**, **c** und **d** wurden somit in Tetrahydrofuran bei 20°C zwei Stunden mit ein bis zwei Äquivalenten n-Butyllithium gerührt. Die Lösung färbte sich schwach gelblich. Die Struktur der Lithiumverbindungen selbst wurde nicht unter-

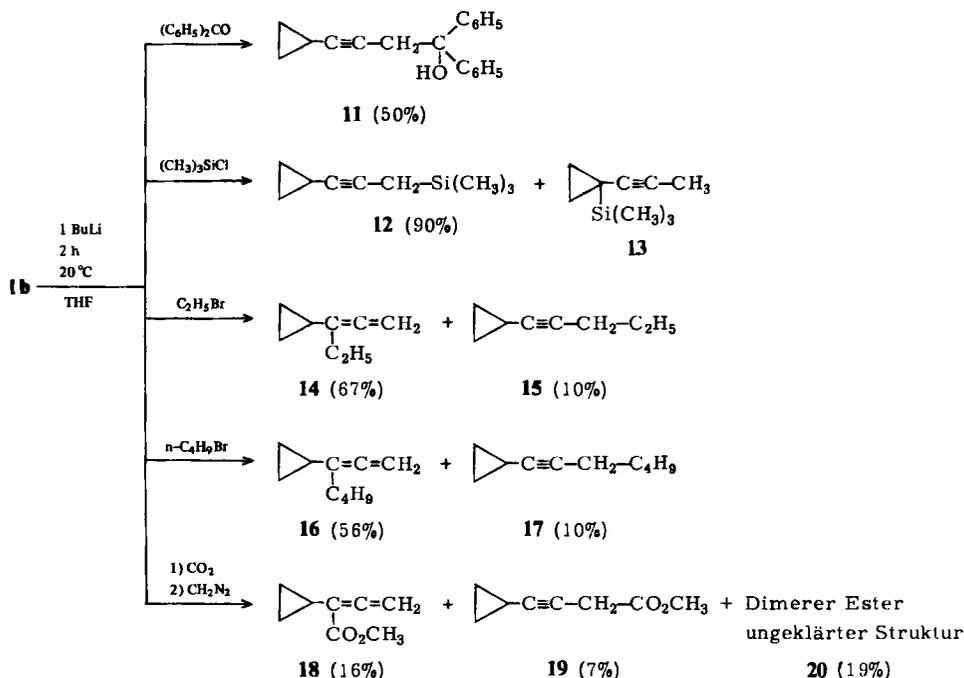
³⁾ Dargestellt nach G. F. Hennion, C. C. Price und T. F. McKeon jr., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5160 (1954).

⁴⁾ Darstellung von **5d** nach L. J. Smith und R. E. Kelly, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3305 (1952), und analog der Vorschrift von G. B. Heisig und H. M. Davis, ebenda **57**, 339 (1935).

⁵⁾ Ähnliche Reaktionen beschreiben J. K. Crandall und D. J. Keyton, Chem. Commun. **1968**, 1069.

⁶⁾ Polymetallierungen an Acetylenverbindungen werden referiert in l. c.¹⁾ und l. c.²⁾.

sucht, es wurden verschiedene Abfangreagenzien zugegeben und die Reaktionsprodukte **11**–**38** isoliert und analysiert.

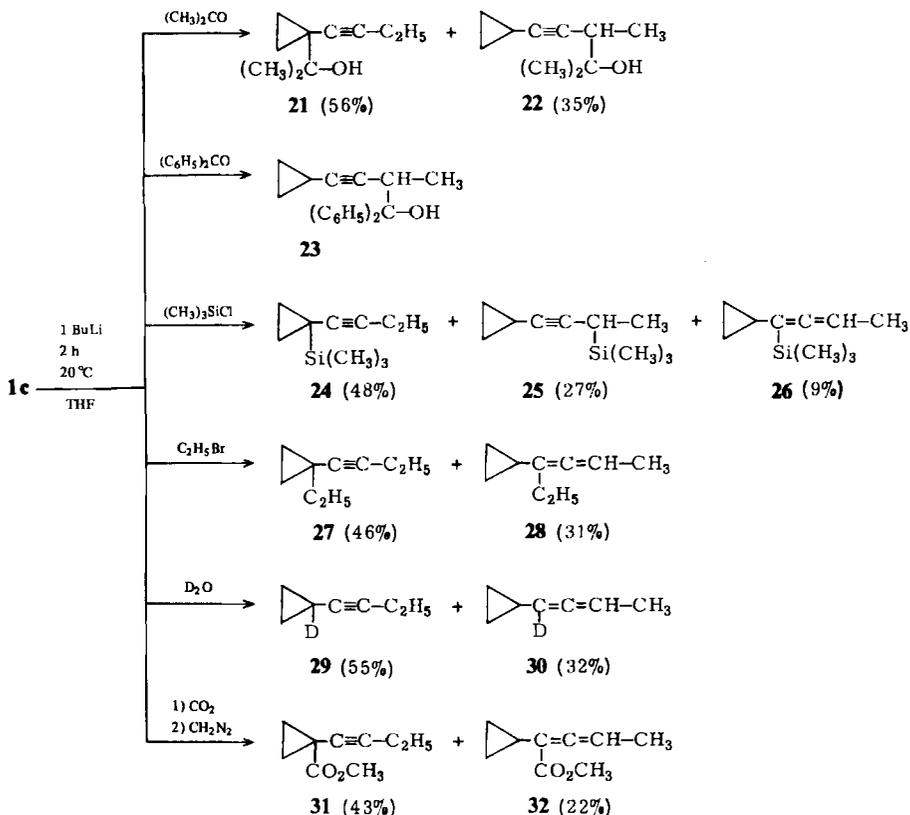


Diskussion der Ergebnisse

Eine Vorhersage über den Ort der Metallierung in **1b** war schlecht möglich. Das Experiment zeigt eindeutig, daß die Methyl-C–H-Bindung hier wesentlich acider ist als die Cyclopropan-C–H-Bindung, denn es wurden nur Produkte gefunden, die sich von **7** und **8** herleiten lassen. Der Aciditätsunterschied scheint aber nicht sehr groß zu sein, weil unter drastischeren Reaktionsbedingungen (n-Butyllithium/Tetramethyläthylendiamin) auch ein cyclopropyl-substituiertes Produkt **13** isoliert wurde. Bei Metallierung von **1c** wird dieses Verhältnis geändert, denn eine zusätzliche Methylgruppe vermindert die Acidität der C–H-Bindung des α -C-Atoms. Die Ausbeuten an cyclopropyl-substituierten und methylen-substituierten Produkten stehen im Verhältnis 1.5 : 1. Eine Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der Reaktionszeit wurde nicht gefunden. Die Cyclopropan-C–H-Bindung ist also hier acider als die Methylen-C–H-Bindung. Die Metallierung am Cyclopropanring erfolgt aber unter den gleichen Bedingungen wie bei **1b**, es ist keine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit des Metallierungsreagenzes notwendig. Eine weitere Methylgruppe am Methylenkohlenstoff (**1d**) macht eine Metallierung hier völlig unmöglich. Sie erfolgt ausschließlich am Cyclopropanring, ebenfalls unter gleichen Reaktionsbedingungen wie bei **1b**.

Die geringe Reaktivität der Isopropylgruppe zeigt sich auch darin, daß **35** mit 3 Äquivalenten n-Butyllithium in Tetrahydrofuran gar nicht reagiert, mit 2 Äquivalenten *tert*-

Butyllithium/Tetramethyläthylendiamin (t-BuLi/TMÄD) in Petroläther aber Metallierung an der Silylgruppe eintritt, denn nach Silylierung wird **39** isoliert.

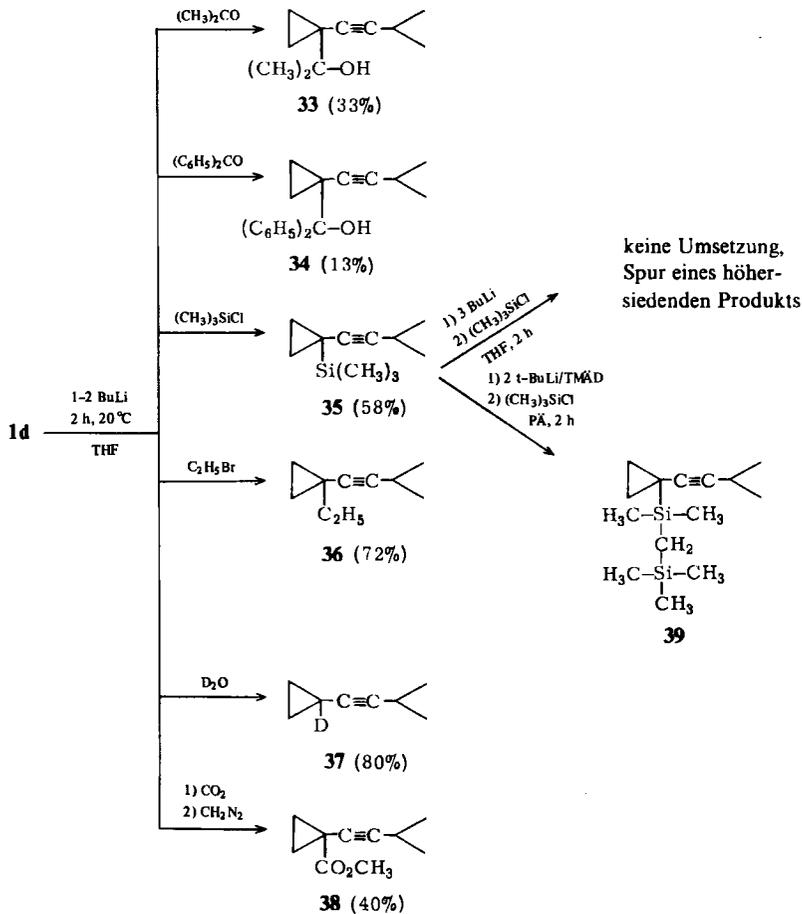


Man kann **9** und **10** als die Lithiumverbindungen der Grenzformen eines mesomeren Anions betrachten. Es wurden keine Reaktionsprodukte gefunden, die auf die Existenz eines Allens **10** hinweisen, das eine exocyclische Doppelbindung am Cyclopropanring hat. Dieses Verhalten ist nicht ungewöhnlich für Cyclopropanverbindungen, denn eine exocyclische Doppelbindung ist wegen erhöhter Ringspannung ungünstig und ihre Bildung wird nach Möglichkeit vermieden⁷⁾. Die methylen-substituierten Verbindungen **7** reagieren jedoch auch aus der Allenform **8**.

Übereinstimmend zeigt sich für **1b** und **1c** für die Derivate, die nach Metallierung am Alkylkohlenstoffatom erhalten wurden: Überwiegend Acetylenstruktur haben die Carbo-nyl- und Silylderivate, überwiegend Allenstruktur zeigen Alkylderivate, Deuterioderivate und Carbonsäureester. Irgendwelche anomalen Reaktionen wie Disproportionierungen und Wasserstoffverschiebungen, die bei Metallierungen von Alkyl- und Arylacetylenen gefunden wurden⁸⁾, treten hier nicht auf.

⁷⁾ Z. B.: D. Pocar, R. Stradi und P. Trimarco, *Tetrahedron* **31**, 2427 (1975).

⁸⁾ J. Klein und J. Y. Becker, *Tetrahedron* **28**, 5385 (1972), und dort zitierte Literatur.



Alle Polymetallierungsversuche an **1b**, **c** und **d** sind im Gegensatz zu den bekannten Resultaten am Dicyclopropylacetylen (**1a**)¹⁾ und einer Vielzahl von Alkyl- und Arylacetylenen⁶⁾ erfolglos. Mit großem Überschuß (bis zu 10 Äquivalenten) *n*-Butyllithium oder *tert*-Butyllithium in Tetrahydrofuran oder Petroläther werden nur monosubstituierte Produkte erhalten, die auch bei der Monometallierung entstehen. Weder Anwesenheit von Tetramethyläthylendiamin noch tagelange Reaktionszeiten bei den Metallierungsversuchen ändern dies. Wir können keine Erklärung für dieses ungewöhnliche Verhalten geben, denn bisher ist nur von einem einzigen Vertreter der Verbindungsklasse mit 2-Butin-Struktur bekannt, daß keine Polymetallierung möglich ist, dem 2-Butin selbst⁶⁾. Dieses Phänomen scheint häufiger aufzutreten.

Herrn Prof. Dr. E. Winterfeldt danken wir für Diskussionsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*: Alle Arbeiten mit metallorganischen Reagenzien wurden unter nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Unter einer Metallierungsapparatur ist zu verstehen: ein Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter (Druckausgleich), Innenthermometer und Stickstoff- bzw. Vakuumschluß. Diese Apparatur wurde vor Gebrauch zweimal im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und mit Stickstoff gefüllt. Tetrahydrofuran, vorgetrocknet durch Destillation über Natrium, wurde über Lithiumaluminiumhydrid direkt in den Tropftrichter der Metallierungsapparatur destilliert. Petroläther und Äther wurden für Metallierungsansätze nur als wasserfreie Lösungsmittel eingesetzt (einige Stunden über Natrium gekocht und über Natrium aufbewahrt, Petroläther, Sdp. 60°C, wurde vorher durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure olefinfrei gemacht). *n*-Butyllithium und *tert*-Butyllithium wurden als handelsübliche 1,6 N (bzw. 1,1 N) Lösungen in Hexan verwendet. Tetramethyläthylendiamin und Diäthylamin wurden über Lithiumaluminiumhydrid destilliert.

Unter dem Begriff „Aufarbeitung“ werden folgende Arbeitsgänge verstanden: Ansäuern mit 2 N H₂SO₄ (falls die Lösung nicht ohnehin sauer war), Phasentrennung, Ausäthern der wäßrigen Phasen, Trocknung der organischen Phase mit Magnesiumsulfat oder Calciumsulfat, Abrotieren der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer oder Abdestillieren der Lösungsmittel über eine kurze Kolonne je nach Siedepunkt des Produkts.

Gaschromatographische Untersuchungen wurden mit dem Varian Aerograph Series 1400 (mit FID) an 2m-Säulen von 30 % SE 30 (falls nicht anders vermerkt) und Stickstoff als Trägergas ausgeführt, quantitative Bestimmungen geschahen anhand von Eichkurven, die mittels der Reinsubstanz und dem inneren Standard Dodecan bzw. Tetradecan gewonnen wurden. Zu präparativ gaschromatographischen Trennungen diente ein Varian-Aerograph Autoprep (mit WLD), wobei man Wasserstoff als Trägergas verwendete. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457 registriert. Mol.-Massen wurden aus den Molekülpeaks von Massenspektren bestimmt (Varian CH 5). NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian EM 360 oder HA 100 und Bruker HX 90 aufgenommen. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan, bei einigen Aufnahmen wurde Benzol als Locksignal verwendet; wo erforderlich, wurde TMS erst nach Aufnahme des Spektrums der Lösung zugesetzt und registriert.

2. *1-Penten-3-in (3b)*⁹⁾: 1 Liter flüssiges Ammoniak wurde in einen 2-Liter-Drehhalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Trockenrohr (Kaliumhydroxid! Calciumchlorid verstopft!) und kühlbarem Tropftrichter, gegeben, ca. 100 mg Lithium und eine Spatelspitze Eisen(III)-nitrat zugefügt. Dann wurde Luft durch die blaue Lösung geleitet bis zur Entfärbung¹⁰⁾. 10,5 g Lithium wurden in kleinen Stücken zugegeben. Nachdem der Farbumschlag von blau nach grau eingetreten war, wurden bei -70°C Innentemperatur durch den auf -30°C gekühlten Tropftrichter 60 g 2³⁾ in kleinen Teilen zugegeben. Nach 1stdg. Rühren wurden unter Kühlung bei -60°C 378 g Dimethylsulfat vorsichtig zugetropft. Die Reaktion ist stark exotherm¹¹⁾. Nach 2stdg. Zutropfen wurde 3 weitere Stunden bei -65°C gerührt, dann das Kühlbad entfernt. Ein Verdampfen des Ammoniaks mußte verhindert werden, um zu vermeiden, daß das tiefsiedende Produkt mitgerissen wird. Nach Erreichen von -33°C wurde ein Steigrohr und ein Überdruckhahn eingesetzt und die Lösung unter dem Ammoniakdampfdruck in einen 4-Liter-Drehhalskolben gedrückt, der zu einem Drittel mit Eis und 200 ml Decalin gefüllt war. Nach Aufarbeitung wurde die Lösung über eine kurze Kolonne destilliert (Badtemp. bis 150°C). Es wurden 52,0 g (68 %) reines **3b** erhalten, Sdp. 55°C.

⁹⁾ Die Arbeitsweise nach R. A. Jacobsen und W. H. Carothers, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 1622 (1933), ergibt nach Angabe der Autoren nur 38% **3b** und 30% **3c**.

¹⁰⁾ Auf diese Weise wird ein Katalysatormischung erzeugt, das die Reaktion des Lithiums zum Amid beschleunigt, T. H. Vaughn, R. R. Vogt und J. A. Nieuwland, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 2120 (1934).

¹¹⁾ Es muß ein Tropftrichter ohne Druckausgleich benutzt werden, weil sonst ein Feststoff den Trichter verstopft.

NMR (CCl₄): δ = 1.9 ppm (s, 3 H), 5.1–5.8 (m, 3 H). – IR (CCl₄): 3100 (CH), 2240 (C \equiv C), 1620 cm⁻¹ (C=C).

3. *1-Hexen-3-in* (3e)⁹⁾: Die Synthese wurde im 4-Liter-Kolben analog der für 3b beschriebenen Arbeitsweise im 2-mol-Ansatz durchgeführt. Hier wurde mit 2.5 mol Äthylbromid alkyliert. Ausb. 125.0 g (77 %), Sdp. 85°C.

NMR (CCl₄): δ = 1.2 ppm (tr, 3 H, *J* = 7 Hz), 2.3 (q, 2 H, *J* = 7 Hz), 5.2–5.8 (m, 3 H). – IR (CCl₄): 3100 (CH), 2230 (C \equiv C), 1600 cm⁻¹ (C=C).

4. Cyclopropylmethylacetylen (1b)

155.0 g Nitrosomethylharnstoff (1.5 mol) wurden bei 0°C langsam in 1.5 Liter Äther eingetragen, der mit 500 ml 40proz. Kaliumhydroxidlösung unterschichtet war. Nach Phasentrennung wurde die gelbe äther. Diazomethanlösung über Kaliumhydroxid bei -40°C 1 h getrocknet. Zu dieser Lösung wurden bei -50°C 46.0 g 3b gegeben¹²⁾. Die Lösung wurde ca. 60 h bei Raumtemp. stehengelassen, dann auf 0°C gekühlt und mit Ameisensäure versetzt, um noch vorhandenes Diazomethan zu vernichten. Dann muß unverzüglich weitergearbeitet werden, weil 4b sehr instabil ist, sich beim Stehenlassen an der Luft schwarz färbt und verharzt. Nach einer Neutralwäsche mit Natriumhydrogencarbonat wurde i. Vak. abrotiert bis zu einer Badtemp. von 40°C. Das braune Öl 4b zeigt folgende Spektren: NMR: δ = 1.1–1.8 ppm (m, 2 H), 1.9 (d, 3 H, *J* = 2 Hz), 4.2–5.1 (m, 3 H). – IR: 2985 (CH), 2260 (C \equiv C), 1550 cm⁻¹ (N=N).

Das Pyrazolin-Öl wurde mit dem gleichen Volumen Decalin versetzt und in den Tropftrichter einer Pyrolyseapparatur gegeben, die aus einem 250-ml-Kolben mit Tropftrichter und Vigreux-Destillationsbrücke bestand. Im Kolben wurden 250 ml Decalin vorgelegt und auf 200–250°C erhitzt. Die Pyrazolinlösung wurde langsam zugetropft. Starkes Schäumen trat auf. 1b destillierte über. Sdp. 97°C, 41.3 g (74 %), n_D^{20} = 1.4491.

NMR (CCl₄): δ = 0.48–0.66 ppm (m, 4 H), 0.9–1.2 (m, 1 H), 1.66 (d, 3 H, *J* = 2.5 Hz). – IR (CCl₄): 3100 (Cyclopropyl), 2920 (CH), 2260 cm⁻¹ (C \equiv C).

C₆H₈ (80.2) Ber. C 89.94 H 10.06 Gef. C 90.09 H 9.83 Mol.-Masse 80 (MS)

5. Metallierung von 1b

Im 100-ml-Metallierungskolben wurden 25 ml Tetrahydrofuran und 0.80 g 1b (10 mmol) vorgelegt. Bei 20°C wurden 6.25 ml 1.6 N Butyllithium (10 mmol) zugetropft. Die Lösung färbte sich gelbbraun. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde das jeweilige Abfangreagenz zugegeben.

5a) *Reaktion mit Benzophenon*: Bei 20°C wurden 1.82 g Benzophenon in 10 ml THF zugetropft. Nach 2 h wurde hydrolysiert und aufgearbeitet. Das Rohprodukt, 2.80 g gelbes viskoses Öl, wurde mit Petroläther kristallisiert, die Hauptmenge fiel erst nach einigen Tagen aus. 2.08 g gelbliche Kristalle, Schmp. 81.5°C, *4-Cyclopropyl-1,1-diphenyl-3-buten-1-ol* (11).

NMR (CCl₄): δ = 0.3–0.8 ppm (m, 4 H), 0.8–1.2 (m, 1 H), 2.7 (s, 1 H), 2.95 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H), 7–8 (m, 10 H). – IR (KBr): 3490 (OH), 2240 (C \equiv C), 1600 cm⁻¹ (Aromat).

C₁₉H₁₈O (262.4) Ber. C 86.99 H 6.92 Gef. C 87.08 H 7.05 Mol.-Masse 262 (MS)

5b) *Reaktion mit Trimethylchlorsilan*: Ein 50-mmol-Ansatz wurde mit 8.1 g Trimethylchlorsilan versetzt. Nach Aufarbeitung erhielt man 4.0 g 12, das aber durch ca. 10% 13 verunreinigt war, Sdp. 172°C/760 Torr bzw. 123°C/195 Torr, die Reinigung erfolgte über PGC (6 m SE 30-Säule, 150°C), gaschromatographisch wurde eine Ausb. von 90.0% für 12 bestimmt.

1-Cyclopropyl-3-trimethylsilyl-1-propin (12): n_D^{20} = 1.4595. – NMR (CCl₄): δ = 0.05 ppm (s, 9 H), 0.46–0.86 (m, 4 H), 0.86–1.2 (m, 1 H), 1.30 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H). – IR (CCl₄): 3090 (Cyclopropyl), 2250 (C \equiv C), 1250 cm⁻¹ (Si(CH₃)₃).

¹²⁾ Man beachte die Giftigkeit von Nitrosomethylharnstoff und Diazomethan. Wegen der Explosionsgefahr ist das Arbeiten mit solchen Mengen nicht ungefährlich.

1-[1-(Trimethylsilyl)cyclopropyl]-1-propin (**13**): $n_D^{20} = 1.4563$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.02$ ppm (s, 9 H), 0.4–0.6 (m, 2 H), 0.8–0.9 (m, 2 H), 1.6 (s, 3 H). — IR (CCl_4): 3090 (Cyclopropyl), 2215 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1250 cm^{-1} ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Si}$ (152.3) Ber. C 70.96 H 10.58 Gef. C 70.67 H 10.55 Mol.-Masse 152 (MS)

5c) *Reaktion mit Äthylbromid*: Zu einem 50-mmol-Ansatz wurden 75 mmol Äthylbromid gegeben. Nach Aufarbeitung und Destillation wurden 3.61 g **14** (67 %) isoliert, Sdp. 126°C . Aus dem Rückstand wurden durch PGC (6 m APL-Säule, 150°C) 77.0 mg **15** erhalten.

3-Cyclopropyl-1,2-pentadien (**14**): $n_D^{20} = 1.4640$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.3$ – 0.7 ppm (m, 4 H), 1.02 (tr, 3 H), 0.7–1.1 (m, 1 H), 1.8–2.2 (m, 2 H), 4.59–4.7 (m, 2 H). — IR (CCl_4): 3090 (Cyclopropyl), 1950 cm^{-1} (Allen).

C_7H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.88 H 11.12

1-Cyclopropyl-1-pentin (**15**): NMR (CCl_4): $\delta = 0.45$ – 0.6 ppm (m, 4 H), 0.8–1.25 (m, 1 H), 0.91 (tr, $J = 7.0$ Hz, 3 H), 1.2–1.6 (m, 2 H), 2.01 (dtr, $J = 7.0$ Hz, $J = 2.0$ Hz, 2 H). — IR (CCl_4): 3090 (Cyclopropyl), 2240 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

5d) *Reaktion mit Butylbromid*: Zu einem 50-mmol-Ansatz wurden 100 mmol Butylbromid gegeben. Nach Aufarbeitung und Destillation wurden 2.28 g **16** rein erhalten, Sdp. $63^\circ\text{C}/200$ Torr. Das höhersiedende **17** war in den folgenden 0.33 g des Destillats angereichert, woraus es durch PGC isoliert wurde (88 mg, 6 m-SE 30-Säule, 140°C). Eine gaschromatographische Ausbeutebestimmung ergab 56 % **16** und 10 % **17**.

3-Cyclopropyl-1,2-heptadien (**16**): $n_D^{20} = 1.4644$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.33$ – 2.33 ppm (m, 14 H), 4.70–5.0 (m, 2 H). — IR (CCl_4): 3090 (Cyclopropyl), 1950 cm^{-1} (Allen).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.19 H 11.76 Mol.-Masse 136 (MS)

1-Cyclopropyl-1-heptin (**17**): NMR (CCl_4): $\delta = 0.35$ – 0.65 ppm (m, 4 H), 0.75–1.0 (m, 4 H), 1.0–1.6 (m, 6 H), 1.9–2.15 (m, 2 H). — IR (CCl_4): 3100 (Cyclopropyl), 2240 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.15 H 11.86 Mol.-Masse 136 (MS)

5e) *Reaktion mit Trockeneis*: Zu einem 50-mmol-Ansatz wurde bei -90°C pulverisiertes Trockeneis im Überschuß unter Ausschluß von Feuchtigkeit gegeben. Nach dem Auftauen erfolgte Hydrolyse und Phasentrennung. Die organische Phase wurde dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, die vereinigten wäßrigen Phasen mit verd. Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abrotieren i. Vak. wurden 4.1 g gelbes Öl erhalten. Nach Veresterung mit Diazomethan lagen 4.27 g eines Estergemisches vor. Durch Kugelrohrdestillation i. Ölpumpenvak. wurden bis 70°C die niedrigsiedenden Ester **18** und **19** abgetrennt: 1.95 g gelbes Öl; bis 130°C der Ester **20**, 1.30 g gelbes Öl; **18** und **19** wurden durch PGC getrennt (6 m-SE 30-Säule, 150°C). Es wurden 703 mg **18** und 295 mg **19** erhalten.

2-Cyclopropyl-2,3-butadiensäure-methylester (**18**): $n_D^{20} = 1.4900$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.26$ bis 0.5 ppm (m, 2 H), 0.5–0.85 (m, 2 H), 1.41–1.77 (m, 1 H), 3.61 (s, 3 H), 4.97 (d, $J = 2$ Hz, 2 H). — IR (CCl_4): 3090 (Cyclopropyl), 1965, 1935 (Allen), 1720 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (138.2) Ber. C 69.55 H 7.30 Gef. C 69.60 H 7.28 Mol.-Masse 138 (MS)

4-Cyclopropyl-3-butinsäure-methylester (**19**): $n_D^{20} = 1.4768$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.52$ – 0.82 ppm (m, 4 H), 1.0–1.32 (m, 1 H), 3.03 (d, $J = 2$ Hz, 2 H), 3.60 (s, 3 H). — IR (CCl_4): 3080 (Cyclopropyl), 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1730 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (138.2) Ber. C 69.55 H 7.30 Gef. C 69.51 H 7.30 Mol.-Masse 138 (MS)

Der hochsiedende Ester **20** sollte aufgrund des Massen- und NMR-Spektrums ein Dimeres der niedrigsiedenden Ester **18**, **19** sein. Eine widerspruchslöse Strukturzuordnung für die nicht völlig rein erhaltene Substanz gelang nicht.

6. Äthylcyclopropylacetylen (**1c**)

a) Aus **3c**: 56.0 g **3c** und eine aus 1.6 mol Nitrosomethylharnstoff bereitete äther. Diazomethanlösung wurden analog der Vorschrift zur Synthese von **1b** zusammengegeben. Da nach Verbrauch der Diazomethanlösung nur 30 % umgesetzt waren, wurde der Äther im Rotationsverdampfer abgezogen und erneut zur Herstellung einer Diazomethanlösung aus 1.6 mol Diazomethan verwendet, die zum Rückstand zugefügt wurde. Dieser Vorgang wurde noch dreimal wiederholt, bis **3c** völlig umgesetzt war. Nach Aufarbeitung, wie für **1b** beschrieben, wurden 33.9 g **1c** (44 %) erhalten.

b) Aus **5c**: Durch Einleiten von Acetylen in eine Lösung von 2.0 mol Lithiumamid in 1.6 Liter Ammoniak (Herstellung analog 2)) und Zutropfen von 2 mol Äthylbromid wurde eine Lösung von 1-Butin in Ammoniak hergestellt, die in eine zweite Lösung von 2.0 mol Lithiumamid in 1.6 Liter Ammoniak gegeben wurde. So vermied man die Isolierung von 1-Butin, indem man es gleich in das Acetylid überführte. Bei -40°C wurden hierzu 167.5 g (2.0 mol) 1-Brom-3-chlorpropan getropft. Nach Verdampfen des Ammoniaks und Aufarbeitung wurden 39.8 g **6c** (15 %) erhalten, Sdp. $52^{\circ}\text{C}/100\text{ Torr}^{13)}$. Zu 15.5 g Diäthylamin (über Lithiumaluminiumhydrid destilliert) in 130 ml Tetrahydrofuran wurden bei -20°C 133 ml 1.6 N Butyllithium gegeben, nach 30 min wurden bei -70°C 27.5 g **6c** zugefügt und die Lösung 3 h bei -10°C und 60 h bei 0°C stehengelassen⁵⁾. Nach Aufarbeitung wurden 9.90 g **1c** (36 %) erhalten, Sdp. 117°C , $n_{\text{D}}^{20} = 1.4505$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.5-0.7$ ppm (m, 4H), 1.06 (tr, $J = 7\text{ Hz}$, 3H), 0.8–1.3 (m, 1H), 2.06 (dq, $J = 7\text{ Hz}$, $J = 2\text{ Hz}$, 2H). — IR (CCl_4): 3100 (Cyclopropyl), 2255, 2245 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

C_7H_{10} (94.2) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.32 H 10.69 Mol.-Masse 94 (MS)

7. Metallierung von **1c**

Die Versuche verliefen wie unter 5. beschrieben. Vollständiger Umsatz von **1c** wurde erst mit 2 Äquivalenten Butyllithium erzielt, die Reaktionsprodukte blieben die gleichen wie bei Reaktion mit 1 Äquivalent.

7a) Reaktion mit Aceton: Zu einem 10-mmol-Ansatz wurden 2.39 g Aceton (über Phosphor-pentoxid destilliert) gegeben. Nach Aufarbeitung wurden durch PGC (QF-1-Säule, 130°C) 580 mg **21** und 342 mg **22** isoliert. Eine gaschromatographische Ausbeutenbestimmung ergab 56 % **21** und 35 % **22**.

2-[1-(1-Butinyl)cyclopropyl]-2-propanol (**21**): $n_{\text{D}}^{20} = 1.4688$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.54-0.7$ ppm (m, 2H), 0.7–0.85 (m, 2H), 1.03 (tr, $J = 7\text{ Hz}$, 3H), 1.18 (s, breit, 1H), 1.27 (s, 6H), 2.05 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 2H). — IR (CCl_4): 3620, 3480 (OH), 3100 (Cyclopropyl), 2250, 2075 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (152.2) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.89 H 10.67 Mol.-Masse 152 (MS)

5-Cyclopropyl-2,3-dimethyl-4-pentin-2-ol (**22**): $n_{\text{D}}^{20} = 1.4680$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.47-0.7$ ppm (m, 4H), 0.7–1.0 (m, 1H), 1.5 (d, $J = 7\text{ Hz}$, 3H), 1.14 (s, 6H), 1.42 (s, breit, 1H), 2.33 (dq, $J = 7\text{ Hz}$, $J = 2\text{ Hz}$, 1H). — IR (CCl_4): 3620, 3570 (OH), 3060 (Cyclopropyl), 2240 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

7b) Reaktion mit Benzophenon: Um Trennschwierigkeiten vom Butyllithium-Benzophenon-Addukt zu vermeiden, wurde mit einem Äquivalent Butyllithium metalliert. Ein 10-mmol-Ansatz wurde mit 1.82 g Benzophenon in 20 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Aufarbeitung erhielt man 2.58 g gelbes Öl, das mit Petroläther/Äther über Kieselgel chromatographiert wurde. Eine der

¹³⁾ Eine präparativ nicht brauchbare Synthese für **6c** beschreiben M. S. Newman und J. H. Wotiz, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1295 (1949).

Fractionen mit ca. 200 mg 4-Cyclopropyl-2-methyl-1,1-diphenyl-3-butin-1-ol (**23**) kristallisierte, Schmp. 62°C.

NMR (CCl₄): $\delta = 0.2-0.7$ ppm (m, 4 H), 0.8–1.1 (m, 1 H), 0.97 (d, $J = 7$ Hz, 3 H), 2.43 (dq, $J = 7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H), 7–8 (m, 10 H). – IR (KBr): 3540 (OH), 2240 (C \equiv C), 1595 cm⁻¹ (Aromat).

C₂₀H₂₀O (276.4) Ber. C 86.85 H 7.64 Gef. C 87.08 H 7.71 Mol.-Masse 276 (MS)

7c) *Reaktion mit Trimethylchlorsilan*: Ein 20-mmol-Ansatz wurde mit 6.50 g Trimethylchlorsilan bei –70°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung wurden durch PGC (6 m Carbowax-Säule, 140°C) 268 mg **26**, 800 mg **24** und 505 mg **25** isoliert. Gaschromatographisch wurden folgende Ausbeuten bestimmt: 9.4 % **26**, 47.5 % **24** und 27.4 % **25**.

1-Cyclopropyl-1-trimethylsilyl-1,2-butadien (**26**): $n_D^{20} = 1.4658$. – NMR (CCl₄): $\delta = 0.11$ ppm (s, 9 H), 0.25–0.45 (m, 2 H), 0.45–0.65 (m, 2 H), 0.7–1.1 (m, 1 H), 1.56 (d, $J = 7$ Hz, 3 H), 4.77 (dq, $J = 7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H). – IR (CCl₄): 3080 (Cyclopropyl), 1935 (Allen), 1250 cm⁻¹ (Si(CH₃)₃).

C₁₀H₁₈Si (166.3) Ber. C 72.21 H 10.90 Gef. C 72.99 H 10.96 Mol.-Masse 166 (MS)

1-[1-(Trimethylsilyl)cyclopropyl]-1-butin (**24**): $n_D^{20} = 1.4540$. – NMR (CCl₄): $\delta = 0.0$ ppm (s, 9 H), 0.45–0.65 (m, 2 H), 0.65–0.85 (m, 2 H), 1.05 (tr, $J = 7$ Hz, 3 H), 2.05 (q, $J = 7$ Hz, 2 H). – IR (CCl₄): 3080 (Cyclopropyl), 2230 (C \equiv C), 1250 cm⁻¹ (Si(CH₃)₃).

C₁₀H₁₈Si (166.3) Ber. C 72.21 H 10.90 Gef. C 72.29 H 10.85 Mol.-Masse 166 (MS)

1-Cyclopropyl-3-trimethylsilyl-1-butin (**25**): $n_D^{20} = 1.4592$. – NMR (CCl₄): $\delta = -0.02$ ppm (s, 9 H), 0.4–0.6 (m, 4 H), 1.03 (d, $J = 7$ Hz, 3 H), 0.71–1.1 (m, 1 H), 1.48 (dq, $J = 7$ Hz, $J = 2$ Hz, 1 H). – IR (CCl₄): 3090 (Cyclopropyl), 2220 (C \equiv C), 1250 cm⁻¹ (Si(CH₃)₃).

C₁₀H₁₈Si (166.3) Ber. C 72.21 H 10.90 Gef. C 72.84 H 10.70 Mol.-Masse 166 (MS)

7d) *Reaktion mit Äthylbromid*: Ein 20-mmol-Ansatz wurde mit 6.54 g Äthylbromid versetzt. Nach Aufarbeitung wurden durch PGC (6 m SE 30-Säule, 85°C) 593 mg **27** und 402 mg **28** isoliert. Gaschromatographisch wurden folgende Ausbeuten ermittelt: 46 % **27** und 31 % **28**.

1-(1-Äthylcyclopropyl)-1-butin (**27**): $n_D^{20} = 1.4448$. – NMR (CCl₄): $\delta = 0.3-0.5$ ppm (m, 2 H), 0.5–0.8 (m, 2 H), 0.9–1.5 (m, 8 H), 2.09 (q, $J = 7$ Hz, 2 H). – IR (CCl₄): 3090 (Cyclopropyl), 2240 cm⁻¹ (C \equiv C).

C₉H₁₄ (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.26 H 11.97 Mol.-Masse 122 (MS)

4-Cyclopropyl-2,3-hexadien (**28**): $n_D^{20} = 1.4642$. – NMR (CCl₄): $\delta = 0.2-0.7$ ppm (m, 4 H), 0.9–1.2 (m, 1 H), 1.0 (tr, $J = 7$ Hz, 3 H), 1.60 (d, $J = 7$ Hz, 3 H), 1.99 (dq, $J = 7$ Hz, $J = 3$ Hz, 2 H), 4.9–5.2 (m, 1 H). – IR (CCl₄): 3080 (Cyclopropyl), 1955 cm⁻¹ (Allen).

C₉H₁₄ (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 Gef. C 88.05 H 11.75 Mol.-Masse 122 (MS)

7e) *Reaktion mit Deuteriumoxid*: Ein 10-mmol-Ansatz wurde mit 1 ml Deuteriumoxid versetzt. Nach Aufarbeitung wurden durch PGC (6 m Carbowax 20 M-Säule, 70°C) 176 mg **30** und 325 mg **29** isoliert. Gaschromatographisch wurden folgende Ausbeuten bestimmt: 55 % **29** und 32 % **30**.

1-(1-Deuteriocyclopropyl)-1-butin (**29**): $n_D^{20} = 1.4505$. – NMR (CCl₄): $\delta = 0.45-0.7$ ppm (m, 4 H), 1.07 (tr, $J = 7$ Hz, 3 H), 2.08 (q, $J = 7$ Hz, 2 H). – IR (CCl₄): 3100 (Cyclopropyl), 2260, 2240, 2200, 2200 cm⁻¹ (C \equiv C, CD).

C₇H₉D (95.2) Ber. C 88.35 H 9.53 D 2.12

Gef. C 88.45 H 9.60 D 2.12¹⁴⁾ Mol.-Masse 95 (MS)

¹⁴⁾ Der Deuterium- und Wasserstoffgehalt wurde aus dem Meßwert für die Summe von Wasser und Deuteriumoxid nach der Summenformel berechnet.

1-Cyclopropyl-1-deuterio-1,2-butadien (30): $n_D^{20} = 1.4709$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.2 - 0.5$ ppm (m, 2 H), 0.5–0.8 (m, 2 H), 0.9–1.4 (m, 1 H), 1.62 (d, $J = 7$ Hz, 3 H), 5.0 (q, $J = 7$ Hz, 1 H). — IR (CCl_4): 3080 (Cyclopropyl), 1950 cm^{-1} (Allen),

$\text{C}_7\text{H}_9\text{D}$ (95.2) Ber. C 88.35 H 9.53 D 2.12

Gef. C 88.50 H 9.54 D 2.11¹⁴⁾ Mol.-Masse 95 (MS)

7f) *Reaktion mit Trockeneis*: Zu einem 20-mmol-Ansatz wurde bei -90°C Trockeneispulver im Überschuß unter Ausschluß von Feuchtigkeit gegeben. Aufarbeitung und Veresterung mit Diazomethan erfolgten wie unter 5e) beschrieben. Durch PGC (3 m QF1-Säule, 140°C) wurden 763 mg **31** und 188 mg **32** isoliert. Gaschromatographisch wurden folgende Ausbeuten bestimmt: 43 % **31** und 22 % **32**.

1-(1-Butinyl)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (31): $n_D^{20} = 1.4667$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.8 - 1.5$ ppm (m, 2 H), 1.0 (tr, $J = 7$ Hz, 3 H), 1.2–1.4 (m, 2 H), 2.03 (q, $J = 7$ Hz, 2 H), 3.55 (s, 3 H). — IR (CCl_4): 3020 (Cyclopropyl), 2140, 2100 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1725 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 70.88 H 7.84 Mol.-Masse 152 (MS)

2-Cyclopropyl-2,3-pentadiensäure-methylester (32): $n_D^{20} = 1.4820$. — NMR (CCl_4): $\delta = 0.2$ bis 0.4 ppm (m, 2 H), 0.45–0.9 (m, 2 H), 1.4–1.6 (m, 1 H), 1.62 (d, $J = 7$ Hz, 3 H), 3.66 (s, 3 H), 5.38 (dq, $J = 7$ Hz, $J = 2$ Hz, 2 H). — IR (CCl_4): 3080 (Cyclopropyl), 1950 (Allen), 1715 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.2) Ber. C 71.03 H 7.95 Gef. C 71.05 H 7.92 Mol.-Masse 152 (MS)

8. Cyclopropylisopropylacetylen (**1d**)

Zu 0.7 mol Lithiumamid in 0.7 Liter Ammoniak (Herstellung wie unter 2. beschrieben) wurden bei -55°C 0.7 mol **5d**⁴⁾ getropft. Bei -30°C wurde dann mit 157.5 g 1-Brom-3-chlorpropan alkyliert. Nach Verdampfen des Ammoniaks und Aufarbeitung wurden 59.0 g (59 %) 7-Chlor-2-methyl-3-heptin (**6d**) erhalten, Sdp. $60^\circ\text{C}/10$ Torr, $n_D^{20} = 1.4506$.

NMR (CCl_4): $\delta = 1.1$ ppm (d, $J = 7$ Hz, 6 H), 1.66–2.66 (m, 5 H), 3.53 (tr, $J = 7$ Hz, 2 H). — IR (CCl_4): 2970 (CH), 2220 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Cl}$ (144.6) Ber. C 66.43 H 9.05

Gef. C 66.35 H 9.04 Mol.-Masse 144 (MS, Cl_1 -Isotopenverteilung)

Zu 30.6 g Diäthylamin (über Lithiumaluminiumhydrid destilliert) in 300 ml Tetrahydrofuran wurden 262 ml 1.6 N Butyllithium bei -25°C getropft, nach ca. 30 min wurden bei -70°C 60.5 g **6d** zugefügt und die Lösung 3 h bei -10°C und 60 h bei 0°C stehengelassen⁵⁾. Nach Aufarbeitung wurden 27.8 g (60 %) **1d** erhalten, Sdp. 129°C , $n_D^{20} = 1.4480$. Bei $60^\circ\text{C}/10$ Torr wurden 8.5 g **6d** zurückgewonnen.

NMR (CCl_4): $\delta = 0.4 - 0.8$ ppm (m, 4 H), 0.9–1.3 (m, 1 H), 1.10 (d, $J = 7$ Hz, 6 H), 2.44 (dhp, $J = 7$ Hz, $J = 1.5$ Hz, 1 H). — IR (CCl_4): 3100 (Cyclopropyl), 2245 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.89 H 11.28 Mol.-Masse 108 (MS)

9. Metallierung von **1d**

Die Versuche verliefen wie unter 7. beschrieben. Es wurde mit 2 Äquivalenten Butyllithium umgesetzt, nur bei der Reaktion mit Benzophenon wurde 1 Äquivalent zugegeben.

9a) *Reaktion mit Aceton*: Zu einem 20-mmol-Ansatz wurden 3.5 g Aceton (über Phosphorperoxid destilliert) gegeben. Nach Aufarbeitung wurden 1.1 g (33 %) 2-[1-(3-Methyl-1-butinyl)-cyclopropyl]-2-propanol (**33**) isoliert, Sdp. $134^\circ\text{C}/100$ Torr, $n_D^{20} = 1.4642$.

NMR (CCl_4): $\delta = 0.5 - 0.65$ ppm (m, 2 H), 0.65–0.8 (m, 2 H), 1.09 (d, $J = 7$ Hz, 6 H), 1.20 (s, 6 H), 2.43 (hp, $J = 7$ Hz, 1 H). — IR (CCl_4): 3620, 3500 (OH), 3090 (Cyclopropyl), 2230 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.3) Ber. C 79.47 H 10.91 Gef. C 79.85 H 10.79 Mol.-Masse 166 (MS)

9b) *Reaktion mit Benzophenon*: Ein 10-mmol-Ansatz wurde mit 2.18 g Benzophenon in 20 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach Aufarbeitung wurden 2.69 g gelbes Öl erhalten, woraus sich mit Petroläther 540 mg Kristalle abschieden, Schmp. 95°C, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther erhielt man 387 mg (13 %) α -[1-(3-Methyl-1-butinyl)cyclopropyl]benzhydrylalkohol (34), Schmp. 113°C.

NMR (CCl₄): δ = 0.81 ppm (s, 4 H, Cyclopropanprotonen als breites Singulett durch Anisotropieeffekt der Phenylgruppen), 0.96 (d, J = 7 Hz, 6 H), 2.29 (hp, J = 7 Hz, 1 H), 2.32 (s, breit, 1 H), 7.0–8.0 (m, 10 H).

C₂₁H₂₂O (290.4) Ber. C 86.85 H 7.64 Gef. C 87.08 H 7.71 Mol.-Masse 290 (MS)

9c) *Reaktion mit Trimethylchlorsilan*: Ein 40-mmol-Ansatz wurde mit 10.9 g Trimethylchlorsilan versetzt. Nach Aufarbeitung erhielt man 4.20 g (58 %) 3-Methyl-1-[1-(trimethylsilyl)cyclopropyl]-1-butin (35), Sdp. 101°C/50 Torr, n_D^{20} = 1.4508.

NMR (CCl₄): δ = 0.00 ppm (s, 9 H), 0.44–0.6 (m, 2 H), 0.6–0.98 (m, 2 H), 1.10 (d, J = 7 Hz, 6 H), 2.44 (hp, J = 7 Hz, 1 H). – IR (CCl₄): 3080 (Cyclopropyl), 2220 (C \equiv C), 1250 cm⁻¹ (Si(CH₃)₃).

C₁₁H₂₀Si (180.4) Ber. C 73.25 H 11.18 Gef. C 73.70 H 11.30 Mol.-Masse 180 (MS)

9d) *Reaktion mit Äthylbromid*: Ein 40-mmol-Ansatz wurde mit 10.90 g Äthylbromid versetzt. Nach Aufarbeitung wurden 3.92 g (72 %) 1-(1-Äthylcyclopropyl)-3-methyl-1-butin (36) erhalten, Sdp. 87°C/100 Torr, n_D^{20} = 1.4418.

NMR (CCl₄): δ = 0.3–0.55 ppm (m, 2 H), 0.55–0.8 (m, 2 H), 0.8–1.6 (m, 11 H), 2.44 (hp, J = 7 Hz, 1 H). – IR (CCl₄): 3090 (Cyclopropyl), 2240 cm⁻¹ (C \equiv C).

C₁₀H₁₆ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.16 H 11.85 Mol.-Masse 136 (MS)

9e) *Reaktion mit Deuteriumoxid*: Ein 10-mmol-Ansatz wurde mit 1 ml Deuteriumoxid versetzt. Nach Aufarbeitung wurden durch PGC (6 m SE 30-Säule, 105°C) 720 mg 1-(1-Deuteriocyclopropyl)-3-methyl-1-butin (37) isoliert, n_D^{20} = 1.4474. Gaschromatographisch wurde eine Ausb. von 80 % bestimmt.

NMR (CCl₄): δ = 0.3–0.45 ppm (m, 4 H), 1.10 (d, J = 7 Hz, 6 H), 2.44 (hp, J = 7 Hz, 1 H). – IR (CCl₄): 3100 (Cyclopropyl), 2240, 2220 cm⁻¹ (C \equiv C, CD).

C₈H₁₁D (109.2) Ber. C 88.00 H 10.16 D 1.84 Gef. C 87.82 H 10.42 D 1.89¹⁴⁾

9f) *Reaktion mit Trockeneis*: Ein 20-mmol-Ansatz wurde bei –90°C mit Trockeneispulver im Überschuß unter Ausschluß von Feuchtigkeit versetzt. Aufarbeitung und Veresterung mit Diazomethan erfolgten wie unter 5e) beschrieben. Es wurden 1.32 g (40 %) 1-(3-Methyl-1-butinyl)-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (38) erhalten, Sdp. 84°C/10 Torr, n_D^{20} = 1.4578.

NMR (CCl₄): δ = 1.0–1.5 ppm (m, 10 H), 2.50 (hp, J = 7 Hz, 1 H), 3.70 (s, 3 H). – IR (CCl₄): 3020 (Cyclopropyl), 2100 (C \equiv C), 1730 cm⁻¹ (CO).

C₁₀H₁₄O₂ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 72.24 H 8.58 Mol.-Masse 166 (MS)

10. 3-Methyl-1-[1-(1,1,3,3-tetramethyl-1,3-disilabutyl)cyclopropyl]-1-butin (39): 0.90 g 35 in 20 ml Petroläther wurden mit 1.16 g Tetramethyläthylendiamin (über Lithiumaluminiumhydrid destilliert) und 0.1 ml 1.1 N tert-Butyllithium versetzt und 2 h bei 20°C gerührt. Bei –60°C wurden 1.64 g Trimethylchlorsilan in 5 ml Petroläther zugegeben. Nach Aufarbeitung zeigte das Gaschromatogramm 35 und 39 im Verhältnis 1:2. Durch PGC (6 m SE30-Säule, 160°C) wurden 480 mg (42 %) 39 isoliert, n_D^{20} = 1.4618.

NMR (CCl₄): δ = –0.21 ppm (s, 2 H), –0.01 (s, 6 H), 0.05 (s, 9 H), 0.4–0.65 (m, 2 H), 0.65–0.8 (m, 2 H), 1.10 (d, J = 7 Hz, 6 H), 2.43 (hp, J = 7 Hz, 1 H). – IR (CCl₄): 3100 (Cyclopropyl), 2220 (C \equiv C), 1250 cm⁻¹ (Si(CH₃)₃).

C₁₄H₂₈Si₂ (252.5) Ber. C 66.58 H 11.17 Gef. C 66.55 H 11.04 Mol.-Masse 252