

148. Synthese von Triafulvalen-Vorstufen durch ‘Carben-Dimerisierung’ von 1-Halogeno-1-lithiocyclopropanen¹⁾

von Christoph Läng²⁾, Michel Mühlebach und Markus Neuenschwander*

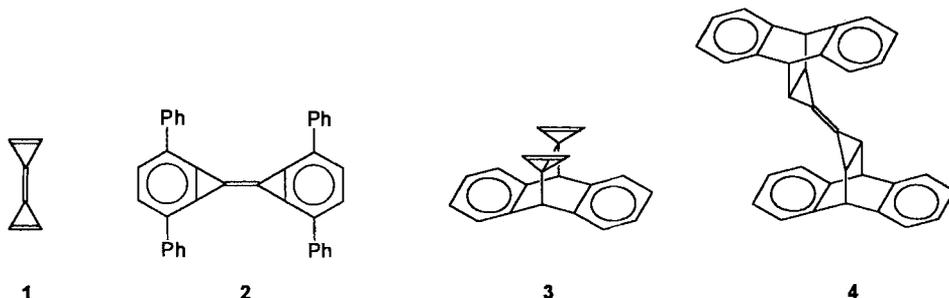
Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(23. VII. 97)

Synthesis of Triafulvalene Precursors by ‘Carbene-Dimerization’ of 1-Halogeno-1-lithiocyclopropanes

Bi(cyclopropylidenes) **7a**, **7c**, and **7e** are available in a simple one-pot reaction by treating 1,1-dibromocyclopropanes **5** at -95° with BuLi and CuCl₂. Attempts towards triafulvalene precursors with good leaving groups are reported. The most promising attempt makes use of 2,2'-bis(phenylthio)-3,3'-bis(trimethylsilyl)-1,1'-bi(cyclopropylidene) (**7c**) which has been oxidized to give the bis(phenylsulfonyl) derivative **7g**. So far, F⁻-induced elimination experiments with **7g** failed.

1. Einleitung. – Triafulvalen (= Bi(cyclopropenyliden); **1**) ist als hochgespanntes cyclisch gekreuzt konjugiertes System sowohl bindungstheoretisch wie spektroskopisch von grossem Interesse. Nach *ab-initio*-Berechnungen [4] [5] zeichnet sich der Grundkörper **1** durch stark alternierende Bindungslängen aus und ist um rund 69 kJ/mol energiereicher als 1,2-Didehydrobenzol. Es verwundert deshalb nicht, dass bis heute weder der Grundkörper **1** noch einfache Derivate von **1** isoliert oder durch Abfangreaktionen nachgewiesen worden sind. Wenn man von spekulativen Zuordnungen reaktiver Zwischenstufen zu **1** absieht [6] [7], so existiert unseres Wissens bis heute nur ein einziges stabiles Triafulvalen-Derivat **2** [8], dessen spektroskopische Daten keine Rückschlüsse auf die Grundzustandseigenschaften des Grundkörpers **1** erlauben.



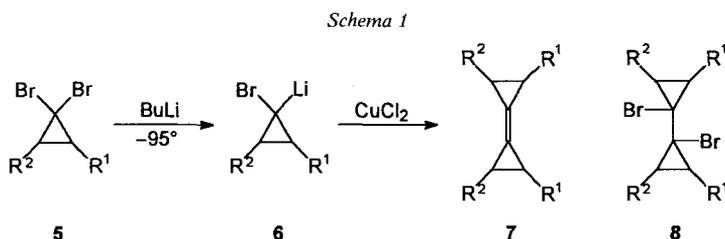
Trotz der geringen Chancen zur Isolierung von **1** sind kürzlich zwei Versuche zur Synthese aussichtsreicher retro-*Diels-Alder*-Vorstufen von Triafulvalen (**1**) bekannt geworden [5] [9], welche es ermöglichen könnten, Triafulvalen in der Gasphase zu erzeugen

¹⁾ 18. Mitteilung über Kupplungsreaktionen. 17. Mitteilung: [1]; Kurzmitteilung: [2].

²⁾ Teil der Dissertation [3].

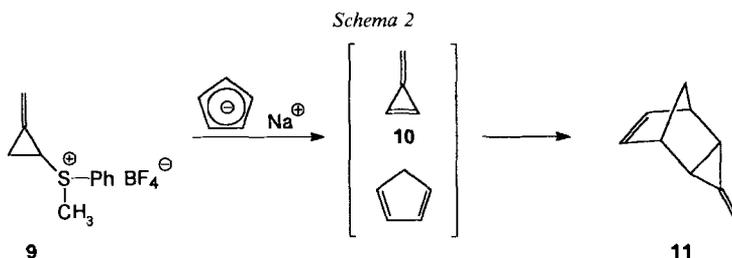
und in einer Matrix spektroskopisch nachzuweisen. Das Bicyclopropenyl-Derivat **3** ist aus Anthracen in fünf Stufen zugänglich [10], doch zerfällt es bei der Gasphasenpyrolyse vorwiegend zu Anthracen und Hex-3-en-1,5-diin [5]. Andererseits scheiterten Versuche zur Generierung von **1** aus **4** [9] vor allem an der Schwerflüchtigkeit und Unlöslichkeit der Vorstufe **4** [11].

Vor rund 10 Jahren haben wir gezeigt, dass sich Cyclopentadienide mittels CuCl_2 annähernd quantitativ zu 1,1'-Bi(cyclopentadienylen) kuppeln lassen [12]. Das Verfahren kann auch zur oxidativen Kupplung von Vinylcyclopentadieniden [13] sowie von α,ω -Di(cyclopentadienyl)alkandiiden herangezogen werden [14] [15] und diente letztlich zur Entwicklung einer ergiebigen Synthese symmetrischer Fulvalene [12] [16]. Ein analoger Plan bietet sich zur einfachen Synthese neuer funktionalisierter Bi(cyclopropylidene) **7** aus 1,1'-Dibromocyclopropanen **5** an, welche sich nach Köbrich [17] mit BuLi zu den bei -95° stabilen 1-Bromo-1-lithiocyclopropanen **6** umsetzen lassen (*Schema 1*). Die oxidative Kupplung **6** \rightarrow **8** sollte zu 1,1-Dibromo-1,1'-bi(cyclopropylen) **8** führen, welche als Vorstufen zur Synthese von Bi(cyclopropylidenen) **7** dienen könnten. Überraschenderweise entstehen bei der CuCl_2 -induzierten Kupplung der bei -95° generierten 1-Bromo-1-lithiocyclopropane **6** in einer einfachen Eintopfreaktion (ausgehend von **5**) direkt Bi(cyclopropylidene) **7**, wobei CuCl_2 in katalytischer Menge eingesetzt werden kann [18]. Die Reaktion (*Schema 1*) ist sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig, und es werden Diastereoisomeregemische **7** gebildet. Nach diesem Verfahren haben wir bisher rund 25 Bi(cyclopropylidene) **7** mit mittleren Ausbeuten von rund 55% (ausgehend von **5**) synthetisiert [18] [19].

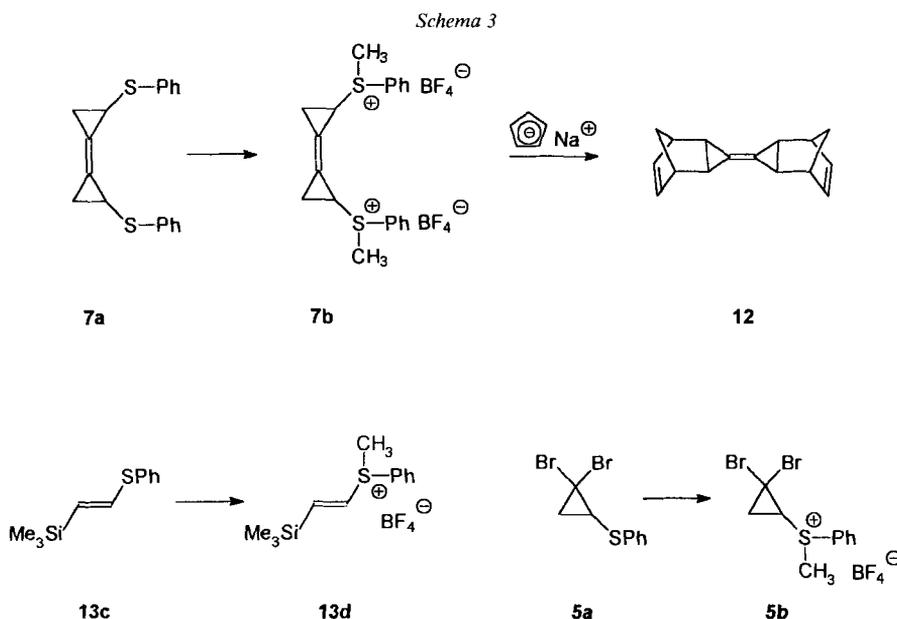


Falls es gelingen sollte, die Sequenz von *Schema 1* auch auf monosubstituierte ($\text{R}^1 = \text{X}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) oder disubstituierte ($\text{R}^1 = \text{X}$, $\text{R}^2 = \text{Y}$) 1,1'-Dibromocyclopropane **5** mit geeigneten potentiellen Abgangsgruppen anzuwenden, so könnten die dabei entstehenden Bi(cyclopropylidene) **7** als Vorstufen des bisher unbekanntes Grundkörpers Triafulvalen (**1**) in Frage kommen. Wir berichten im folgenden über erste Versuche zur Realisierung dieses Vorhabens.

2. Synthese eines Triafulvalen-Vorläufers aus 2,2'-Bis(phenylthio)-1,1'-bi(cyclopropyliden) (7a). – Vor rund 15 Jahren haben wir gezeigt, dass auch durch Methylierung von 1-Methyliden-2-(phenylthio)cyclopropan zugängliche Sulfonium-tetrafluoroborat **9** [20] als Vorstufe des damals unbekanntes Triafulvens (**10**) in Frage kommt: Wird zur Elimination der Abgangsgruppe Natrium-cyclopentadienid eingesetzt, so entsteht der Grundkörper **10** in unmittelbarer Nachbarschaft von Cyclopentadien und wird sogleich als Cycloaddukt **11** abgefangen [21] (*Schema 2*). In analoger Weise könnte die Methylierung des durch 'Carben-Dimerisierung' [18] von 1,1-Dibromo-2-(phenylthio)cyclopropan er-



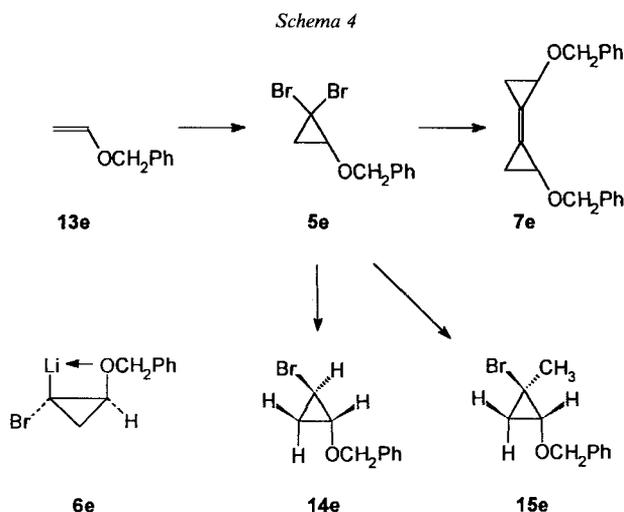
hältlichen Stereoisomerengemischs der 2,2'-Bis(phenylthio)-1,1'-bi(cyclopropylidene) (**7a**) [22] nach *Schema 3* zum Bis(Sulfonium-Salz) **7b** und die nachfolgende Eliminierung mit Cyclopentadienid zum Cycloaddukt **12** führen. Vorversuche mit 1-(Phenylthio)-2-(trimethylsilyl)ethen (**13c** → **13d**) und 1,1-Dibromo-2-phenylthiocyclopropan (**5a** → **5b**) zeigten, dass sich sowohl **13c** wie auch **5a** mittels Trimethyloxonium-tetrafluorborat mit hohen Ausbeuten zu den Sulfonium-Salzen **13d** bzw. **5b** methylieren lassen, doch konnten die anfallenden Reaktionsprodukte kaum gereinigt werden. Aufgrund der Rohprodukt-Spektren gelang auch die zweifache Methylierung des Diastereoisomerengemischs von **7a** zu **7b**, doch gelang es nicht, das extrem schwerlösliche Bis(Sulfonium-Salz) **7b** zu reinigen, und bei Eliminationsversuchen mit Cyclopentadienid liess sich das gewünschte Cycloaddukt **12** nicht mit Sicherheit nachweisen [3].



3. Synthese von 2,2'-Bis(benzyloxy)-1,1'-bi(cyclopropyliden) (7e**).** – Bei der von uns entwickelten Synthese von Bi(cyclopropylidenen) **7** aus 1,1-Dibromocyclopropanen **5** [18] (*Schema 1*) werden die Edukte **5** zunächst bei -95° mittels BuLi in die 1-Bromo-1-lithiocyclopropane **6** übergeführt, welche sich bei Zugabe katalytischer Mengen von

CuCl₂ in einer einfachen Eintopfreaktion in die Zielverbindungen **7** umwandeln lassen. Im Hinblick auf die Synthese von Triafulvalen (**1**) sollten die Bi(cyclopropylidene) **7** gute Abgangsgruppen R¹ und R² aufweisen. Andererseits würden sehr gute Abgangsgruppen wie Cl, Br oder AcO bereits beim (Halogen/Li)-Austausch **5** → **6** entweder mit BuLi reagieren oder eliminiert, weshalb die CuCl₂-induzierte 'Carben-Dimerisierung' **6** → **7** bisher nur mit wenigen Heteroatom-Substituenten wie z. B. Alkoxy-, PhO- oder PhS-Gruppen (vgl. **7a**) gelungen ist [18]. Zur Erreichung des Ziels muss deshalb von 1,1-Dibromocyclopropanen **5** mit *potentiellen Abgangsgruppen* R¹ bzw. R¹, R² ausgegangen werden, welche die 'Carben-Dimerisierung' **5** → **6** → **7** überstehen und anschliessend in gute Abgangsgruppen umgewandelt werden. Eine solche potentielle Abgangsgruppe ist der PhCH₂O-Rest (R¹) welche sehr oft als Schutzgruppe für Alkohole dient [23] [24].

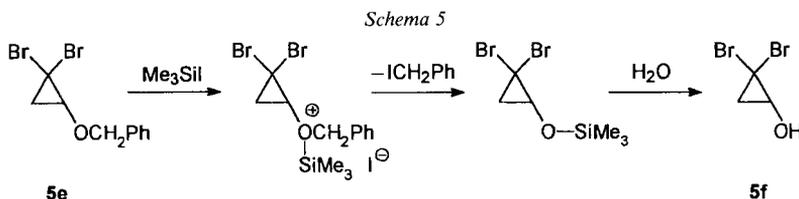
2-(Benzyloxy)-1,1-dibromocyclopropan (**5e**) lässt sich nach *Doering* und *Hoffmann* [25] durch Dibromocarben-Addition an (Benzyloxy)ethen (**13e**) mit 26% Ausbeute gewinnen (*Schema 4*). Durch Phasentransferreaktion nach *Makosza* und Mitarbeitern [26] kann die Ausbeute an **5e** auf 40% erhöht werden. Tieftemperatur-Experimente lehren, dass der (Halogen/Li)-Austausch zwischen **5e** und BuLi zu **6e** bei –95° sehr rasch erfolgt. Sowohl bei der Protonierung **6e** → **14e** als auch bei der Methylierung **6e** → **15e** wird aufgrund der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten nur je ein Isomer **14e** bzw. **15e** gebildet. Dies kann in Analogie zum Verhalten anderer heterosubstituierter Cyclopropylcarbenoide **6** ([27–30]) so erklärt werden, dass bei –95° in Lösung das Cyclopropylcarbenoid **6e** überwiegt³, bei welchem Li durch das 'lone-pair' des Heteroatoms komplexiert wird. Die nachfolgende Protonierung oder Methylierung von **6e** führt sodann unter Retention zu **14e** bzw. **15e**.



³) Bei dem unter Retention erfolgenden (Halogen/Li)-Austausch von 1,1-Dibromocyclopropanen [31] sollte ausgehend von **5e** bevorzugt das *trans* zur PhCH₂O-Gruppe stehende Br ausgetauscht werden. Da Cyclopropylcarbenoide in Gegenwart der Edukte **5** sehr rasch äquilibrieren [32], überwiegt selbst bei –95° nach kurzer Zeit **6e**.

Versuche zur CuCl_2 -induzierten 'Carben-Dimerisierung' verliefen unter Standard-Bedingungen [18] zunächst wenig erfolgreich, doch liess sich die Ausbeute an Bi(cyclopropylyden) **7e** durch systematische Variation der Reaktionsbedingungen (und insbesondere durch Ersatz von THF durch Et_2O) auf 37% steigern. Die Struktur von 2,2'-Bis(benzyloxy)-1,1'-bi(cyclopropylyden) **7e** wird durch die spektroskopischen Daten festgelegt, welche zeigen, dass im Isomerengemisch von **7e** ein Isomer weit überwiegt.

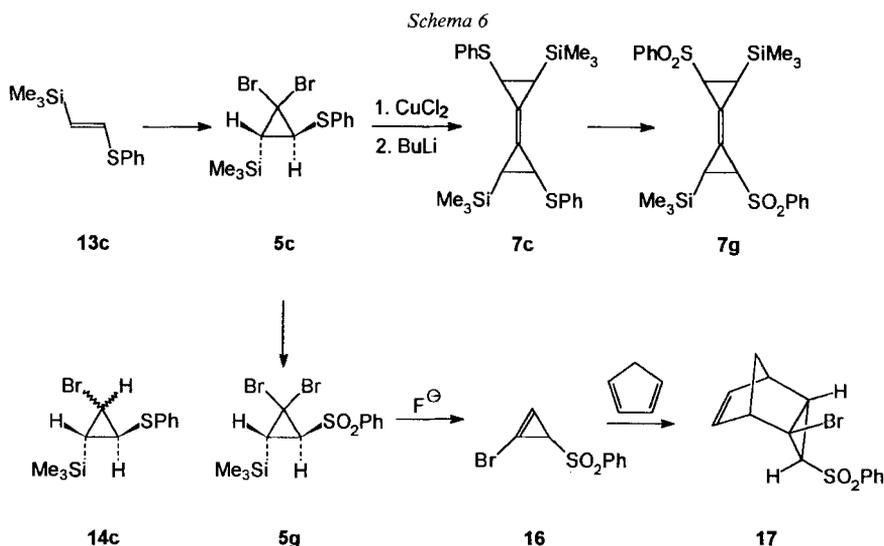
Modellversuche mit **5e** zeigten, dass sich der PhCH_2 -Rest von 1,1-Dibromocyclopropanen sowohl durch Umsetzung mit Me_3SiI [33] nach *Schema 5* als auch durch *O*-Komplexierung mittels AlCl_3 und Umsetzung mit *N,N*-Dimethylanilin [34] abspalten lässt (**5e** → **5f**), doch blieben alle Versuche zur Übertragung dieser Sequenzen auf das Bi(cyclopropylyden) **7e** erfolglos.



4. Synthese von 2,2'-Bis(phenylthio)-3,3'-bis(trimethylsilyl)-1,1'-bi(cyclopropylyden) (7c) sowie von 2,2'-Bis(phenylsulfonyl)-3,3'-bis(trimethylsilyl)-1,1'-bi(cyclopropylyden) (7g): Eliminationsversuche. – F^- -induzierte Eliminationen von 1-Halogeno-2-(trimethylsilyl)cyclopropanen sind von *Billups et al.* mehrmals zur Synthese reaktiver Cyclopropene herangezogen worden [35]. Da jedoch eine direkte Synthese von 1,1'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-dihalogenobi(cyclopropylydenen) **7** aus 1,1-Dibromo-3-halogeno-2-(trimethylsilyl)cyclopropanen **5** kaum möglich ist⁴⁾, versuchten wir den Me_3Si -Rest mit einer potentiellen Abgangsgruppe zu kombinieren, welche den (Halogen/Li)-Austausch **5** → **6** überstehen sollte. Angesichts der erfolgreichen 'Carben-Dimerisierung' **5a** → **6a** → **7a** (vgl. *Schema 3*) bietet sich die Kombination eines Me_3Si -Rests mit einer PhS -Gruppe an, welche sich nach erfolgreicher 'Carben-Dimerisierung' **5c** → **6c** → **7c** (vgl. *Schema 6*) in eine bessere Abgangsgruppe umwandeln lassen sollte. Dabei ist die nachfolgende Oxidation von **7c** zum Bis-sulfon **7g** von besonderem Interesse, da 2-(Phenylsulfonyl)-1-(trimethylsilyl)alkane bereits mit Erfolg zur Synthese von Olefinen eingesetzt worden sind [37].

1-(Phenylthio)-2-(trimethylsilyl)ethen (**13c**) kann sowohl durch Bestrahlung eines (1:1)-Gemischs von (Trimethylsilyl)acetylen und PhSH [38] als auch durch AIBN-induzierte Reaktion der beiden Komponenten (diese Arbeit) mit hohen Ausbeuten synthetisiert werden. Im zweiten Falle entsteht fast ausschliesslich (*E*)-**13c** ($(E)/(Z) \geq 15:1$). Andererseits ist *trans*-1,1-Dibromo-2-(phenylthio)-3-(trimethylsilyl)cyclopropan (**5c**) weder nach *Makosza* und Mitarbeitern [26] noch nach *Doering* und *Hoffmann* [25] zugänglich und liess sich schliesslich nach *Seyferth et al.* [39] mittels $(\text{Br}_3\text{C})(\text{Ph})\text{Hg}$ herstellen. Dass der (Halogen/Li)-Austausch zwischen **5c** und BuLi bei -95° rasch abläuft, zeigen Protonierungsversuche des intermediär gebildeten 1-Bromo-1-lithiocyclopropan (**6c**, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) zum Isomerengemisch **14c**. Trotzdem ist die nachfolgende

⁴⁾ Cyclopropylcarbenoide **6** mit R^1 oder $\text{R}^2 = \text{Br}, \text{Cl}$ setzen sich bereits bei -95° unter Abspaltung von LiBr bzw. LiCl zu Cyclopropenen um. Vgl. z. B. [36].



‘Carben-Dimerisierung’, welche durch CuCl_2 katalysiert wird [18], sehr problematisch: Unter ‘*thermodynamischer Kontrolle*’⁵⁾ liegen die maximalen Ausbeuten an **7c** bei 2%. Sie steigen unter ‘*kinetischer Kontrolle*’⁵⁾ auf 17%, falls katalytische Mengen (rund 0,1 mol-equiv.) CuCl_2 verwendet werden, und auf 21% (GC), falls 1 mol-equiv. CuCl_2 zugegeben und in THF umgesetzt wird. Im Gegensatz zu den Umsetzungen **5a** → **7a** [22] und **5e** → **7e** (Schema 4) sinkt die Ausbeute an **7c** auf 6%, wenn anstelle von THF als Lösungsmittel Et_2O verwendet wird. Sonst sind die Ausbeuten in allen drei Fällen von denselben Parametern abhängig, wobei vor allem hohe Konzentrationen an **5** günstig sind. Ebenso ist die Diastereoselektivität des Kupplungsschrittes **5c** → **7c** klein, indem laut $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen alle vier diastereoisomeren ‘Carben-Dimere’ **7c** gebildet werden⁶⁾. Immerhin wird ein Stereoisomer **7c** bevorzugt gebildet und lässt sich mittels HPLC und Kristallisation rein herstellen. Die Resultate der Röntgen-Strukturanalyse⁷⁾ (Molekül-Struktur vgl. Fig. 1) zeigen, dass bei der CuCl_2 -induzierten ‘Carben-Dimerisierung’ **6c** → **7c** das Diastereoisomere mit der energetisch günstigsten Konfiguration bevorzugt gebildet worden ist.

Die Struktur des Bi(cyclopropylidens) **7c** wird (bis auf die gegenseitige Anordnung der beiden disubstituierten Dreiringe) auch durch die spektroskopischen Daten bestätigt. So liegen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum alle Dreiring-C-Atome bei kleiner Frequenz (C(1): 115,4; C(2); 20,1; C(3): 20,3 ppm), und im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Fig. 2) erzeugen die Dreiring-H-Atome aufgrund der 5J -Fernkopplungen über die zentrale (C=C)-Bindung

⁵⁾ ‘*Thermodynamische Kontrolle*’ heisst: Zunächst wird **5c** bei -95° mit BuLi umgesetzt, dann zur Äquilibrierung während 30 min bei -95° gerührt und erst dann bei -95° CuCl_2 zugegeben. ‘*Kinetische Kontrolle*’ heisst: **5c** wird bei -95° mit CuCl_2 versetzt, anschliessend tropft man bei -95° allmählich BuLi zu. Auf diese Weise wird das primär gebildete Carbenoid rasch umgesetzt.

⁶⁾ Dies spielt im Hinblick auf die Synthese von **1** keine Rolle, so dass die Diastereoisomerenmische nicht getrennt werden müssen.

⁷⁾ Details der Röntgen-Strukturanalyse vgl. [2].

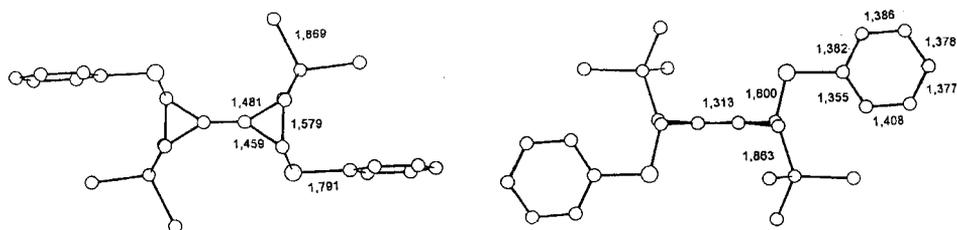


Fig. 1. Molekül-Struktur des Hauptisomers **7c** (links: Aufsicht; rechts: Seitenansicht)

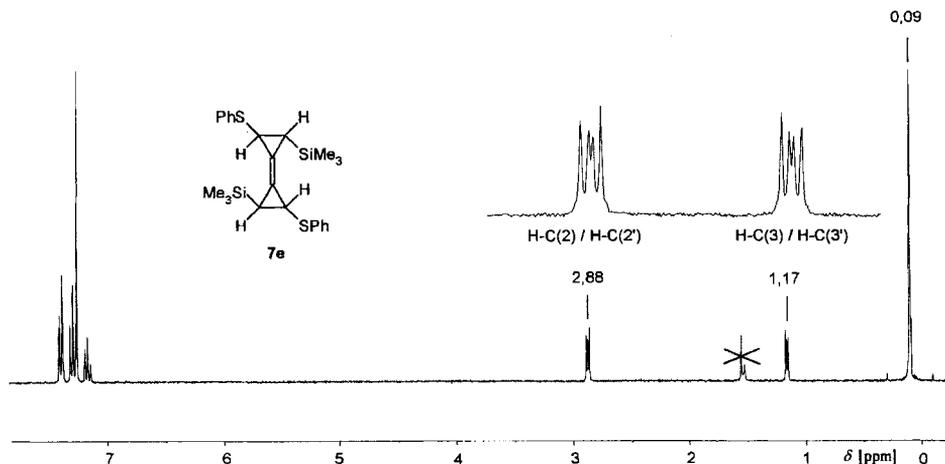


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (300 MHz, CDCl_3) von **7c**

ein $AA'XX'$ -System, das jedoch nicht genau analysiert werden kann, weil die äusseren Linien der beiden Teilspektren nicht sichtbar sind.

Die Oxidation zum Sulfon wurde zunächst an der Modellverbindung **5c** \rightarrow **5g** getestet und verläuft in Gegenwart von *m*-Chloroperbenzoesäure mit hoher Ausbeute (80%). Die Übertragung des Verfahrens auf rohes **7c** ergibt das Bi(cyclopropyliden) **7g** mit 60% Ausbeute. Auch hier kann das Hauptisomer durch Umkristallisation rein hergestellt und dessen Struktur durch die spektroskopischen Daten gesichert werden⁸⁾.

Versuche zur F^- -induzierten Elimination der Abgangsgruppen von **7g** sind bisher sowohl in der Gasphase (über eine Fluorid-Säule nach *Billups* und *Lin* [40]⁹⁾) als auch in THF-Lösung in Gegenwart von Cycloadditionspartnern misslungen. Es scheint, dass die PhSO_2 -Gruppe im Hinblick auf die Synthese hochgespannter Cyclopropene bzw. von Triafulvalen (**1**) keine genügend gute Abgangsgruppe ist. In die selbe Richtung weisen

⁸⁾ Im Vergleich zu **7c** weisen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum alle H-Atome von **7g** die erwarteten Tieffeld-Verschiebungen auf, während die Dreiring-H-Atome dasselbe Aufspaltungsmuster ($AA'XX'$) zeigen wie bei **7c** (Fig. 2). Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **7g** liegen C(2)/C(2') wie erwartet bei deutlich tieferem Feld (39,9 ppm) als bei **7c** (20,3 ppm).

⁹⁾ Dabei konnte beobachtet werden, dass sich die Fluorid-Säule braunschwarz verfärbt, doch liessen sich in der Kühlfalle mit Cycloadditionspartnern wie Cyclopentadien oder Diphenylisobenzofuran keine Abgangsprodukte nachweisen.

F⁻-induzierte Eliminationsversuche an der Modellverbindung **5g**, wo Bromid als Abgangsgruppe mit der PhSO₂-Gruppe in Konkurrenz steht. Tatsächlich wird aus **5g** in THF bei -20° nebst Me₃SiF ausschliesslich Bromid eliminiert, und das dabei entstehende 1-Bromo-2-(phenylsulfonyl)cyclopropen (**16**) lässt sich in Gegenwart von Cyclopentadien in hoher Ausbeute (73%) abfangen. Struktur und Konfiguration des Cycloaddukts **17** lassen sich anhand der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten zweifelsfrei festlegen [3].

Die vorliegenden Arbeiten zeigen, dass (Bi(cyclopropylidene) **7** mit potentiellen Abgangsgruppen durch CuCl₂-induzierte 'Carben-Dimerisierung' zugänglich sind. In einem Falle **7c** → **7g** ist die Synthese eines aussichtsreichen Vorläufers von Triafulvalen (**1**) gelungen, doch sind bisher F⁻-induzierte Eliminationsversuche **7g** → **1** gescheitert.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 20-37336.93 und 20-4311295) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Wenn nichts anderes vermerkt ist, wurden die Reaktionen in abs. Solventien und mit abs. Reagenzien in ausgeheizten Zweihals- oder Dreihals-Rundkolben mit Inertgas-Überleitung und Septum (evtl. zusätzlich mit Tieftemp./Thermometer) und N₂ oder Ar durchgeführt. Kältemischungen: Trockeneis/i-PrOH (-78°) bzw. mit fl. N₂ teilweise ausgefrorenes CH₂Cl₂ (-95°) bzw. Toluol/fl. N₂ (-100°). Säulenchromatographie: Chromatographie-Gel C560, 50 µm, Chemische Fabrik Uetikon, sowie 'flash'-Kieselgel, T. J. Baker 70241, 30–60 µm; bei tiefsiedenden Solventien wie Et₂O, Pentan, CH₂Cl₂ wurde eine doppelwandige Chromatographie-säule mit Wasserkühlung verwendet. Verwendete Abkürzungen: AlBN = α,α'-Azo-isobutyronitril; MCPBA = m-Chlorperbenzoesäure; TEBA = (Benzyl)(triethyl)ammonium-chlorid. IR: Perkin-Elmer 399B und Perkin-Elmer FTIR 1600; NMR: Bruker AC 300; MS: Varian-Mat CH-7A.

1. Versuche zur S-Methylierung von **7a**. – 1.1. 2,2'-Bis(phenylthio)-1,1'-bi(cyclopropyliden) (**7a**): [18].

1.2. Methyl-[2-(trimethylsilyl)ethenyl]phenylsulfonium-tetrafluorborat (**13d**). In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkolben mit Zweihalsaufsatz, N₂-Überleitung und Septum werden 740 mg (5 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 5 ml MeNO₂ bei 0° während 15 min tropfenweise mit 1 g (4,8 mmol) (E)-1-(Phenylthio)-2-(trimethylsilyl)ethen (**13c**) versetzt. Das anfänglich gelbbraune Gemisch wird 24 h bei RT. gerührt, sodann i. RV. bei 25° eingengt. Das ölige, braune Rohprodukt wird dreimal mit Pentan gewaschen und i. HV. getrocknet: 1,29 g (87%) **13b**. Dunkelbraunes, zähflüssiges Öl. IR (KBr)¹⁰⁾: 3059w, 2918w, 2806w, 1563vs, 1536m, 1486m, 1448m, 1420m, 1399m, 1376m-s, 1335m, 736m, 683m, 655m. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO): 0,23 (s, 9 H); 3,43 (s, 3 H); 6,99 (d, J = 17, 1 H); 7,18 (d, J = 17, 1 H); 7,7–7,8 (m, 3 H); 7,9–8,0 (m, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO): 2,8 (q); 27,3 (q); 126,6 (d); 129,5 (d); 130,5 (d); 133,7 (s); 153,8 (d). MS¹¹⁾: 208 (3, [M - 15]⁺), 193 (3), 170 (8), 151 (50), 139 (37), 138 (17), 137 (33), 136 (83), 135 (100), 134 (38), 126 (13), 125 (30), 124 (87), 123 (38), 121 (15), 111 (10), 110 (26), 109 (66), 108 (14), 92 (23), 91 (64), 79 (20), 78 (71), 77 (72), 74 (12), 69 (17), 66 (18), 65 (44), 63 (14), 62 (13), 59 (13), 58 (13), 51 (41), 50 (19), 49 (40), 48 (13), 47 (19), 45 (23), 39 (19), 26 (12)¹²⁾.

1.3. 2,2-Dibromocyclopropyl(methyl)phenylsulfonium-tetrafluorborat (**5b**). In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkolben mit Zweihalsaufsatz, N₂-Überleitung und Septum werden 192 mg (1,3 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 3 ml MeNO₂ bei 0° mit 400 mg (1,3 mmol) 1,1-Dibromo-2-(phenylthio)cyclopropan (**5a**) in 4 ml MeNO₂ tropfenweise versetzt. Das Gemisch wird 15 h bei RT. gerührt, dann bei RT. im RV. eingengt. Das dunkelgelbe Öl wird dreimal mit Hexan gewaschen und i. HV. getrocknet: 512 mg (96%) **5b**. Dunkelgelbes, zähflüssiges Öl. IR (KBr)¹⁰⁾: 3021m, 2938w, 1562s, 1218vs, 1066vs, 1031s, 482m. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO): 2,61 (m, 1 H); 2,75 (m, 1 H); 3,55 (s, 2 H); 4,39 (m, 1 H); 7,7–7,9 (m, 3 H); 8,1–8,2 (m, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, DMSO): 18,0 (s); 27,9 (q); 29,4 (t); 39,0 (d); 130,2 (d); 131,2 (d); 135 (d)¹²⁾.

1.4. S-Methylierung von **7a**. Analog zur Vorschrift 1.2 werden 100 mg (0,34 mmol) Diastereoisomerenmischung **7a** in 4 ml MeNO₂ mit 100 mg (0,68 mmol) Trimethyloxonium-tetrafluorborat in 1 ml MeNO₂ umgesetzt. Nach

¹⁰⁾ Mit Ausnahme des Bereichs um 3000 cm⁻¹ werden nur Banden der Intensität m, m-s, s, und vs aufgelistet.

¹¹⁾ Mit Ausnahme des M⁺-Bereichs werden nur Peaks der Intensität ≥ 10% ausgeführt.

¹²⁾ Weitere spektroskopische Daten sowie Abbildung der Spektren vgl. [3].

dreimaligem Waschen mit Hexan und Trocknen i. HV. werden 183 mg dunkelgelbes zähflüssiges Öl erhalten, das nicht weiter gereinigt werden kann. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produkts enthält (neben Verunreinigungen) Signale in den für **7b** erwarteten Bereichen [3], legt jedoch die Struktur von **7b** nicht fest¹³).

2. Synthese und Umwandlungsversuche von 7e. – 2.1. *2-(Benzyloxy)-1,1-dibromocyclopropan (5e)*. In einem 100-ml-Zweihalsrundkolben mit Rückflusskühler, N_2 -Überleitung und Tropftrichter werden 500 mg (3,73 mmol) Benzyl-vinyl-ether (**13e**), 9,4 g (37 mmol) CHBr_3 und 50 mg TEBA unter starkem Rühren tropfenweise mit 12 ml NaOH (50% in H_2O) versetzt. Das Gemisch wird unter leichter Erwärmung dunkelbraun und zähflüssig und wird nach 30 min mit ca. 5 ml Hexan verdünnt. Man rührt während 15 h bei RT., extrahiert dreimal mit Et_2O , wäscht die org. Phase mit NaCl -Lsg., trocknet (MgSO_4) und engt i. RV. bei RT. ein. Das nach CHBr_3 riechende Rohprodukt wird über 25 g Kieselgel mit Hexan/ Et_2O 20:1 chromatographiert: 433 mg (38%) **5e**. Blassgelbes Öl. IR (KBr)¹⁰): 3032m, 2927m, 2868m, 1728m, 1454m, 1346m, 1212m, 1158m, 1099m, 1051s, 740s, 700s. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,75 (dd, $J = 8,83, 5,15, 1\text{ H}$); 1,87 (dd, $J = 8,83, 8,09, 1\text{ H}$); 3,63 (dd, $J = 8,09, 5,15, 1\text{ H}$); 4,68 (d, $J = 11,4, 1\text{ H}$); 4,89 (d, $J = 11,4, 1\text{ H}$); 7,1–7,3 (m, 5 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 29,9 (t); 62,9 (d); 73,4 (t); 128,3 (d); 128,4 (d); 128,6 (d). MS¹¹): 229 (3), 227 (4), 226 (17), 225 (3), 224 (17), 209 (5), 173 (13), 135 (17), 134 (30), 133 (10), 128 (13), 120 (24), 119 (42), 117 (17), 109 (25), 107 (11), 105 (45), 97 (31), 92 (44), 91 (99), 90 (13), 89 (17), 81 (22), 80 (54), 79 (99), 78 (18), 77 (34), 69 (18), 65 (41), 63 (11), 57 (12), 55 (19), 53 (20), 52 (33), 51 (12), 41 (29), 39 (22)¹²).

2.2. *1-(Benzyloxy)-2-bromocyclopropan (14e)*. In einem ausgeheizten 25-ml-Rundkolben mit Zweihalsaufsatz, N_2 -Überleitung und Septum werden 275 mg (0,90 mmol) **5e** in 5 ml THF vorgelegt, auf -100° gekühlt und innert 10 min mit 0,63 ml BuLi (1 mmol, 1,6M in Hexan) mittels Spritze versetzt. Das Gemisch färbt sich sogleich braun. Nach weiteren 10 min bei -100° werden 2 ml MeOH zugegeben. Man rührt 15 min bei -100° und erwärmt auf RT. Nach Zugabe von 10 ml Et_2O wird mit H_2O gewaschen, die org. Phase getrocknet (MgSO_4) und i. RV. eingengt: 105 mg (51%) blassgelbes flüssiges Rohprodukt, welches durch 'flash'-Chromatographie an 12 g Kieselgel mit Hexan/ Et_2O 20:1 gereinigt wird. Nach dem Einrotieren i. V. (50 Torr) 56 mg (27%) **14e**. Farbloses Öl. IR (KBr)¹⁰): 3067w, 2931m, 2873m, 1454m, 1351m, 1221vs, 1210vs, 1118m, 1082m, 1025m, 908s, 791vs, 721s, 699m, 668m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,09 (ddd, $J = 7,72, 7,35, 5,05, 1\text{ H}$); 1,37 (ddd, $J = 7,72, 3,95, 8,82, 1\text{ H}$); 2,92 (ddd, $J = 5,05, 8,82, 1,6, 1\text{ H}$); 3,55 (ddd, $J = 7,35, 3,95, 1,6, 1\text{ H}$); 4,61 (s, 2 H); 7,3–7,5 (m, 5 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 17,7 (t); 17,8 (d); 59,9 (d); 73,0 (t); 128,1 (d); 128,15 (d); 128,5 (d); 137,1 (s). MS¹¹): 184 (18), 182 (19), 147 (38), 146 (13), 129 (16), 119 (16), 117 (32), 108 (33), 107 (29), 105 (13), 104 (21), 92 (45), 91 (100), 90 (19), 89 (22), 79 (26), 77 (21), 65 (32), 63 (10), 51 (12), 39 (13)¹²).

2.3. *2-(Benzyloxy)-1-bromo-1-methylcyclopropan (15e)*. In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkolben mit N_2 -Überleitung und Septum werden 200 mg (0,65 mmol) **5e** in 3 ml THF mit 142 mg (1 mmol) MeI versetzt und auf -100° abgekühlt. Zu dieser Lsg. werden unter Rühren mittels Spritze 0,4 ml BuLi (1,6M in Hexan) zugegeben. Das nun bräunliche Gemisch wird 1 h bei 100° gerührt, danach auf RT. erwärmt, mit etwas Et_2O verdünnt und mit H_2O gewaschen. Die org. Phase wird getrocknet (MgSO_4) abgenutscht und i. RV. eingengt: 230 mg dunkelgelbes Öl, welches noch mit **5e** und **14e** verunreinigt ist. Nach der Chromatographie an 20 g Kieselgel mit Hexan/ Et_2O (20 l) und Einengen i. V. (50 Torr) 71 mg (45%) **15e**. Blassgelbes Öl. IR (KBr)¹⁰): 3016m, 2930m, 2870m, 1695m, 1455m, 1434m, 1351m, 1217vs, 1143s, 1084s, 1023m, 909vs, 789s, 720m, 700m, 669m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 0,92 (dd, $J = 7,72, 4,05, 1\text{ H}$); 1,28 t, $J = 7,72, 7,72, 1\text{ H}$); 1,78 (s, 3 H); 3,72 (dd, $J = 7,72, 4,05, 1\text{ H}$); 4,6 (s, 2 H); 7,2–7,4 (m, 5 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 22,7 (q); 23,6 (t); 63,5 (d); 73,3 (t); 128,2 (d); 128,3 (d); 128,5 (d); 137,2 (s). MS¹¹): 172 (27), 170 (28), 135 (13), 134 (64), 133 (24), 128 (41), 121 (10), 120 (49), 119 (81), 118 (13), 117 (43), 115 (24), 108 (38), 107 (29), 106 (16), 105 (60), 103 (13), 92 (45), 91 (100), 90 (16), 89 (21), 79 (37), 78 (11), 77 (35), 65 (40), 63 (16), 51 (17), 41 (15), 39 (17)¹²).

2.4. *2,2'-Bis(benzyloxy)-1,1-bi(cyclopropyliden) (7e)*. In einem ausgeheizten 25-ml-Rundkolben mit Zweihalsaufsatz, N_2 -Überleitung und Septum werden 521 mg (1,7 mmol) **5e** in 4 ml Et_2O auf -100° abgekühlt. Nach Zugabe von 50 mg CuCl_2 wird das nun braungelbe Gemisch während 15 min mit 1,3 ml *t*-BuLi (1,4M in Hexan, 1,82 mmol) mittels Spritze versetzt. Das nun braune Gemisch wird 60 min bei -100° geführt und danach auf RT. erwärmt. Zur Abtrennung anorg. Salze wird mit Et_2O über eine kleine Kieselgel-Säule (ca. 8 g) filtriert und das Eluat i. RV. eingengt. Danach wird das Rohprodukt mit Hexan/ Et_2O 20:1 über 60 g Kieselgel chromatographiert: 80 mg (32%) **7e**. Gelbes Öl. IR (KBr)¹⁰): 2963m, 2926m, 2869w, 1454m, 1122m, 1078m, 1027m, 735m, 697m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,55 (m, 4 H); 3,9 (m, 2 H); 4,7 (s, 4 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 12,5 (t); 52,4 (d); 72,8 (t); 117,2 (s), 127,5 (d); 128,0 (d); 128,2 (d); 138,0 (s). MS¹¹): 148 (10), 135 (15), 134 (78), 133

¹³) Eliminationsversuche mit Na-CPD oder *t*-BuOK schlugen fehl [3].

(31), 132 (11), 128 (48), 120 (54), 119 (99), 118 (15), 117 (50), 116 (11), 115 (30), 106 (23), 105 (73), 103 (15), 91 (49), 79 (14), 77 (29), 65 (11)¹²).

2.5. *2,2-Dibromocyclopropan-1-ol (5f)*. In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkolben mit Zweihalsaufsatz, N₂-Überleitung und Septum werden 380 mg (1,24 mmol) **5e** in 2 ml CHCl₃ bei RT. mittels Spritze mit 621 mg (3,1 mmol) (Me₃)₃SiI versetzt. Das Gemisch verfärbt sich rasch rotbraun und erwärmt sich leicht. Nach 3 h Rühren bei RT. wird mit 3 ml H₂O versetzt und mit Et₂O extrahiert. Die org. Phase wird mit H₂O gewaschen, getrocknet (MgSO₄), abgentscht und einrotiert. Das Rohprodukt wird mittels 'flash'-Chromatographie mit Hexan/Et₂O 1:1 and 20 g Kieselgel gereinigt: 123 mg (46%) **5f**. Rotbraunes Öl. Als Nebenprodukt wird Benzyl-iodid abgetrennt. IR (KBr)¹⁰): 3322vs, 2978m, 2880m, 1701m, 1601m, 1429s, 1328s, 1229vs, 1141s, 1097vs, 1050vs, 1018vs, 935m, 904m, 799m, 706vs. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,63 (dd, *J* = 9,19, 4,78, 1 H); 1,90 (dd, *J* = 9,19, 7,72, 1 H); 3,80 (dd, *J* = 7,72, 4,78, 1 H); 2,5–2,7 (m, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 28,8 (s); 30,8 (t); 57,1 (d). MS¹): 218/216/214 (1/2/1, M⁺), 137 (75), 136 (59), 135 (85), 134 (57), 133 (10), 109 (44), 108 (34), 107 (69), 106 (38), 105 (26), 82 (18), 81 (13), 80 (19), 79 (12), 55 (17), 54 (12)¹²).

2.6. *2,2-Dibromocyclopropyl-(p-toluensulfonat)*. In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkolben mit Zweihalsaufsatz, N₂-Überleitung und Septum werden 530 mg (2,76 mmol) TsCl in 2 ml CHCl₃ bei 0° mittels Spritze tropfenweise mit einer Lsg. von 500 mg (2,3 mmol) **5f** in 3 ml CHCl₃ versetzt. Man fügt bei 0° 217 mg (2,76 mmol) Pyridin zu. Nach 3 h Rühren bei 0° verdünnt man mit ca. 10 ml Et₂O und wäscht mit ges. NaCl-Lsg. Die org. Phase wird getrocknet (MgSO₄) abgentscht und i. RV. einrotiert. Das rotbraune, zähflüssige Rohprodukt wird mit Hexan/Et₂O 10:1 an 15 g Kieselgel chromatographiert und i. RV. eingengt: 206 mg (24%) farbloser Feststoff mit Schmp. 99°. IR (KBr)¹⁰): 3032m, 2928w, 1598m, 1380s, 1183s, 1118m, 1091m, 1055m, 1014m–s, 959m, 849s, 810m, 670m, 553m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,79 (dd, *J* = 9,56, 4,78, 1 H); 2,00 (dd, *J* = 9,56, 8,09, 1 H); 4,36 (dd, *J* = 8,09, 4,78, 1 H); 2,48 (s, 3 H); 7,40 (m, 2 H); 7,88 (m, 2 H). MS¹): 372/370/368 (0.5/1/0.5, M⁺), 217 (32), 215 (43), 213 (32), 189 (30), 187 (40), 185 (30), 158 (31), 157 (56), 156 (85), 155 (80), 140 (14), 139 (42), 108 (2), 107 (58), 105 (36), 93 (28), 92 (77), 91 (99), 90 (35), 89 (35), 79 (13), 77 (15), 66 (12), 65 (48), 64 (13), 63 (22), 54 (11), 51 (14), 41 (12), 39 (22)¹²).

3. *Synthese und Umwandlungsversuche der Bi(cyclopropylidene) 7c und 7g*. – 3.1. *(E)-1-(Phenylthio)-2-(trimethylsilyl)ethen (13c)*. In einem 250-ml-Rundkolben mit Zweihalsaufsatz, Rückflusskühler, N₂-Überleitung und Magnetrührer werden 34,74 g (354 mmol) (Ethinyl)trimethylsilan und 35,43 g (322 mmol) PhSH mit 75 mg AIBN versetzt und unter Rühren auf 90° erhitzt. Das zunächst starke Sieden der Mischung nimmt kontinuierlich ab und hört mit Beendigung der Reaktion auf. Nach 1,5 h kühlt man auf RT. ab und destilliert das blassgelbe Gemisch bei 0,5 Torr: 59,02 g (8,1%) **13c**. Farbloses Öl **13c**, Sdp. 92–94° (0,5 Torr). IR (KBr)¹⁰): 3080m, 3060m, 2955s, 2900m, 1550s, 1480s, 1440s, 1250s, 1180s, 1090s, 1070m, 1030s, 960s, 870s, 840s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,08 (s, 9 H); 5,9 (d, *J* = 18, 1 H); 6,67 (d, *J* = 18, 1 H); 7,2–7,5 (m, 5 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 1,19 (q); 138,5 (d); 128,9 (d); 127,4 (d); 129,1 (d); 131,3 (d); 134,1 (s). MS¹): 210 (15), 209 (41), 208 (97, M⁺), 195 (13), 194 (20), 193 (71), 169 (26), 168 (40), 167 (100), 151 (60), 135 (12), 134 (15), 99 (23), 91 (15), 77 (11), 75 (12), 73 (52), 59 (14), 45 (11)¹²).

3.2. *1,1-Dibromo-2-(phenylthio)-3-(trimethylsilyl)cyclopropan (5c)*. In einem ausgeheizten 350-ml-Sulfierkolben mit Rückflusskühler und N₂-Überleitung werden 9,81 g (47,2 mmol) **13c** und 25 g (47,2 mmol) PhHgCBr₃ in Benzol unter Rückfluss gerührt (Magnetrühren, 80°). Nach 1,5 h wird das nun rotbraune Gemisch langsam auf RT. abgekühlt und das dabei ausgefallene gelbliche PhHgBr über eine G3-Nutsche abfiltriert. Man engt i. RV. bei 40°/12 Torr ein, filtriert den Rückstand mit Et₂O über eine kleine Säule mit ca. 10 g Kieselgel, engt ein und chromatographiert mit Pentan an 50 g Kieselgel. Die im DC identischen Fraktionen werden vereinigt und eingengt: 4,43 g (24,7%) **5c**. Orange-rotes, zähflüssiges Öl. IR (KBr)¹⁰): 3070w, 2980m, 1585m, 1480s, 1250s, 1030s, 950m, 850s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,19 (s, 9 H); 0,92 (d, *J* = 10, 1 H); 2,76 (d, *J* = 10, 1 H); 7,2–7,5 (m, 5 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 1,6 (q); 29,3 (d); 36,1 (s); 36,3 (d); 126,0 (d); 127,8 (d); 128,8 (d); 135,7 (s). MS¹): 382/380/378 (4/8/4, M⁺), 301 (18), 300 (41), 299 (100), 298 (39), 297 (98), 286 (35), 284 (35), 226 (21), 225 (71), 224 (20), 223 (55), 217 (10), 190 (16), 150 (18), 148 (13), 147 (23), 146 (76), 136 (54), 128 (12), 122 (13), 118 (26), 116 (27), 114 (13), 108 (44), 102 (13), 73 (27), 45 (22)¹²).

3.3. *1-Bromo-2-(phenylthio)-3-(trimethylsilyl)cyclopropan (14c)*. In einem ausgeheizten Zweihalsrundkolben mit N₂-Überleitung und Septum werden 411 mg (1,08 mmol) **5c** in 10 ml THF auf –95° abgekühlt und unter Führen mittels Spritze mit 0,7 ml BuLi (1,55M in Hexan, 1,08 mmol) tropfenweise versetzt. Das nun intensiv braune Gemisch wird 30 min bei –95° gerührt, dann auf einmal mit 10 ml EtOH versetzt (Reaktionsabbruch). Nach dem Erwärmen auf RT. wird mit 10 ml Et₂O versetzt und dreimal mit H₂O ausgewaschen. Die org. Phase wird getrocknet (MgSO₄), filtriert und das Lsgm. i. RV. abgezogen. Das rotbraune, flüssige Rohprodukt wird mit Hexan an 25 g Kieselgel chromatographiert: Nach dem Einengen bei 50 Torr 234,8 mg (71%) **14c** als (1:1)-Isome-

rengemisch. Die Isomeren **A** und **B** können durch 'flash'-Chromatographie mit Hexan an Kieselgel getrennt werden. Nach dem Einengen i. RV. (50 Torr) 70,5 mg Isomer **A** und 55,3 mg Isomer **B**. IR (KBr)¹⁰: 3060m, 2950s, 2890m, 1585s, 1480s, 1440s, 1300s, 1250s, 1185m, 1090m, 1025m, 1000m, 930s, 840s, 740s, 690s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): Isomer **A**: 0,05 (s, 9 H); 0,43 (dd, *J* = 6,25, 7,91, 1 H); 2,24 (dd, *J* = 5,52, 7,91, 1 H); 3,33 (dd, *J* = 5,52, 6,25, 1 H); 7,15–7,45 (m, 5 H). Isomer **B**: 0,16 (s, 9 H); 0,52 (dd, *J* = 8,83, 7,54, 1 H); 2,54 (dd, *J* = 2,76, 7,54, 1 H); 3,36 (dd, *J* = 2,76, 8,83, 1 H); 7,1–7,4 (m, 5 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): Isomer **A**: –2,6 (q); 16,7 (d); 24,3 (d); 28,3 (d); 125,9 (d); 128,1 (d); 128,8 (d); 137,0 (s). Isomer **B**: –0,9 (q); 16,6 (d); 26,1 (d); 29,8 (d); 125,8 (d); 127,6 (d); 129,0 (d); 137,0 (s). MS¹¹: 303 (9), 302 (48, M⁺), 301 (8), 300 (44, M⁺), 223 (29), 222 (48), 221 (100), 207 (11), 205 (18), 180 (15), 179 (62), 177 (13), 167 (28), 153 (20), 152 (14), 151 (59), 149 (40), 148 (67), 147 (94), 139 (31), 137 (39), 131 (40), 129 (16), 116 (12), 115 (52), 111 (55), 109 (23), 95 (16), 91 (16), 83 (13), 77 (21), 75 (25), 74 (20), 73 (65), 59 (17), 45 (36), 43 (11), 39 (37)¹².

3.4. 2,2'-Bis(phenylthio)-3,3'-bis(trimethylsilyl)-1,1'-bi(cyclopropyliden) (**7c**). In einem ausgeheizten 50-ml-Zweihals-Rundkolben mit N₂-Überleitung und Septum werden 200 mg (0,52 mmol) **5c** in 4 ml THF auf –95° abgekühlt. Man versetzt mit 70 mg (0,52 mmol) CuCl₂ und tropft zu der blassgelben Lsg. langsam mittels Spritze 0,3 ml BuLi (1,55M in Hexan, 0,52 mmol), wobei sich das Gemisch braun färbt. Nach 1 h Rühren bei –95° wird auf RT. aufgewärmt, mit ca. 15 ml Et₂O verdünnt und nochmals mit H₂O gewaschen. Die org. Phase wird getrocknet (MgSO₄), abgenutscht und i. RV. eingengt: 260 mg rötlich-braunes Rohprodukt, welches mit Pentan/AcOEt 50:1 an 25 g Kieselgel chromatographiert wird: 15 mg (13%) Isomerenmischung **7c**, in welchem laut ¹H-NMR ein Isomer überwiegt. Mittels HPLC¹⁴) lassen sich 12 mg (10%) des farblosen, kristallinen Hauptisomers **A** mit Schmp. 134–135°. Daten des Hauptisomers: IR (KBr)¹⁰: 3060m, 3010w, 2950m–s, 2890w, 1680m, 1510m, 1457m, 1300m, 1250s, 1090m, 1025m, 840s, 740s, 690s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,09 (s, 18 H); 1,17 (m, 2 H); 2,88 (m, 2 H); 7,18–7,4 (m, 10 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 2,2 (q); 20,1 (d); 20,3 (d); 115,4 (s); 125,5 (d); 127,5 (d); 128,7 (d); 138,3 (s). MS¹¹): 440 (10, M⁺), 425 (6), 364 (12), 363 (38), 333 (29), 332 (54), 331 (100), 276 (13), 275 (67), 245 (17), 244 (45), 243 (82), 232 (10), 227 (13), 217 (37), 201 (12), 167 (36), 165 (10), 151 (23), 75 (12), 74 (26), 73 (63), 59 (20)¹².

3.5. 1,1-Dibromo-2-(phenylsulfonyl)-3-(trimethylsilyl)cyclopropan (**5g**). In einem ausgeheizten 50-ml-Zweihalsrundkolben mit N₂-Überleitung werden 800 mg (2,1 mmol) **5c** in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und auf –78° abgekühlt. Man gibt in einem Guss 1 g (5,8 mmol) MCPBA in 10 ml Cu₂Cl₂ zu. Das milchig-weiße Gemisch wird während 90 min bei –70° gerührt, danach auf RT. erwärmt, filtriert und der resultierende gelblich-weiße Feststoff wird in Et₂O gelöst und die Lsg. nacheinander mit ges. Lsg. von Na₂S₂O₅, NaHCO₃ sowie mit H₂O ausgeschüttelt. Die org. Phase wird getrocknet (MgSO₄), abgenutscht und i. RV. bei 20°/12 Torr eingengt: Der blassgelbe Feststoff (ca. 600 mg) wird mit Hexan/Et₂O (3:2) an 50 g Kieselgel durch 'flash'-Chromatographie gereinigt und eingengt: 435 mg (80%) **5g**. Farblose Kristalle. Schmp. 89–90°. IR (KBr)¹⁰: 3045m, 2990w, 2940m, 1450s, 1330s, 1310m, 1250s, 1150s, 1080s, 1010s, 950s, 850s, 790s, 610s, 590s, 560s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,12 (s, 9 H); 1,81 (d, *J* = 10, 1 H); 2,93 (d, *J* = 10, 1 H); 7,5–7,6 (m, 3 H); 7,98 (d, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): –1,6 (q); 21,4 (d); 28,6 (s); 51,3 (d); 128,1 (d); 129,4 (d); 134,1 (d). MS¹¹): 414 (15, M⁺), 413 (4), 412 (28, M⁺), 410 (13, M⁺), 285 (15), 283 (14), 203 (10), 201 (11), 199 (19), 195 (12), 193 (11), 149 (41), 139 (43), 137 (36), 135 (48), 125 (36), 121 (13), 119 (10), 117 (12), 115 (20), 109 (15), 105 (58), 77 (23), 75 (10), 74 (19), 73 (100), 53 (20), 45 (11)¹².

3.6. 2,2'-Bis(phenylsulfonyl)-3,3'-bis(trimethylsilyl)-1,1'-bi(cyclopropyliden) (**7g**). In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkolben mit Zweihalsaufsatz und N₂-Überleitung werden 15 mg (0,034 mmol) **7c** in 2 ml CH₂Cl₂ gelöst und auf –70° abgekühlt. Man gibt 30,8 mg (0,183 mmol) MCPBA in 3 ml CH₂Cl₂ zu, rührt das nun milchig-weiße Gemisch 1 h bei –70°, erwärmt auf RT., filtriert und engt das Filtrat i. RV. bei RT./12 Torr ein. Der gelbliche Feststoff wird in Et₂O gelöst und nacheinander mit ges. Lsg. Na₂S₂O₅, NaHCO₃ und mit H₂O gewaschen. Die org. Phase wird getrocknet (MgSO₄), filtriert und i. RV. bei RT./50 Torr eingengt. Umkristallisation aus Pentan/Et₂O (1:1) ergibt 10,2 mg (60%) **7g**. Blassgelben Feststoff. Schmp. 175–177°. IR (KBr)¹⁰: 3050m, 2950s, 1680m, 1580m, 1510m, 1475m, 1325s, 1250s, 1150s, 1090s, 1025s, 845s, 735s, 690s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,09 (s, 18 H); 1,78 (m, 2 H); 3,17 (m, 2 H); 7,6–7,8 (m, 6 H); 8,03 (d, 4 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): –3,0 (q); 17,0 (d); 39,9 (d); 127,6 (d); 129,3 (d); 133,5 (d). MS¹¹): 504 (2, M⁺), 489 (4), 365 (14), 364 (31), 363 (77), 362 (31), 279 (10), 199 (18), 167 (28), 163 (10), 150 (10), 149 (57), 147 (13), 139 (13), 137 (10), 136 (10), 135 (64), 125 (26), 77 (12), 75 (12), 74 (13), 73 (100), 71 (10), 57 (14), 43 (11)¹².

¹⁴) HPLC-Bedingungen: Et₃N-desaktivierte Kieselgel-Säule, Altex 100A 5 µm, Laufmittel Hexan + 0,5% *t*-BuOMe.

3.7. endo-2-Bromo-3-(phenylsulfonyl)tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (17). In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkolben mit Zweihalsaufsatz und N₂-Überleitung werden 0,23 ml einer 1,1M Lsg. von Bu₄NF in THF (0,25 mmol) vorgelegt, auf –40° abgekühlt und mit 100 mg (0,25 mmol) 5g in 10 ml THF sowie mit 20 mg (0,27 mmol) Cyclopentadien versetzt. Das nun violette Gemisch wird zunächst 1 h bei –20°, sodann 1 h bei RT. gerührt. Man schüttelt je dreimal mit ges. NaCl-Lsg. und mit H₂O aus, trocknet (MgSO₄) und engt i. R.V. bei RT./12 Torr ein. Der braungelbe Feststoff wird mit Hexan/Et₂O 1:1 an 20 g Kieselgel durch 'flash'-Chromatographie gereinigt und das Eluat eingengt: 57,3 mg (72,6%) 17. Weisser Feststoff. Schmp. 114–115°. IR (KBr)¹⁰): 3060w, 3010m, 2940w, 1450s, 1350m, 1325s, 1310s, 1250m, 1150s, 1090s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 1,83 (d, J = 7,7, 1 H); 2,33 (dt, J = 7,7, 1,9, 1 H); 2,52 (d, J = 3,68, 1 H); 2,80 (dd, J = 3,68, 4,0, 1 H); 3,19 (m, J = 1,9, 1 H); 3,22 (m, J = 4,0, 1 H); 5,95 (m, 1 H); 6,02 (m, 1 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 28,4 (d); 45,4 (d); 53,1 (d); 57,1 (d); 61,7 (t); 128,1 (d); 129,1 (d); 132,9 (d); 133,6 (d); 135,5 (d). MS¹¹): 326/324 (1/1, M⁺), 186 (31), 185 (92), 184 (50), 183 (90), 182 (20), 126 (46), 125 (61), 120 (30), 119 (29), 117 (14), 105 (46), 104 (100), 103 (71), 102 (30), 97 (12), 91 (22), 79 (14), 78 (45), 77 (62), 51 (22)¹²).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. You, S. Chai, N. Schwarz, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 1627.
- [2] P. Engel, C. Läng, M. Mühlenbach, M. Neuschwander, *Chimia* **1992**, *46*, 380.
- [3] C. Läng, Dissertation, Universität Bern, 1996.
- [4] G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *109*, 5303.
- [5] A. Baldew, Dissertation, Freie Universität Amsterdam, 1992.
- [6] R. S. Berry, J. Clardy, M. E. Schaefer, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1003; *ibid.* **1965**, 1011.
- [7] W. J. van der Hart, E. Oosterveld, T. A. Molenaar-Langenveld, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* **1989**, *24*, 59.
- [8] R. Neidlein, V. Poignee, W. Kramer, C. Glück, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 735.
- [9] T. Loosli, Dissertation, Universität Bern, 1992.
- [10] G. C. Johnson, R. G. Bergman, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *23*, 2093.
- [11] P. Bönzli, M. Neuschwander, unveröffentlicht.
- [12] A. Escher, W. Rutsch, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, *69*, 644.
- [13] S. You, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 1497; *ibid.* **1993**, *76*, 2111.
- [14] K. Hafner, G. F. Thiele, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5526.
- [15] S. You, M. Gubler, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1346.
- [16] A. Escher, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 49; A. Escher, M. Neuschwander, P. Engel, *ibid.* **1987**, *70*, 1623.
- [17] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 557; *ibid. Int. Ed.* **1974**, *11*, 473.
- [18] T. Loosli, M. Borer, I. Kulakowska, A. Minger, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1144.
- [19] M. Borer, Dissertation, Universität Bern, 1996.
- [20] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, U. Stämpfli, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 2026.
- [21] A. Weber, U. Stämpfli, M. Neuschwander, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 788; *ibid., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 774; A. Weber, U. Stämpfli, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 29.
- [22] M. Borer, T. Loosli, M. Neuschwander, *Chimia* **1991**, *45*, 382.
- [23] P. Cox, S. Lister, T. Gallagher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, 3151.
- [24] A. R. Rao, E. R. Reddi, B. V. Joshi, J. Yadev, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6497.
- [25] W. v. E. Doering, A. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *76*, 6162.
- [26] M. Makosza, M. Fedorinsky, *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 305; M. Makosza, A. Kaprowicz, M. Fedorinsky, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *25*, 2119; M. Makosza, in 'Modern Synthetic Methods', Ed. R. Scheffold, Sauerländer, Aarau, 1976.
- [27] A. Weber, R. Galli, G. Sabbioni, U. Stämpfli, S. Walther, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 41.
- [28] K. G. Taylor, W. E. Hobbs, M. Saquet, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 369; K. G. Taylor, J. Chaney, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8924.
- [29] T. Hiyama, A. Kanakura, H. Yamamoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3047.
- [30] M. Mühlebach, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1363; *ibid.* **1994**, *77*, 2089.
- [31] K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 3288.
- [32] A. Schmidt, G. Köbrich, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1753.
- [33] M. Jung, M. Lyster, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3761.

- [34] T. Akiyama, H. Hirofuji, S. Osaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1932.
- [35] W. E. Billups, L. Lin, B. Arney, W. Rodin, E. Casserly, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3935; W. E. Billups, M. Haley, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1735.
- [36] M. S. Baird, H. H. Hussain, W. Nethercott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1986**, 1845.
- [37] H. Chan, D. Massuda, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *39*, 3383; P. Kocienski, *ibid.* **1979**, *28*, 2649.
- [38] P. Magnus, D. Quagliato, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1621.
- [39] D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. Minasz, J. Yick-Pui Mui, H. Simmons, A. Treiber, S. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4259.
- [40] W. E. Billups, L. Lin, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1575.