

5. Versuche zur Synthese von Calicen aus trisubstituierten Cyclopropanen und Cyclopentenon¹⁾

von Andreas Weber, Roberto Galli²⁾, Gabriele Sabbioni³⁾, Urs Stämpfli, Stefan Walther⁴⁾
und Markus Neuschwander*

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(17. XI. 88)

Attempted Synthesis of Calicene from Trisubstitued Cyclopropanes and Cyclopentenone

The Li carbenoids **4**, prepared by treatment of substituted 1,1-dihalocyclopropanes with BuLi, are reacted with cyclopent-2-enone under thermodynamic and kinetic control (*Scheme 1*). In general, the latter procedure gives better yields of cyclopropylcyclopentenols **5a–e**, but the reaction seems to be controlled mainly by the steric and electronic properties of the substituent Y. So, with **4b** and **4e**, the main reaction is the attack of the carbenoid at C(1) of cyclopent-2-enone, while **4a** (Y = PhS) predominantly deprotonates the ketone (*Scheme 4*). Whereas **5d** and **5e** can easily be converted to the dihydrocalicenes **6d** and **6e** (*Scheme 6*), the attempted elimination of H₂O from **5a–c** leads to the rearranged products **13–16** due to the opening of the cyclopropane ring (*Scheme 5*). Finally, the generation of the parent compound **2** from the silylated precursor **6d** is attempted: treatment with MeO[–] gives the addition products **18A/18B**, while the reaction with Br₂ provides **19** by a bromination/dehydrobromination sequence (*Scheme 7*).

1. Einleitung. – Seit rund 20 Jahren wird in verschiedenen Laboratorien versucht, die einfachsten Vertreter der Klasse der Fulvene und Fulvalene, Triäfulven (**1**) und Calicen (**2**; *Schema 1*), zu isolieren. Obwohl in dieser Zeit viele substituierte Triäfulvene und Calicene hergestellt wurden, konnte der Grundkörper **1** erst vor kurzem bei tiefer Temperatur spektroskopisch nachgewiesen werden [6] [7], während die Synthese von **2** bis heute nicht gelungen ist. Die Schwierigkeiten bei der Herstellung von **1** und **2** sind nicht nur auf ihre geringe Stabilität zurückzuführen. Sie beruhen auch darauf, dass sich viele Verfahren zur Herstellung substituierter Triäfulvene und Calicene nicht auf die Grundkörper übertragen lassen. So ergibt das vermutlich beste Verfahren, nämlich die Kupplung von Cyclopentadienid mit substituierten Cyclopropenyl-Kationen, wohl Calicene mit potentiellen Abgangsgruppen am Dreiring, doch führt die Abspaltung dieser Schutzgruppen unter Dimerisierung zur Bildung von Bicalicen [8]. Andererseits erfolgt der Angriff von Cyclopentadienid an 3,3-Dichlorocycloprop-1-en an der Doppelbindung, so dass das Cl-Atom im isolierten Dihydrocalicen irreversibel in Vinyl-Stellung sitzt [9].

Ein grundsätzlich anderes Verfahren zur Synthese von **1** und **2** geht von trisubstituierten Cyclopropanen der Struktur **3** mit 3 potentiellen Abgangsgruppen aus (*Schema 1*).

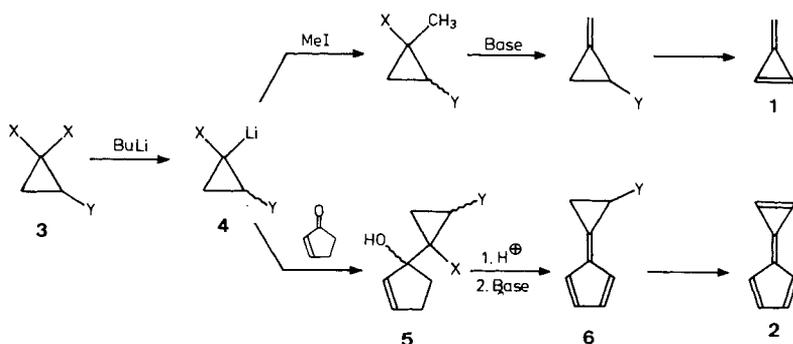
¹⁾ 56. Mitt. über Fulvene, Fulvalene; 55. Mitt. [1]: Kurzmitt. [2].

²⁾ Teil der Diplomarbeit [3].

³⁾ Teil der Diplomarbeit [4].

⁴⁾ Teil der Dissertation [5].

Schema 1



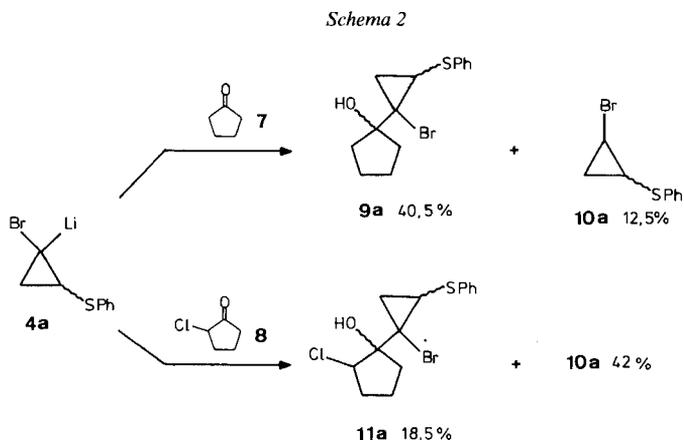
Zwar ist eine direkte Substitution von X in **3** mit Methyl- oder Cyclopentadienyl-Anionen nicht möglich; doch lassen sich durch X/Li-Austausch die nucleophilen Carbenoide **4** erzeugen, welche bei Temperaturen unterhalb -90° genügend stabil sind, um mit geeigneten Elektrophilen umgesetzt zu werden. So führt die Reaktion von **4** mit MeI und anschliessende Elimination von HX zu monosubstituierten Methylidencyclopropanen, welche sich durch Umwandlung der Gruppe Y in aussichtsreiche Triafulven-Vorstufen überführen lassen [1].

Zur Synthese entsprechender Calicen-Vorstufen müssen die Carbenoide **4** mit einem geeigneten 'elektrophilen Cyclopentadien' umgesetzt werden, was eine Umpolung der normalen Cyclopentadien-Reaktivität bedingt. Als einfachstes elektrophiles Cyclopentadien bietet sich das entsprechende Kation an [10], doch lässt dessen geringe Stabilität erhebliche Schwierigkeiten bei der Kupplung mit den Carbenoiden erwarten. Auch der Einsatz von Cyclopentadienon als 'umgepoltes Cyclopentadien' scheitert an dessen Instabilität, da selbst bei tiefer Temperatur augenblicklich Dimerisierung oder, in Gegenwart geeigneter Substrate, Cycloadditionsreaktionen beobachtet werden [11]. Solche Additionsprodukte könnten allerdings als 'maskiertes Cyclopentadienon' verwendet werden mit der Absicht, daraus das Dien durch *retro-Diels-Alder*-Reaktion wieder freizusetzen. Entsprechende Umsetzungen zwischen Carbenoiden der Struktur **4** und dem [4 + 2]-Cycloaddukt von Cyclopentadienon mit Cyclopentadien führten aber bis heute nicht zum Ziel [12].

Ein einfaches, auch im präparativen Maßstab gut zugängliches 'umgepoltes Cyclopentadien' ist Cyclopent-2-enon, welches mit einfachen Li-Carbenoiden in vielen Fällen am Carbonyl-C-Atom reagiert [13]. Allerdings kann die *Michael*-Addition nicht immer völlig zurückgedrängt werden. Das grösste Problem besteht aber darin, dass die Carbenoide **4** nicht nur nucleophile, sondern auch basische Eigenschaften aufweisen, so dass die Umsetzung mit Cyclopentenon zur Bildung von Monobromo-cyclopropanen ($X = \text{Br}$) führen kann. Auch bei der säurekatalysierten Abspaltung von H_2O aus den Cyclopentenolen **5** sind Schwierigkeiten zu erwarten, da die Generierung eines Carbeniumions die Öffnung des benachbarten Cyclopropan-Rings bewirken kann. Die anschliessende Elimination von HX hingegen dürfte wegen der Acidität der Cyclopentadien-Protonen leicht erfolgen.

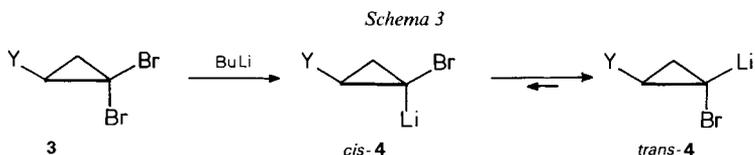
Wir berichten im folgenden über die Reaktion von Carbenoiden der Struktur **4** mit Cyclopent-2-enon sowie über Versuche, aus den entsprechenden Additionsprodukten Calicen (**2**) zu erzeugen.

2. Versuche an Modellverbindungen. – Um erste Hinweise auf das nucleophile bzw. basische Verhalten der Carbenoide **4** zu erhalten, wurde zuerst die Reaktion von **4a** mit den leichterhältlichen Ketonen **7** und **8** untersucht (Schema 2). Dabei stellt sich heraus, dass **4a** in der Tat auch als Base wirkt, da in beiden Fällen neben den Cyclopentanolanolen **9a** bzw. **11a** auch die *cis/trans*-Bromocyclopropane **10a** isoliert werden (Schema 2). Das

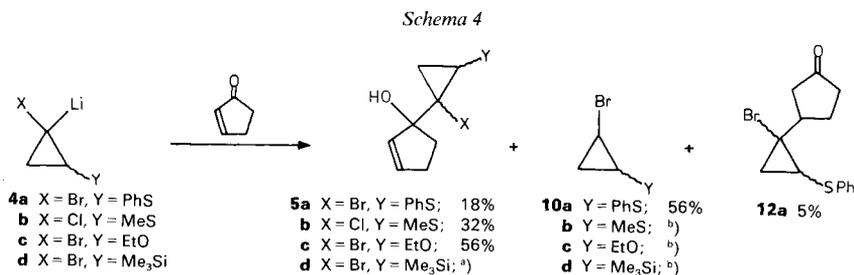


Verhältnis **9a** bzw. **11a/10a** hängt offensichtlich stark vom verwendeten Lösungsmittel ab: in Me_2O wird vorzugsweise das gewünschte Additionsprodukt gebildet, in THF hingegen ist **9a** nur noch in Spuren nachweisbar. Die Cyclopentanoole **9a** und **11a** fallen unter den gewählten Reaktionsbedingungen als *cis/trans*-Gemische an (PhS- und Br-Substituent *cis*- bzw. *trans*-ständig), welche sich chromatographisch relativ leicht trennen lassen. Eine eindeutige Zuordnung der erhaltenen Spektrensätze zum jeweiligen Isomeren ist aber bis jetzt nicht gelungen.

3. Synthese von Cyclopropylcyclopentenolen. – Wie bereits Kitatani *et al.* [14] vermutet haben, dürfte die Metallierung der Dibromocyclopropane meist von der sterisch günstigeren Seite erfolgen (Schema 3). Das unter kinetischer Kontrolle erzeugte *cis*-**4** eignet sich hervorragend zur Addition an Carbonylgruppen, doch kann die Äquilibrierung zum thermodynamisch günstigeren *trans*-**4** je nach Art des Substituenten Y schon bei tiefer Temperatur erfolgen.



In *trans*-**4** ist die nucleophile (C–Li)-Bindung stark abgeschirmt, so dass bei raumbespruchenden Gruppen Y die Reaktivität von **4** gegenüber Carbonylverbindungen reduziert wird. So führt die Umsetzung von **4a** (X = Br, Y = PhS) mit Cyclopentenon hauptsächlich zur Deprotonierung des Ketons, so dass als Hauptprodukt das *cis/trans*-Gemisch **10a** isoliert wird, neben 18% des gewünschten **5a**, 6% Edukt **3a** und 5% *Michael*-Addukt **12a** (Schema 4). Mit dem wesentlich kleineren MeS-Substituenten an C(2), d. h. mit **4b**, entsteht hingegen nur noch das gewünschte Bromhydrin **5b**, allerdings mit bescheidener Ausbeute (32%).



^{a)} **5d** wurde nicht isoliert, sondern lediglich zum Fulven **6d** umgesetzt.

^{b)} Nicht isoliert.

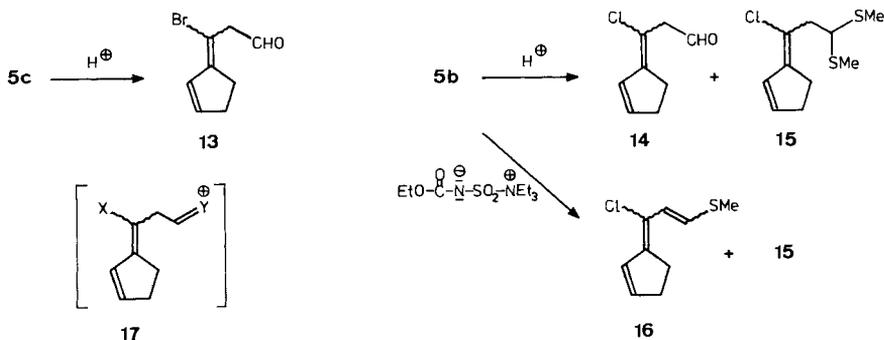
Erstaunlicherweise ist es bisher nie gelungen, sterisch einheitliche Cyclopropylcyclopentenoile **5** (*cis* oder *trans* bzgl. X und Y) zu fassen: Selbst unter 'kinetischer Kontrolle'³⁾ und bei sehr tiefer Reaktionstemperatur (bis –115°) fallen die Halohydrine **5** immer als z. T. untrennbare Isomerengemische an. Offensichtlich reicht die Geschwindigkeit zur zumindest teilweisen Epimerisierung gemäss *cis*-**4** ⇌ *trans*-**4** aus. Aus dem Verhältnis der isolierten Produkte darf jedoch nicht unbedingt auf dasjenige der Carbenoide geschlossen werden, da verschiedene Faktoren wie z. B. Aggregat-Bildung oder intramolekulare Komplexierung die Abfang-Reaktion beeinflussen. Dies trifft insbesondere für die beiden thio-substituierten Carbenoide **4a** und **4b** zu, in denen die Komplexierung S → Li für die rasche Erzeugung des *trans*-Carbenoids verantwortlich sein könnte. Zur Abklärung dieser Fragen sind nach ersten Vorarbeiten [15] zur Zeit systematische Untersuchungen im Gang. Bis heute steht lediglich fest, dass bei Reaktionen unter kinetischer Kontrolle durchwegs höhere Ausbeuten an **5** erzielt werden als unter thermodynamischer Kontrolle.

Von den 4 theoretisch möglichen Enantiomerenpaaren lassen sich aus dem Gemisch **5a** deren zwei durch präp. HPLC isolieren und spektroskopisch charakterisieren. Die minimalen Unterschiede in ihren NMR-Spektren erlauben jedoch keine eindeutige Zuordnung. Ebenso sind alle Versuche gescheitert, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten.

4. Eliminationsversuche. – Der nächste Schritt in der geplanten Reaktionssequenz (vgl. Schema 1) besteht in der Elimination von H₂O aus den Cyclopentenolen **5** und der sofortigen Abspaltung von HX zu den Dihydrocalicenen **6**. Die effiziente Synthese der Calicene **6** scheidet aber einerseits an der ausgeprägten Temperatur-, Säure- und Base-Empfindlichkeit der Cyclopentenoile **5** und andererseits an der Tatsache, dass die Erzeugung eines Carbeniumions bei den elektronendonator-substituierten Halohydrinen **5a–c** zur Öffnung des Cyclopropan-Rings führt. So ergibt die Umsetzung von **5c** mit TsOH in Benzol quantitativ den sehr instabilen Aldehyd **13**, während bei der analogen Reaktion

⁵⁾ Die Metallierung von **3** mit BuLi erfolgt in Gegenwart von Cyclopentenon bei –95°.

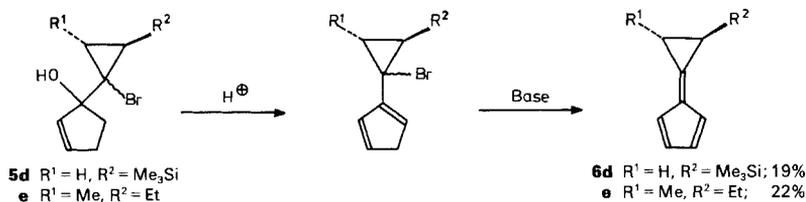
Schema 5



mit **5b** die Ringöffnungsprodukte **14** und **15** gebildet werden (Schema 5). Wird **5b** hingegen mit *N*-(Ethoxycarbonyl)-*S*-(triethylammonium)sulfonyl-imid umgesetzt, dann werden das Thioacetal **15** und der Thioether **16** isoliert. Analoge Resultate erhält man auch mit dem Cyclopentenol **5a**, was darauf hinweist, dass der Dreiring von Cyclopropylcyclopentenolen **5** mit π -Elektronendonatorgruppen *Y* unter den Reaktionsbedingungen sehr leicht geöffnet wird ($\rightarrow 17$).

Aus den Cyclopentenolen **5d** und **5e** hingegen lassen sich mit TsOH in Benzol die entsprechenden Cyclopropylcyclopentadiene gewinnen, welche wegen ihrer Instabilität am besten ohne Reinigung in die Fulvene umgesetzt werden (Schema 6). Die Elimination von HBr zu **6d** bzw. **6e** lässt sich leicht und sehr schonend durch Chromatographie an Aluminiumoxid durchführen. Die charakteristische Farbe von **6d** und **6e** erlaubt dabei die leichte Identifizierung und Isolierung.

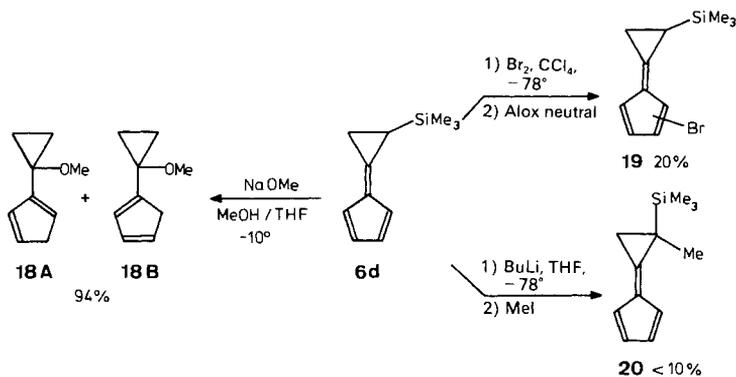
Schema 6



Das silylierte Dihydrocalicen **6d** kann als direkte Calicen-Vorstufe eingesetzt werden, wenn es gelingt, den Me_3Si -Substituenten durch eine Abgangsgruppe zu ersetzen oder am benachbarten sp^3 -Zentrum des Cyclopropan-Rings eine weitere funktionelle Gruppe einzuführen. Die Spaltung der (C–Si)-Bindung unter Bildung eines Cyclopropyl-Anions sollte eigentlich durch die exocyclische Fulven-Doppelbindung begünstigt werden⁶⁾. Allerdings besteht auch die Möglichkeit, dass durch Delokalisierung ein Cyclopropenylcyclopentadienid gebildet wird, das dann von Elektrophilen am Fünfring angegriffen

⁶⁾ Methylidencyclopropan kann mit BuLi in THF bei 10° selektiv am Dreiring deprotoniert und alkyliert werden [16].

Schema 7



werden könnte. Unsere Versuche zeigen, dass die (C–Si)-Bindung unter gewissen Bedingungen tatsächlich gespalten werden kann (Schema 7): mit CsF in MeOH tritt zwar keine Reaktion (bei 0°) bzw. eine Polymerisation (bei 25°) ein, mit BuLi in THF bei –78° erfolgt Deprotonierung ohne Verdrängung des Me₃Si-Substituenten, wie die Bildung von **20** zeigt. Mit MeO[–] aber gelingt die Abspaltung der Me₃Si-Gruppe, doch wird das gebildete Dihydrocalicen von MeO[–] sofort an C(6) des Fulvens angegriffen. Als Reaktionsprodukt kann mit 94% Ausbeute ein Gemisch der tautomeren Cyclopentadiene **18A** und **18B** isoliert werden. Schliesslich ergibt die Umsetzung von **6d** mit Br₂ in CCl₄ bei –78° ein Gemisch von im Fünfring doppelt bromierten Silanen (Analyse des ¹H-NMR-Spektrums des Rohprodukts, Verschwinden der Fulven-Farbe). Beim chromatographischen Reinigungsversuch an Kieselgel tritt allerdings Polymerisation ein, während an neutralem Aluminiumoxid bereits bei –55° HBr eliminiert wird, was zur Bildung eines Gemisches von bromierten Dihydrocalicenen **19** führt.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass Carbenoide der Struktur **4** unter gewissen sterischen und/oder elektronischen Voraussetzungen an C(1) von Cyclopent-2-enon addiert werden können. Die erhaltenen Cyclopropylcyclopentenole **5d** und **5e** lassen sich in die entsprechenden Dihydrocalicene **6d** bzw. **6e** überführen. Hingegen ergeben sämtliche Versuche, aus **5a–c** H₂O zu eliminieren, die Umlagerungsprodukte **13–16**, welche durch Öffnung des benachbarten Cyclopropan-Rings gebildet werden.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.402-0.82, 2.234-0.84 und 2.003-0.86) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Reaktionen wurden in ausgeflamten und mit N₂ gespülten Gefässen unter N₂ durchgeführt, wobei mit mechanischen Rührern gerührt wurde. THF wurde unmittelbar vor Gebrauch über LiAlH₄ destilliert, Me₂O aus einer Bombe bei –78° in einem Kolben kondensiert, durch Zugabe von LiAlH₄ getrocknet und direkt in den Reaktionskolben einkondensiert. Die Kühlbäder wurden durch teilweises Ausfrieren von CH₂Cl₂ (–95°) bzw. Et₂O (–115°) mit flüssigem N₂ hergestellt. Eindampfen im Rotationsverdampfer bei RT./12 Torr; i.HV. = 10^{–4} bis 10^{–5} Torr. UV: Perkin-Elmer 554. IR: Perkin-Elmer 399B. NMR: Varian EM-360L, Bruker WP-80 und Varian XL-100. MS: Varian-Mat CH5-DF.

1. Versuche an Modellverbindungen. – 1.1. *1-Bromo-1-lithio-2-(phenylthio)cyclopropanid (4a)* in Me_2O . In 308 mg (1 mmol) 1,1-Dibromo-2-(phenylthio)cyclopropan (**3a**) bei -115° werden 5 ml Me_2O einkondensiert. Um eine möglichst feinteilige Suspension zu erhalten, wird **3a** durch Erwärmen auf -40° in Lsg. gebracht und durch erneutes Abkühlen auf -115° als feine Nadeln ausgefällt. Dann wird aus einer Spritze 1 mol-Äquiv. BuLi zugegeben (ca. 1,5M in Hexan) und bei ca. -105° weitergerührt, wobei sich **3a** langsam löst. Nach ca. 1 h ist der Br/Li Austausch beendet, und die gelbe Lsg. kann für weitere Reaktionen verwendet werden.

1.2. *Diastereoisomere 1-[1-Bromo-2-(phenylthio)cycloprop-1-yl]cyclopentan-1-ole (9a)*. Zu einer Lsg. von 2 mmol **4a** in Me_2O werden bei -115° in einem Guss 324 mg (4 mmol) frisch über $CaCl_2$ dest. Cyclopentanon gegeben. Nach 2 h wird das Kühlbad entfernt und die Lsg. innert 1 h auf -95° erwärmt. Dann wird das Gemisch auf 50 ml Et_2O/H_2O 1:1 gegossen. Man lässt das Me_2O verdunsten, trennt die Phasen, extrahiert mit 25 ml Et_2O , trocknet die org. Phase ($MgSO_4$) und dampft ein. Das gelbe Öl wird mit CH_2Cl_2 über Kieselgel chromatographiert: 140 mg (12,5%) **10a**, 10,78 mg (12,5%) **9a'** und 172 mg (28%) **9a''**.

9a': IR ($CHCl_3/CS_2$): 3560w, 3480m, 3070m, 3059m, 2948m, 2864m, 1580m, 1480m, 1472m, 1438m, 1350m, 1320m, 1276m, 1195m, 1170w, 1118m, 1089m, 1070m, 1054m, 1025m, 1010m, 987m, 918m, 983w, 738s, 700m, 689m. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 7,43–7,11 (m, 5 H); 3,01 (X, 1 H); 2,55 (br. s, 1 H); 2,28–1,11 (m, 10 H). MS: 312, 314 (2, 2, M^+); 149 (3), 147 (4), 139 (6), 135 (5), 124 (3), 123 (23), 112 (5), 111 (9), 110 (100), 109 (7), 105 (8), 95 (19), 91 (7), 85 (6), 79 (9), 77 (8), 67 (11), 65 (5), 55 (6), 53 (5), 51 (4), 45 (5), 43 (4), 41 (6), 39 (5).

9a'': IR ($CHCl_3/CS_2$): 3585w, 3558m, 3068m, 3056m, 2999w, 2957m, 2864m, 1582m, 1478m, 1439m, 1342m, 1304m, 1280w, 1194m, 1180w, 1136w, 1050w, 1037w, 1025m, 1010m, 980m, 929w, 888w, 738s, 697m, 689m. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 7,54–7,07 (m, 5 H); 2,48 (X von ABX, 1 H); 2,07 (s, 1 H); 1,99–1,52 (m, 9 H); 1,21 (A von ABX, 1 H). MS: wie **9a'**.

1.3. *Diastereoisomere 1-[1-Bromo-2-(phenylthio)cycloprop-1-yl]-2-chlorocyclopentan-1-ole (11a)*. Wie 1.2, statt Cyclopentanon wird 2-Chlorocyclopentanon zugegeben. Chromatographie an Kieselgel mit Petroether/ CH_2Cl_2 3:1 gibt 192,2 mg (42%) *cis/trans*-**10a**, 49 mg (7%) **11a'** und 80,2 mg (11,5%) **11a''**.

11a': 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 7,40 (m, 5 H); 3,53 (s, 1 H); 3,16 (m, 1 H); 2,63–1,48 (m, 9 H) darin 1,63 (d). MS: 346, 48, 50 (2, 2, 1, M^+); 217, 219 (5, 2); 149 (8), 147 (7), 135 (3), 121 (15), 116 (3), 115 (4), 112 (4), 111 (9), 110 (100), 109 (6), 93 (9), 91 (7), 79 (3), 77 (8), 67 (3), 65 (6), 55 (7), 53 (3), 51 (4), 45 (5), 41 (4), 39 (5).

11a'': 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 7,55–7,10 (m, 5 H); 2,52 (m, 2 H); 2,50–1,50 (m, 7 H); 1,53–0,97 (m, 2 H). MS: wie **11a'**.

2. Cyclopropylcyclopentenole. – 2.1. *Diastereoisomere 1-[1-Bromo-2-(phenylthio)cycloprop-1-yl]cyclopent-2-en-1-ole (5a)*. Zu einer Lsg. von 1 g (3,25 mmol) **3a** und 260 mg (3,25 mmol) Cyclopent-2-enon in 40 ml THF werden bei -95° innert 5 min 2,2 ml BuLi getropft (1,47M in Hexan). Nach 2 h bei -95° wird die gelbe Lsg. auf 200 ml H_2O/Et_2O 1:1 gegossen. Die H_2O -Phase wird mit Et_2O extrahiert (2×30 ml) und die vereinigte org. Phase mit H_2O gewaschen (2×50 ml), getrocknet ($MgSO_4$) und bei $-10^\circ/1$ Torr eingedampft (Tiefemperatur-Rotationsverdampfer). Das gelbe Öl (DC: mindestens 7 Substanzen) wird bei -20° über 50 g desaktiviertes⁷⁾ Kieselgel chromatographiert (CH_2Cl_2 /Pentan 2:1). Als erste Fraktionen werden 60 mg (6%) **3a** und 420 mg (56%) *cis/trans*-Gemisch **10a** isoliert. Die mittleren Fraktionen enthalten nur sehr wenig Substanz (keine Strukturauflösungen). Die gegen Ende der Chromatographie eluierten Produkte werden mittels präp. HPLC gereinigt (Säule: Dupont 25 cm \times 23 mm mit Vorsäule, Silicagel 7 μ m, Hexan/(*tert*-Butyl)-methyl-ether 3:2, 14 ml/min bei ca. 20 bar, UV-Detektion bei 254 nm): 50 mg (5%) **12a**, 75 mg (7%) **5a'** und 105 mg (11%) **5a''**.

3-[1-Bromo-2-(phenylthio)cycloprop-1-yl]cyclopentan-1-on (12a): IR (CCl_4/CS_2): 3065w, 3050w, 2954m, 2890w, 1743s, 1581m, 1479m, 1438m, 1399w, 1256w, 1152m, 1110 (sh), 1089m, 1069m, 1046m, 1022m, 805w, 783w, 733m, 688m. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 7,7–7,1 (m, 5 H); 3,15–2,90 (m, 1 H); 2,50–1,70 (m, 7 H); 1,30–0,85 (m, 2 H). MS: 312, 310 (7, 7, M^+); 233 (6), 232 (17), 231 (100), 213 (4), 173 (9), 161 (6), 149 (11), 147 (19), 141 (4), 135 (12), 123 (17), 116 (4), 115 (5), 110 (14), 109 (14), 97 (6), 93 (24), 91 (27), 83 (13), 79 (28), 78 (5), 77 (24), 67 (6), 66 (9), 65 (24), 55 (12), 53 (6), 52 (9), 45 (9), 41 (6), 39 (11).

5a': IR (CCl_4/CS_2): 3610m, 3560m, 3058m, 2972 (sh), 2928m, 2852m, 1581m, 1479s, 1449m, 1438m, 1363m, 1312m, 1253w, 1201w, 1089m, 1062s, 1024m, 930m, 781s, 733s, 688s. 1H -NMR (80 MHz, $CDCl_3$): 7,6–7,1 (m, 5 H); 6,09 (m, 1 H); 5,56 (m, 1 H); 2,7–1,9 (m, 5 H); 2,53 (X, 1 H); 1,58 (A, $J_{AB} = 7,0$, $J_{AX} = 9,7$, 1 H); 1,19 (B, $J_{BX} = 6,8$, 1 H). ^{13}C -NMR (25 MHz, $CDCl_3$): 137,4 (d); 136,8 (s); 131,4 (d); 128,6 (d); 127,2 (d); 125,4 (d); 88,7 (s); 52,8 (s); 38,3 (t); 31,2 (t); 24,2 (d); 20,7 (t). MS: 310, 312 (5, 5, M^+); 294 (28), 292 (26), 202 (48), 200 (54), 180 (15), 179 (21), 174 (77), 173 (82), 172 (77), 171 (80), 147 (39), 139 (91), 121 (90), 110 (77), 109 (32), 103 (51), 93 (62), 92 (48), 91 (100), 83 (77), 77 (63), 65 (36), 51 (18), 39 (15).

⁷⁾ Herstellung von desaktiviertem Kieselgel: [17].

5a^u: IR (CCl₄/CS₂): 3669*m*, 3563*m*, 3158*m*, 2956*s*, 2930*s*, 2875*m*, 1582*m*, 1478*m*, 1451*m*, 1439*m*, 1363*m*, 1314*m*, 1283*w*, 1201*w*, 1178*w*, 1146*m*, 1084*m*, 1059*s*, 1023*m*, 952 (sh), 942 (sh), 930*m*, 912 (sh), 892 (sh), 740*s*, 688*m*. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 7,6–7,1 (*m*, 5 H); 6,03 (*m*, 1 H); 5,51 (*m*, 1 H); 2,6–1,9 (*m*, 6 H); 1,74 (*A*, *J*_{AB} = 7,0, *J*_{AX} = 9,6, 1 H); 1,22 (*B*, *J*_{BX} = 7,0, 1 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 137,5 (*d*); 136,3 (*s*); 131,5 (*d*); 128,6 (*d*); 128,4 (*d*); 126,0 (*d*); 88,6 (*s*); 55,3 (*s*); 37,6 (*t*); 31,2 (*t*); 25,1 (*d*); 21,1 (*t*). MS: 310, 312 (2, 1, *M*⁺); 213 (18), 202 (39), 200 (40), 174 (68), 173 (65), 172 (70), 171 (63), 147 (32), 139 (86), 121 (91), 110 (53), 109 (25), 104 (24), 103 (35), 93 (68), 92 (43), 91 (100), 83 (83), 79 (26), 77 (70), 66 (18), 65 (40), 55 (17), 51 (21), 45 (11), 39 (21).

2.2. *1-[1-Chloro-2-(methylthio)cycloprop-1-yl]cyclopent-2-en-1-ol (5b)*. Zu einer Lsg. von 948 mg (6,08 mmol) 1,1-Dichloro-2-(methylthio)cyclopropan in 40 ml THF gibt man bei –95° innert 20 min 6,08 mmol BuLi in Hexan. Nach 90 min werden in einem Guss 520 mg (6,3 mmol) Cyclopent-2-enon zugespritzt. Nach 3,5 h bei –90° wird die kalte Lsg. zu 110 ml H₂O/Et₂O 7:4 gegossen. Man extrahiert 2mal mit je 35 ml Et₂O, trocknet die org. Phase (MgSO₄), filtriert und dampft ein. Das dunkelgelbe Öl wird an 50 g desaktiviertem⁷⁾ Kieselgel mit CH₂Cl₂ chromatographiert: 370 mg (32%) **5b** (Isomerenmisch) als dunkelgelbes hochviskoses Öl⁸⁾. IR (CHCl₃/CS₂): 3610*m*, 3575*m*, 3450*m*, 3060*m*, 2970*s*, 2920*s*, 2850*m*, 1744*m*, 1708*m*, 1450*w*, 1435*m*, 1425*m*, 1365*m*, 1314*w*, 1285*w*, 1210*w*, 1180*w*, 1150*w*, 1085*m*, 1062*s*, 1030*m*, 987*w*, 975*w*, 955*m*, 928*w*, 908*w*, 785*w*, 755*s*, 735*s*, 650*w*. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 6,07 (*m*, 1 H); 5,48 (*m*, 1 H); 3,09, 3,19 (2 *s*, 1 H); 2,45 (*m*, 5 H); 2,24, 2,21 (2 *s*, 3 H); 1,69–1,33 (*m*, 1 H); 1,18–0,98 (*m*, 1 H). MS: 186, 188 (2, 1); 156, 158 (4, 1); 139, 141 (5, 2); 128, 130 (97, 33); 103 (26), 93 (100); 91 (56); 83 (94); 77 (97).

2.3. *1-(1-Bromo-2-ethoxycycloprop-1-yl)cyclopent-2-en-1-ol (5c)*. Zu einer Lsg. von 300 mg (1,23 mmol) 1,1-Dibromo-2-ethoxycyclopropan in 7 ml THF wird bei –95° innert 10 min exakt 1 mol-Äquiv. BuLi in Hexan zugespritzt. Nach 1 h werden 100 mg (1,23 mmol) Cyclopent-2-enon in 0,5 ml THF zugegeben. Man rührt weitere 3 h bei –95° und hydrolysiert dann durch Zugabe von 1 mol-Äquiv. AcOH. Nach 1 h bei –90° wird die gelbe Lsg. bei –30°/0,3 Torr eingedampft und der Rückstand in 10 ml Et₂O aufgenommen. Das ausgefallene LiOAc wird abfiltriert und das Filtrat bei –30°/0,2 Torr eingedampft. Das gelbe Öl wird bei –20° mit CH₂Cl₂ über 15 g desaktiviertes Kieselgel⁷⁾ chromatographiert. Da sich **5c** im DC zersetzt, werden bei –20° Fraktionen zu je 10 ml aufgefängt. Aus der 7. und 8. Fraktion erhält man 170 mg (56%) **5c** (Isomerenmisch) als blassgelbes Öl⁹⁾. IR (CCl₄/CS₂): 3495*m*, 3052*w*, 2975*m*, 2944*m*, 2870*m*, 1475*w*, 1430*m*, 1394*m*, 1370*m*, 1343*m*, 1188*m*, 1155*m*, 1113*m*, 1054*s*, 1007*m*, 964*w*, 925*w*, 886*w*, 785*m*, 755*m*. ¹H-NMR (80 MHz, CCl₄): 5,98–5,55 (*m*, 2 H); 3,83–3,48 (*m*, 3 H); 2,68–2,25 (*m*, 4 H); 2,13–1,42 (*m*, 3 H); 1,25 (*m*, 3 H). MS: 179 (24), 178 (12), 177 (23), 176 (11), 121 (25), 120 (3), 103 (6), 95 (3), 94 (5), 93 (63), 92 (52), 91 (89), 83 (23), 81 (4), 79 (7), 78 (4), 77 (28), 75 (37), 67 (8), 66 (5), 65 (20), 63 (4), 55 (12), 53 (9), 51 (6), 47 (100), 43 (7), 41 (9), 39 (18).

2.4. *1-(1-Bromo-2-ethyl-3-methylcycloprop-1-yl)cyclopent-2-en-1-ol (5e)*. Zu einer Lsg. von 1 g (4,13 mmol) *trans*-1,1-Dibromo-2-ethyl-3-methylcyclopropan in 20 ml THF wird bei –95° tropfenweise 1 mol-Äquiv. BuLi in Hexan gegeben. Nach 1 h werden innert 5 min 340 mg (4,13 mmol) Cyclopent-2-enon in 0,5 ml THF zugegeben. Nach 3 h bei –95° wird die Lsg. auf 50 ml H₂O und 25 ml Et₂O gegossen. Die H₂O-Phase wird mit Et₂O extrahiert (2 × 30 ml). Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet (MgSO₄), filtriert und bei 25°/60 Torr eingedampft. Der gelbe ölige Rückstand wird an 50 g Kieselgel (mit Et₃N desaktiviert⁷⁾) chromatographiert. Zwei unpolare Verunreinigungen werden mit Petrolether eluiert, **5e** mit Petrolether/Et₂O 3:2: 360 mg **5e** (36%). IR (CCl₄/CS₂): 3600*m*, 3042*m*, 2920*s*, 2848*s*, 1450*m*, 1360*m*, 1257*w*, 1155*w*, 1043*m*, 1024*m*, 950*m*, 904*m*, 735*s*. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5,95–5,60 (*m*, 2 H); 2,60–0,71 (*m*, 15 H). MS: 244, 246 (7, 7, *M*⁺); 215 (5), 204 (5), 202 (7), 201 (5), 187 (7), 173 (8), 171 (5), 166 (12), 165 (100), 164 (15), 147 (37), 137 (5), 136 (8), 135 (8), 124 (7), 123 (71), 122 (5), 121 (42), 120 (5), 119 (18), 118 (8), 117 (8), 109 (30), 108 (7), 107 (25), 106 (10), 105 (40), 96 (5), 95 (18), 94 (7), 93 (42), 92 (22), 91 (48), 84 (5), 83 (90), 82 (7), 81 (28), 80 (12), 79 (42), 78 (10), 77 (28), 69 (13), 67 (33), 66 (8), 65 (15), 57 (15), 55 (37), 53 (18), 52 (5), 51 (10), 43 (30), 41 (45), 40 (5), 39 (28).

3. Eliminationsversuche. – 3.1. *trans*-7-Ethyl-7,8-dihydro-8-methylcalicen (= 5-(*trans*-2-Ethyl-3-methylcycloprop-1-yliden)cyclopenta-1,3-dien; **6e**). Eine Lsg. von 1 g rohem **5e** und 20 mg TsOH·H₂O in 5 ml Benzol wird unter N₂ 9 h bei RT. gerührt. Dann wird mit 20 ml Et₂O verdünnt und mit 0,1N Na₂CO₃-Lsg. (2 × 10 ml) ausgeschüttelt. Nach Extraktion mit Et₂O (2 × 20 ml) werden die org. Phasen mit 30 ml H₂O gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert und bei 20°/60 Torr eingedampft. Das dunkelgelbe Öl (600 mg) wird mit Petrolether

⁸⁾ Das IR-Spektrum deutet darauf hin, dass **5b** noch geringe Mengen des entsprechenden *Michael*-Adduktes enthält.

⁹⁾ Der Alkohol **5e** ist sehr labil und zerfällt z. B. bei destillativen oder GC-Reinigungsversuchen in den Aldehyd **13**, vgl. 3.6.

an 30 g Aluminiumoxid (basisch, Akt. I) chromatographiert. Die gelbe Zone wird bei $-30^{\circ}/0,4$ Torr eingedampft. Zur Reinigung wird das gelbe Fulven bei -25° an 15 g Kieselgel mit Petrolether chromatographiert. Nach Abdestillieren des Lsgm. erhält man 130 mg (22% bzgl. 1,1-Dibromo-2-ethyl-3-methylcyclopropan) gelbes, bei -30° kristallines **6e**. UV (Pentan): 356 (260), 286 (11 270), 267 (16 420), 260 (15 980). IR (CCl_4/CS_2): 3095w, 3066w, 2960m, 2924m, 2860m, 1473m, 1458m, 1376w, 1323w, 1260m, 1091m, 1010m, 900w, 868w, 804m, 762s. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 6,70–6,33 (AA'BB', 4 H); 1,90–0,78 (m, 10 H). MS: 146 (20, M^+), 132 (10), 131 (100), 130 (5), 129 (16), 128 (9), 117 (27), 116 (33), 115 (40), 105 (8), 104 (8), 103 (21), 102 (4), 92 (10), 91 (77), 90 (5), 89 (8), 79 (9), 78 (21), 77 (21), 65 (10), 63 (10), 53 (9), 51 (11), 50 (4), 41 (7), 39 (16).

3.2. *7,8-Dihydro-7-(trimethylsilyl)calicen* (= 5-[2-(Trimethylsilyl)cycloprop-1-yliden]cyclopenta-1,3-dien; **6d**). Zu einer Lsg. von 280 mg (1,04 mmol) 1,1-Dibromo-2-(trimethylsilyl)cyclopropan und 85,2 mg (1,04 mmol) Cyclopent-2-enon¹⁰⁾ in 7 ml THF wird bei -95° 1 mol-Äqu. BuLi in Hexan gespritzt. Nach 3,5 h bei -95° wird die Lsg. aufgetaut, zu 35 ml H_2O gegeben und mit 15 ml Et_2O verdünnt. Die H_2O -Phase wird 2mal mit 15 ml Et_2O extrahiert und die vereinigte org. Phase getrocknet (MgSO_4) und bei $20^{\circ}/60$ Torr eingedampft. Das Rohprodukt in 5 ml Benzol wird mit 8 mg (0,04 mmol) $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ versetzt und 3 h bei RT. gerührt. Die Lsg. wird mit Petrolether über 10 g Aluminiumoxid (basisch, Akt. I) filtriert, wobei HBr eliminiert wird. Die gelbe Fraktion wird gesammelt und bei $-25^{\circ}/0,2$ Torr eingedampft. Das gelbe, bei -20° kristalline Produkt wird 2mal bei $0^{\circ}/0,2$ Torr destilliert: 35 mg (19%) **6d**. UV (Pentan): 349 (260), 285 (7410), 274 (12 340), 271 (12 200), 268 (12 140). IR (CCl_4/CS_2): 2950s, 2920s, 2849s, 1734m, 1455w, 1363m, 1259m, 1247m, 1090m, 1034m, 988m, 902w, 837s, 818m, 785m, 760s. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 6,66–6,30 (m, 4 H); 2,0–1,28 (m, 3 H); 0,05 (s, 9 H). MS: 176 (2, M^+), 133 (7), 83 (4), 81 (6), 74 (9), 73 (100), 67 (5), 59 (16), 58 (4), 55 (8), 54 (20), 53 (5), 51 (7), 50 (8), 46 (4), 45 (58), 44 (11), 43 (58), 42 (15), 41 (12), 40 (16), 39 (22).

3.3. *7,8-Dihydro-7-methyl-7-(trimethylsilyl)calicen* (= 5-[2-Methyl-2-(trimethylsilyl)cycloprop-1-yliden]cyclopenta-1,3-dien; **20**). Eine Lsg. von 150 mg (0,85 mmol) **6d** in 10 ml Et_2O wird bei -78° mit 1 mol-Äqu. BuLi in Hexan versetzt, wobei sofort eine blauschwarze Suspension entsteht. Nach 10 min werden 0,1 ml MeI zugegeben. Man lässt über Nacht bei -60° stehen, hydrolysiert dann mit H_2O und extrahiert mit Et_2O . Die org. Phase wird getrocknet (MgSO_4), filtriert und vorsichtig eingedampft. Das gelbe Öl wird bei 10° an 10 g Kieselgel mit Pentan chromatographiert. Abdestillieren des Lsgm. der zitronengelben Zone gibt wenige mg leicht verunreinigtes **20**. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 6,63–6,23 (m, 4 H); 1,57 (m, 2 H); 1,23 (s, 3 H); $-0,03$ (s, 9 H). MS: 190 (12, M^+), 175 (10), 119 (17), 105 (25), 85 (24), 73 (60), 71 (50), 70 (20), 69 (22), 57 (100), 56 (20), 55 (30), 43 (70), 41 (35).

3.4. *1- und 2-(1-Methoxycycloprop-1-yl)cyclopenta-1,3-dien* (**18A/18B**). Zu einer Lsg. von 400 mg (2,3 mmol) **6d** in 4 ml THF/MeOH 1:1 werden bei -10° 0,56 ml 4,5M NaOMe/MeOH gegeben. Nach 20 min wird die blassbraune Lsg. bei -20° mit Petrolether über 5 g Kieselgel filtriert. Das Rohprodukt wird bei -20° mit CH_2Cl_2 über Kieselgel chromatographiert. Nach Abdestillieren des Lsgm. bei $20^{\circ}/150$ Torr erhält man 290 mg (94%) farbloses **18A/18B**. IR ($\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$): 3091m, 3078m, 3011m, 2995m, 2935m, 2900m, 2823m, 1411w, 1374m, 1360m, 1329m, 1271m, 1241s, 1220m, 1118m, 1070s, 1045m, 1013m, 947m, 900m, 814m, 755m, 682m, 621m. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 6,6–6,0 (m, 3 H); 3,29, 3,26 (2 s, 3 H); 3,03, 2,87 (2 m, 2 H); 1,04, 0,93 (2 m, 4 H). MS: 136 (61, M^+), 135 (43), 121 (37), 119 (8), 108 (12), 107 (10), 106 (9), 105 (56), 104 (20), 103 (43), 95 (5), 93 (16), 92 (9), 91 (100), 80 (6), 79 (58), 78 (40), 77 (55), 73 (19), 65 (59), 63 (11), 52 (20), 50 (22), 51 (20), 50 (11), 41 (13), 39 (35).

3.5. *Bromo-7,8-dihydro-7-(trimethylsilyl)calicen* (= Bromo-5-[2-(trimethylsilyl)cycloprop-1-yliden]cyclopenta-1,3-dien; **19**). Zu einer Lsg. von 590 mg (3,35 mmol) **6d** in 7 ml CFCl_3 gibt man bei -78° innert 3 min tropfenweise 1 mol-Äqu. Br_2 in 4 ml CCl_4 . Nach 30 min wird das klare, farblose Gemisch bei -55° über 25 g Aluminiumoxid (neutral, Akt. I) filtriert, wobei sich sofort eine gelbe Zone bildet. Das Fulven wird rasch mit CFCl_3 eluiert und das Lsgm. bei $-50^{\circ}/7$ Torr im Tieftemperatur-Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand wird bei 30° i.HV. in ein V-Stück destilliert und zur besseren Handhabung sofort in CFCl_3 aufgenommen: 220 mg (20%) **19**¹¹⁾. UV (Hexan): 377 (600), 276 (16 570). IR ($\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$): 3002w, 2961m, 2900w, 1738m, 1476m, 1349m, 1275w, 1263m, 1250m, 1014m, 1004m, 993w, 965m, 950m, 911s, 867m, 841m, 740m, 653m, 630w, 858m. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 6,75–6,15 (m, 3 H); 2,0–0,7 (m, 3 H); 0,2–0,07 (mehrere s, 9 H). MS: 254, 256 (3, 3, M^+); 176 (6); 159 (17); 137, 139 (11, 11); 133 (5); 131 (6); 115, 117 (9, 9); 102 (6); 85 (8); 83 (13); 74 (10); 73 (100); 59 (14); 45 (17); 43 (8).

¹⁰⁾ Wird der Br/Li-Austausch nicht in Gegenwart von Cyclopent-2-enon vorgenommen, so lässt sich kein **5d** oder **6d** isolieren.

¹¹⁾ Durch NMR-spektroskopische Konzentrationsbestimmung unter Einwaage von Pyrazin als Eichsubstanz ermittelt.

3.6. 3-Bromo-3-(cyclopent-2-en-1-yliden)propionaldehyd (**13**) entsteht quantitativ beim Stehenlassen von **5c** in CHCl_3 , CCl_4 oder CS_2 sowie bei der Chromatographie von **5c** über nicht desaktiviertes Kieselgel. UV (CH_2CN): 248 (5010). IR (CCl_4/CS_2): 3050w, 2970s, 2920s, 2828m, 2710w, 1725s, 1443m, 1433m, 1380m, 1345m, 1296m, 1260w, 1200m, 1116s, 1054s, 919w, 740m. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 9,8 (m, 1 H); 6,6–6,2 (m, 2 H); 3,65 (m, 2 H); 2,64 (br. s, 4 H). MS: 200, 202 (18, 18, M^+); 173 (44), 171 (45), 121 (6), 95 (5), 93 (11), 92 (63), 91 (100), 77 (10), 67 (5), 66 (5), 65 (32), 63 (10), 53 (5), 51 (10), 50 (5), 41 (8), 39 (23).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. Weber, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 29.
- [2] G. Sabbioni, A. Weber, R. Galli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1981**, 35, 95.
- [3] R. Galli, Diplomarbeit, Bern, 1981.
- [4] G. Sabbioni, Diplomarbeit, Bern, 1979.
- [5] St. Walther, Dissertation, Bern, 1985.
- [6] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3698.
- [7] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3699.
- [8] Z. Yoshida, *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1059; S. Yoneda, M. Shibata, S. Kida, Z. Yoshida, Y. Kai, K. Miki, N. Kassai, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 75.
- [9] M. Neuenschwander, W. K. Schenk, *Chimia* **1975**, 29, 215.
- [10] P. J. Garrat, 'Aromaticity', John Wiley, New York, 1986.
- [11] C. H. DePuy, M. Isaaks, K. L. Eilers, G. F. Morris, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3503.
- [12] U. Stämpfli, M. Neuenschwander, unveröffentlichte Versuche.
- [13] J. Krebs, A. Weber, M. Neuenschwander, *Chimia* **1981**, 35, 55.
- [14] K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 949; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 3288.
- [15] J. Supitar, Diplomarbeit, Bern, 1982.
- [16] E. W. Thomas, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 1467.
- [17] G. Sabbioni, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1985**, 68, 623.