

Untersuchungen über kleine Ringsysteme, XXXV<sup>1)</sup>

## Neue 1,1'-Bicyclopropane und ein verbesserter Zugang zu 1,1'-Bicyclopropyriden

Arthur H. Schmidt, Ulrich Schirmer und Jean-Marie Conia\*

Laboratoire des Carbocycles<sup>2)</sup>, Université de Paris-Sud, F-91405 Orsay (France)

Eingegangen am 1. Dezember 1975

(1-Cyanvinyl)cyclopropan (**1c**) wurde durch Gasphasen-Thermolyse des Acetates **5** dargestellt und als Ausgangsmaterial für die Synthese der in 1-Stellung substituierten 1,1'-Bicyclopropane **8e**, **11a–d** benutzt. Eine milde Methode zur Spaltung von Trialkylsilyläthern wurde entwickelt und erfolgreich zur Entfernung der Trimethylsilylgruppe von **9** eingesetzt. Der hierbei anfallende Alkohol **8c** ließ sich glatt in das Tosylat **8d** überführen. Bei der Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat auf das Tosylat **8d** bzw. auf das Bromid **8e** wurde 1,1'-Bicyclopropyriden (**2**) in hoher Ausbeute erhalten.

Small Ring Compounds, XXXV<sup>1)</sup>

### Novel 1,1'-Bicyclopropanes and an Improved Route to 1,1'-Bicyclopropyridene

(1-Cyanovinyl)cyclopropane (**1c**) has been prepared by vapour phase thermolysis of cyanohydrin acetate **5** and used as a precursor for the preparation of the 1-substituted 1,1'-bicyclopropanes **8e**, **11a–d**. A mild method for the cleavage of trialkylsilyl ethers has been designed and applied successfully to the removal of the trimethylsilyl group from **9** to give 1,1'-bicyclopropan-1-ol (**8c**), which subsequently was transformed into the tosylate **8d**. By treatment of the tosylate **8d** or the bromide **8e** with potassium *tert*-butoxide, 1,1'-bicyclopropyridene (**2**) has been obtained in good yields.

(1-Chlorvinyl)cyclopropan (**1a**) und [1-(Trimethylsilyloxy)vinyl]cyclopropan (**1b**) kommt große Bedeutung als Schlüsselverbindungen bei der Darstellung von 1,1'-Bicyclopropyriden (**2**)<sup>3)</sup> zu. Dieses ungewöhnliche Olefin diente als Ausgangsmaterial für die Synthese von Polycyclopropyridenen ([*n*]Rotanen)<sup>4)</sup>, von Tricyclopropyriden ([3]Rotan) (**3**)<sup>5)</sup> sowie Tetracyclopropyriden ([4]Rotan) (**4**)<sup>6)</sup>, und wird gegenwärtig von uns im Hinblick auf seine Doppelbindungsreaktivität untersucht.

<sup>1)</sup> XXXIV. Mitteil.: J. P. Barnier und J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. France, im Druck.

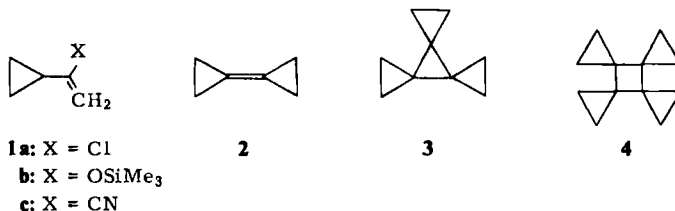
<sup>2)</sup> Equipe de Recherche Associée au C. N. R. S.

<sup>3)</sup> L. Fitjer und J. M. Conia, Angew. Chem. **85**, 347 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 332 (1973).

<sup>4)</sup> J. L. Ripoll, J. C. Limasset und J. M. Conia, Tetrahedron **27**, 2431 (1971), und dort zit. Lit.

<sup>5)</sup> L. Fitjer und J. M. Conia, Angew. Chem. **85**, 349 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 334 (1973).

<sup>6)</sup> P. Le Perchec und J. M. Conia, Tetrahedron Lett. **1970**, 1587.

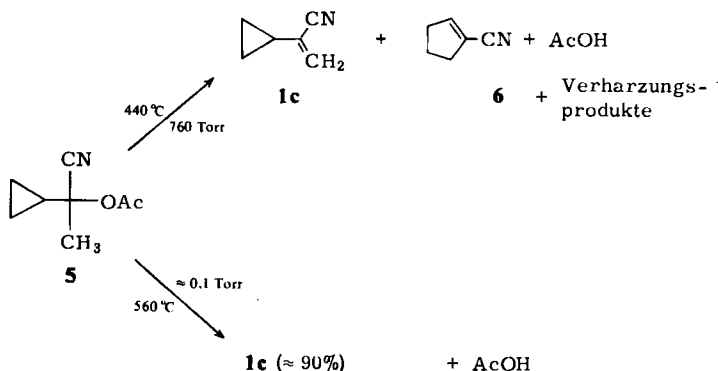


Wir berichten hier über die Darstellung von (1-Cyanvinyl)cyclopropan (**1c**), das einen einfachen Zugang zu 1-substituierten 1,1'-Bicyclopropanen eröffnet, sowie über einen verbesserten Weg zum 1,1'-Bicyclopropyliden (**2**).

### 1. (1-Cyanvinyl)cyclopropan (**1c**) durch Gasphasen-Thermolyse

Cyanvinylverbindungen können in einer dreistufigen Reaktionsfolge dargestellt werden: Aus einem Methylketon erhält man mit HCN ein Cyanhydrin<sup>7)</sup>, das sich leicht in das entsprechende Acetat überführen läßt. Bei dessen Thermolyse wird Essigsäure unter Bildung der gewünschten Cyanvinylverbindung abgespalten<sup>8)</sup>. Wir benutzten diesen Weg zur Synthese von **1c**.

Behandlung von Cyclopropyl-methyl-ke-ton mit flüssiger<sup>9)</sup> oder in situ erzeugter<sup>10)</sup> HCN führte zum Cyclopropyl-methyl-cyanhydrin (93 bzw. 67% Ausbeute), das mit Acetanhydrid glatt das Acetat **5** lieferte. Die bei 440°C in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführte Thermolyse von **5** soll in hohen Ausbeuten (1-Cyanvinyl)cyclopropan (**1c**) liefern<sup>9)</sup>. Wir erhielten dabei jedoch eine dunkelbraune Flüssigkeit, die im Gegensatz zu obigen Angaben<sup>9)</sup> aus **1c**, 1-Cyan-1-cyclopenten (**6**)<sup>11)</sup> (Molverhältnis 1 : 1.5) sowie Essigsäure bestand und beträchtliche Mengen polymeren Materials gelöst enthielt.



Unter den angegebenen Bedingungen erfährt **1c** also eine weitgehende Umlagerung zu **6**. Solche, beim Erhitzen auf 200–400°C eintretenden „Vinylcyclopropan → Cyclopenten-

<sup>7)</sup> D. T. Mowry, Chem. Rev. **42**, 189 (1948).

<sup>8)</sup> C. H. De Puy und R. W. King, Chem. Rev. **60**, 431 (1960).

<sup>9)</sup> T. F. Wood, US-Pat. 2433500 (1948) [C. A. **42**, 3428c (1948)].

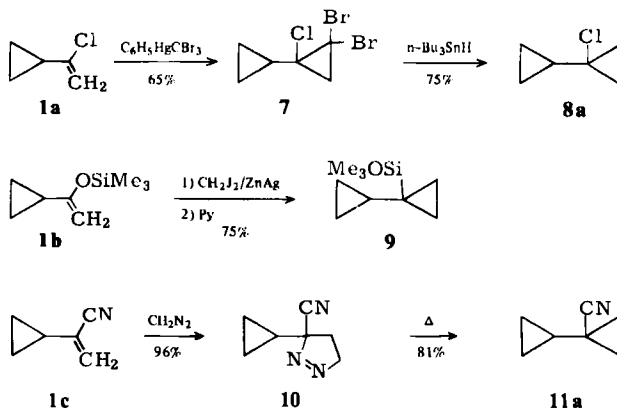
<sup>10)</sup> S. L. Shapiro, J. M. Rose, E. Roskin und L. Friedmann, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 386 (1959).

<sup>11)</sup> A. H. Cook und R. P. Linstead, J. Chem. Soc. **1934**, 956.

Umlagerungen“ sind bereits eingehend mechanistisch untersucht<sup>12)</sup>. Die Thermolyse von **5** kann jedoch auch so geführt werden, daß ausschließlich **1c** entsteht. Dazu ist es erforderlich, unter reduziertem Druck ( $\approx 0.1$  Torr) und im Temperaturbereich von 555 bis 560°C zu arbeiten. Im Gegensatz zu bisherigen Untersuchungen über die thermische Stabilität von Vinylcyclopropanen<sup>13)</sup> wurde unter den von uns festgelegten Bedingungen weder Umlagerung in das Cyclopenten noch Bildung polymeren Materials beobachtet. Offensichtlich ist dies auf eine stark verminderte Verweilzeit der Verbindungen in der Gasphase gegenüber den in der Literatur<sup>9)</sup> angegebenen Bedingungen zurückzuführen.

## 2. Zur Cyclopropanierung substituierter Vinylcyclopropane

Wenn man von **1c** zu **11a** gelangen will, muß man beachten, daß je nach der Aktivierung der Doppelbindung durch den Substituenten X bei der Cyclopropanierung der Vinylcyclopropane **1a–c** unterschiedliche Wege beschritten werden müssen.



Es wurde bereits gezeigt<sup>3)</sup>, daß die Cyclopropanierung von **1a** durch Addition von Dibromcarben – erzeugt aus Phenyl(tribrommethyl)quecksilber – erreicht werden kann. Die selektive Reduktion des 2,2-Dibrom-1-chlor-1,1'-bicyclopropyls (**7**) mit Tri-n-butylzinnhydrid eröffnete über 1-Chlor-1,1'-bicyclopropyl (**8a**) den Zugang zu **2**. Obwohl so **8a** in guter Ausbeute erhalten wurde, ist die Anwendung der beiden metallorganischen Reagenzien langwierig und aufwendig. Bedeutend leichter ließ sich der Trimethylsilyl-enoläther **1b** in das Bicyclopropan **9** überführen<sup>3,14)</sup>. Dank des erhöhten nucleophilen Charakters der Vinylgruppe erreicht man hier eine glatte Cyclopropanierung nach der verbesserten Smith-Simmons-Reaktion<sup>15)</sup>. Selbst bei Einsatz molarer Mengen wurden hohe Ausbeuten an Bicyclopropan **9** erhalten.

<sup>12)</sup> D. Wendisch in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 4/3, 4. Aufl., S. 597, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1971, und dort zit. Lit.

<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> H. M. Frey und D. C. Marshall, J. Chem. Soc. **1962**, 3981. – <sup>13b)</sup> A. D. Ketley, Tetrahedron Lett. **1964**, 1687. – <sup>13c)</sup> A. D. Ketley und J. L. McClanahan, J. Org. Chem. **30**, 940 (1965). – <sup>13d)</sup> ebenda **30**, 942 (1965). – <sup>13e)</sup> A. D. Ketley, A. J. Berlin, E. Gorman und L. P. Fischer, J. Org. Chem. **31**, 305 (1966).

<sup>14)</sup> Zur Cyclopropanierung von Trialkylsilyl-enoläthern siehe: <sup>14a)</sup> C. Girard und J. M. Conia, Tetrahedron Lett. **1973**, 2767. – <sup>14b)</sup> ebenda **1974**, 3327. – <sup>14c)</sup> C. Girard, P. Amice, J. P. Barnier und J. M. Conia, ebenda **1974**, 3329. – <sup>14d)</sup> C. Girard und J. M. Conia, ebenda **1974**, 3333.

<sup>15)</sup> J. M. Denis, C. Girard und J. M. Conia, Synthesis **1972**, 549.

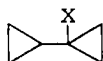
Die Aktivierung der Doppelbindung in **1c** durch die einen starken Elektronenzug ausübende Cyangruppe sollte nun ausreichen, um nach der Pyrazolin-Methode<sup>16)</sup> eine noch einfachere Cyclopropanierung zu ermöglichen.

Die Einwirkung einer ätherischen Diazomethan-Lösung auf **1c** führte tatsächlich nahezu quantitativ zum Pyrazolin **10**. Erhitzen von **10** in Dioxan bewirkte kontrollierte Stickstoffabspaltung zu 1-Cyan-1,1'-bicyclopropyl (**11a**). Überraschend entstanden dabei keine nennenswerten Mengen olefinischer Nebenprodukte<sup>17)</sup>.

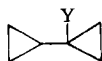
### 3. Neue Bicyclopropane

Bicyclopropane mit einem über ein Heteroatom verknüpften Rest in 1-Stellung sind bekannt. So entstand bei der Acetolyse von 1-Chlor-1,1'-bicyclopropyl (**8a**) in Gegenwart von Silberacetat ein Produktgemisch, aus dem 1-Acetoxy-1,1'-bicyclopropyl (**8b**)<sup>18)</sup> isoliert werden konnte. Reduktion von **8b** mit Lithiumaluminiumhydrid führte zu 1-Hydroxy-1,1'-bicyclopropyl (**8c**)<sup>18)</sup>, das bei der Umsetzung mit Tosylchlorid 1-Tosyloxy-1,1'-bicyclopropyl (**8d**)<sup>19)</sup> lieferte.

**a:** X = Cl  
**b:** X = OAc  
**c:** X = OH  
**d:** X = OTs  
**e:** X = Br



8



11

**a:** Y = CN  
**b:** Y = CO<sub>2</sub>H  
**c:** Y = CO<sub>2</sub>Ag  
**d:** Y = CO<sub>2</sub>Me

Im Gegensatz hierzu sind 1,1'-Bicyclopropane mit einer funktionellen Gruppe, die an die 1-Stellung durch eine C–C-Bindung verknüpft ist, wenig bekannt<sup>20)</sup>. Infolge der leichten Transformierbarkeit der Cyangruppe diente uns **11a** als Schlüsselsubstanz zur Erschließung dieser Verbindungsklasse. So führte die Verseifung der Cyangruppe mit Kaliumhydroxid-Lösung zur Säure **11b**, die mit Diazomethan glatt den Methylester **11d** lieferte. **11b** ließ sich ferner leicht in das Silbersalz **11c** überführen, das in einer *Hunsdiecker*-Reaktion<sup>21)</sup> einen Zugang zu 1-Brom-1,1'-bicyclopropyl (**8e**) eröffnete.

### 4. Einfacher Zugang zu 1-Tosyloxy-1,1'-bicyclopropyl (**8d**) – Eine schonende Methode zur Spaltung von Trialkylsilyläthern

Die Entfernung der Trimethylsilyl-Schutzgruppe<sup>22, 23)</sup> von **9** wurde zunächst – wie für Trimethylsilyl-cyclopropyl-äther empfohlen<sup>24)</sup> – in siedendem Methanol bzw. in einer Aceton-Wasser-Mischung versucht, führte jedoch stets unter Ringöffnung zum Cyclopropyl-äthyl-keton<sup>14c)</sup>. Wir suchten daher nach einer schonenderen Methode zur Spaltung von Trialkylsilyläthern.

<sup>16)</sup> B. Eistert in *Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie*, I, S. 359, Verlag Chemie, Weinheim 1949.

<sup>17)</sup> W. Hartmann, L. Schrader und D. Wendisch, *Chem. Ber.* **106**, 1076 (1973).

<sup>18)</sup> J. A. Landgrebe und L. W. Becker, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 2505 (1967); **90**, 395 (1968).

<sup>19)</sup> B. A. Howell und J. C. Hewett, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 798 (1971).

<sup>20)</sup> L. A. Nachapetjan, J. L. Saponova und B. Kazanskiv, *Izv. Akad. SSSR* **1962**, 902 [*C. A.* **57**, 333 (1962)].

<sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> C. W. Wilson, *Org. React.* **9**, 332 (1957). – <sup>21b)</sup> J. D. Roberts und V. C. Chambers, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3176, 5030 (1951).

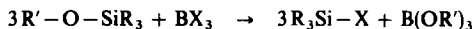
<sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> L. Birkofer und A. Riffer, *Angew. Chem.* **77**, 414 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 417 (1965). – <sup>22b)</sup> J. F. Klebe, *Adv. Org. Chem.* **8**, 97 (1972).

<sup>23)</sup> E. J. Corey und A. Venkateswarlu, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 6190 (1972).

<sup>24)</sup> J. M. Denis und J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4593.

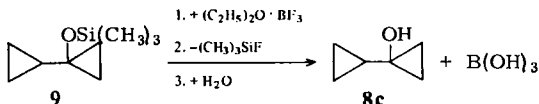
Es war bekannt<sup>25)</sup>, daß Trialkylsilyläther  $R'-O-SiR_3$  mit Bortrihalogeniden  $BX_3$  unter Bildung von Trialkylsiliciumhalogeniden  $R_3Si-X$  reagieren.

Hierbei dürfte als weiteres Produkt ein Boranat  $B(OR')_3$  entstehen, so daß die Umsetzung in der angegebenen Weise beschrieben werden kann.



Da sich Boranate mit großer Leichtigkeit zu Alkoholen hydrolysieren lassen<sup>26)</sup>, sollte die Einwirkung von Borhalogeniden auf Silyläther, gefolgt von der Entfernung des leichtflüchtigen Alkylsiliciumhalogenids und Behandlung des Rückstandes mit Wasser, eine äußerst schonende Methode zur Demaskierung silylgruppengeschützter Hydroxyl- und Aminogruppen darstellen.

Mit Bortrifluoridätherat erhielten wir aus **9** das auf anderem Wege nur schwer zugängliche 1-Hydroxy-1,1'-bicyclopropyl (**8c**) in nahezu quantitativer Ausbeute. **8c** lieferte mit Tosylchlorid das Tosylat **8d** (74 %).



## 5. 1,1'-Bicyclopropyliden (2)

Einwirkung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak auf **8a** bewirkt Eliminierung von HCl und führt über die Stufe des Cyclopropylcyclopropens zu **2** (40%). Kalium-*tert*-butylat als Base führte zu einer Ausbeuteverbesserung auf 55%<sup>3)</sup>.

Wir untersuchten weiter die Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat in DMSO auf das Tosylat **8d** sowie auf das Bromid **8e**. Beide Verbindungen erbrachten leicht und in guter Ausbeute **2** – wie aus der Tabelle hervorgeht.

Tab.: Ausbeuten an 1,1'-Bicyclopropyliden (2) in Eliminierungsreaktionen

Ausgangsmaterial	Base	Lösungsmittel	Ausb. an reinem <b>2</b>	Lit.
<b>8a</b>	NaNH <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	40 %	3)
<b>8a</b>	KO- <i>t</i> Bu	DMSO	55 %	3)
<b>8d</b>	KO- <i>t</i> Bu	DMSO	70 %	diese Arbeit
<b>8e</b>	KO- <i>t</i> Bu	DMSO	70 %	diese Arbeit

Die Sequenz **1b** → **9** → **8d** → **2** ist den bisher bekannt gewordenen Verfahren<sup>3)</sup> zur präparativen Darstellung von 1,1'-Bicyclopropyliden (**2**) sowohl hinsichtlich der Ausbeute (siehe Tabelle) als auch hinsichtlich der Zugänglichkeit der Ausgangsmaterialien deutlich überlegen.

Wir danken dem *Centre National de la Recherche Scientifique*, Paris, und dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst*, Bonn-Bad Godesberg, für die Gewährung von Forschungsstipendien an A. H. S. bzw. U. S. sowie für die Förderung dieser Arbeit.

<sup>25)</sup> L. H. Sommer, J. D. Citron und G. A. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4729 (1969).

<sup>26)</sup> F. L. Benton und T. E. Dillon, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1128 (1942).

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Mettler-Gerät FP 51. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 457. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Perkin-Elmer-Gerät R 12. – Massenspektren: Varian M 66.

Das Cyanhydrin des Cyclopropyl-methyl-ketons wurde nach Literaturangaben<sup>10)</sup> mit 60–70% Ausb. hergestellt und in Anlehnung an eine beschriebene Methode<sup>10)</sup> acetyliert. Sorgfältige Destillation des Rohproduktes erhöhte die Reinausbeute an Acetat **5** auf 96%.

*2-Cyclopropylacrylonitril (1c)*: Ein Quarz-Rohr (Innen-Durchmesser 2.5 cm, Länge 40 cm) wurde mit Quarz-Helices gefüllt, senkrecht in einen Röhrenofen eingeführt und auf eine Innentemp. von 555–560°C geheizt. Bei einem Druck von 0.05–0.1 Torr wurde das Acetat **5** (51.0 g, 0.33 mol) mit einer Geschwindigkeit von 0.5 ml/s eindosiert. Die aus der Pyrolysezone austretenden Gase wurden in einer Kühlfalle kondensiert, die sich in einem Kältebad aus Trockeneis-Aceton befand. Das Pyrolysat (50.5 g) wurde mit 10proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert und sorgfältig mit Äther extrahiert. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und der Äther verdampft. Die zurückbleibende farblose Flüssigkeit bestand aus ca. 5% unumgesetztem Ausgangsmaterial und 95% **1c**. Nach Destillation wurde reines **1c** in Ausbeuten von 85–95% erhalten (bezogen auf umgesetztes Ausgangsmaterial). Sdp. 35–37°C/14 Torr. – IR (Film): 3080, 3000, 2219, 1609  $\text{cm}^{-1}$ . – NMR ( $\text{CCl}_4$ ; TMS i. St.):  $\delta = 0.5\text{--}0.9$  ppm (m, 4), 1.3–1.8 (m, 1), 5.65 (s, 2). – MS:  $m/e = 93.057$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$  (93.1) Ber. C 77.39 H 7.53 N 15.04 Gef. C 77.21 H 7.30 N 15.26

*3-Cyclopropyl-1-pyrazolin-3-carbonitril (10)*: Zu 31.0 g (0.33 mol) **1c** in 300 ml absol. Äther wurde bei 0°C (Eisbad) unter magnetischem Rühren eine äther. Lösung von Diazomethan (ca. 0.5 mol) getropft. Anschließend wurde 6 h im Eisbad und 8 h bei Raumtemp. belassen. Überschüss. Diazomethan und Äther wurden daraufhin i. Vak. abgezogen, wobei das Pyrazolin (43.2 g, 96%) als gelbliche Flüssigkeit zurückblieb, die ohne Reinigung zur weiteren Umsetzung benutzt wurde. – IR (Film): 3079, 3000, 2955, 2920, 2870, 2235, 1550  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ; TMS i. St.):  $\delta = 0.5\text{--}0.8$  ppm (m, 4), 0.85–1.35 (m, 1), 1.4–2.3 (m, 2H), 4.62 (t, 2).

*1,1'-Bicyclopropyl-1-carbonitril (11a)*: 45.0 g (0.33 mol) **10** in 450 ml absol. Dioxan wurden langsam bis zum Rückfluß erhitzt. Die lebhaft Gasentwicklung war nach 2–3 h beendet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand destilliert. Sdp. 62–63°C/14 Torr, Ausb. 28.7 g (81%). – IR (Film): 3080, 3000, 2230  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ; TMS i. St.):  $\delta = 0.15\text{--}1.2$  ppm (vier komplexe Multipletts). – MS:  $m/e = 107.074$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  (107.2) Ber. C 78.47 H 8.47 N 13.07 Gef. C 78.55 H 8.22 N 13.28

*1,1'-Bicyclopropyl-1-carbonsäure (11b)*: 35.7 g (0.33 mol) **11a** und 150 ml einer 28proz. Kaliumhydroxid-Lösung wurden unter Rühren 3 h zum Rückfluß erhitzt. Danach wurden 10 ml Wasser hinzugefügt, weitere 3 h erhitzt, erneut 10 ml Wasser zugegeben und weitere 30 min unter Rückfluß gehalten. Dann wurde abgekühlt, zweimal mit je 100 ml Äther extrahiert, mit 50 ml Eiswasser verdünnt und vorsichtig mit halbkonz. Schwefelsäure angesäuert. Dabei fiel **11b** in Form gelblicher Kristalle an, die durch Behandlung mit Aktivkohle in ätherischer Lösung gereinigt wurden. Farblose Nadeln, Schmp. 52°C, Ausb. 35.7 g (85%). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3070, 3000, 2890, 2670, 2570  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ; TMS e. St.):  $\delta = (-0.2)\text{--}1.7$  ppm (drei komplizierte Multipletts), 12.5 (s).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$  (126.2) Ber. C 66.65 H 7.99 Gef. C 66.60 H 8.22

*1,1'-Bicyclopropyl-1-carbonsäure-methylester (11d)*: 504 mg (4 mmol) **11b** in 5 ml absol. Äther wurden tropfenweise mit einer äther. Lösung von Diazomethan versetzt, bis die gelbe Farbe bestehen blieb. Nach 3 h bei Raumtemp. wurde der Äther entfernt, wobei **11d** in quantitativer Ausb. als farblose Flüssigkeit zurückblieb. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , TMS e. St.):  $\delta = (-0.4)\text{--}1.5$  ppm (vier komplexe Multipletts, 9), 3.5 (s, 3). – MS:  $m/e = 140.079$  ( $\text{M}^+$ ), 125, 109, 107.

*Silber-1,1'-bicyclopropyl-1-carboxylat* (**11c**): Eine magnetisch gerührte Suspension von 4.0 g (0.032 mol) **11b** in 50 ml Wasser wurde bis zur neutralen Reaktion mit 30proz. Ammoniumhydroxid-Lösung versetzt. Tropfenweise Zugabe einer Lösung von 5.4 g (0.033 mol) Silbernitrat in 15 ml Wasser führte zur Bildung eines feinen, farblosen Niederschlages. Dieser wurde abfiltriert, sorgfältig mit dest. Wasser gewaschen und bei 40°C i. Vak. zunächst über CaCl<sub>2</sub>, dann über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet: 6.4 g (87%) farbloses Pulver.

*1-Brom-1,1'-bicyclopropyl* (**8e**): Eine Lösung von 2.8 g (0.0175 mol) Brom in 50 ml trockenem Methylenchlorid wurde auf -78°C abgekühlt. Unter gutem Rühren wurden im Verlauf von 30 min portionsweise 4.1 g (0.018 mol) **11c** eingetragen. Nach weiteren 30 min wurde 1 g Stilben hinzugefügt, um überschüss. Brom zu binden. Die Reaktionslösung wurde daraufhin filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde destilliert, wobei 1.1 g **8e** (40%) anfielen. Sdp. 140°C. — IR (Film): 3075, 2995, 2950 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>; TMS e. St.): δ = 0.2–1.7 ppm (komplexe Anordnung von Multipletts). — MS: m/e = 162.160, 134, 132, 121, 119, 81, 79.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Br (161.5) Ber. Br 49.61 Gef. Br 49.50

*1-(Trimethylsiloxy)-1,1'-bicyclopropyl* (**9**): Zu einer äther. Suspension von 27.0 g (0.41 mol) eines Zink-Silber-Paares<sup>15)</sup> wurden unter Rühren 53.8 g (0.2 mol) Dijodmethan so rasch getropft, daß die Mischung stets am Sieden blieb. Anschließend wurde noch 1 h bei Raumtemp. weitergerührt. Dann wurden 15.6 g (0.1 mol) **1b**<sup>3)</sup> im Verlauf von 1½ h hinzugegetropft, die Mischung über Nacht unter Rückfluß belassen, anschließend auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit 3 g (0.4 mol) Pyridin versetzt. Der auftretende Niederschlag wurde abfiltriert, gut mit Cyclohexan gewaschen, und die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. eingengt. Die zurückbleibende Flüssigkeit wurde destilliert, wobei reines **9** (12.7 g, 75%) erhalten wurde. Sdp. 57–58°C/12 Torr (Lit.<sup>3)</sup> 65°C/23 Torr).

*Entfernung der Trimethylsilylgruppe von 9 mittels Bortrifluorid-ätherat*: Eine Lösung von 27.2 g (0.16 mol) **9** in 300 ml trockenem CCl<sub>4</sub> wurde bei Raumtemp. unter Rühren im Verlauf von 10 min mit 8.5 g (0.06 mol) Bortrifluorid-ätherat versetzt. Nach 25 min wurden entstandenes Trimethylsiliciumfluorid und so viel Lösungsmittel i. Vak. entfernt, daß ca. 50 ml Flüssigkeit zurückblieben. Nach Zugabe von 250 ml Methylenchlorid und 50 ml Wasser wurde die Mischung 30 min lang heftig gerührt. Die organische Phase wurde daraufhin abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temp. im Kolben 10°C nicht überschritt. *1,1'-Bicyclopropyl-1-ol* (**8c**) fiel in praktisch quantitat. Ausb. (15.6 g) als farblose Flüssigkeit an. Seine Struktur ergab sich aufgrund der spektroskopischen Daten und deren Vergleich mit Literaturwerten<sup>18)</sup>.

*1-Tosyloxy-1,1'-bicyclopropyl* (**8d**): Zu **8c** (15.6 g, 0.16 mol) in 150 ml trockenem Pyridin wurden bei 0°C portionsweise 32.4 g (0.17 mol) Tosylchlorid gegeben und die Reaktionsmischung 48 h im Kühlschrank belassen. Daraufhin wurde mit 250 ml Eiswasser versetzt, geschüttelt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit 10proz. Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Alle leichtflüchtigen Anteile wurden zuerst bei 12 Torr, dann bei 0.1 Torr abgezogen, wobei die Temp. im Kolben stets unter 20°C gehalten wurde. Das Tosylat **8d** blieb in Form farbloser Nadeln zurück, die ohne Reinigung zur weiteren Umsetzung verwendet werden konnten. Schmp. 39°C, Ausb. 30.2 g (74%).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>S (252.3) Ber. C 61.89 H 6.39 S 12.71 Gef. C 61.75 H 6.52 S 12.43

*1,1'-Bicyclopropylen (2)*

a) *Aus 8d*: Zu einer Lösung von 15.7 g (0.14 mol) Kalium-*tert*-butylat in 80 ml trockenem DMSO wurden unter N<sub>2</sub> und Rühren bei 80 °C im Verlauf von 10 min 23.6 g (0.094 mol) **8d** in 40 ml DMSO getropft. Nach 30 min Reaktionszeit wurden alle leichtflüchtigen Anteile unter vermindertem Druck vorsichtig in eine Kühlfalle (Trockeneis/Aceton) transferiert. Das Destillat wurde in wenig n-Pentan aufgenommen, die Lösung zweimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließende Destillation lieferte 5.3 g (70%) **2**, Sdp. 101 °C, identisch mit einer authent. Probe<sup>3,7)</sup>.

b) *Aus 8e*: Die Eliminierung von HBr erfolgte analog zu a), Ausb. 70%.

[521/75]