

## Synthese von funktionalisierten Bi(cyclopropylidenen)<sup>1)</sup>

von Rolf Huwyler<sup>2)</sup>, Ahmad Al-Dulayymi und Markus Neuenschwander\*

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

---

### Synthesis of Functionalized Bi(cyclopropylidenes)

In view of the synthesis of attractive triafulvalene precursors **9**, a series of bi(cyclopropylidenes) **8** with vinyl (**8a**), alkoxy carbonyl (**8c–f**), hydroxymethyl (**8h**), as well as protected hydroxymethyl groups (**8g**, **8i**) have been prepared by simple one-pot reactions of the corresponding 1,2-dibromo-cyclopropanes **6** with BuLi/CuCl<sub>2</sub> at –95°. First experiments towards a direct low-temperature synthesis of bi(cyclopropylidenes) bearing good leaving groups **9k** (X = AcO) and **9l** (X = Br) are reported.

---

**1. Einleitung.** – Triafulvalen (**1**) ist als kleinstes Glied der Fulvalene [3] eine hochgespannte Verbindung, deren Energie nach *ab-initio*-Berechnungen um rund 65 kJ/mol höher liegt als diejenige von 1,2-Didehydrobenzol [4], und die sich durch stark alternierende Bindungslängen auszeichnet [4][5]. Es erstaunt deshalb nicht, dass bisher die Synthese dieses reaktiven Grundkörpers<sup>3)</sup> nicht gelungen ist, obwohl in den letzten Jahren einige aussichtsreiche Vorläufer von **1** bekanntgeworden sind: So können die PhS-Gruppen von **2** [7] oxidativ oder durch Alkylierung in gute Abgangsgruppen umgewandelt werden, welche sich jedoch bei den notwendigen tiefen Arbeitstemperaturen nicht eliminieren lassen [8]. Andererseits entsteht bei der thermischen Fragmentierung von **3** in der Gasphase vor allem Triptycen (nebst Spuren von Anthracen und Hex-3-en-1,5-dien), da die Cyclopropen-Ringe von **3** unter den Pyrolyse-Bedingungen eine Ringöffnung erleiden [4]. Versuche zur Gasphasenpyrolyse von **4** scheitern vor allem an der geringen Flüchtigkeit der Verbindung [1], während die Thermolyse der attraktiven *retro-Diels-Alder*-Vorstufe **5** bisher noch nicht untersucht worden ist [1].

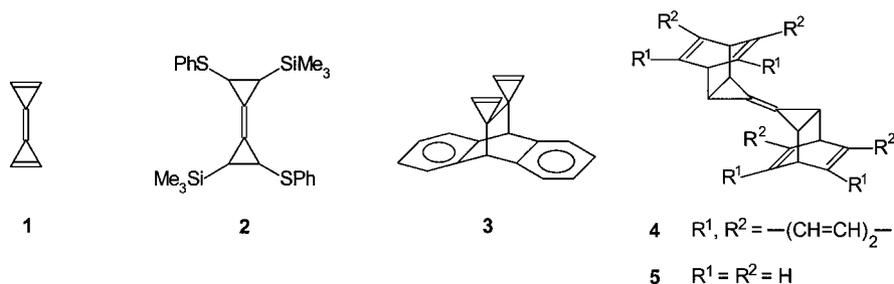
Seit rund 25 Jahren weiss man, dass sich 1,1-Dibromo-cyclopropane **6** bei tiefen Temperaturen mit BuLi zu 1-Bromo-1-lithio-cyclopropanen **7** umsetzen [9], welche bei *ca.* –90° während Stunden stabil sind und sich durch Reaktion mit Elektrophilen abfangen lassen [10–12] (*Schema 1*). Im Anschluss an oxidative Kupplungen von *Hückel*-Anionen mit CuCl<sub>2</sub> (welche zur schonenden Synthese von Pentafulvalenen und Nonafulvalenen dienen können [13–15]) untersuchten wir CuCl<sub>2</sub>-induzierte oxidative Kupplungen der Cyclopropyl-carbenoide **7**, welche in analoger Weise zu 1,1-Dibromo-1,1'-bi(cyclopropylen) führen sollten. Überraschenderweise lassen sich

---

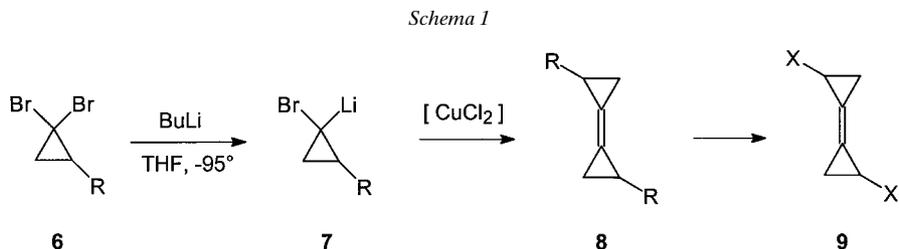
<sup>1)</sup> 21. Mitteilung über Kupplungsreaktionen. 20. Mitteilung: [1].

<sup>2)</sup> Teil der Dissertation [2].

<sup>3)</sup> Bis heute ist unseres Wissens nur ein einziges hochanelliertes Triafulvalen-Derivat beschrieben worden [6], dessen spektroskopische Eigenschaften keine Rückschlüsse auf die Grundzustandseigenschaften von **1** zulassen.



jedoch 1-Bromo-1-lithiocyclopropane in Gegenwart katalytischer Mengen von  $\text{CuCl}_2$  bei  $-100^\circ$  direkt zu Bi(cyclopropylidenen) **8** umsetzen [16], wobei normalerweise Diastereoisomerengemische anfallen. Wir haben in den letzten Jahren die präparative Anwendungsbreite dieser  $\text{CuCl}_2$ -induzierten ‘Carben-Dimerisierung’ untersucht und festgestellt, dass sich eine grosse Zahl von substituierten 1,1-Dibromo-cyclopropanen **6** nach dem (Halogeno/Lithio)-Austausch  $6 \rightarrow 7$  in einfacher Eintopfreaktion in 1,1'-Bi(cyclopropylidene) **8** umwandeln lassen [17][18]. Die präparativen Ausbeuten der Reaktion  $6 \rightarrow 7 \rightarrow 8$  sind sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig<sup>4)</sup>, so dass sich eine Optimierung der Reaktion lohnt [19], wobei insbesondere hohe Konzentrationen an **6** wichtig sind.



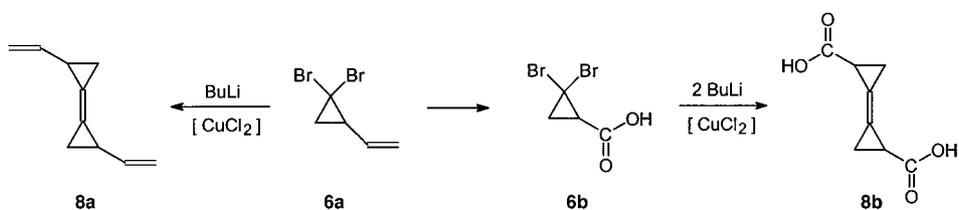
Damit steht heute eine präparativ einfache Sequenz zur Synthese von substituierten Bi(cyclopropylidenen) **8** zur Verfügung. Allerdings kommen für eine erfolgreiche Synthese  $6 \rightarrow 7 \rightarrow 8$  nur Substituenten in Frage, welche sowohl die Bedingungen des (Halogeno/Lithio)-Austauschs  $6 \rightarrow 7$  als auch der  $\text{CuCl}_2$ -induzierten ‘Carben-Dimerisierung’  $7 \rightarrow 8$  überstehen. Es überrascht deshalb nicht, dass bisher keine Bi(cyclopropylidene) **9** mit guten Abgangsgruppen X synthetisiert worden sind. Wir berichten im folgenden über die Synthese einer Reihe von Bi(cyclopropylidenen) **8** mit Substituenten R, welche sich prinzipiell durch Funktionalisierung  $8 \rightarrow 9$  in gute Abgangsgruppen X umwandeln lassen, sowie über einige Versuche zur direkten Synthese von Triafulvalen-Vorstufen **9**.

## 2. Versuche zur Synthese von 1,1'-Bi(cyclopropyliden)-2,2-dicarbonsäure (**8b**). – Bi(cyclopropylidene) des Typs **8b** mit COOH-Gruppen könnten sich nach *Hunsdiecker*-

<sup>4)</sup> Im allgemeinen werden gute Ausbeuten an **8** erzielt, wenn eine 0,3M THF-Lösung eines substituierten 1,1-Dibromo-cyclopropan **6** bei  $-95^\circ$  mit 0,1 mol-equiv.  $\text{CuCl}_2$  und 1 mol-equiv. BuLi versetzt, 1 h bei  $-95^\circ$  gerührt, nach Abbruch mit AcOH auf Raumtemperatur erwärmt und aufgearbeitet wird.

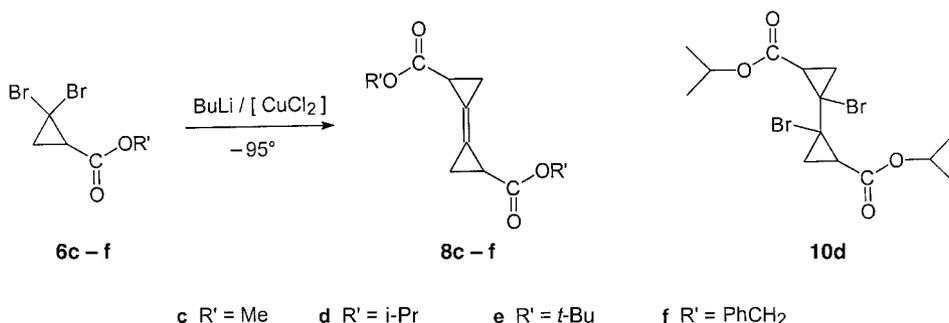
*Borodin* [20][21] durch Silbersalz-Decarboxylierung in 2,2'-Dibromo-1,1'-bi(cyclopropylidene) umwandeln lassen [22]<sup>5)</sup> (*Schema 2*). Damit würden auf sehr einfache Weise Bi(cyclopropylidene) **9** mit ausgezeichneten Abgangsgruppen zugänglich. Wir stellten die Vorstufe **6b** nach *Skattebol* und Mitarbeitern [24] durch Oxidation von 1,1-Dibromo-2-vinylcyclopropan (**6a**) mit  $\text{KMnO}_4$  her. Verbindung **6a** lässt sich ihrerseits durch  $\text{CuCl}_2$ -induzierte 'Carben-Dimerisierung' mit 52% Ausbeute in 2,2'-Divinyl-1,1'-bi(cyclopropyliden) (**8a**) umwandeln (*Schema 2*), womit ein weiteres funktionalisierbares Bi(cyclopropyliden) zugänglich wird. Andererseits bereitet die geplante 'Carben-Dimerisierung' von **6b** (welche in Gegenwart von 2 mol-equiv.  $\text{BuLi}$  durchgeführt werden muss) erhebliche präparative Probleme. Einmal treten bei der wässrigen Aufarbeitung des Rohprodukts von **8b** grosse Verluste auf, und zudem kann **8b** auch bei der direkten chromatographischen Aufarbeitung nicht vollständig gereinigt werden. Immerhin weisen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren darauf hin, dass die Reaktion **6b**  $\rightarrow$  **8b** möglich ist.

Schema 2



**3. Synthese der Dialkyl-1,1'-bi(cyclopropyliden)-2,2-dicarboxylate **8c**–**8f**.** – Als scheinbar einfache Alternative zur Synthese von **8b** kommt der Umweg über Dialkyl-bi(cyclopropyliden)-dicarboxylate des Typs **8c**–**f** in Frage, welche sich durch zweifache Ester-Hydrolyse zur Dicarbonsäure **8b** verseifen lassen sollten (*Schema 3*). Dabei ist allerdings zu beachten, dass sich Carbonsäure-ester mit  $\text{BuLi}$  sehr leicht zu Ketonen

Schema 3

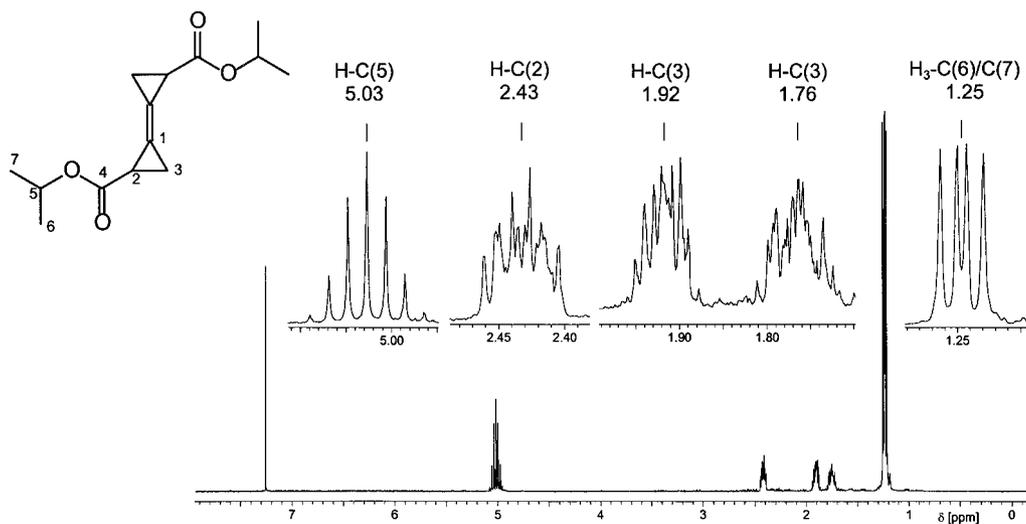


<sup>5)</sup> Dies bedingt allerdings, dass die Silbersalz-Decarboxylierung in Gegenwart von  $\text{Br}_2$  schneller verläuft als die elektrophile Addition von  $\text{Br}$  an die zentrale ( $\text{C}=\text{C}$ )-Bindung von **8b**, was mechanistisch durchaus plausibel erscheint [23].

umsetzen [25][26], und es stellt sich die Frage, ob diese Konkurrenzreaktion gegenüber dem erwünschten (Halogeno/Lithio)-Austausch  $6 \rightarrow 7$  bei  $-95^\circ$  zurückgedrängt werden kann.

Unsere Untersuchungen zeigen, dass die  $\text{CuCl}_2$ -induzierte 'Carben-Dimerisierung' der Alkyl-1,1-dibromocyclopropanecarboxylate **6c–f** bei  $-95^\circ$  mit  $\text{BuLi}/\text{CuCl}_2$  möglich ist und mit mittleren Ausbeuten von rund 50% zu den als Diastereoisomere gemischte vorliegenden Bi(cyclopropylidenen) **8c–f** führt. Somit ist der (Br/Li)-Austausch  $6 \rightarrow 7$  in Gegenwart von  $\text{BuLi}$  wesentlich schneller als die Konkurrenzreaktion der Ester-Funktion. Die besten Ausbeuten wurden unter den von *Borer* [19] optimierten Reaktionsbedingungen erzielt (vgl. *Exper. Teil*). In den meisten Fällen werden alle vier Diastereoisomeren in variablen Anteilen gebildet. Eine Trennung der Diastereoisomere wurde nicht angestrebt<sup>6)</sup>, doch lassen sich einzelne Diastereoisomere meist recht leicht durch fraktionierte Kristallisation abtrennen.

Die Struktur der isolierten Bi(cyclopropylidene) **8c–f** wird durch die spektroskopischen Daten festgelegt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eines reinen Isomeren von **8d** zeigen nur die Signale der (i-Pr)-Gruppe bei 5,03 und 1,25 ppm Aufspaltungen 1. Ordnung, während die *Multiplette* der Dreiring-H-Atome bei 2,43, 1,92 und 1,76 ppm wegen der vorhandenen Fernkopplungen über die zentrale ( $\text{C}=\text{C}$ )-Bindung hinweg komplexe Spektren höherer Ordnung zeigen (*Fig.*). Besonders aufschlussreich sind in den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von **6c–f** die Signale der CO-Gruppen bei 172,5–171 ppm, der C-Atome der zentralen ( $\text{C}=\text{C}$ )-Bindung bei 112,8–112,6 ppm sowie der Cyclopropan-C-Atome bei 18,3–19,8 und 11,6–12,2 ppm, während die  $\alpha$ -C-Atome der



Figur.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren eines Reinsomers von **8d** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ). Eingerückt: Dehnungen der Signale. Nummerierung willkürlich.

<sup>6)</sup> Nach der Umwandlung der Substituenten R in gute Abgangsgruppen X (**8**  $\rightarrow$  **9**) würden diese beim anschliessenden Schritt **9**  $\rightarrow$  **1** ohnehin eliminiert.

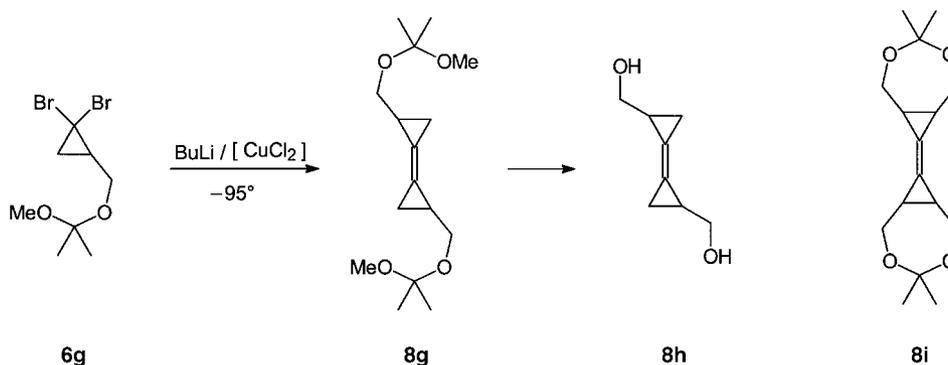
Alkoxy-Reste der Ester-Gruppen wegen der unterschiedlichen Seitenketten im Bereich von 80,9 (**6e**)–52,0 ppm (**6c**) variieren. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eignen sich auch zur Erkennung von Diastereoisomeren-Gemischen. So zeigt das Spektrum des Rohprodukts von **8e** in allen typischen Bereichen je vier Signale an.

Wir haben schon früher gezeigt [27], dass gelegentlich neben dem dominierenden Produkt **8** der ‘Carben-Dimerisierung’ mit mässigen Ausbeuten auch das Produkt **10** der oxidativen Kupplung der Cyclopropyl-carbenoide **7** nachgewiesen werden kann. Dies ist bei der Umsetzung von **6d** der Fall, wo neben **8d** (58%) mit immerhin 13% Ausbeute auch **10d** gebildet wird. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich besonders auffällig in den Massenspektren sowie in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, weil die Dreiring-H-Atome von **10d** wegen fehlender Fernkopplungen im Gegensatz zu **8d** (Fig.) eindeutige Spektren 1. Ordnung zeigen.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass Ester-Funktionen von Alkyl-1,1-dibromocyclopropancarboxylaten bei  $-95^\circ$  die Bedingungen der ‘Carben-Dimerisierung’ ( $\text{BuLi}/[\text{CuCl}_2]$ ) überstehen, so dass die Bi(cyclopropylidene) **8c–f** mit akzeptablen Ausbeuten zugänglich werden. Erste Versuche zur quantitativen basischen Ester-Hydrolyse von **8c–e**  $\rightarrow$  **8b** sowie zum nachfolgenden Silbersalz-Abbau nach *Hunsdiecker* erwiesen sich jedoch als recht problematisch und müssen noch ausgearbeitet werden.

**4. Synthese von 1,1'-Bi(cyclopropyliden)-2,2'-dimethanol (8h).** – Als weitere Möglichkeit zur Synthese von **8b** bieten sich Bi(cyclopropylidene) des Typs **8h** mit zwei  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen an (Schema 4). Allerdings erweisen sich Versuche zur Dibromocarben-Addition an Allylalkohol nach den etablierten Methoden von *Doering* und *Henderson* [28], *Mąkosza et al.* [29], *Fedorynski* [30] und *Seyferth et al.* [31] als sehr problematisch. Deshalb schützten wir den Allyl-alkohol als Acetal durch Reaktion mit Isopropenyl-methyl-ether [32]<sup>7)</sup> (91% Ausbeute) und stellten das bisher unbekannte 1,1-Dibromo-cyclopropan **6g** durch Dibromocarben-Addition an 2-Allyloxy-2-methoxypropan her (99% Ausbeute [29]). Die Umsetzung **6g**  $\rightarrow$  **8g** lässt sich unter den durch *Borer* [19] optimierten Bedingungen mit rund 40% Ausbeute vollziehen,

Schema 4



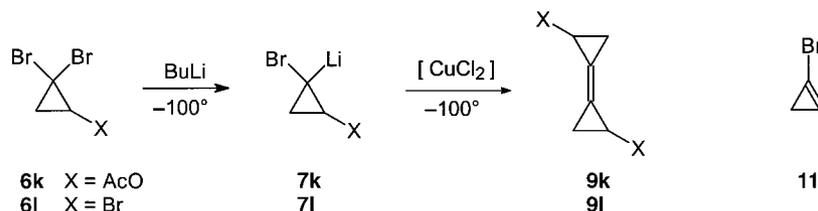
<sup>7)</sup> M.N. dankt Herrn Dr. A. Al-Dulaymi für diesen Hinweis.

und die säurekatalysierte Hydrolyse von **8g** führt quantitativ zum Diastereoisomerengemisch **8h**. In analoger Weise ist auch **8i** durch  $\text{CuCl}_2$ -induzierte 'Carben-Dimerisierung' von 8,8-Dibromo-4,4-dimethyl-3,5-dioxabicyclo[5.1.0]octan (**6i**) mit 54% Ausbeute zugänglich, welches sich zu einem Bi(cyclopropyliden) mit vier  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppen hydrolysieren lässt.

Aufgrund von Vorversuchen [2] lässt sich Dimethanol **8h** unter geeigneten Bedingungen zur Dicarbonsäure **8b** oxidieren, doch ist es bisher noch nicht gelungen, **8b** in reiner Form zu isolieren.

**5. Versuche zur direkten Synthese von Bi(cyclopropylidenen) 9 mit guten Abgangsgruppen.** – Nach *Schema 5* scheint der einfachste Weg zur Synthese von Bi(cyclopropylidenen) des Typs **9k** ( $\text{X} = \text{AcO}$ ) und **9l** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) in einer Tieftemperatur-Umsetzung von 2,2-Dibromocyclopropylacetat (**6k**) oder von 1,1,2-Tribromocyclopropan (**6l**) in Gegenwart von  $\text{BuLi}/\text{CuCl}_2$  zu bestehen. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass sich Cyclopropyl-carbenoide der Struktur **7k** oder **7l** unter Abspaltung von  $\text{LiX}$  in 1-Bromocyclopropan (**11**) umsetzen können. Reaktionen dieses Typs treten nach *Baird et al.* [32] bei der Umsetzung von 2-Alkyl-substituierten 1,1,2-Trihalogenocyclopropanen mit  $\text{MeLi}/\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-40^\circ$  sehr leicht ein. Bei 2,2-Dibromocyclopropyl-acetaten besteht zusätzlich die Möglichkeit eines Angriffs von  $\text{BuLi}$  oder  $\text{MeLi}$  an der ( $\text{C}=\text{O}$ )-Gruppe [33].

Schema 5



Angesichts der Tatsache, dass der (Halogeno/Lithio)-Austausch selbst bei  $-100^\circ$  sehr schnell verläuft [12] und nach neuesten Ergebnissen 1,2-Dibromo-1-lithiocyclopropane des Typs **7l** bei dieser Temperatur mit Cyclopentenon mit mässigen Ausbeuten abgefangen werden können<sup>8)</sup> [34], versuchten wir eine direkte Synthese der Bi(cyclopropylidene) **9k** und **9l**.

Die Umsetzung von **6k** ( $\text{X} = \text{AcO}$ ) mit  $\text{BuLi}/\text{CuCl}_2$  ergibt unter den von *Borer* [19] optimierten Bedingungen nach der Standard-Aufarbeitung mit 85% Ausbeute ein gelbes Öl, das nach NMR-Untersuchungen rund 30% der Zielverbindung **9k** enthält. Allerdings ist die chromatographische Aufarbeitung sehr schwierig und führt zu grossen Verlusten. Die Struktur der Verbindung, welche als Diastereoisomerengemisch anfällt, wird durch die spektroskopischen Daten festgelegt [2]. Andererseits führt die Reaktion von **6l** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) mit  $\text{BuLi}/\text{CuCl}_2$  bei  $-100^\circ$  in THF bisher zu einem extrem komplexen Produktgemisch, in welchem **9l** ( $\text{X} = \text{Br}$ ) nicht mit Sicherheit nachgewiesen und chromatographisch auch nicht sauber abgetrennt werden kann.

<sup>8)</sup> Auf diese Weise sind Calicen-Vorstufen mit guten Abgangsgruppen X zugänglich.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, dass verschiedene funktionelle Gruppen, welche bei Raumtemperatur mit Nucleophilen reagieren, bei  $-95^{\circ}$  die Bedingungen des (Halogeno/Lithio)-Austausches  $\mathbf{6} + \text{BuLi} \rightarrow \mathbf{7}$  sowie der  $\text{CuCl}_2$ -induzierten 'Carben-Dimerisierung'  $\mathbf{7} \rightarrow \mathbf{8}$  überstehen. Dies gilt insbesondere für Alkoxy-carbonyl-Gruppen, doch steht die nachfolgende Umwandlung in gute Abgangsgruppen noch aus. Bei der direkten Synthese von Bi(cyclopropylidenen)  $\mathbf{9}$  mit guten Abgangsgruppen (vgl.  $\mathbf{9k}$ ,  $X = \text{AcO}$ ) konnten erste Teilerfolge erzielt werden, welche eine Optimierung dieses Syntheseweges (*Schema 5*) aussichtsreich erscheinen lassen.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-50331.97) für die Unterstützung der Arbeit.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Detaillierte Angaben bzgl. Tieftemp.-Reaktionen sowie zur Synthese der 1,1-Dibromocyclopropane  $\mathbf{6}$  und der Bi(cyclopropylidene)  $\mathbf{8}$  vgl. [2] und [19]. Wenn nichts anderes vermerkt wird, wurden die Reaktionen in abs. Lsgm. und mit abs. Reagenzien in ausgeheizten Dreihals-Kolben mit Magnetrührer, Inertgas-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer und Septum unter  $\text{N}_2$  oder Ar durchgeführt. Kältemischungen: Trockeneis/*i*-PrOH ( $-78^{\circ}$ ), fl. Luft/Toluol ( $-95^{\circ}$ ), fl. Luft/MeOH + EtOH 1:1 ( $-115^{\circ}$ ). Schmp.: Schmelzpunktschmelzpunktapparat Büchi 510; nicht korrigiert. UV-Spektren: Hewlett-Packard HP-8452A;  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) in nm. IR-Spektren: Perkin-Elmer 1600;  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$ . NMR-Spektren: Bruker AC-300, AM-400 und DRX-500,  $\delta$  in ppm bzgl.  $\text{SiMe}_4$ ,  $J$  in Hz. MS: Varian-MAT CH-7A;  $m/z$  (rel. %). GC-MS: Fisons VG-Autospec.

**1. Synthese der 1,1-Dibromocyclopropane  $\mathbf{6}$ .** 1.1. *1,1-Dibromo-2-ethenylcyclopropan ( $\mathbf{6a}$ )*<sup>9</sup>. In einem 250-ml-Kolben werden 19,5 g (174 mmol *t*-BuOK in 100 ml Pentan) suspendiert und bei  $-30^{\circ}$  mittels Spritze rasch mit 9,4 g (174 mmol) kaltem Buta-1,3-dien ( $-78^{\circ}$ ) versetzt. Man gibt bei  $-18$  bis  $-19^{\circ}$  während 2 h mittels Spritze 39,5 g (156 mmol = 0,9 mol-equiv.)  $\text{CHBr}_3$ <sup>10</sup> zu und rührt zunächst weitere 7 h bei  $-15^{\circ}$ , dann über Nacht bei RT. Das beigebraune Gemisch wird 3-mal mit je 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase 2-mal mit je 150 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und i. R.V. bei  $40^{\circ}/100$  Torr eingengt: 31,2 g (79,5%) braunes Öl, das in einer Mikrodest.-Apparatur (ohne Vigreux-Kolonne) bei  $58^{\circ}/25$  Torr destilliert wird: 22,3 g (57%) fast farbloses Öl  $\mathbf{6a}$ <sup>11</sup><sup>12</sup>.

1.2. *2,2-Dibromocyclopropan-carbonsäure ( $\mathbf{6b}$ )*. Nach [24]. Verbindung  $\mathbf{6b}$  kann auch durch Oxidation von  $\mathbf{6h}$  mittels  $\text{KMnO}_4/\text{Benzyl(triethyl)ammonium-chlorid(TEBA)}$  mit 90–95% Ausbeute synthetisiert werden. Vorschrift vgl. [2]<sup>12</sup>.

1.3. *Methyl-2,2-dibromocyclopropan-carboxylat ( $\mathbf{6c}$ )*. Aus  $\mathbf{6b}$  nach [35]. Vorschrift vgl. [2]<sup>12</sup>.

1.4. *Isopropyl-2,2-dibromocyclopropan-carboxylat ( $\mathbf{6d}$ )*. Eine Lsg. von 444 mg (1,82 mmol)  $\mathbf{6b}$  in 40 ml *i*-PrOH wird mit 0,4 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt, wobei sich die Lsg. braunschwarz verfärbt. Zum Binden von  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt man mit einer Spatelspitze  $\text{CaCl}_2$  und erhitzt 3 h unter Rückfluss. Das Gemisch wird mit 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und 3-mal mit 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und i. R.V. eingengt: 422 mg (81%) kristallines bräunliches Rohprodukt, das in ca. 2 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgeschlämmt und  $\text{Et}_2\text{O}$  (sowie leichtflüchtige Verunreinigungen) abdestilliert wird: 386 mg (74%) hellbeige Kristalle  $\mathbf{6d}$ <sup>12</sup>.

1.5. *(tert-Butyl)-2,2-dibromocyclopropan-carboxylat ( $\mathbf{6e}$ )*. Verbindung  $\mathbf{6b}$  (2,8 mg, 11,5 mmol) wird mit 1,61 ml (22,2 mmol)  $\text{SOCl}_2$  versetzt und das sich braunschwarz färbende Gemisch wird 4 h bei RT. gerührt. Man destilliert überschüssiges  $\text{SOCl}_2$  durch Mikrodestillation bei  $60^{\circ}/120$  Torr ab: 2,6 g (92%) braunschwarzes rohes Säure-Chlorid, das in 16 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und langsam bei  $0^{\circ}$  zu einer Lsg. von 1,2 ml (12,6 mmol) *t*-BuOH und 1,1 ml (12,6 mmol) Pyridin getropft wird. Die braunschwarze Mischung wird 3 h bei RT. gerührt, dann mit Eis versetzt und mit konz. HCl angesäuert. Die org. Phase wird 3-mal mit 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, das  $\text{H}_2\text{O}$  sodann 3-mal mit je 15 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Man wäscht die vereinigten org. Phasen mit 2M HCl, dann mit ges.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -

<sup>9</sup>) Modifizierte Synthese nach Kusuyama [35]; vgl. auch [36].

<sup>10</sup>)  $\text{CHBr}_3$  bildet mit dem Produkt  $\mathbf{6a}$  ein Azeotrop und lässt sich schlecht abtrennen.

<sup>11</sup>) Vorsicht: Das heisse Reaktionsgemisch kann im  $\text{O}_2$ -Kontakt explodieren! Die Dest.-Apparatur ist nach dem vollständigen Abkühlen mit  $\text{N}_2$  oder Ar zu fluten.

<sup>12</sup>) Detaillierte spektroskopische Daten und Abbildungen der Spektren, vgl. [2].

Lsg., trocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und engt i. RV. ein: 2,52 g (73%) gelbes Öl, das mit Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1 über Kieselgel chromatographiert und über Nacht bei  $-80^\circ$  umkristallisiert wird: 1,33 g (39%) blassgelbe Kristalle **6e**<sup>12</sup>).

1.6. *Benzyl-2,2-dibromocyclopropan-carboxylat (6f)*. Verbindung **6b** (731,2 mg, 3 mmol) wird in 25 ml  $\text{PhCH}_2\text{OH}$  vorgelegt, mit 0,2 ml konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und 3 h bei  $100-120^\circ$  (Ölbadtemp.) rückflüssiert. Zum Binden von  $\text{H}_2\text{O}$  gibt man eine Spatelspitze  $\text{CaCl}_2$  zu. Das Gemisch wird bei RT. mit 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt, die org. Phase 3-mal mit je 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase 2-mal mit je 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Man trocknet die vereinigten org. Phasen ( $\text{MgSO}_4$ ), engt i. RV. ein und destilliert überschüssigen  $\text{PhCH}_2\text{OH}$  i. HV. bei  $65^\circ/0,05$  mbar im Ölbad ab. Der Rückstand wird mit Hexan/ $\text{AcOEt}$  1:1 über Kieselgel chromatographiert: 473 mg (47%) klares, farbloses Öl **6f**<sup>12</sup>).

1.7. *1,1-Dibromo-2-[(1-methoxy-1-methylethoxy)methyl]cyclopropan (6g)*. – 1.7.1. *3-(1-Methoxy-1-methylethoxy)prop-1-en*. Allyl-alkohol (82,5 g, 1,47 mmol) wird in 200 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $0^\circ$  mit 7,37 g (29,3 mmol) Pyridinium-(toluol-4-sulfonat) versetzt. Zum milchigen Gemisch werden bei  $0-15^\circ$  portionenweise 207,1 ml (2,2 mol) Isopropenyl-methyl-ether zugegeben. Man erwärmt auf RT., wäscht mit 500 ml ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lsg., trocknet die org. Phase ( $\text{MgSO}_4$ ) und engt i. RV. bei RT. ein: 174,8 g (91%) klare Flüssigkeit, welche laut  $^1\text{H-NMR}$  über 90% an 3-(1-Methoxy-1-methylethoxy)prop-1-en enthält<sup>12</sup>).

1.7.2. *Verbindung 6g*. In einem 2-l-Zweihalsrundkolben mit Magnetührer, Thermometer und Tropftrichter werden 300 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 3 Löffel (ca. 2 g) Cetrimide (= Hexadecyltrimethylammonium-bromid) unter Eiskühlung vorgelegt und sukzessive mit 99 ml (1,1 mol)  $\text{CHBr}_3$ , 4 Tropfen  $\text{Et}_3\text{N}$  und 87,4 g (0,67 mol) 3-(1-Methoxy-1-methylethoxy)prop-1-en versetzt. Zur farblosen Lsg. wird nun während ca. 1 h eine Lsg. von 250 g (6,25 mol)  $\text{NaOH}$  in 400 ml  $\text{H}_2\text{O}$  so eingetropt, dass die Temp.  $0^\circ$  nicht übersteigt (Gelbfärbung). Danach wird die Eiskühlung entfernt und 48 h bei RT. gerührt. Das nun rotbraune Gemisch wird mit 2 l  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase 2-mal mit je 300 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden i. RV. bei RT. eingengt, das Rohprodukt in 250 ml Petrolether und 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ), über 25 g Kieselgel filtriert und mit reichlich Petrolether nachgewaschen. Das Filtrat wird i. RV. bei RT. eingengt: 200,1 g (99%) flüssiges, gelbbraunes Rohprodukt **6g**<sup>12</sup>)<sup>13</sup>).

1.8. *2,2-Dibromocyclopropanmethanol (6h)*. In einem 2-l-Rundkolben mit Magnetührer werden 400,15 g (1,32 mol) **6g** in 600 ml  $\text{MeOH}$  und 600 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei RT. mit 7,0 g  $\text{TsOH}$  versetzt und 20 min bei RT. gerührt (DC-Kontrolle). Die Lsg. wird mit 1,2 l  $\text{Et}_2\text{O}$  und 500 ml  $\text{NaHCO}_3$  geschüttelt. Man extrahiert die  $\text{H}_2\text{O}$ -Phase mit 600 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , wäscht die vereinigten org. Phasen 2-mal mit je 400 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , trocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und engt i. RV. bei RT. ein: 311,4 g (102,6%) braunes rohes Öl **6h**, das bei  $0,06$  mbar/ $70-100^\circ$  (Ölbad) in eine eisgekühlte Vorlage destilliert wird: 80,6 g (26,6%) blassgelbes Öl<sup>12</sup>). Zur Steigerung der Ausbeute müsste der Dest.-Rückstand vom entstandenen Polymer abfiltriert und destilliert werden.

1.9. *8,8-Dibromo-4,4-dimethyl-3,5-dioxabicyclo[5.1.0]octan (6i)*.  $\text{CHBr}_3$  (25,4 ml, 0,28 mol), 3 g Cetrimide und 2 Tropfen  $\text{Et}_3\text{N}$  werden zu 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegeben. Man rührt das Gemisch während 10 min und gibt sodann 24 g (0,187 mol) 2,2-Dimethyl-4,7-dihydro-2H-[1,3]dioxepin zu. Unter intensivem Rühren werden zwischen  $0$  und  $10^\circ$  (Eiskühlung) langsam 75 g (1,87 mol)  $\text{NaOH}$  in 75 ml  $\text{H}_2\text{O}$  zugetropft. Anschliessend wird die Mischung während 48 h bei RT. gerührt, dann in 150 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegossen und mit  $3 \times 100$  ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Nach dem Eindampfen (14 Torr) wird der Rückstand mit 150 ml Petroläther ( $30-50^\circ$ ) versetzt und 15 min gerührt, wobei Cetrimide ausfällt und abfiltriert wird. Das Filtrat wird getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft: 45 g (80%) gelber Festkörper **6i**<sup>12</sup>).

1.10. *2,2-Dibromocyclopropyl-acetat (6k)*. Nach [37]<sup>12</sup>).

1.11. *1,1,2-Tribromocyclopropan (6l)*<sup>12</sup>. Nach [38]<sup>14</sup>).

**2. Synthese der Bi(cyclopropylidene) 8.** 2.1. *Allgemeine Arbeitsvorschrift*. Eine Spatelspitze (ca. 0,1 mol-equiv. bzgl. **6**)  $\text{CuCl}_2$  wird im Zweihalskolben im  $\text{N}_2$ -Strom mit dem *Bunsen*-Brenner gut ausgeheizt und dann unter  $\text{N}_2$  auf RT. abgekühlt. Man gibt bei RT. THF sowie das 1,1-Dibromo-cyclopropan **6** zu ( $\rightarrow 0,3\text{M}$  Lsg.), rührt 5 min intensiv und kühlt unter Rühren auf  $-95^\circ$  ab. Durch ein Septum werden mittels Spritze tropfenweise 1,05 mol-equiv.  $\text{BuLi}$  (bzgl. **6**) zugetropft. Man rührt 1 h bei  $-95^\circ$ , tropft zum Reaktionsabbruch bei  $-95^\circ$  innert 4 min 2 mol-equiv. (bzgl. **6**) 5M  $\text{HCl}$  in THF (oder 5M  $\text{AcOH}$  in THF) zu, rührt weitere 15 min bei  $-95^\circ$  und erwärmt auf RT. *Aufarbeitung*: Das Gemisch wird mit 50 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  versetzt und mit 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$

<sup>13</sup>) Verbindung **6g** ist extrem säureempfindlich und nur beschränkt haltbar, da allmählich Hydrolyse eintritt. Teilweise hydrolysiertes **6g** wird am besten zum Alkohol **6h** hydrolysiert (vgl. 1.8) und erneut geschützt (vgl. 1.7.1).

<sup>14</sup>) Verbindung **6l** kann nach *Sydn*es und *Backstad* [38] durch Dibromocarbon-Addition an Vinyl-bromid (Phasentransfermethode) mit nur 5% Ausbeute hergestellt werden.

(enthaltend ca. 3 ml ges. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg.) gewaschen. Man wäscht die org. Phase noch mit 2 × 30 ml H<sub>2</sub>O, trocknet (MgSO<sub>4</sub>) und engt i. RV. bei RT. ein.

2.2. 2,2'-Diethenyl-1,1'-bi(cyclopropyliden) (**8a**). Mit 1,35 g (5,9 mmol) **6a**, 1 Spatelspitze CuCl<sub>2</sub> (ca. 0,1 mol-equiv. bzgl. **6a**), 20 ml THF und 3,9 ml (6,2 mmol) 1,6M BuLi in Hexan. Abbruch mit 2,4 ml 5M HCl in THF. Nach der Aufarbeitung 500 mg (64%) grünliches rohes Öl, welches durch 'Flash'-Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan (DC: R<sub>f</sub> 0,45) gereinigt wird: 203 mg (52,1%) klare Flüssigkeit des Diastereoisomerengemischs **8a**. IR<sup>15</sup>) (NaCl-Film): 3084m, 2975m, 1635s, 983m, 898s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>16</sup>): 5,55 (m, 2 H); 5,14 (m, 2 H); 4,95 (m, 2 H); 2,25 (m, 2 H); 1,65 (m, 2 H); 1,21 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>16</sup>): 139,4 (d); 139,3 (d); 139,2 (d); 139,0 (d); 115,7 (s); 115,6 (s); 113,4 (t); 113,2 (t); 113,1 (t); 20,1 (d); 19,9 (d); 19,7 (d); 12,1 (t); 12,0 (t); 11,8 (t). GC-MS<sup>15</sup>): 132 (45, M<sup>+</sup>), 131 (42), 117 (98), 116 (24), 115 (43), 104 (26), 91 (100), 78 (94), 77 (36), 65 (29), 52 (319), 51 (31), 39 (45). HR-MS: 132,0932 (M<sup>+</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub><sup>+</sup>; ber.: 132,0939)<sup>12</sup>).

2.3. Dimethyl-1,1'-bi(cyclopropyliden)-2,2'-dicarboxylat (**8c**). Mit 2,0 g (7,75 mmol) **6c**, 1 Spatelspitze CuCl<sub>2</sub> (ca. 0,1 mol-equiv. bzgl. **6c**), 26 ml THF und 5,09 ml (8,14 mmol) 1,6M BuLi in Hexan. Abbruch mit 3,1 ml 5M HCl in THF. Nach der Aufarbeitung 1,32 g (87%) gelbes rohes Öl, welches durch 'Flash'-Säulenchromatographie über Kieselgel mit 300 ml Hexan/AcOEt 6:1, dann mit Hexan/AcOEt 2:1 (DC: R<sub>f</sub> 0,39) gereinigt wird: 344 mg (45,2%) blassgelbes Öl des Diastereoisomerengemischs **8c**. IR<sup>15</sup>) (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3025w-m, 1724s, 1440m, 1367m, 1218m, 1167m-s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,70 (s, 6 H); 2,48 (m, 2 H); 1,94 (m, 2 H); 1,81 (m, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 172,4 (s); 112,8 (s); 52,0 (q); 18,5 (d); 12,0 (t). GC-MS<sup>15</sup>): 196 (2, M<sup>+</sup>), 181 (51), 165 (55), 153 (20), 149 (32), 138 (22), 137 (100), 136 (329), 121 (43), 105 (47), 77 (32), 59 (42), 51 (26). HR-MS: 196,0739 (M<sup>+</sup>, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>; ber.: 196,0736)<sup>12</sup>).

2.4. Diisopropyl-1,1'-bi(cyclopropyliden)-2,2'-dicarboxylat (**8d**). Mit 0,56 g (1,96 mmol) **6d**, 1 Spatelspitze CuCl<sub>2</sub> (ca. 0,1 mol-equiv. bzgl. **6d**), 7 ml THF und 1,29 ml (2,06 mmol) 1,6M BuLi in Hexan. Abbruch mit 0,78 ml (3,93 mmol) 5M HCl in THF. Nach der Aufarbeitung 310 mg (125%) gelbes rohes Öl, das durch 'Flash'-Säulenchromatographie über Kieselgel mit Hexan/AcOEt 1:7 gereinigt wird. Alle Fraktionen, die in der Iod-Kammer eine Braun-Färbung zeigen und mit Hexan/AcOEt 4:1 einen DC-R<sub>f</sub>-Wert von ca. 0,4 aufweisen, werden vereinigt, i. RV. eingengt und kurz i. HV. bei 5 · 10<sup>-3</sup> mbar/RT. getrocknet: 144 mg (58%) gelbes Öl des Diastereoisomerengemischs **8d**. Das Öl wird im Spitzkolben mit 3 ml Hexan versetzt und über Nacht bei -78° kristallisiert. Man saugt die Mutterlauge mit ausgezogener Pipette bei -78° ab und trocknet die verbleibenden farblosen Kristalle mit Schmp. 104–106° des reinen Diastereoisomers kurz i. HV. IR<sup>15</sup>) (CHCl<sub>3</sub>, CS<sub>2</sub>): 2977m, 1716s, 1376m, 1244m, 1176s, 1106s, 484s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Reinisomer): 5,03 (sept., J = 6,2, 2 H); 2,43 (m, 2 H); 1,92 (m, 2 H); 1,77 (m, 2 H); 1,25 (2d, J = 6,2, 12 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Reinisomer): 171,5 (s); 112,8 (s); 68,2 (d); 21,8 (q); 19,0 (d); 11,8 (t). MS<sup>15</sup>): M<sup>+</sup> nicht sichtbar, 193 (55, [M - 59]<sup>+</sup>), 168 (100), 151 (62), 150 (95), 123 (57), 122 (76), 95 (24), 94 (37), 67 (26), 43 (38), 41 (259), 39 (21). HR-MS: 193,0860 ([M - OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>9</sub>; ber.: 193,0864)<sup>12</sup>).

2.5. Diisopropyl-1,1'-dibromo-1,1'-bi(cyclopropyl)-2,2'-dicarboxylat (**10d**)<sup>17</sup>). Bei der 'Flash'-Säulenchromatographie des Rohprodukts von **8d** (vgl. 2.4.) wird die entsprechende Fraktion des Vorlaufs (R<sub>f</sub> ca. 0,6 in Hexan/AcOEt 4:1) i. RV. eingengt: 55,6 mg (13%) **10d**. Man versetzt mit wenig Hexan, kristallisiert über Nacht bei -70°, saugt die Mutterlauge mit ausgezogener Pipette ab und trocknet die feinen weissen Kristalle des Reinisomers kurz i. HV: Schmp. 128–130°. IR<sup>15</sup>) (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 2978m, 1736s, 1383m-s, 1376m-s, 1273m, 1214m, 1186s, 1105s, 911m, 759m-s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,10 (sept., J = 6,2, 2 H); 2,11 (dd, J = 9,2, 7,7, 2 H); 1,92 (dd, J = 7,7, 7,0, 2 H); 1,40 (dd, J = 9,2, 7,0, 2 H); 1,30 (2d, J = 6,2, 12 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 167,3 (s); 69,4 (d); 44,1 (s); 30,7 (d); 23,2 (t); 22,0 (q); 21,8 (q). GC-MS<sup>15</sup>): M<sup>+</sup> nicht sichtbar, 351 (2, [M - OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 290 (36), 288 (37), 248 (40), 246 (40), 203 (21), 201 (20), 167 (34), 78 (21), 55 (43), 43 (100), 41 (27). HR-MS: 350,9227 ([M - OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>; ber.: 350,9231)<sup>12</sup>).

2.6. Di(tert-butyl)-1,1'-bi(cyclopropyliden)-2,2'-dicarboxylat (**8e**). Mit 0,6 g (2,14 mmol) **6e**, 1 Spatelspitze CuCl<sub>2</sub> (ca. 0,1 mol-equiv. bzgl. **6e**), 7 ml THF und 1,37 ml (2,4 mmol) 1,6M BuLi in Hexan. Abbruch mit 0,8 ml (4 mmol) 5M HCl in THF. Nach der Aufarbeitung 335 mg (112%) gelbes rohes Öl. Nach 'flash'-Chromatographie über i. HV. getrocknetes Kieselgel mit Hexan/AcOEt 4:1 169,6 mg (56,5%) gelbes Öl, das mit ca. 85% Reinheit alle vier Diastereoisomere **8e** enthält. Alle Fraktionen, die in der Iod-Kammer eine

<sup>15</sup>) IR: Nur charakteristische Banden. MS: Nur M<sup>+</sup> und Schlüsselbruchstücke<sup>12</sup>).

<sup>16</sup>) Isomerengemisch.

<sup>17</sup>) Nur in diesem einen Fall konnte das Produkt der oxidativen Kupplung 2 **7d** → **10d** in kleinen Mengen isoliert werden.

Braun-Färbung zeigen und mit Hexan/AcOEt 4:1 einen DC- $R_f$ -Wert von ca. 0,6–0,8 aufweisen, werden vereinigt, i. RV. eingengt, kurz i. HV. bei  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar/RT. getrocknet und aus 2 ml Hexan über Nacht im Spitzkolben bei  $-70^\circ$  auskristallisiert. Nach dem Absaugen der Mutterlauge (ausgezogene Pipette) und kurzem Trocknen i. HV 18,1 mg (6,0%) farblose Kristalle eines Reinsomers von **8e**, Schmp. 131–133°. Abgeschätzte Ausbeute des Diastereoisomerengemischs **8e**: 48%. IR<sup>15</sup> (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 2977 $m$ , 1724 $s$ , 1364 $s$ , 1244 $m$ , 1143 $s$ , 846 $w$ – $m$ . <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Reinsomer): 2,37 ( $m$ , 2 H); 1,86 ( $m$ , 2 H); 1,71 ( $m$ , 2 H); 1,45 ( $s$ , 18 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Reinsomer): 171,2 ( $s$ ); 112,6 ( $s$ ); 80,9 ( $s$ ); 28,1 ( $q$ ); 19,8 ( $d$ ); 11,6 ( $t$ ). MS<sup>15</sup>:  $M^{++}$  nicht sichtbar, 265 (6), 207 (46), 169 (29), 168 (100), 167 (54), 151 (76), 150 (94), 123 (55), 122 (68), 96 (28), 94 (24), 57 (38), 41 (25). HR-MS: 265,1438 ( $[M - Me]^+$ , C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>; ber.: 265,1440)<sup>12</sup>.

2.7. *Dibenzyl-1,1'-bi(cyclopropyliden)-2,2'-dicarboxylat (8f)*. Mit 1,50 g (4,5 mmol) **6f**, 1 Spatelspitze CuCl<sub>2</sub> (ca. 0,1 mol-equiv. bzgl. **6f**) 14 ml THF und 3,1 ml (4,9 mmol) 1,6M BuLi in Hexan. Abbruch mit 1,8 ml (9,0 mmol) 5M HCl in THF. Nach der Aufarbeitung 1,30 g (83,4%) gelbes rohes Öl, nach 'Flash'-Chromatographie über Kieselgel mit Hexan/AcOEt 4:1 241,5 mg (30,8%) blassgelbes Diastereoisomerengemisch von **8f**. IR<sup>15</sup> (NaCl-Film): 3034 $w$ , 2957 $w$ , 1736 $vs$ , 1456 $m$ , 1387 $s$ , 1356 $s$ , 1221 $s$ , 1170 $vs$ , 1107 $m$ , 906 $m$ , 752 $m$ , 697 $s$ , 665 $m$ . <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,36 ( $m$ , 10 H); 5,16 (br.  $s$ , 4 H); 2,50 ( $m$ , 2 H); 2,05 ( $m$ , 2 H); 1,83 ( $m$ , 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 151,5 ( $s$ ); 135,8 ( $s$ ); 128,4 ( $d$ ); 128,0 ( $d$ ); 112,8 ( $s$ ); 66,5 ( $t$ ); 18,4 ( $d$ ); 12,2 ( $t$ )<sup>12</sup>.

2.8. *2,2'-Bis[(1-methoxy-1-methylethoxy)methyl]-1,1'-bi(cyclopropyliden) (8g)*. Mit 1,0 g (3,3 mmol) **6g**, 1 Spatelspitze CuCl<sub>2</sub> (ca. 0,1 mol-equiv. bzgl. **6g**), 11 ml THF und 2,17 ml (3,48 mmol) 1,6M BuLi in Hexan. Wegen der Säureempfindlichkeit von **8g** kein Abbruch mit Säure. Nach der Aufarbeitung 313 mg (66,5%) gelbes rohes Öl, das durch 'Flash'-Chromatographie über desakt. Kieselgel getrennt wird, zunächst mit Hexan (ca. 200 ml), dann mit Hexan/AcOEt 4:1: 182 mg (38,7%) farbloses Öl des Isomerengemischs (vier Diastereoisomere) von **8g**. IR<sup>15</sup> (NaCl-Film): 2990 $m$ – $s$ , 2943 $m$ , 2913 $m$ , 1379 $m$ – $s$ , 1369 $m$ – $s$ , 1213 $s$ , 1185 $m$ – $s$ , 1156 $m$ – $s$ , 1076 $s$ , 1041 $s$ , 842 $m$ . <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>18</sup>: 3,59 ( $m$ , 2 H); 3,18–3,20 (4 $s$ , 6 H); 3,08 ( $m$ , 2 H); 1,81 ( $m$ , 2 H); 1,45 ( $m$ , 2 H); 1,34–1,33 (3 $s$ , 12 H); 1,05 ( $m$ , 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)<sup>18</sup>: Alle vier Diastereoisomere sichtbar. 113,9–113,8 (4 $s$ ); 99,83 ( $s$ ); 99,80 ( $s$ ); 63,97–63,63 (4 $t$ ); 48,39 ( $q$ ); 48,35 ( $q$ ); 24,51–24,45 (3 $d$ ); 16,5–15,79 (4 $q$ ); 9,32–9,11 (4 $t$ ). MS<sup>15</sup>.  $M^{++}$  nicht sichtbar, 211 (7), 195 (7), 137 (12), 74 (16), 73 (100), 43 (12). HR-MS: 211,1336 ( $[M - 73]^+$ , C<sub>12</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>; ber.: 211,1334)<sup>12</sup>.

2.9. *1,1'-Bi(cyclopropyliden)-2,2'-dimethanol (8h)*. Rohprodukt **8g** (307 mg; vgl. 2.8, nicht 'Flash'-chromatographiert) wird zu 10 ml MeOH und 10 ml H<sub>2</sub>O gegeben. Zur milchigen Emulsion gibt man ca. 30 mg TsOH und rührt 1 h bei RT. Die nun klare, farblose Lsg. wird mit 40 ml Et<sub>2</sub>O versetzt und mit 40 ml H<sub>2</sub>O und 10 ml ges. NaCl-Lsg. extrahiert. Die org. Phase wird 2-mal mit je 40 ml H<sub>2</sub>O gewaschen, die vereinigten H<sub>2</sub>O-Phasen mit 40 ml Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und i. RV. bei RT. eingengt: 93 mg farbloses Öl, das durch 'Flash'-Chromatographie über Kieselgel mit Hexan/AcOEt 1:2 getrennt wird: 58,6 mg (39,8% bzgl. **6g**) farbloses Öl **8h**. IR<sup>15</sup> (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3613 $w$ , 3313 $s$ , 3040 $w$ – $m$ , 2971 $m$ , 2938 $m$ , 2866 $m$ , 1712 $m$ , 1418 $m$ , 1232 $m$ , 1131 $m$ , 1083 $m$ , 1037 $s$ , 976 $m$ , 894 $m$ . <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,20 ( $dd$ ,  $J = 10,7, 7,9, 2$  H); 2,87 ( $dd$ ,  $J = 10,7, 10,5, 2$  H); 1,91 ( $m$ , 2 H); 1,51 ( $m$ , 2 H); 1,06 ( $m$ , 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 114,4 ( $s$ ); 66,3 ( $t$ ); 17,4 ( $d$ ); 8,6 ( $t$ ). GC-MS<sup>15</sup>:  $M^{++}$  nicht sichtbar, 121 (7), 109 (5), 107 (9), 93 (32), 91 (48), 81 (82), 79 (100), 78 (29), 77 (73), 67 (23), 66 (23), 65 (42), 55 (31), 53 (85), 52 (34), 51 (41), 43 (24), 41 (66), 40 (20), 39 (94), 31 (45)<sup>12</sup>.

2.10. *4,4'-Dimethyl-8,8'-bi(3,5-dioxabicyclo[5.1.0]octyliden) (8i)*. Mit 1,50 g (5,0 mmol) **6i**, 1 Spatelspitze CuCl<sub>2</sub> (ca. 0,1 mol-equiv. bzgl. **6i**), 17 ml THF und 3,28 ml (5,25 mmol) 1,6M BuLi in Hexan. Abbruch mit 2 ml (10 mmol) 5M HCl in THF. Nach der Aufarbeitung 1,012 g (144%) rohes, blassgelbes Öl, das durch 'Flash'-Chromatographie über Kieselgel, zunächst mit ca. 400 ml Hexan/AcOEt 4:1, darauf mit reinem AcOEt aufgetrennt wird: Zwei Fraktionen der beiden Isomeren von **8i**. Nach dem Einengen 260,5 mg (37%) feine farblose Kristalle des Isomers 1 (Schmp. 117–119°, DC:  $R_f$  (Hexan/AcOEt 4:1) 0,36) sowie 119,5 mg (17%) farblose Kristalle des Isomers 2 (DC:  $R_f$  (Hexan/AcOEt 4:1) 0,17). Gesamtausbeute an **8i**: 54%.

*Daten des Isomers 1*<sup>19</sup>: IR<sup>15</sup> (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 2987 $m$ – $s$ , 2938 $m$ , 1452 $m$ , 1381 $m$ , 1370 $m$ – $s$ , 1216 $s$ , 1157 $m$ – $s$ , 1026 $s$ , 855 $m$ . <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,05 (br.  $d$ , 4 H); 3,77 (br.  $d$ , 4 H); 1,92 ( $m$ , 4 H); 1,29 ( $s$ , 6 H); 1,17 ( $s$ , 6 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 117,1 ( $s$ ); 102,2 ( $s$ ); 61,2 ( $t$ ); 24,4 ( $d$ ); 20,8 ( $q$ ). GC-MS<sup>15</sup>:  $M^{++}$  nicht sichtbar, 265 (1), 135 (11), 133 (10), 105 (26), 91 (65), 79 (30), 78 (33), 77 (34), 65 (20), 43 (100), 41 (25), 39 (28). HR-MS: 265,1416 ( $[M - 15]^+$ , C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>; ber.: 265,1439)<sup>12</sup>.

<sup>18</sup>) CDCl<sub>3</sub> wird wegen der Säureelastibilität des Produkts kurz vor Gebrauch über bas. Alox filtriert.

<sup>19</sup>) Die beiden Isomere lassen sich spektroskopisch nicht mit Sicherheit unterscheiden.

2.11. *1,1'-Bi(cyclopropyliden)-2,2'-diyl-diacetat* (**9k**). Mit 2,0 g (7,75 mmol) **6k**, 1 Spatelspitze CuCl<sub>2</sub> (ca. 0,1 mol-equiv. bzgl. **6k**), 26 ml THF und 5,1 ml (8,14 mmol) 1,6M BuLi in Hexan. Abbruch mit 3,1 ml (15,5 mmol) 5M HCl in THF. Nach der Aufarbeitung wird das Rohprodukt mit Hexan/AcOEt 1:1 über eine kleine (15 × 1,2 cm) Kieselgel-Säule filtriert und eingengt: 649 mg (85%) gelbes rohes Öl, das im DC fünf Flecken aufweist. Das Öl wird mittels 'Flash'-Chromatographie (Silicagel, Hexan/AcOEt 4:1) getrennt: Sechs Fraktionen mit DC-R<sub>f</sub>-Werten (Hexan/AcOEt 4:1) zwischen 0,5 und 0,07. Die Fraktion mit R<sub>f</sub> 0,21 (die in der Iod-Kammer als deutlicher Fleck erkennbar ist) wird weitere 2-mal durch 'Flash'-Chromatographie angereichert<sup>20</sup>): 54 mg (7,1%) **8i**. IR<sup>15</sup>) (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 2955w, 1739s, 1373m, 1213s. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 4,64 (m, 2 H); 2,08 (s, 6 H); 1,82 (m, 2 H); 1,60 (m, 2H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 171,5 (s), 116,3 (s), 48,0 (d); 20,8 (q); 12,7 (t). GC-MS<sup>15</sup>): M<sup>+</sup> nicht sichtbar, 153 (1), 125 (2), 111 (3), 94 (2), 83 (1), 66 (4), 65 (2), 43 (100), 39 (3). HR-MS: 153,0555 ([M – COMe]<sup>+</sup>, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>; ber.: 153,0552)<sup>12</sup>).

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Huwyler, X. Li, P. Bönzli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1999**, 82, 1242.
- [2] R. Huwyler, Dissertation, Universität Bern, 1999.
- [3] M. Neuenschwander, *Pure Appl. Chem.* **1986**, 58, 55.
- [4] A. Baldew, F. Bickelhaupt, unveröffentlicht; A. Baldew, Dissertation, freie Universität Amsterdam, 1993.
- [5] A. P. Scott, I. Agranat, P. U. Biedermann, N. V. Riggs, L. Radom, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 2026.
- [6] R. Neidlein, V. Poignee, W. Kramer, C. Glück, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 735.
- [7] P. Engel, C. Läng, M. Mühlebach, M. Neuenschwander, *Chimia* **1992**, 46, 380.
- [8] C. Läng, M. Mühlebach, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 2124.
- [9] G. Köbbrich, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 557; *ibid. Int. Ed.* **1972**, 11, 473.
- [10] K. Kitatani, T. Hijama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 949; K. Kitatani, T. Hijama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, 50, 3288; T. Hijama, A. Kanakura, H. Yamamoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 33, 3047.
- [11] D. Seyferth, R. L. Lambert, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 55, C53; D. Seyferth, R. L. Lambert; M. Massol, *ibid.* **1975**, 88, 255.
- [12] A. Schmidt, G. Köbbrich, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2561; M. Braun, R. Dammann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1975**, 108, 2368.
- [13] A. Escher, W. Rutsch, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1644.
- [14] A. Escher, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 983; *ibid. Int. Ed.* **1984**, 23, 973; *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 49.
- [15] A. Escher, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1987**, 70, 1623.
- [16] M. Borer, T. Loosli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1991**, 45, 382.
- [17] T. Loosli, M. Borer, I. Kulakowska, A. Minger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1144.
- [18] M. Borer, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1997**, 80, 2486.
- [19] M. Borer, Dissertation, Bern, 1996.
- [20] A. Borodin, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, 119, 121.
- [21] H. Hunsdiecker, C. Hunsdiecker, *Chem. Ber.* **1972**, 75, 291.
- [22] A. Roedig, in 'Houben-Weyl-Müller' **1960**, 5/4, 488.
- [23] J. March, 'Advanced Organic Chemistry', 3rd Edn., McGraw-Hill, 1985, p. 655.
- [24] K. H. Holm, D. G. Lee, L. Skattebol, *Acta Chem. Scand.* **1978**, B9, 693.
- [25] A. D. Petrov, E. P. Kaplan, Y. Tsir, *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, 32, 691.
- [26] P. I. Izzo, S. R. Safir, *J. Org. Chem.* **1959**, 24, 701; D. C. Owsley, J. M. Nelke, J. J. Bloomfield, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 901; N. F. Seilly, *Synthesis* **1973**, 160.
- [27] M. Borer, T. Loosli, A. Minger, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1311.
- [28] W. von E. Doering, W. A. Henderson Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5274.
- [29] M. Mąkosza, A. Kacprowicz, M. Fedorynski, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2119.
- [30] M. Fedorynski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 783.
- [31] D. Seyferth, S. P. Hopper, T. F. Julia, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 17, 193.
- [32] M. S. Baird, H. H. Hussain, W. Nethercott, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1986**, 1845.
- [33] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 2026.

<sup>20</sup>) Diese Fraktionierung führt zu grossen Verlusten. Trotzdem lässt sich **9k** nicht vollständig reinigen.

- [34] A. Al-Dulayymi, M. Neuenschwander, unveröffentlicht.
- [35] Y. Kusuyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 1944.
- [36] L. Skattebol, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 2951.
- [37] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1981**, 35, 57.
- [38] L. K. Sydnes, E. Backstad, *Acta Chem. Scand.* **1996**, 5, 446.

*Eingegangen am 26. August, 1999*