

Chem. Ber. 115, 1035 – 1046 (1982)

Polyspirane, 4¹⁾

Synthesen und Kupplungsreaktionen allylständig halogenerter Vinylcyclopropane und Vinylidencyclopropane²⁾

Lutz Fitjer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen,
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 11. Mai 1981

Es werden Synthesen und Kupplungsreaktionen der allylständig bromierten Vinylcyclopropane bzw. Vinylidencyclopropane **4**–**7** beschrieben. Bei Behandlung mit Magnesium in Ether liefert **4** die Dimeren **16**–**18**, **5** das Dimere **20** sowie **7** das Cyclodimere **9**. Unter Einwirkung von Phenyllithium cyclisieren **6** und **7** zu **25** bzw. **8**.

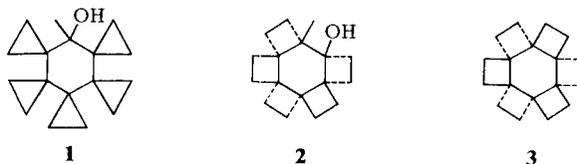
Polyspiranes, 4¹⁾

Syntheses and Coupling Reactions of Vinylcyclopropanes and Vinylidenedicyclopropanes Halogenated in Allylic Positions²⁾

Syntheses and coupling reactions of the vinylcyclopropanes and vinylidenedicyclopropanes respectively, brominated in allylic positions, **4**–**7**, are described. Upon treatment with magnesium in ether, **4** yields the dimers **16**–**18**, **5** the dimer **20**, and **7** the cyclodimer **9**. Upon treatment with phenyllithium, **6** and **7** undergo cyclization to yield **25** and **8**, respectively.

Wie kürzlich berichtet¹⁾, kann an dem Pentaspirohexadecanol **1** eine Kaskade von Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen ausgelöst werden, die unter vollständiger Reorganisation des peripheren Kohlenstoffgerüsts den Polycyclus **2** liefert.

Dieser Vorgang zeigt deutlich, daß eine für isolierte Dreiringe charakteristische Umlagerung wie die Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerung in geeignet verknüpften Polycyclopropylen auch konsekutiv ablaufen und so zur Synthese von Systemen bisher unbekannter Topologie genutzt werden kann.

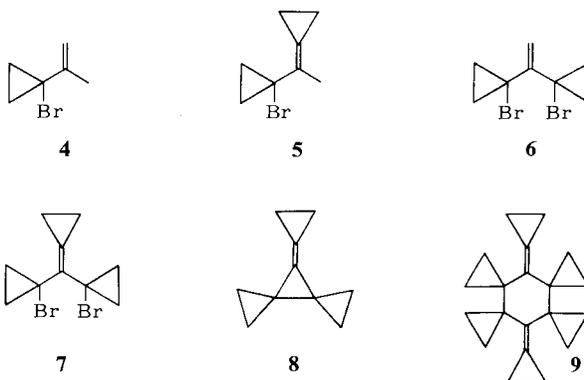


Wir untersuchen z. Zt. die Stereochemie der Umlagerung **1** → **2** mit dem Ziel einer Synthese des [6.4]Coronans **3**⁴⁾ und stellen hier die Verfahren vor, die zur Synthese von Systemen wie **1** geführt haben. Wir berichten im einzelnen:

1. über die Synthese und Verwendung der allylständig bromierten Vinylcyclopropane bzw. Vinylidencyclopropane **4**–**7** als Bausteine acyclisch bzw. cyclisch 1,1-verknüpfte Polycyclopropyle,

2. über die Synthese funktionalisierter Polyspirane mit vier- bis achtgliedrigem Zentralring durch sequenzweise Homologisierung der über 7 zugänglichen Spirane **8** und **9**⁵⁾ sowie

3. über Versuche, die sequenzweise Homologisierung von **8** und **9** durch eine direkte Homologisierung in Form einer Eintopf-Synthese zu ersetzen⁶⁾.



In ihrer Gesamtheit machen die vorgelegten Arbeiten ganze Familien funktionalisierter Polyspirane zugänglich, die über eine zur Auslösung von Umlagerungskaskaden geeigneten Abfolge 1,1-verknüpfter, dreigliedriger Ringe verfügen.

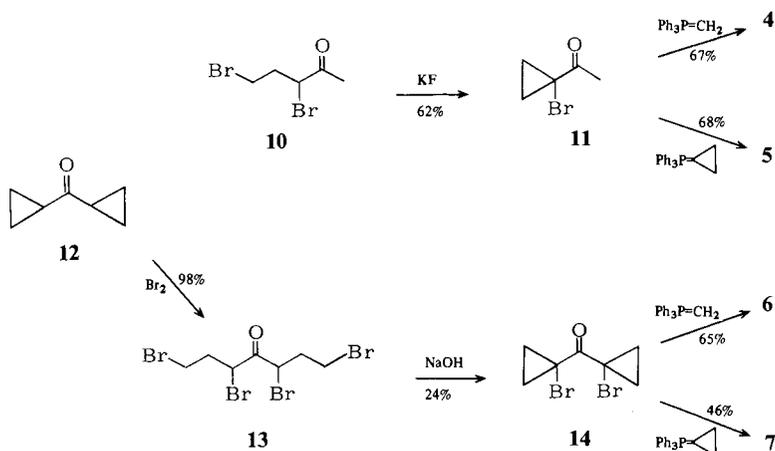
Synthesen von 4 – 7

Mit den einfach allylständig bromierten Vinylcyclopropanen **4** und **5** sowie den doppelt allylständig bromierten Vinylidendicyclopropanen **6** und **7** haben wir Verbindungen synthetisiert und in ihrem Kupplungsverhalten untersucht, die als Di- bzw. Tricyclopropylsynthone sowie mono- bzw. 1,3-difunktionelle Moleküle vielseitige Möglichkeiten zum Aufbau acyclisch bzw. cyclisch 1,1-verknüpfter Polycyclopropyle erwarten ließen.

Zu ihrer Synthese haben wir ein Verfahren ausgearbeitet, das in seinen Schlüsselschritten die zur Darstellung von Cyclopropylketonen bewährte Methodik der baseninduzierten 1,3-Eliminierung⁷⁾ übernimmt und dessen wichtigste methodische Einzelheiten nachstehend zusammengefaßt sind.

Als Ausgangsmaterialien verwendeten wir 3,5-Dibrom-2-pentanon (**10**) und *meso*/(±)-1,3,5,7-Tetrabrom-4-heptanon (**13**), die nach Literaturangaben⁸⁾ bzw. durch Ringöffnung und Bromierung des leicht zugänglichen Dicyclopropylketons (**12**)⁹⁾ erhalten wurden. Die Ringöffnung wurde durch Zusatz von Spuren Bromwasserstoff eingeleitet und hielt sich anschließend durch den bei der Bromierung frei werdenden Bromwasserstoff selbst in Gang¹⁰⁾.

Cyclisierung von **10**¹¹⁾ bzw. Recyclisierung von **13** mit Kaliumfluorid/Diethylenglycol bzw. Natriumhydroxid/Diethylenglycol als Base/Solvens-Paaren lieferte die Bromketone **11** und **14**, die durch direkte Bromierung der entsprechenden Cyclopropylketone nicht zugänglich sind¹²⁾.



Die abschließenden Olefinierungen gelangen dann am besten, wenn die erforderlichen Ylide mit Kalium-*tert*-butylat als Base generiert worden waren. Die Verwendung von Natriumhydrid¹³⁾ war insbesondere bei den Cyclopropylierungen **11** \rightarrow **5** und **14** \rightarrow **7** mit drastischen Ausbeuteverlusten verbunden¹⁴⁾.

Im Gegensatz zu vergleichbaren offenkettigen Allylhalogeniden wie 3-Brom-1-buten¹⁵⁾ und 3-Chlor-3-methyl-1-buten¹⁶⁾ zeigen **5** und **7** auch nach Wochen keinerlei Anzeichen einer Isomerisierung.

Kupplungsreaktionen mit 4 – 7

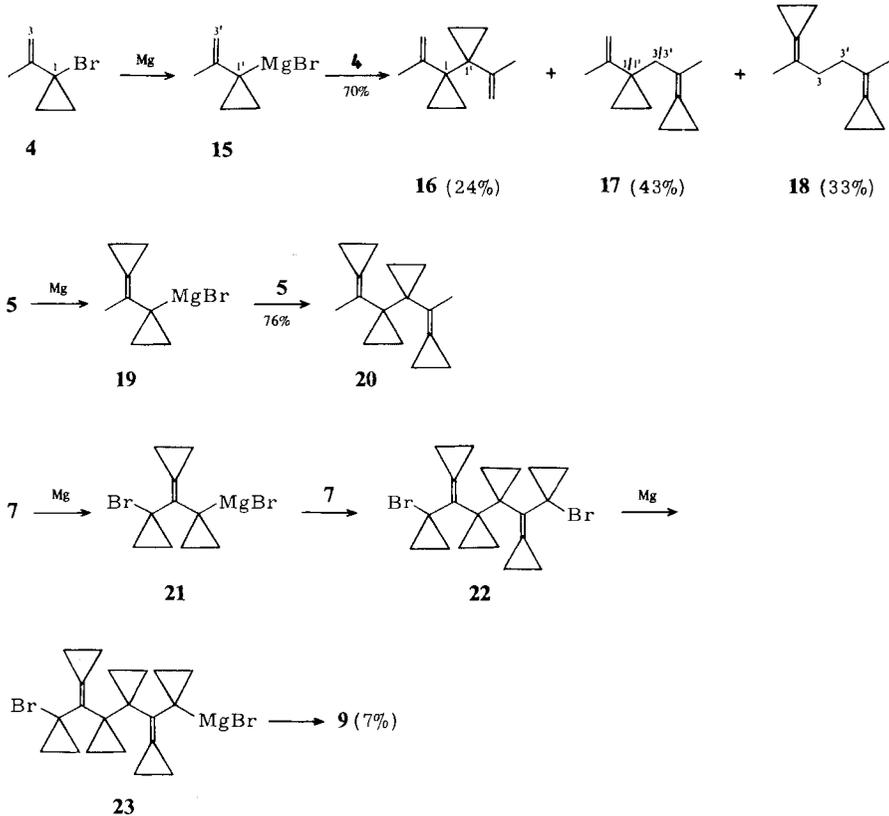
a) Über magnesiumorganische Zwischenstufen

Unterwarf man **4** als Modellsystem eines einfach allylständig halogenierten Vinylcyclopropanes mit unsymmetrischer Allylhalogenid-Teilstruktur den Bedingungen einer Wurtz-Grignard-Kupplung, so erhielt man in **16**¹⁷⁾, **17** und **18** ein Gemisch formal 1,1'-, 1,3'- (bzw. 3,1'-) und 3,3'-verknüpfter Dimerer, von denen lediglich **16** und **18**, das oberhalb von 170 °C eine Cope-Umlagerung zu **16** eingeht, als Polycyclopropyl-Vorläufer geeignet erscheinen. **4** und **5** zeigen damit das Kupplungsverhalten acyclischer Analoga¹⁸⁾ und keineswegs die erhoffte eindeutige Kupplung über C-1 bzw. C-1'. Vielmehr belegt das Auftreten von **18** zweifelsfrei, daß beide Kupplungspartner teilweise Allylumkehr erleiden.

Die durch Kupplung unter teilweiser Allylumkehr hervorgerufene Produktvielfalt läßt sich auf ein einziges Kupplungsprodukt reduzieren, wenn man symmetrische Allylhalogenide und symmetrische allylische Organometallverbindungen einsetzt. So lieferte **5** als Modellsystem eines einfach allylständig halogenierten Vinylcyclopropanes mit symmetrischer Allylhalogenid-Teilstruktur bei Umsetzung mit Magnesium als einziges Reaktionsprodukt das Dimere **20**.

Von den doppelt allylständig bromierten Vinylidencyclopropanen reagierte **6** mit Magnesium unter vollständiger und **7** unter überwiegender Oligomerisierung. Aus dem niedermolekularen Anteil der über **7** entstandenen Produkte konnte jedoch mit **9** ein

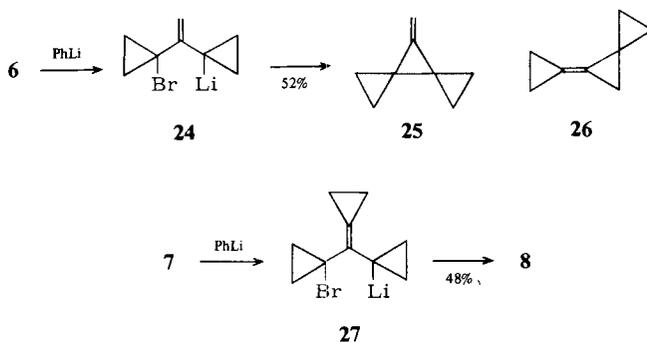
Cyclodimeres in Ausbeuten bis zu 7% isoliert werden, das als Vorläufer funktionalisierter Polyspirane mit sieben- und achtgliedrigem Zentralring Bedeutung besitzt⁵⁾. Dieses Cyclodimere ist über die Reaktionssequenz **7** → **21** → **22** → **23** → **9** entstanden zu denken. Seine geringe Ausbeute überrascht nicht, da jede seiner Vorstufen auch als Kupplungspartner in Oligomerisierungsreaktionen eintreten kann.



b) Über lithiumorganische Zwischenstufen

Als weitere Möglichkeit, die bei Verwendung von Magnesium nicht beobachtete 1,3-Eliminierung zu cyclischen Monomeren auszulösen, haben wir die Umsetzung von **6** und **7** mit Lithiumorganylanen untersucht.

Methyl-, *n*-Butyl- und *tert*-Butyllithium lieferten jedoch jeweils komplexe Reaktionsgemische mit überwiegenden Anteilen mono- und dialkylierter Produkte. Präparativ befriedigende Ergebnisse erzielten wir erst bei Verwendung von Phenyllithium in Ether. Tropfte man eine etherische Lösung von **6** bei 0 °C zu diesem System, so isolierte man bis zu 52% 7-Methylendispiro[2.0.2.1]heptan (**25**)¹⁹⁾ als Produkt einer intramolekularen 1,1'-Verknüpfung. Cyclopropyliden-spiropentane (**26**)¹⁹⁾, das Produkt einer intramolekularen 1,3'- bzw. 3,1'-Verknüpfung, konnte nicht nachgewiesen werden.

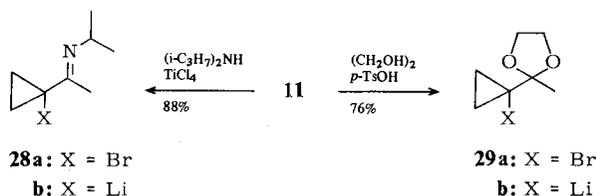


Ganz analog erhielten wir aus **7** bis zu 48% 7-Cyclopropylidendispiro[2.0.2.1]heptan (**8**). Hier jedoch war die Bildung eines einheitlichen Kupplungsproduktes zu erwarten, da die durch Halogen-Metallaustausch entstehende Zwischenstufe **27** jeweils symmetrische Allylhalogenid- bzw. allylische Organometall-Teilstrukturen aufweist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß allylständig bromierte Vinylcyclopropane und Vinylidencyclopropane ein voneinander deutlich abweichendes Kupplungsverhalten zeigen. Während die allylständig bromierten bzw. metallierten Vinylcyclopropane **4** und **15** unter teilweiser Allylumkehr zu einem Gemisch 1,1'-, 1,3'- (bzw. 3,1'-) und 3,3'-verknüpfter Dimerer reagierten, lieferten die allylständig bromierten Vinylidencyclopropane **6** und **7** in **25**, **8** und **9** einheitliche Kupplungsprodukte, von denen zumindest **25** durch direkte 1,1'-Verknüpfung entstanden sein muß.

Ausblick

Das komplexe Reaktionsverhalten der allylständig halogenierten bzw. metallierten Vinylcyclopropane **4** und **15** sowie ihr dadurch relativierter präparativer Wert haben uns veranlaßt, nach anderen Möglichkeiten eindeutiger Verknüpfbarkeit ihrer tertiären Kohlenstoffatome zu suchen. Wir haben deshalb unsere Untersuchungen auf Kupplungsreaktionen der allylständig halogenierten bzw. metallierten Aza-vinylcyclopropane **28a** und **28b** sowie auf Kupplungsreaktionen der in 1-Stellung halogenierten bzw. metallierten Cyclopropylketon-ethylenacetale **29a** und **29b** ausgedehnt und erwarten insbesondere von **28a** und **28b** eine verglichen mit **4** und **15** deutlich gesteigerte Selektivität zugunsten einer Kupplung über C-1²⁰.



Wir erhielten **28a** und **29a** jeweils aus **11** durch Umsetzung mit Titan-tetrachlorid/Isopropylamin analog Lit.²¹ bzw. durch Umsetzung mit Ethylenglycol/*p*-Toluolsulfonsäure. Wir haben sichergestellt, daß **28a** ohne Ringöffnung verseifbar ist, Kuppl-

lungsversuche jedoch zunächst zugunsten einer näheren Untersuchung der Verwendbarkeit von **8** und **9** zur Synthese funktionalisierter Polyspirane mit vier- bis achtgliedrigem Zentralring⁵⁾ zurückgestellt.

Ich danke Herrn Prof. *W. Lüttke* für zahlreiche fördernde Diskussionen sowie für die nachhaltige Unterstützung dieser Arbeit durch Institutsmittel, Herrn *D. Wehle* für experimentelle Mitarbeit sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Gewährung von Sachbeihilfen (Projekt Fi 191/3/4).

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer 225. – ¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL-100. – Massenspektren: Atlas CH-4 (70 eV). – Gaschromatographische Trennungen: Varian 920 und Intersmat IGC 16. – Integrationen: Spectra Physics Autolab System I. – Schmelzpunkte: Reichert-Mikroheiztisch. – Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

1-Brom-1-isopropenylcyclopropan (**4**): Zu einer Suspension von 16.8 g (0.150 mol) Kalium-*tert*-butylat in 300 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 53.5 g (0.150 mol) trockenes Methyltriphenylphosphoniumbromid (sofortige Gelbfärbung) und erhitzte 3.5 h zum Sieden. Man ließ auf 60°C abkühlen, tropfte innerhalb von 15 min eine Lösung von 16.3 g (0.100 mol) (1-Bromcyclopropyl)-methyl-*keton* (**11**)¹¹⁾ in 15 ml wasserfreiem Benzol zu und hielt anschließend noch 15 min bei 60°C. Zu diesem Zeitpunkt war der Umsatz laut GC-Analyse eines Probehydrolysates (3 m × 1/4" Allglassystem, 20% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 110°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**4**) und 2.20 (**11**)) quantitativ. Man hydrolysierte unter Eiskühlung mit 200 ml Wasser, wusch die organische Phase zweimal mit je 100 ml Wasser und destillierte den Hauptteil Benzol über eine 30-cm-Füllkörperkolonne ab. Man versetzte den Rückstand (70 ml rotgelbe Flüssigkeit) mit 200 ml Pentan und extrahierte den sich abscheidenden Feststoff unter Verwendung der Pentanlösung 14 h in einem Soxhlet-Extraktor. Man engte die Pentanlösung über eine 30-cm-Füllkörperkolonne auf ca. 50 ml ein, kondensierte um (Badtemp. bis 80°C/4 Torr), rektifizierte das Kondensat (35 g farblose Flüssigkeit) über eine Spaltrohrkolonne und erhielt so 10.8 g (67%) **4** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 91–93°C/250 Torr. – IR (Film): 3085, 3000, 2972, 2911 (CH), 1640 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄, CHCl₃ int.): δ = 1.13 (AA'BB', 4H, Cyclopropan-H), 1.97 (m, 3H, CH₃), 4.83 (m, 1H, =CH), 5.04 (m, 1H, =CH). C₆H₉Br (161.1) Ber. C 44.75 H 5.63 Br 49.62 Gef. C 44.88 H 5.65 Br 49.57

1-(1-Bromcyclopropyl)-1-cyclopropylidenethan (**5**): Zu einer Suspension von 22.4 g (0.200 mol) Kalium-*tert*-butylat in 500 ml wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 76.6 g (0.200 mol) trockenes Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid¹³⁾ (sofortige Gelbfärbung) und erhitzte 1 h unter Rückfluß. Anschließend tropfte man innerhalb von 5 min 16.3 g (0.100 mol) (1-Bromcyclopropyl)-methyl-*keton* (**11**)¹¹⁾ zum Reaktionsgemisch und kochte weitere 16 h unter Rückfluß. Man ließ abkühlen, hydrolysierte mit 200 ml Wasser, wusch die organische Phase zweimal mit je 100 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å und destillierte den Hauptteil Benzol ab (Badtemp. bis 100°C/150 Torr). Man digerierte den Rückstand mit 150 ml Pentan, saugte ab, wusch den Rückstand dreimal mit wenig Pentan, engte die vereinigten Pentan-Extrakte bei Normaldruck ein (Bad bis 100°C) und kondensierte flüchtige Bestandteile des Rückstandes um (Badtemp. bis 140°C/4 Torr). Man erhielt so 15.0 g rohes **5**, die über eine Mikrodestille fraktioniert wurden. Es verblieben 13.5 g (68%) **5** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 74–76°C/8 Torr (Gehalt mindestens 95%). Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (3 m × 1/4" Allglassystem, 20% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 150°C). – IR (Film):

3085, 3045, 3000, 2975, 2940, 2918, 2875, 2848 cm^{-1} (CH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , CHCl_3 int.): $\delta = 0.70\text{--}1.50$ (m, 8H, Cyclopropyl-H), 2.02 (m, 3H, CH_3).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Br}$ (187.1) Ber. C 51.36 H 5.93 Br 42.71 Gef. C 51.05 H 5.80 Br 42.35

meso/(\pm)-1,3,5,7-Tetrabrom-4-heptanon (**13**): Zu einer auf 50°C vorgewärmten Lösung von 299 g (2.72 mol) Dicyclopropylketon (**12**)⁹⁾ in 815 ml Chloroform tropfte man unter Rühren 869 g (5.44 mol) Brom so schnell zu, daß keine größeren Konzentrationen an Brom auftraten und die Innentemp. auch ohne externe Heizung bei $50\text{--}55^\circ\text{C}$ gehalten werden konnte (4 h). Nach beendeteter Zugabe zog man den Hauptteil Chloroform im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. $80^\circ\text{C}/0.001$ Torr) und entfernte letzte Reste Lösungsmittel im Hochvak. (Badtemp. $80^\circ\text{C}/0.001$ Torr). Man erhielt so 1144 g (98%) rohes *meso*/(\pm)-**13**, das beim Abkühlen auf -10°C kristallisierte. Umkristallisation aus Pentan/Ether (5:1) lieferte reines *meso*-**13** als farblose Kristalle vom Schmp. $42\text{--}43^\circ\text{C}$, jedoch sollte zur Cyclisierung zweckmäßig das rohe *meso*/(\pm)-Gemisch verwandt werden. **13** ist extrem hautreizend*). – IR (KBr) *meso*: 1720 cm^{-1} (C=O). – IR (CCl_4/CS_2) *meso*/(\pm): $1740, 1720\text{ cm}^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS int.) *meso*: $\delta = 2.57$ (q, $J = 7$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 3.53 (t, $J = 7$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 5.10 (t, $J = 7$ Hz, 2H, COCHBr). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS int.) *meso*/(\pm): gegenüber reinem *meso*-**13** zusätzliche Signale bei $\delta = 3.56$ (t, $J = 7$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) und 4.90 (t, $J = 7$ Hz, 2H, COCHBr); das q der Protonen von C-2 und C-6 fällt für *meso*- und (\pm)-**13** zusammen. NMR-spektroskopisch bestimmter Gehalt an *meso*-**13**: 65%.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Br}_4\text{O}$ (429.8) Ber. C 19.56 H 2.35 Br 74.37 Gef. C 19.75 H 2.27 Br 74.29 (*meso*)

1,1'-Dibrom-dicyclopropylketon (**14**): Zu einer Suspension von 136 g (3.40 mol) Natriumhydroxidplättchen in 680 ml Diethylenglycol tropfte man unter heftigem Rühren 557 g (1.30 mol) rohes *meso*/(\pm)-**13** so schnell zu, daß die Innentemp. 50°C nicht überstieg (3 h). Nach beendeteter Zugabe rührte man noch 8 h bei $40\text{--}50^\circ\text{C}$ und destillierte anschließend alles bis zu einer Kopftemp. von $80^\circ\text{C}/0.1$ Torr Flüchtige ab. Man erhielt ein Zweiphasengemisch, trennte die Diethylenglycol-Phase ab (Test durch NMR) und redestillierte den Rückstand (118 g) über eine Spaltrohrkolonne. Nach 12.5 g Vorlauf vom Sdp. $<49^\circ\text{C}/1.0$ Torr, der hauptsächlich aus 1-Brom-dicyclopropylketon bestand, erhielt man 85.0 g (24%) reines **14** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $49.0\text{--}50.3^\circ\text{C}/1.0$ Torr, die beim Abkühlen kristallisierte (Schmp. 15°C). Es empfiehlt sich, die Destillation gaschromatographisch zu überwachen ($3\text{ m} \times 1/4''$ Allglassystem, 10% OV 210 auf Varaport 30 60/80 mesh, 110°C), da selbst Spuren mitgeschleppter ungesättigter Verbindungen das an sich farblose Destillat durch Zersetzung und Polymerisation innerhalb von Tagen bis Wochen braunschwarz bis schwarz färben können. Die Zersetzungsprodukte flocken jedoch nach einigen Wochen aus und können dann leicht durch Filtration abgetrennt werden. 1,1'-Dibrom-dicyclopropylketon (**14**) selbst erscheint bei Raumtemp. unbegrenzt haltbar. – IR (Film): 3093, 3009 (CH), 1682 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS int.): $\delta = 1.38$ (AA'BB').

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$ (268.0) Ber. C 31.38 H 3.01 Br 59.64 Gef. C 31.49 H 3.01 Br 59.45

1,1-Bis(1-bromcyclopropyl)ethylen (**6**): Zu einer Suspension von 33.6 g (0.300 mol) Kalium-*tert*-butylat in 1.5 l wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 107 g (0.300 mol) trockenes Methyltriphenylphosphoniumbromid (sofortige Gelbfärbung) und hielt anschließend bei $60\text{--}70^\circ\text{C}$. Nach Maßgabe einer begleitenden gaschromatographischen Analyse ($3\text{ m} \times 1/4''$ Allglassystem, 20% FFAP auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 170°C ; relative Retentionszeiten: 1.00 (**6**) und 1.12 (**14**)) setzte man nach 3.0, 3.25 und 3.5 h jeweils 0.060 mol **14** zum Reaktionsgemisch, nach 3.75 h ein Gemisch aus je 0.060 mol Kalium-*tert*-butylat und Methyltri-

*) Bereits kurzer Hautkontakt kann zu schwerwiegenden Hautschäden führen, die sich erst nach Wochen zurückbilden.

phenylphosphoniumbromid, nach 5.25 h nochmals 0.030 mol **14** und nach 5.5 und 6.0 h schließlich jeweils ein Gemisch aus je 0.020 mol Kalium-*tert*-butylat und Methyltriphenylphosphoniumbromid. Gesamteinsatz: je 0.530 mol Kalium-*tert*-butylat und Methyltriphenylphosphoniumbromid sowie 0.270 mol **14**. Man brach die Reaktion nach insgesamt 8.0 h ab (mindestens 99% Umsatz laut GC), ließ abkühlen, hydrolysierte mit 700 ml Wasser, wusch die organische Phase zweimal mit je 500 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å und zog den Hauptteil Benzol im Rotationsverdampfer ab (Badtemp. 35 °C/7 Torr). Man digerierte den schwarzbraunen, teilkristallinen Rückstand (172 g) 2 h mit 200 ml Pentan, saugte ab, wusch den Rückstand dreimal mit je 50 ml Pentan nach und engte die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 35 °C/7 Torr). Man erhielt so 73 g braunes Öl, das im Hochvak. über eine Mikrodestille fraktioniert wurde. Es verblieben 45.8 g (65%) farblose Flüssigkeit vom Sdp. 45–46 °C/0.01–0.001 Torr, die laut gaschromatographischer Analyse aus 92 mol-% **6** sowie 8 mol-% einer nicht identifizierten Verunreinigung bestanden (relative Retentionszeiten: 1.00 (**6**) und 0.61). Dieses Gemisch wurde ohne weitere Reinigung zur Darstellung von **25** verwandt. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. – IR (Film): 3086, 3010 (CH), 1621 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄, TMS int.): δ = 1.33 (s, 8H, Cyclopropan-H), 5.26 (s, 2H, =CH₂).

C₈H₁₀Br₂ (266.0) Ber. C 36.12 H 3.79 Br 60.09 Gef. C 36.24 H 3.72 Br 60.65

Bis(1-bromocyclopropyl)cyclopropylidenmethan (7): Zu einer Suspension von 84 g (0.75 mol) Kalium-*tert*-butylat in 2.5 l wasserfreiem Benzol gab man unter Stickstoff und Rühren 288 g (0.75 mol) trockenes Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid¹³) (sofortige Gelbfärbung), erhitze 1.5 h auf 70 °C und tropfte anschließend innerhalb von 10 min eine Lösung von 80 g (0.30 mol) **14** in 100 ml wasserfreiem Benzol zu. Man hielt weiter bei 70 °C, verfolgte den Umsatz gaschromatographisch (2 m × 1/4" Allglassystem, 20% OV 210 auf Varaport 30 60/80 mesh, 150 °C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**14**) und 1.88 (**7**)) und brach die Reaktion nach weiteren 1.5 h ab (gleiche Zusammensetzung von rohem Reaktionsgemisch und Probehydrolysat; Umsatz 80%). Man ließ abkühlen, hydrolysierte mit 800 ml Wasser, wusch die organische Phase zweimal mit je 500 ml Wasser und destillierte den Hauptteil Benzol bei Normaldruck ab (Sdp. 84 °C, Badtemp. 120 °C). Man digerierte den Rückstand mit 500 ml Pentan, saugte vom Ungelösten ab, wusch noch zweimal mit je 200 ml Pentan nach und engte die vereinigten Filtrate im Rotationsverdampfer (Badtemp. 30 °C/10 Torr) ein. Man nahm den Rückstand (140 g braunes Öl) in 400 ml Pentan auf, kühlte auf 0 °C, dekantierte von abgeschiedenem Öl, engte die abdekantierte Lösung im Rotationsverdampfer ein (Badtemp. 30 °C/10 Torr) und erhielt so 90 g hellbraunes Öl, das im Hochvak. über eine Mikrodestille mit einem auf 50 °C thermostatisierten Kühler destilliert wurde. Nach 4.0 g Vorlauf vom Sdp. 70 °C/0.001 Torr, der hauptsächlich aus nicht umgesetztem **14** bestand, gingen 40.5 g (46%) **7** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 70–76 °C/0.001 Torr über, die in der Vorlage kristallisierte (Schmelzintervall 30–50 °C). Das Destillat enthielt nach dem Gaschromatogramm 10 mol-% **14** als Verunreinigung, wurde jedoch ohne weitere Reinigung zur Darstellung von **8** und **9** verwandt. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt. Farbloser Feststoff vom Schmelzintervall 30–50 °C. – IR (CCl₄): 3090, 3053, 3012, 2979 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (CCl₄, TMS int.): δ = 1.21 (s, 4H, Cyclopropyliden-H), 1.38 (m, 8H, Cyclopropyl-H).

C₁₀H₁₂Br₂ (292.0) Ber. C 41.13 H 4.14 Br 54.73 Gef. C 41.30 H 4.17 Br 54.60

1,1'-Diisopropenylbicyclopropyl (16), *1-(2-Cyclopropylidenpropyl)-1-isopropenylcyclopropan (17)* und *2,5-Dicyclopropylidenhexan (18)*: Man bedeckte 486 mg (20 mmol) Magnesiumspäne mit 20 ml wasserfreiem Ether, setzte unter Stickstoff und Rühren 1.61 g (10 mmol) **4** zu und brachte die Reaktion durch Zugabe eines Iodkristalls und kurzzeitiges Erwärmen zum Anspringen. Nach Abklingen der exothermen Reaktion (15 min) erhitze man noch 15 min unter Rückfluß, dekan-

tierte von überschüssigem Magnesium, wusch die etherische Lösung nacheinander mit 5 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung sowie 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung, trocknete über Molekularsieb 3 Å, destillierte den Hauptteil Ether über eine Mikrodestille ab (Badtemp. bis 70°C) und kondensierte den Rückstand im Hochvak. um (Badtemp. bis 150°C/0.01 Torr). Man erhielt so 915 mg farbloses Kondensat, das laut NMR neben 567 mg (70%) Dimeren (prozentuale Zusammensetzung: 24% **16**, 43% **17** und 33% **18**) lediglich Ether enthielt. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch aufgetrennt (3 m × 1/4" Allglassystem, 20% Carbowax 20 M auf Chromosorb P AW/DMCS 60/80 mesh, Säule 130°C, Injektor 170°C, Detektor 140°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**16**), 1.23 (**17**) und 1.90 (**18**)). Unter den angegebenen Bedingungen unterlagen 24% **18** einer Cope-Umlagerung zu **16** (festgestellt durch Reinjektion von reinem **18**). Die Reinheit der isolierten Produkte wurde jedoch hierdurch nicht beeinträchtigt (Analyse durch NMR).

16: IR- und ¹H-NMR-Daten stimmten mit den in der Literatur¹⁷⁾ angegebenen Daten überein.

17: farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 3076, 3047, 2972, 2920, 2851 (CH), 1777, 1646 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄, CHCl₃ int.): δ = 0.54 (AA'BB', 4H, Cyclopropyl-H), 0.98 (schmales m, 4H, Cyclopropyliden-H), 1.60–1.90 (m, 6H, 2 CH₃), 2.25 (schmales m, 2H, CH₂), 4.64 (schmales m, 2H, =CH₂).

18: farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 3043, 2974, 2927, 2907, 2848 (CH), 1775 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄, CHCl₃ int.): δ = 0.98 (schmales m, 8H, Cyclopropyliden-H), 1.82 (schmales m, 6H, 2 CH₃), 2.34 (schmales m, 4H, 2 CH₂).

C₁₂H₁₈ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 **17**: Gef. C 88.94 H 11.03

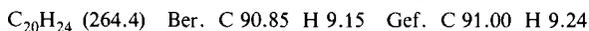
18: Gef. C 88.69 H 11.14

1,1'-Bis(1-cyclopropylidenethyl)bicyclopropyl (**20**): Man bedeckte 260 mg (11 mmol) Magnesiumspäne mit 20 ml wasserfreiem Ether, setzte unter Stickstoff und Rühren 1.87 g (10 mmol) **5** (Sdp. 74–76°C/8 Torr) zu und brachte die Reaktion nach Zugabe eines Iodkristalles durch kurzzeitiges Erwärmen zum Anspringen. Nach Abklingen des selbsttätigen Siedens (15 min) erhitze man noch 30 min unter Rückfluß, dekantierte dann von Resten Magnesium sowie wenig abgeschiedenem Öl, wusch die etherische Lösung nacheinander mit 5 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung sowie 5 ml gesättigter Natriumchloridlösung, trocknete über Molekularsieb 3 Å, destillierte den Hauptteil Ether über eine Mikrodestille ab (Badtemp. bis 150°C) und kondensierte den Rückstand im Hochvak. (0.01 Torr) um. Man erhielt so 1.20 g farbloses Kondensat, das laut NMR neben 810 mg (76%) **20** lediglich Ether enthielt. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch aufgetrennt (3 m × 1/4" Allglassystem, 10% OV 210 auf Varaport 30 60/80 mesh, 145°C). Farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 3076, 3040, 3000, 2970, 2940, 2913, 2848 (CH), 1768 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄, CHCl₃ int.): δ = 0.45 (AA'BB', 8H, Cyclopropyl-H), 0.91 (AA'BB', 8H, Cyclopropyliden-H), 1.83 (schmales m, 6H, 2 CH₃).

C₁₆H₂₂ (214.4) Ber. C 89.65 H 10.35 Gef. C 89.39 H 10.04

7,14-Dicyclopropylidentetraspiro[2.0.2.1.2.0.2.1]tetradecan (**9**): Man bedeckte 1.68 g (70 mmol) Magnesiumspäne mit 200 ml wasserfreiem Ether, setzte unter Stickstoff und Rühren 40 ml einer Lösung von 14.6 g **7** (Sdp. 70–76°C/0.001 Torr; gaschromatographisch bestimmter Gehalt an **7** ca. 13.2 g (45 mmol)) in 80 ml wasserfreiem Ether zu, brachte die Reaktion durch Zugabe eines Iodkristalles sowie kurzzeitiges Erhitzen zum Anspringen und tropfte den Rest der Lösung nach Abklingen des selbsttätigen Siedens (10 min) so schnell zu, daß das Reaktionsgemisch weiterhin schwach siedete (15 min). Nach beendeter Zugabe hielt man weiter unter Rückfluß, verfolgte den Umsatz gaschromatographisch (1 m × 1/4" Allglassystem, 8% OV 101 auf Varaport 30 60/80 mesh, 182°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**7**) und 5.18 (**9**)) und brach die Reaktion ab, sobald keine Zunahme an **9** mehr beobachtbar war (1.5 h). Man hydrolysierte das entstandene

Zweiphasengemisch mit 25 ml Wasser (Hydrolyse mit gesättigter Ammoniumchloridlösung führt zu drastischen Ausbeuteverlusten), wusch die organische Phase dreimal mit je 50 ml Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å und zog den Ether im Rotationsverdampfer ab. Es verblieben 7.4 g eines zähen Harzes, die nacheinander mit 15 ml kaltem sowie zweimal mit je 50 ml heißem Pentan digeriert wurden. Der letzte Pentan-Extrakt enthielt keinerlei **9** mehr (Analyse durch GC) und wurde verworfen, die beiden ersten Extrakte wurden vereinigt und ohne weiteres Einengen an Kieselgel (0.05–0.20 mm) in Pentan chromatographiert (Säule 25 × 5 cm). Man vereinigte alle **9** enthaltenden Eluate (Kontrolle durch GC), zog das Lösungsmittel ab und kristallisierte den Rückstand (770 mg Feststoff) aus 14 ml Ether. Man erhielt so 192 mg **9** in farblosen Kristallen vom Schmp. 148–150°C. Aufarbeiten der Mutterlauge lieferte zwei weitere Fraktionen von 165 mg (Schmp. 143–150°C) und 71 mg (Schmp. 133–148°C). Gesamtausbe. 428 mg (7%). Zur Analyse wurde eine Probe 3 h bei 20°C/0.001 Torr getrocknet. – IR (KBr): 3080, 3046, 3017, 2974 (CH), 1762 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CCl₄, CHCl₃ int.): δ = 0.55 (AA'BB', 16H, Cyclopropyl-H), 0.93 (s, 8H, Cyclopropyliden-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 0.50 (C-2', C-3'), 10.16 (C-1, C-2, C-5, C-6, C-9, C-10, C-12, C-13), 28.21 (C-3, C-4, C-8, C-11), 107.85 (C-1'), 133.16 (C-7, C-14). – MS (70 eV): *m/e* = 264 (26%, M⁺), 236 (74%, M⁺ – C₂H₄), 221 (100%).



7-Methylendispiro[2.0.2.1]heptan (25): Man verdünnte 55.0 ml (110 mmol) einer 2.0 M Lösung von Phenyllithium in Benzol/Ether (7:3) mit 200 ml wasserfreiem Ether und tropfte anschließend bei 0–5°C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 3 h eine Lösung von 26.6 g rohem **6** (Sdp. 45–46°C/0.01–0.001 Torr; Gehalt an **6** ca. 24.4 g (92 mmol)) in 200 ml wasserfreiem Ether zu. Man hielt noch 1 h bei 0–5°C, hydrolysierte mit 200 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, wusch die organische Phase zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung, trocknete über Molekularsieb 4 Å, destillierte den Hauptteil Ether ab und fraktionierte den Rückstand (47.4 g) über eine Mikrodestille. Man verwarf den Vorlauf (14.0 g vom Sdp. 50–80°C), redestillierte die Hauptfraktion (17.7 g vom Sdp. 80–150°C) über eine Spaltrohrkolonne und erhielt so 5.13 g (52%) reines **25** vom Sdp. 120–122°C. – IR- und ¹H-NMR-Spektrum stimmten mit den entsprechenden Spektren einer nach Lit.¹⁹ dargestellten Probe überein. – ¹³C-NMR (C₆D₆, TMS int.): δ = 9.05 (C-1, C-2, C-5, C-6), 15.50 (C-3, C-4), 94.06 (=CH₂), 141.33 (C-7).

7-Cyclopropylidendispiro[2.0.2.1]heptan (8): Man verdünnte 175 ml (0.35 mol) einer 2.0 M Lösung von Phenyllithium in Benzol/Ether (7:3) mit 500 ml wasserfreiem Ether und tropfte anschließend bei 0°C unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 1.5 h eine Lösung von 87.6 g (0.30 mol) **7** in 200 ml wasserfreiem Ether zu. Man verfolgte den Umsatz gaschromatographisch (2 m × 1/4" Allglassystem, 20% OV 210 auf Varaport 30 60/80 mesh, 150°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (**8**), 1.00 (Brombenzol), 2.73 (Biphenyl) und 3.36 (**7**)), hielt noch 2 h bei 0°C und ließ anschließend über Nacht aufwärmen (mindestens 99% Umsatz nach GC). Man hydrolysierte mit 250 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung, wusch die organische Phase zweimal mit Wasser, trocknete über Molekularsieb 4 Å, destillierte den Hauptteil Lösungsmittel bei Normaldruck ab (Badtemp. bis 90°C), entfernte Reste unter vermindertem Druck (Badtemp. 90°C/80 Torr) und fraktionierte den Rückstand i. Vak. über eine Mikrodestille. Man erhielt so 22.5 g Destillat vom Sdp. 30–40°C/6 Torr sowie 29.0 g Destillat vom Sdp. 40–70°C/6 Torr, die nach GC/NMR neben Brombenzol lediglich **8** (2.7 g bzw. 16.5 g) enthielten. Gesamtausbe. an **8** 19.2 g (48%), enthalten in 51.5 g Destillat vom Sdp. 30–70°C/6 Torr. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch aufgetrennt (2.2 m × 1/4" Stahl, 20% DC 550 auf Chromosorb W AW/DMCS 60/80 mesh, 165°C; relative Retentionszeiten: 1.00 (Brombenzol) und 1.32 (**8**)). Farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 3022, 2985, 2975 cm⁻¹ (CH). – ¹H-NMR (CCl₄, TMS int.): δ = 0.95 (AA'BB', 8H, Dispiroheptan-H), 1.06 (s, 4H, unterlegt mit dem AA'-Teil eines AA'BB'-

Systems, Cyclopropyliden-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_{12} , TMS int.): $\delta = 2.21$ (C-2', C-3'), 8.34 (C-1, C-2, C-5, C-6), 16.31 (C-3, C-4), 102.80 (C-1'), 120.49 (C-7).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.2) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.72 H 9.17

1-(1-Bromcyclopropyl)-1-(isopropylimino)ethan (28a): Zu einer Lösung von 16.3 g (100 mmol) **11** in 200 ml Pentan gab man 35.4 g (0.60 mol) wasserfreies Isopropylamin, kühlte auf 0°C und tropfte anschließend bei $0-5^\circ\text{C}$ unter Stickstoff und Rühren innerhalb von 30 min eine Lösung von 10.5 g (55 mmol) Titan-tetrachlorid in 50 ml wasserfreiem Pentan zu. Man rührte noch 2 h bei 0°C , saugte dann ab, wusch den Rückstand dreimal mit wenig Pentan, trocknete die vereinigten Filtrate über Molekularsieb 4 Å, zog das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer ab (Grenzvak. 80 Torr) und destillierte den Rückstand (20.6 g) unter vermindertem Druck über eine Mikrodestille. Man erhielt so 18.0 g (88%) **28a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $76^\circ\text{C}/20$ Torr. – IR (Film): 2955, 2920, 2874 (CH), 1644 cm^{-1} (C=N). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS int.): $\delta = 1.05$ (d, $J = 6.5$ Hz, 6H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.05–1.50 (AA'BB', teilweise überlagert durch ein d, 4H, Cyclopropan-H), 2.09 (s, 3H, CH_3), 3.55 (sept, $J = 6.5$ Hz, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{BrN}$ (204.1) Ber. C 47.08 H 6.91 Br 39.15 N 6.86

Gef. C 47.17 H 6.85 Br 38.92 N 7.01

2-(1-Bromcyclopropyl)-2-methyl-1,3-dioxolan (29a): Zu einer Lösung von 8.1 g (50 mmol) **11** in 50 ml wasserfreiem Benzol gab man 3.4 g (55 mmol) Ethylenglycol und 40 mg *p*-Toluolsulfonsäure und kochte an einem Wasserabscheider mit Schlangenkühler unter Rückfluß. Man verfolgte den Fortgang der Ketalbildung NMR-spektroskopisch, setzte nach 4 h (85% Umsatz) nochmals 1.70 g Ethylenglycol und 40 mg *p*-Toluolsulfonsäure zu und brach die Reaktion nach weiteren 6 h (98% Umsatz) ab. Man destillierte den Hauptteil Benzol bei Normaldruck ab (Badtemp. bis 140°C), rektifizierte den Rückstand (10.9 g) über eine Spaltrohrkolonne und erhielt so 7.9 g (76%) reines **29a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $128-129^\circ\text{C}/91$ Torr. – IR (Film): 3095, 2986, 2960, 2942, 2889 cm^{-1} (CH). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , TMS int.): $\delta = 1.00$ (schmales m, 4H, Cyclopropan-H), 1.53 (s, 3H, CH_3), 3.92 (s, 4H, 2CH_2).

$\text{C}_7\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ (207.1) Ber. C 40.60 H 5.35 Br 38.59 Gef. C 40.78 H 5.41 Br 38.56

- 1) 3. Mittel.: *L. Fitjer* und *D. Wehle*, *Angew. Chem.* **91**, 927 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 868 (1979).
- 2) Auszug aus der Habilitationsschrift *L. Fitjer*, Univ. Göttingen 1979; vorläufige Mittel.: *L. Fitjer*, *Angew. Chem.* **88**, 803 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 762 (1976). Die Verbindungen **5**, **7**, **8**, **11**, **13** und **14** wurden inzwischen auch von anderer Seite³⁾ synthetisiert.
- 3) *N. A. Donskaya*, *T. V. Akhachinskaya*, *T. V. Leonova*, *E. V. Shulishov* und *Y. S. Shabarov*, *Zh. Org. Khim.* **16**, 563 (1980); *J. Org. Chem. USSR* **16**, 487 (1980).
- 4) *L. Fitjer* und *D. Wehle*, unveröffentlicht; auszugsweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-tagung vom 23.–27. 3. 1981 in Tübingen (Referat A 26).
- 5) *L. Fitjer*, *Chem. Ber.* **115**, 1047 (1982), nachstehend.
- 6) *L. Fitjer* und *D. Wehle*, *Chem. Ber.* **115**, 1061 (1982), nachstehend.
- 7) *R. A. Bartsch* und *D. M. Cook*, *J. Org. Chem.* **35**, 1714 (1970).
- 8) *I. G. Farben* (Erf. *H. Andersag* und *K. Westphal*), D.R.P. 704236 (26. März 1941) [*Chem. Abstr.* **36**, 1046 (1942)].
- 9) *O. E. Curtis jr.*, *J. M. Sandri*, *R. E. Crocker* und *H. Hart*, *Org. Synth., Coll. Vol.* **4**, 278 (1963).
- 10) Zum Mechanismus vgl. *C. U. Pittmann jr.* und *S. P. McManus*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5915 (1969), sowie *S. J. Cristol*, *J. K. Harrington*, *T. C. Morill* und *B. E. Greenwald*, *J. Org. Chem.* **36**, 2773 (1971).
- 11) Als Teil einer allgemeinen Synthese von 1-Halogencyclopropylmethylketonen bereits publiziert: *L. Fitjer*, *Synthesis* **1977**, 189.

- ¹²⁾ Cyclopropylmethylketon liefert mit Brom in Methanol Brommethylcyclopropylketon [N. S. Hussain, T. Ravindranathan und B. D. Tilak, Indian J. Chem., Sect. B **16**, 721 (1978)], mit Brom in Chloroform ein Gemisch aus Brommethylcyclopropylketon sowie mono-, di- und tribromierter 2-Pentanone³⁾.
- ¹³⁾ K. Utimoto, M. Tamura und K. Sisido, Tetrahedron **29**, 1169 (1973).
- ¹⁴⁾ Vgl. hierzu auch die Untersuchungen von M. Schlosser und K. F. Christman [Angew. Chem. **76**, 683 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 636 (1964)] über den Einfluß des Kations der zur Generierung des Ylids verwandten Base auf den Betain-Zerfall.
- ¹⁵⁾ S. Winstein und W. G. Young, J. Am. Chem. Soc. **58**, 104 (1936).
- ¹⁶⁾ A. J. Ultee, J. Chem. Soc. **1948**, 530; Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **68**, 130 (1949).
- ¹⁷⁾ **16** kann auch über 1,1'-Bis(ethoxycarbonyl)bicyclopropyl erhalten werden: J. L. Ripoll und J. M. Conia, Tetrahedron Lett. **1969**, 979; J. L. Ripoll, J. C. Limasset und J. M. Conia, Tetrahedron **27**, 2431 (1971).
- ¹⁸⁾ G. Courtois und L. Miginiac, J. Organomet. Chem. **69**, 1 (1974); R. A. Benkeser, Synthesis **1971**, 347.
- ¹⁹⁾ L. Fitjer und J. M. Conia, Angew. Chem. **85**, 832 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 761 (1973).
- ²⁰⁾ Vgl. hierzu die bei Alkylierungsversuchen mit metalliertem Aceton-ketimin erhaltenen Ergebnisse: Th. Cuvigny, M. Larchevêque und H. Normant, Liebigs Ann. Chem. **1975**, 719.
- ²¹⁾ D. Pocar, R. Stradi und P. Trimarco, Tetrahedron **31**, 2427 (1975).

[189/81]