

## Herstellung von substituierten Methylencyclopropanen aus geminalen Dibromocyclopropanen und Carbonylverbindungen

Robert Hässig<sup>1)</sup>, Herbert Siegel<sup>2)</sup> und Dieter Seebach \*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen  
Technischen Hochschule Zürich, ETH-Zentrum,  
Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

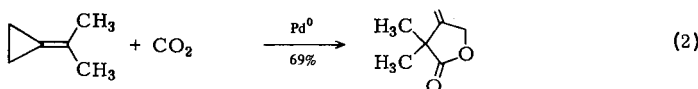
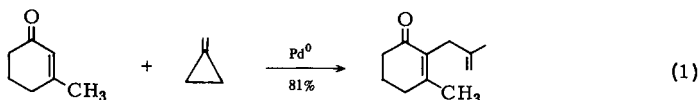
Eingegangen am 14. Oktober 1981

Die aus  $\alpha$ -Bromlithiocyclopropanen und Aldehyden oder Ketonen erhältlichen Bromhydrine (**C**, **2**, **5**) werden durch eine *O*-Silylierung mit Chlor- oder Iodtrimethylsilan/Hexamethyldisilazan/Pyridin und anschließende Behandlung mit *tert*-Butyllithium in hohen Ausbeuten in Methylencyclopropan-Derivate (**4a–f**, **7**) übergeführt. Damit wird diese synthetisch nützliche Substanzklasse leicht zugänglich aus Olefinen, Bromoform und Carbonylverbindungen (**B**).

### Preparation of Substituted Methylencyclopropanes from gem.-Dibromocyclopropanes and Carbonyl Derivatives

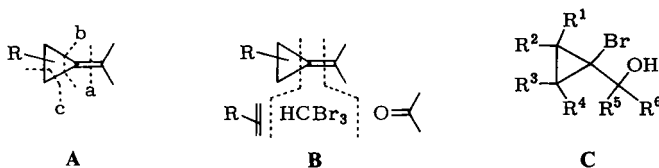
The bromohydrins (**C**, **2**, **5**) from  $\alpha$ -bromolithiocyclopropanes and aldehydes or ketones can be *O*-silylated quantitatively by chloro- or iodotrimethylsilane/hexamethyldisilazane/pyridine. Treatment of the products (**3**, **6**) thus obtained with *tert*-butyllithium at  $-95^\circ\text{C}$  in THF/pentane and warming up to  $-25^\circ\text{C}$  furnished methylenecyclopropanes (**4a–f**, **7**) in  $>90\%$  spectroscopic and in  $>65\%$  "distilled" yields. These two steps complete a sequence which constructs the synthetically useful methylenecyclopropanes from an olefin, bromoform, and a carbonyl derivative (**B**).

Methylencyclopropane sind hochgespannte Systeme (Spannungsenergie ca. 40 kcal/mol) mit bindungstheoretisch und synthetisch interessanten Eigenschaften<sup>3,4)</sup>. So wurde kürzlich über ihre Verwendung als Vorläufer für die Erzeugung von Trimethylenmethan-Pd-Komplexen<sup>5,6)</sup> berichtet<sup>7)</sup>; für zwei Beispiele siehe Gleichung (1) und (2).



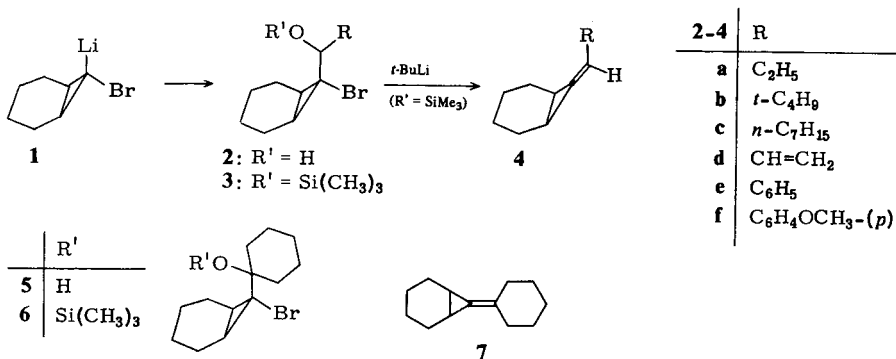
Die Synthesemöglichkeiten<sup>8)</sup> für Methylencyclopropane sind in **A** angedeutet.

Man kann eine Verknüpfung **A(a)** nach dem Schema der Wittig-Reaktion<sup>9)</sup> wählen, nach **A(b)** Vinylidene an Olefine<sup>10)</sup> und nach **A(c)** Carbene an Allene<sup>11)</sup> addieren. Im weiteren können sich Methylencyclopropane auch durch Umlagerung entsprechender Cyclobutylcarbene bilden<sup>12)</sup>. Von den für diese Reaktionen notwendigen Reagenzien



sind zum Beispiel Cyclopropanone, Cyclopropylidenphosphorane, Vinylidene und Allene nicht gerade allgemein zugängliche oder leicht erzeugbare Spezies. Es verwundert daher nicht, daß zumeist nur einfach substituierte Methylencyclopropane beschrieben sind.

Wir fanden jetzt eine Methode, nach der Vertreter dieser Substanzklasse, wie in **B** angedeutet, aus Olefinen, Bromoform (als Dibromcarbenquelle) und Aldehyden oder Ketonen über die schon früher beschriebenen<sup>13)</sup>, für viele synthetische Transformationen brauchbaren Bromcyclopropylcarbinole **C** hergestellt werden können. Da letztere mit bis zu sechs Substituenten ( $R^1$  bis  $R^6$  in **C**) zugänglich sind, dürften sich hierdurch die Einsatzmöglichkeiten von Methylencyclopropanen beträchtlich erweitern lassen. Die Eliminierung von  $BrOH$  aus Bromhydrinen vom Typ **C** wird hier ausschließlich am Beispiel der Norcaranderivate beschrieben.



Aus 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan<sup>14)</sup> bei  $-100^\circ C$  mit *n*-Butyllithium erzeugtes *exo*-Brom-*endo*-lithionorcaran **1**<sup>13g, 15)</sup> lieferte mit Propanal, 2,2-Dimethylpropanal, Octanal, Acrolein und Benzaldehyden die sekundären Bromalkohole **2** (55–90%), mit Cyclohexanon das tertiäre Carbinol **5** (40%)<sup>13c)</sup>. Entscheidend für die ganze Reaktionsfolge war die *O*-Silylierung dieser Alkohole. Sie sind einerseits durch sterische Behinderung der OH-Gruppe reaktionsträge, andererseits müssen stark basische Bedingungen vermieden werden, unter denen ein Ringschluß zu Oxaspiropentanen eintritt<sup>13b, c, e, f, g)</sup>. Nach langem Suchen erwies sich für die Alkohole **2** die Kombination Chlortrimethylsilan/Hexamethyldisilazan/Pyridin<sup>16)</sup> als ideal, während für das Ketonaddukt **5** Iodtrimethylsilan notwendig war. Man erhielt so die destillierten, analysenreinen Silylether **3a–f** und **6** in Ausbeuten zwischen 86 und 98%. Zur Eliminierung wurde die hohe Affinität von Alkylolithiumverbindungen zu Brom ausgenutzt: Die Lösungen der silylierten Bromhydrine **3** und **6** in Tetrahydrofuran (THF)/Pentan (1:1) versetzte man bei  $-95^\circ C$  mit der ca. doppelten, äquivalenten Menge *tert*-Butyllithium und ließ sehr

langsam auf  $-25^{\circ}\text{C}$  aufwärmen. Zur Überprüfung, ob bei diesem Schritt zuerst ein Br/Li-Austausch stattfindet, dem eine Lithiumtrimethylsilanolat-Eliminierung folgen würde, versuchte man, die Lithiumspezies durch Quenchen mit Methanol abzufangen. Dies gelang aber nicht; man isolierte immer ein Gemisch von Edukt und Olefin. Daraus muß der Schluß gezogen werden, daß entweder die  $\alpha$ -Trimethylsilyloxy-lithiumverbindung äußerst kurzlebig ist, oder daß es sich hier eher um eine  $\text{E}_2$ -artige Eliminierung handelt. Die mit  $>90\%$  Ausbeute anfallenden, thermisch labilen Methylencyclopropane **4a–f** und **7** waren laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenvergleich mit den unter Verlust destillierten Proben (Ausbeute 65–80%) praktisch rein.

Wir danken der *Sandoz AG* (Basel) für die finanzielle Unterstützung dieser Untersuchungen. Herrn *D. Manser* danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen und Frau *L. Gologowski* für die Messung der Massenspektren.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktsbestimmungsapparatur der Firma Büchi AG, unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 Infrarot-Gitterspektrometer. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 390. –  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian CFT 20. Die NMR-Daten sind  $\delta$ -Werte in ppm, bezogen auf TMS als internen Standard. – Massenspektren: Varian MAT 111 GC-MS-System und Hitachi-Perkin-Elmer RMU 6 M, relative Intensitäten in Klammern. – Gaschromatographie: Carlo Erba Fractovap 2457, Trennsäulen OV 101 und SE 52.

Die absoluten Lösungsmittel wurden über Lithiumaluminiumhydrid (THF) oder über Natrium (Pentan) destilliert. Butyllithium (in Hexan) und *tert*-Butyllithium (in Isopentan) wurden von der Metallgesellschaft, Frankfurt, bezogen. Das Dibromnorcaran wurde nach *Makosza*<sup>14</sup>) unter Phasentransfer-Bedingungen aus Cyclohexen und Bromoform hergestellt. Der Br/Li-Austausch zu *exo*-7-Brom-*endo*-7-lithionorcaran (**1**) bei  $-100^{\circ}\text{C}$  erfolgte, wie bereits früher beschrieben, mit *n*-Butyllithium<sup>13g,15</sup>).

Die Gefäße, Spritzen und Nadeln wurden vor Gebrauch bei  $140^{\circ}\text{C}$  im Trockenschrank ausgeheizt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Addition von 1 an Aldehyde:* 40 mmol 7,7-Dibromnorcaran<sup>14</sup>) wurden unter Argon in einem Metallierkolben in 80 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) gelöst und auf  $-100^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Vorsichtig tropfte man dann mit einer Spritze 40 mmol *n*-Butyllithiumlösung so langsam zu, daß die Innentemperatur  $-90^{\circ}\text{C}$  nie überstieg. Man ließ in der Folge 1 Stunde bei  $-95$  bis  $-100^{\circ}\text{C}$  ausreagieren und gab dann bei derselben Temperatur 40 mmol frisch über Molekularsieb destillierten Aldehyd zu. Nach weiteren 2 h Ausreagieren bei  $-90$  bis  $-100^{\circ}\text{C}$  ließ man das Reaktionsgemisch auf  $-30^{\circ}\text{C}$  aufwärmen und goß dieses nun in 300 ml  $0.5\text{N H}_2\text{SO}_4$ . Die beiden gebildeten Phasen wurden getrennt und die wäßrige Phase mit 3 Portionen à 75 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden hierauf mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung neutral und mit 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung nachgewaschen. Nach Trocknen der Extrakte über Natriumsulfat wurden die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das rohe Bromhydrin (**2**) durch Destillation oder Umkristallisation aus Petrolether gereinigt.

*1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-1-propanol (2a):* Ausb. 66%, Sdp.  $52-53^{\circ}\text{C}/0.04\text{ mbar}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.4-3.0$  (m, 1H, CHO);  $2.2-1.2$  (m, 13H, Norcaran-Gerüst-H, OH,  $\text{CH}_2$ );  $1.1$  (t, 3H,  $\text{CH}_3$ ). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3580, 3480, 3020, 2950, 2880, 2860, 1460, 1405, 1380, 1350, 1343, 1335, 1255, 1220, 1175, 1130, 1115, 1095, 1060, 1045, 1015, 975  $\text{cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 216(12\%), 214(14), 205(22), 203(22), 187(4), 185(5), 153(35), 137(53), 135'(55), 135(100)$ ,

123(38), 107(22), 95(66), 93(55), 91(23), 85(26), 81(55), 79(60), 77(24), 69(40), 67(70), 55(50), 57(44), 53(24), 43(23), 41(57), 39(31), 31(13), 29(33), 27(24).

$C_{10}H_{17}BrO$  (233.1) Ber. C 51.51 H 7.35 Br 34.28 Gef. C 51.70 H 7.46 Br 34.09

*1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-2,2-dimethyl-1-propanol (2b)*: Ausb. 57%, sublimiert bei 60°C/0.001 mbar, Schmp. 85–88°C. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 3.2 (s, 1H, CHO); 2.0–1.2 (m, 11H, Norcaran-Gerüst-H, OH); 1.1 (s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ). – IR ( $CCl_4$ ): 3580, 2940, 2860, 2850, 1475, 1460, 1445, 1390, 1360, 1240, 1180, 1165, 1120, 1050, 1040, 1010  $cm^{-1}$ . – MS:  $m/e$  = 262(<5%), 260(<5), 247(<5), 245(<5), 244(<5), 242(<5), 229(<5), 227(<5), 205(64), 203(65), 181(8), 163(43), 149(13), 137(75), 135(79), 123(35), 109(10), 107(11), 105(17), 95(59), 81(29), 79(27), 69(26), 67(25), 57(100), 41(45), 29(24).

$C_{12}H_{21}BrO$  (261.2) Ber. C 55.17 H 8.10 Br 30.59 Gef. C 55.40 H 8.14 Br 30.43

*1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-1-octanol (2c)*: Ausb. 67%, Sdp. 131°C/0.003 mbar, 118°C/0.001 mbar. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 3.2 (m, 1H, CHO); 2.2–1.0 (m, 26H, Norcarangerüst-H, OH, 6  $CH_2$ ); 0.9 (t, 3H,  $CH_3$ ). – IR ( $CCl_4$ ): 3560, 3450, 2940–2960, 2840, 1450, 1375, 1240, 1170, 1120, 1080, 1050  $cm^{-1}$ . – MS:  $m/e$  = 304(<5%), 302(<5), 286(22), 284(23), 223(70), 218(6), 216(6), 205(86), 203(87), 149(26), 137(90), 135(93), 123(85), 121(76), 109(68), 107(70), 95(100), 93(55), 91(39), 81(96), 79(92), 69(87), 67(89), 57(75), 55(85), 43(72), 41(85).

*1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-2-propen-1-ol (2d)*: Ausb. 68%, Sdp. 95°C/0.032 mbar. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 5.7–6.1 (m, 1H,  $-CH=$ ); 5.5–5.1 (m, 2H,  $=CH_2$ ); 3.9 (m, 1H, CHO); 2.2–1.0 (m, 11H, Norcaran-Gerüst-H und OH). – IR ( $CCl_4$ ): 3570, 3500, 3090, 3020, 2940, 2880, 2860, 1640, 1460, 1380, 1230, 1170, 1125, 1110, 1050, 1040, 1025, 995, 975, 930  $cm^{-1}$ . – MS:  $m/e$  = 232(1%), 230(1), 214(6), 212(12), 210(7), 175(6), 173(8), 151(27), 133(58), 121(28), 109(15), 107(24), 105(35), 95(35), 93(45), 91(100), 81(51), 79(60), 69(18), 68(55), 67(75), 65(29), 57(33), 55(63), 53(24), 51(15), 43(12), 41(57), 39(39), 29(21), 27(24).

$C_{10}H_{15}BrO$  (231.1) Ber. C 51.96 H 6.54 Br 34.57 Gef. C 51.87 H 6.54 Br 34.46

*1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-1-phenylmethanol (2e)*: Ausb. 87%, Schmp. 80–81°C, farblose Nadeln. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 7.65–7.15 (m, 5H, Ph); 4.65–4.35 (m, 1H, CHO); 2.2–1.0 (m, 11H, Norcaran-Gerüst-H und OH). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 141.88 (s, 1C(1')); 128.03 (d, 2C(2',6')); 127.31 (d, 1C(4')); 126.64 (d, 2C(3',5')); 71.88 (d, 1C(1)); 49.61 (s, 1C(7')); 25.05 (d, 1C(1'' oder 6'')); 23.93 (d, 1C(1'' oder 6'')); 21.49/21.33/19.92/18.58 (alles t, 4C(2',3',4',5')). Bezeichnungen: a' = C-Atom des Phenylrings, a'' = C-Atom des Norcaran-Gerüsts. – IR ( $CCl_4$ ): 3560, 3080, 3060, 3030, 2940, 2900, 2880, 1490, 1470, 1450, 1380, 1250, 1190, 1180, 1170, 1120, 1050, 1040, 1020, 940, 700, 600  $cm^{-1}$ . – MS:  $m/e$  = 282(13%), 280(13), 264(4), 262(5), 221(4), 219(4), 201(40), 183(100), 171(29), 157(17), 155(19), 142(27), 141(95), 133(20), 130(29), 129(30), 117(25), 115(24), 107(57), 105(52), 95(22), 91(64), 79(66), 77(61), 67(19), 55(18), 51(14), 41(17), 39(15).

$C_{14}H_{17}BrO$  (281.2) Ber. C 59.79 H 6.09 Br 28.42 Gef. C 59.69 H 6.16 Br 28.21

*1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-1-(4-methoxyphenyl)methanol (2f)*: Ausb. 53%, Sdp. 174°C/0.004 mbar. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 7.55/6.9 (AA'/BB'-System, 4H,  $C_6H_4$ ); 4.55 (s, 1H, CHO); 3.93 (s, 3H,  $OCH_3$ ); 2.0–1.3 (m, 11H, Norcaran-Gerüst-H und OH). – IR (Film): 3450, 3000, 2930, 2880, 2835, 1610, 1585, 1510, 1460, 1300, 1245, 1172, 1120, 1030, 855, 835, 635  $cm^{-1}$ . – MS:  $m/e$  = 312(20%), 311(4), 310(20), 294(9), 292(9), 231(12), 213(73), 137(100).

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Silylierung der  $\alpha$ -Bromalkohole 2 zu ihren Silylethern 3*: 10 mmol **2** wurden unter Argon in 30 ml frisch über Kaliumhydroxid destilliertem Pyridin gelöst und unter stetem Rühren bei Raumtemp. 5 mmol Hexamethyldisilazan (HMDS) und 10 mmol frisch destilliertes Chlortrimethylsilan zuge tropft. Anschließend ließ man 2 h ausreagieren<sup>17)</sup>, ehe

auf 20 ml Eiswasser gegossen wurde. Die wäßrige, trübe Lösung wurde in der Folge rasch mit drei 50-ml-Portionen Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 30 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer wurden die rohen Silylether 3 destilliert oder aus Methanol umkristallisiert.

*1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)propyl-trimethylsilyl-ether (3a)*: Ausb. 91%, Sdp. 56°C/0.006 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.33 (t, *J* = 4 Hz, 1H, CHO); 2.1–0.8 (m, 15H, Norcaran-Gerüst-H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 0.1 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3010, 2930, 2860, 1460, 1445, 1355, 1340, 1255/1250, 1170, 1130, 1120, 1110, 1070, 1050, 1020, 945, 910, 905, 880, 860, 840 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/e* = 306 (<1%), 304 (<1), 291(3), 289(3), 277(29), 275(29), 225(48), 216(6), 214(6), 209(29), 207(29), 139(19), 137(19), 135(32), 131(22), 107(13), 105(13), 93(30), 91(19), 81(22), 79(35), 77(22), 75(32), 73(100), 67(19), 55(16), 53(10), 45(16), 41(26), 39(16), 29(10), 27(10).

C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>BrOSi (305.3) Ber. C 51.52 H 8.25 Gef. C 51.53 H 8.20

*1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-2,2-dimethylpropyl-trimethylsilyl-ether (3b)*: Ausb. 86%, Sdp. 74°C/0.13 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.32 (s, 1H, CHO); 2.2–1.0 (m, 10H, Norcaran-Gerüst-H); 1.05 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 0.15 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 2950, 2860, 1480, 1465, 1450, 1395, 1365, 1360, 1265, 1250, 1190, 1170, 1110, 1030, 890, 870, 840 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/e* = 334 (<5%), 332 (<5), 319 (<5), 317 (<5), 227(70), 275(66), 252(2), 237(3), 235(2), 233(2), 209(36), 207(38), 195(11), 163(6), 149(11), 123(9), 105(12), 95(22), 93(6), 91(7), 81(11), 79(14), 75(14), 73(100), 67(8), 57(16), 55(7), 45(8), 41(12).

C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>BrOSi (333.5) Ber. C 54.03 H 8.77 Br 23.97 Gef. C 54.33 H 8.52 Br 23.91

*1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)octyl-trimethylsilyl-ether (3c)*: Ausb. 96%, Sdp. 106°C/0.001 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.7–3.3 (m, 1H, CHO); 2.0–0.7 (m, 25H, Norcaran-Gerüst-H, 6CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>); 0.12 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 2920, 2850, 1460, 1445, 1255, 1250, 1170, 1100, 875, 865, 840 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/e* = 376 (<1%), 374 (<1), 361(8), 359(8), 295(72), 286(6), 284(6), 277(71), 275(71), 257(11), 253(6), 209(35), 207(35), 201(51), 197(48), 159(12), 135(13), 129(18), 121(24), 109(11), 107(22), 95(28), 81(28), 79(28), 75(49), 73(100), 69(18), 67(23), 55(22).

*1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-2-propenyl-trimethylsilyl-ether (3d)*: Ausb. 95%, Sdp. 57°C/0.006 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.2–5.8 (m, 1H, =CH–); 5.3–5.0 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>); 3.95 (d, *J* = 4 Hz, 1H, CHO); 2.1–1.0 (m, 10H, Norcaran-Gerüst-H); 0.1 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3080, 3020, 2940, 2870, 2860, 1465, 1450, 1420, 1255, 1175, 1150, 1120, 1090, 1080, 1035, 995, 930, 900, 870, 840 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/e* = 304 (<1%), 302 (<1), 289(2), 287(2), 223(22), 172(6), 170(6), 155(4), 139(20), 137(18), 133(82), 129(30), 105(20), 103(8), 91(60), 79(19), 75(24), 73(100), 67(10), 55(10), 45(10), 41(10).

C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>BrOSi (303.3) Ber. C 51.47 H 7.64 Br 26.35 Gef. C 51.72 H 7.17 Br 26.95

*(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)phenylmethyl-trimethylsilyl-ether (3e)*: Ausb. 97%, Sdp. 109°C/0.0013 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.50–7.15 (m, 5H, Ph); 4.63 (s, 1H, CHO); 2.2–1.0 (m, 10H, Norcaran-Gerüst-H); 0.01 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 142.79 (s, 1C, C(1')); 127.64/127.56 (d, 5C, C(2',3',4',5',6')); 73.74 (d, 1C, C(1)); 49.05 (s, 1C, C(7'')); 25.03/24.93 (d, 2C, C(1'',6'')); 21.94/21.50/20.09/18.87 (t, 4C, C(2'',3'',4'',5'')); 0.81 (q, 3C, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3085, 3030, 2940, 2860, 1490, 1450, 1250, 1200, 1170, 1120, 1090, 1070, 1030, 910, 880, 840, 700, 600 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/e* = 354(1%), 352(1), 273(20), 179(65), 141(45), 103(100), 91(25), 73(65).

C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>BrOSi (353.4) Ber. C 57.78 H 7.13 Br 22.62 Gef. C 57.77 H 7.26 Br 22.61

(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)(4-methoxyphenyl)methyl-trimethylsilyl-ether (3f): Ausb. 98%, Schmp. 87.5–88°C, farblose Nadeln aus Methanol. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.45/6.9 (AA'BB'-System, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 3.9 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); 2.2–1.3 (m, 10H, Norcaran-Gerüst-H); 0.01 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3000, 2935, 2865, 2835, 1610, 1585, 1505, 1460, 1300, 1245, 1170, 1120, 1070, 1030, 880, 835 cm<sup>-1</sup>. – MS: m/e = 384(2%), 382(2), 369(<1), 367(<1), 303(21), 209(100).

C<sub>18</sub>H<sub>27</sub>BrO<sub>2</sub>Si (383.4) Ber. C 56.38 H 7.10 Br 20.84 Gef. C 56.33 H 7.08 Br 20.76

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Eliminierung der Silylether 3 zu den substituierten Methylencyclopropanen 4: Es wurden 10 mmol 3 unter Argon in 50 ml absol. THF und 50 ml absol. Pentan gelöst und auf –90 bis –100°C gekühlt. Bei dieser Temp. tropfte man vorsichtig 22 mmol tert-Butyllithiumlösung zu. Dann ließ man das intensiv gelbe Reaktionsgemisch sehr langsam auf –25°C aufwärmen<sup>18</sup>. Anschließend wurde mit 50 ml 0.5N HCl hydrolysiert, worauf sich zwei Phasen bildeten. Die wäßrige Phase extrahierte man mit drei 25-ml-Portionen Pentan, wusch diese mit 25 ml gesättigter Natriumchloridlösung und trocknete sie über Natriumsulfat. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer erhielt man das Rohprodukt. Die Rohausbeute an 4 wurde nun mittels Gaschromatographie bestimmt. Zur weiteren Reinigung destillierte man die Rohprodukte in einer Mikrodestillationsanlage<sup>19</sup>.

7-Propylidenbicyclo[4.1.0]heptan (4a): Ausb. (nach Destillation) 65%, Sdp. 34°C/2.6 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.7 (m, 1H, =CH–); 2.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 1.9–0.8 (m, 10H, Norcaran-Gerüst-H); 1.05 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 2930, 2850, 2650, 1455, 1445, 1370, 1340, 1325, 1280, 1150, 1070, 970, 900, 870 cm<sup>-1</sup>. – MS: m/e = 136(6%), 121(58), 108(22), 107(54), 95(20), 94(26), 93(62), 91(39), 82(8), 81(19), 80(21), 79(100), 77(34), 68(13), 67(64), 66(8), 65(13), 55(20), 53(17), 51(9), 41(26), 39(20), 29(7), 27(10).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 Gef. C 88.00 H 11.82

7-(2,2-Dimethylpropyliden)bicyclo[4.1.0]heptan (4b): Ausb. (nach Destillation) 68%, Sdp. 69°C/6.5 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.72 (s, 1H, =CH–); 2.0–1.0 (m, 10H, Norcaran-Gerüst-H); 1.1 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). – IR (Film): 2930, 2880, 1480, 1460, 1450, 1360, 1270, 1250, 1200, 1150, 1090, 1030, 920, 870, 830, 810, 720 cm<sup>-1</sup>. – MS: m/e = 164(5%), 149(65), 135(9), 121(18), 107(12), 97(25), 93(19), 81(28), 73(20), 71(26), 69(50), 57(100), 55(42), 43(46), 41(68), 29(36).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub> (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.61 H 12.25

7-Octylidenbicyclo[4.1.0]heptan (4c): Rohausb. 98%, nach Destillation 69%, Sdp. 71°C/0.26 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.65 (m, 1H, =CH–); 2.15 (m, 2H, CH<sub>2</sub> α zur Doppelbindung); 1.9–1.1 (m, 20H, Norcaran-Gerüst-H, 10 CH<sub>2</sub>); 0.9 (t, 3H, CH<sub>3</sub>). – IR (CCl<sub>4</sub>): 2920, 2840, 2660, 1455/1445, 1375, 1345, 1325, 1250, 1150, 1140, 1085, 975, 870, 720 cm<sup>-1</sup>. – MS: m/e = 206(5%), 191(<1), 177(2), 149(13), 135(100), 121(55), 107(30), 93(68), 79(64), 67(59), 55(23), 41(26).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub> (206.4) Ber. C 87.30 H 12.70 Gef. C 87.14 H 12.70

7-Allylidenbicyclo[4.1.0]heptan (4d): Rohausb. 96%, nach Destillation 65%, Sdp. 52°C/6.5 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.9–6.0 (m, 2H, 2 =CH–); 5.5–4.8 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>); 2.4–1.1 (m, 10H, Norcaran-Gerüst-H). – IR (CHCl<sub>3</sub>): 3080, 3040, 2980, 2940, 2860, 1770, 1720, 1610, 1450, 1170, 1135, 1040, 1000, 900 cm<sup>-1</sup>. – MS: m/e = 134(14%), 119(34), 105(48), 91(100), 80(45), 79(51), 77(46), 67(24).

7-Benzylidenbicyclo[4.1.0]heptan (4e): Rohausb. 96%, nach Destillation 75%, Sdp. 52°C/0.001 mbar. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): 7.6–7.0 (m, 5H, Ph); 6.65 (s, 1H, =CH–); 2.1–1.0 (m, 10H, Norcaran-Gerüst-H). – IR (Film): 3080, 3060, 3020, 2980, 2940, 2860, 1600, 1500/1490, 1450, 1345, 1330, 1175, 1155, 1090, 1070, 1030, 975, 910, 875, 845, 750, 725, 700 cm<sup>-1</sup>. – MS: m/e =

184(45%), 183(11), 169(14), 155(38), 154(24), 141(100), 140(60), 130(25), 129(41), 128(49), 115(45), 114(25), 102(8), 93(7), 91(32), 77(20), 65(10), 63(9), 51(11), 41(10), 39(12).

$C_{14}H_{16}$  (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 91.06 H 8.88

*7-(4-Methoxyphenylmethyl)bicyclo[4.1.0]heptan* (4f): Rohausb. 93%, nach Destillation 77%, Sdp. 88°C/0.006 mbar. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 7.25/6.7 (AA'/BB'-System, 4H,  $C_6H_4$ ); 6.56 (s, 1H, =CH–); 3.72 (s, 3H,  $OCH_3$ ); 2.1–1.0 (m, 10H, Norcaran-Gerüst-H). – IR ( $CCl_4$ ): 2920, 2850, 1600, 1570, 1505, 1460, 1445, 1435, 1300, 1280, 1240, 1170, 1105, 1030, 875, 850, 835  $cm^{-1}$ . – MS:  $m/e$  = 214(86%), 199(14), 185(29), 183(25), 172(50), 171(100), 159(28), 145(18), 141(41), 129(21), 128(23), 121(25), 115(25), 91(14), 89(6), 77(14), 65(7), 51(5), 39(6), 28(20).

*Arbeitsvorschrift zur Addition von 1 an Cyclohexanon*: Es wurden 12.7 g (50 mmol) 7,7-Dibromnorcaran in 100 ml absol. THF gelöst und bei –95 bis –100°C 50 mmol Butyllithiumlösung zutropft. Dann rührte man 1 h bei dieser Temp., bevor man vorsichtig 5.18 ml (= 4.9 g; 50 mmol) frisch destilliertes Cyclohexanon zutropfte. Anschließend ließ man weitere 3 h bei –90 bis –100°C reagieren, bevor man, ohne das Reaktionsgemisch aufwärmen zu lassen, analog der Allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Addition an Aldehyde aufarbeitete. Man erhielt 5.85 g (43%) *1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)cyclohexanol* (5): Sdp. 98°C/0.003 mbar, Schmp. 41–42°C, umkristallisiert aus Methanol. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 2.4–1.0 (m, 20H, Norcaran-Gerüst-H, Cyclohexan-H); 0.85 (m, 1H, OH). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 75.04 (s, 1C, C(1)); 52.46 (s, 1C, C(7')); 36.13 (t, 2C, C(2, 6)); 25.33 (t, 1C, C(4)); 24.01 (d, 2C, C(1',6')); 22.27/20.22/18.64 (t, 6C, C(3,5/2',5'/3',4'))<sup>20</sup>. – IR (KI): 3600, 3000, 2920, 2850, 1445, 1360, 1345, 1255, 1180, 1150, 1120, 1055, 970, 918, 903, 850, 833, 765, 750, 678  $cm^{-1}$ . – MS:  $m/e$  = 274(<5%), 272(<5), 256(16), 254(15), 193(11), 192(12), 176(15), 175(100), 174(29), 149(23), 145(14), 133(22), 131(25), 110(85), 107(34), 95(40), 91(60), 81(66), 79(66), 67(75), 65(19), 55(36), 41(55), 39(28).

$C_{13}H_{21}BrO$  (273.2) Ber. C 57.15 H 7.75 Gef. C 56.95 H 7.58

*Arbeitsvorschrift zur Silylierung des Ketonadduktes 5 zu 1-(7-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)cyclohexyl-trimethylsilyl-ether* (6): Es wurden 3.25 g (11.9 mmol) 5 in 30 ml frisch über KOH destilliertem Pyridin gelöst und 2.6 ml (= 2.1 g, 13 mmol) Hexamethyldisilazan (HMDS) sowie 3.4 ml (= 5.2 g, 26 mmol) Iodtrimethylsilan unter leichtem Kühlen bei Raumtemp. zugegeben. Danach ließ man das braune Reaktionsgemisch 24 h bei derselben Temp. ausreagieren. Die Aufarbeitung erfolgte analog der Allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Silylierung der Aldehydaddukte. Man erhielt 4.74 g eines gelben, öligen Rohproduktes, das säulenchromatographiert wurde (15-cm-Kieselgelsäule, Durchmesser 3.5 cm, Korngröße 0.063–0.2 mm, Elutionsmittel Methylchlorid). Ausb. 3.95 g (96%) des farblosen Öls 6. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 2.2–0.9 (m, 20H, Norcarangerüst-H, 5  $CH_2$ ); 0.23 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 79.24 (s, 1C, Cyclohexyl-C(1)); 58.94 (s, 1C, Bicycloheptyl-C(7')); 37.88 (t, 2C, C(2,6)); 26.21 (d, 2C, C(1',6')); 25.71 (t, 1C, C(4)); 22.27/20.22/18.64 (t, 6C, C(3,5/2',5'/3',4')); 2.44 (q, 3C,  $Si(CH_3)_3$ ). – IR ( $CCl_4$ ): 2930, 2855, 1455, 1440, 1340, 1270, 1255, 1245, 1150, 1060, 1025, 910, 900, 880, 840, 710, 680, 640  $cm^{-1}$ . – MS:  $m/e$  = 346(7%), 344(7), 331(2), 329(2), 303(3), 301(3), 289(1), 287(1), 275(5), 273(4), 265(25), 183(15), 175(35), 171(98), 110(15), 107(9), 91(19), 81(22), 79(18), 73(100), 67(17), 55(12), 45(9), 41(15).

$C_{16}H_{29}BrOSi$  (345.4) Ber. C 55.63 H 8.46 Br 23.14 Gef. C 55.64 H 8.44 Br 23.25

*7-Cyclohexylidenbicyclo[4.1.0]heptan* (7): Die Eliminierung des Silyl ethers 6 erfolgte analog zu den Silylthern 3. Entgegen der Vorschrift wurde das Rohprodukt diesmal chromatographiert (Säule 18 cm  $\times$  3 cm, Silicagel 90, 0.06–0.2 mm Korngröße; Elutionsmittel Hexan). Ausb. 67%. –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 2.2 (m, 4H,  $CH_2$   $\alpha$  zur Doppelbindung); 2.0–1.1 (m, 14H, übrige H);

0.9 (m, 2H, H am Dreiring). – IR (CCl<sub>4</sub>): 2920, 2840, 1455, 1440, 1360, 1325, 1230, 1150, 1090, 960, 890, 850, 840, 830 cm<sup>-1</sup>. – MS: *m/e* = 176(68%), 161(17), 148(26), 147(45), 133(50), 105(45), 95(38), 94(50), 93(68), 91(80), 81(46), 79(100), 77(36), 67(51), 65(19), 55(24), 53(20), 51(10), 41(43), 39(28).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub> (176.3) Ber. C 88.56 H 11.44 Gef. C 88.67 H 11.41

- 1) Teil der geplanten Dissertation von R. Hässig, ETH Zürich.
- 2) Postdoktorand an der ETH Zürich, 1978/79; derzeitige Adresse: Hoechst AG, Hauptlabor G 830, Postfach 800320, D-6230 Frankfurt-Hoechst.
- 3) Übersichten: D. Wendisch, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. IV/3, Carbocyclische Dreiringverbindungen, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1971; A. Greenberg und J. F. Liebmann, Strained Organic Molecules, Acad. Press, New York 1978.
- 4) R. K. Siemionko und J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. **102**, 3870 (1980), und die dort zitierte Literatur.
- 5) J. Tsuji, Organic Synthesis with Pd Compounds, Springer Verlag, Berlin 1980.
- 6) Übersicht: B. M. Trost und D. M. T. Chou, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6361 (1980), und die dort zitierte Literatur.
- 7) Gleichung (1): G. Balavoine, C. Eskenazi und M. Gillemot, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 1109. – Gleichung (2): Y. Inoue, T. Hibi, M. Satake und H. Hashimoto, ebenda **1979**, 982. – Pd<sup>0</sup>-katalysierte Reaktion von Methylencyclopropan mit Allenen: P. Binger und U. Schuchardt, Chem. Ber. **113**, 1063 (1980). – Vgl. auch Ni<sup>0</sup>-katalysierte Trimerisierung von Methylencyclopropan: P. Binger, A. Brinkmann und J. McMeeking, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 1065.
- 8) Ältere Beispiele zitiert in W. Rahman und H. G. Kuivila, J. Org. Chem. **31**, 772 (1966).
- 9) E. E. Schweizer, C. J. Berninger und J. G. Thompson, J. Org. Chem. **33**, 336 (1968). – N. A. Donskaya, T. V. Akhachinskaya, T. V. Leonova, E. V. Shulishov und Yu. S. Shabarov, Zh. Org. Khim. **16**, 563 (1980). – J. Salatiel und A. Fadel, Tetrahedron Lett. **1979**, 4375 (1979).
- 10) M. Tanabe und R. A. Walsh, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3522 (1963); H. D. Hartzler, ebenda **86**, 526 (1964); J. B. Hendrickson, D. D. Sternbach und K. W. Bair, Acc. Chem. Res. **10**, 306 (1977).
- 11) H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **81**, 4256 (1959); E. F. Ullmann und W. J. Franschawe, ebenda **83**, 2379 (1961); W. J. Ball und S. R. Landor, Proc. Chem. Soc., London **1961**, 246; H. M. Frey, Trans. Faraday Soc. **57**, 951 (1961).
- 12) L. Friedmann und H. Shechter, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1002 (1960).
- 13) <sup>13a</sup>) D. Seebach, M. Braun und N. Du Preez, Tetrahedron Lett. **1973**, 3509. – <sup>13b</sup>) M. Braun und D. Seebach, Angew. Chem. **86**, 279 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 277 (1974). – <sup>13c</sup>) M. Braun, R. Dammann und D. Seebach, Chem. Ber. **108**, 2368 (1975). – <sup>13d</sup>) M. Braun und D. Seebach, Chem. Ber. **109**, 669 (1976). – <sup>13e</sup>) R. Dammann, M. Braun und D. Seebach, Helv. Chim. Acta **59**, 2821 (1976). – <sup>13f</sup>) R. Dammann und D. Seebach, Chem. Ber. **112**, 2167 (1979). – <sup>13g</sup>) D. Seebach, R. Dammann, H. J. Lindner und B. Kitzschke, Helv. Chim. Acta **62**, 1143 (1979). – <sup>13h</sup>) D. Seebach, H. Neumann und R. Dammann, Helv. Chim. Acta **62**, 1162 (1979).
- 14) M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. **1969**, 4659; L. Skatėbėl, G. A. Absharoun und T. Greibrokk, ebenda **1973**, 1367.
- 15) D. Seyferth und R. L. Lambert, J. Organomet. Chem. **55**, C 53 (1973).
- 16) Modifizierte Methode von C. C. Sweeley, R. Bentley, M. Makita und W. W. Wells, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2398 (1965).
- 17) In den meisten Fällen war die Umsetzung bereits nach 10 Minuten praktisch quantitativ (nach GC).
- 18) Man benötigt dazu mindestens 5 Stunden. Ließ man das Reaktionsgemisch rascher aufwärmen, konnten größere Mengen des *tert*-Butyllithium-Additionsproduktes nachgewiesen werden.
- 19) Vorsicht: die Methylencyclopropane sind thermisch labil! Es muß bei so tiefer Temperatur wie möglich destilliert werden, da sonst viel Produkt durch Zersetzung verloren geht.
- 20) Durch den Vergleich von <sup>13</sup>C-NMR-Daten früherer Arbeiten<sup>13f,g</sup> konnte die Konfiguration am Zentrum 7' des Norcarangerüstes eindeutig zugeordnet werden. Es handelt sich um das *exo*-Brom-*endo*-cyclohexyl-Isomere, was die Ergebnisse früherer Arbeiten<sup>13f,g,15</sup> bestätigt.

[365/81]