

Zum *Hunsdiecker*-Abbau von 2-Acylocyclopropan-carbonsäuren

Synthese von 2-Brom-cyclopropylalkanonen

Von

Friedrich Hammerschmidt und Erich Zbiral

Organisch-Chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 1. März 1977)

Hunsdiecker Reaction of 2-Acylocyclopropane Carboxylic Acids

2-Acylocyclopropane carboxylic acids (**1**) are degraded by a *Hunsdiecker* reaction using red HgO/Br₂ to mixtures of *trans*- and *cis*-2-bromo-cyclopropyl alkanones, the former being the major component. The starting materials may be easily prepared by reaction of stabilised S-ylides

$(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{S}}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ and $(\text{CH}_3)_2\overset{\oplus}{\text{S}}\overset{\ominus}{\text{C}}\text{HCOOC}_6\text{H}_5$ with α,β -unsaturated oxo compounds or β -acylvinyltriphenylphosphonium bromides.

Die unseres Wissens noch nicht beschriebenen 2-Acylocyclopropylbromide stellen wegen ihrer valenzchemischen Nähe zu β -Halogenvinylketonen und den sich daraus ergebenden Assoziationen in Richtung verschiedener präparativ methodischer Konzepte eine nicht uninteressante Substanzklasse dar. 2-Acylocyclopropan-carbonsäuren **1** sind seit einiger Zeit leicht zugänglich durch Umsetzung von S-Yliden entweder mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen¹ oder mit β -Acylvinyltriphenylphosphoniumsalzen². Damit steht eine tragfähige Basis zur Gewinnung der eingangs erwähnten Substanzklasse zur Verfügung. Anwendung der *Hunsdiecker*-Reaktion³, die für Cyclopropan-carbonsäuren schon lange⁴ bekannt ist, auf 2-Acylocyclopropan-carbonsäuren **1** erwies sich in der von *Cristol* und *Firth*⁵ angewandten Variante — heterogene Reaktionsführung durch Oberflächensalzbildung an rotem HgO — auch für unsere Zielsetzung (wie der Tabelle entnommen werden kann) überraschenderweise als die Methode der Wahl. Als einziger Vertreter, der als Analogon zu unseren Ausgangsverbindungen aufgefaßt werden kann, wurde bisher der *trans*-1,2-Cyclopropan-dicarbonsäuremonoäthylester als Ag-Salz einer solchen Prozedur unterworfen⁶.

Die in der Tabelle aufgezeigten Verhältnisse der Stereoisomeren, die praktisch unabhängig davon sind, ob man von einer *cis*- oder einer *trans*-2-Acyloxypropionsäure ausgeht, lassen es auch als ver-

Ausgangs- verb.	Arbeitsweise *		Produkt	Ausbeute (%), <i>trans</i> + <i>cis</i>	Verhältnis, <i>trans</i> : <i>cis</i>
	Solv.	Methode			
<i>trans</i> -1 a	A	I	2 a	60—70	78 : 22
	B	II	2 a	90	76 : 24
<i>cis</i> -1 a ^a	B	II	2 a	73	75 : 24
<i>trans</i> -1 b	B	III	2 b	69	58 : 42
<i>trans</i> -1 c	B	II	2 c	58	77 : 23
<i>trans</i> -1 d	A	I	2 d	36	82 : 18
	B		2 d	72	78 : 22
	B	IV ^b	2 d	34	
<i>trans</i> -1 e	B	III	3 e	28	
	B	II	2 e ^c	75 ^c	c
<i>trans</i> -1 f	B	II	2 f	87	
<i>trans</i> -1 g	B		2 g	64	

* Siehe Exper. Teil, S. 1256.

A: abs. CCl₄, B: abs. CCl₄ : abs. CH₂Cl₂ = 1 : 1.

^a Enthielt 16% *trans*-1 a.

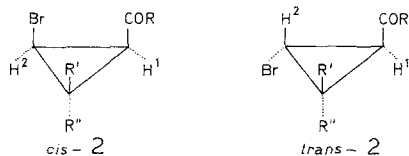
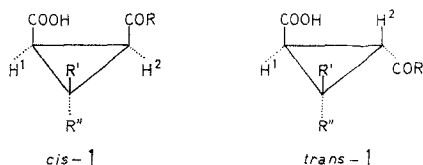
^b HgO gelb.

^c *trans*-2 e + 3 a bzw. Verhältnis *trans*-2 e : 3 a.

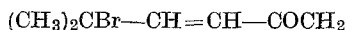
nünftig erscheinen, einen ähnlichen — ursprünglich nicht als selbstverständlich erwarteten — radikalischen Bildungsmechanismus anzunehmen, wie er schon länger bekannt ist^{4b}. Bemerkenswert erscheint die Tatsache, daß auch in Dicarbonsäuren beide Carboxylgruppen im Eintopfverfahren, unabhängig von ihrer relativen Lage, durch Brom ersetzt werden können. Nur bei *trans*-2 e liegt eine relativ labile Verbindung vor, deren nicht unerwartete Isomerisierung zum „Allylisomeren“ 3 e aber durch geeignete Aufarbeitung (vgl. Exper. Teil) vermieden werden kann. Das jeweilige Stereoisomerenverhältnis ließ sich unschwer aus den entsprechenden GC-Daten entnehmen. Die chromatographische Auftrennung der *cis*- und *trans*-Isomeren 2 verlief komplikationslos. Beim Einsatz von *trans*-1,2-Cyclopropandicarbonsäure resultiert erwartungsgemäß im Gefolge einer zweifachen Decarboxylierungsreaktion das Gemisch der beiden 1,2-Dibromcyclopropane (*trans* : *cis* = 82 : 18).

Die zweifelsfreie Unterscheidung der Stereoisomeren *trans*-2 und *cis*-2 war in jedem Fall auf Grund einer vollständigen Analyse der 100 MHz-¹H-NMR-Spektren möglich.

Die Kopplungskonstanten J_{12} des *cis*-Isomeren der Verbindungen **2 a—d** sind immer größer als die des korrespondierenden *trans*-Isomeren, was im Einklang mit bisherigen Beobachtungen steht⁷. Die Signale der 3α -H-Atome liegen in beiden Fällen bei tieferem Feld als die der 3β -H-Atome.



- | | |
|---|--|
| a: R = CH ₃ , | R' = H _{3α} , R'' = H _{3β} * |
| b: R = C ₂ H ₅ , | R' = H _{3α} , R'' = H _{3β} * |
| c: R = CH(CH ₃) ₂ , | R' = H _{3α} , R'' = H _{3β} * |
| d: R = C ₆ H ₅ , | R' = H _{3α} , R'' = H _{3β} * |
| e: R = CH ₃ , | R' = R'' = CH ₃ * |



3

Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung ermöglichte diese Arbeit im Rahmen des Projektes Nr. 2966. Die 100 XL-NMR-Spektren wurden auf einem ebenfalls von obigem Fonds zur Verfügung gestellten Gerät aufgenommen.

Ferner sei der CIBA-GEIGY AG (Basel) für die Unterstützung unserer Arbeiten gedankt.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit dem Spektrometer Perkin-Elmer Infracord 237 in CH₂Cl₂, die der ¹H-NMR-Spektren mit den Varian Geräten XL-100 und EM 360 in CDCl₃ mit TMS als innerem Standard. Die Massenspektren wurden mit einem Varian-Gerät CH-7 bei 70 eV aufgenommen. Die quantit. Bestimmung der Isomerenverhältnisse erfolgte

* Man beachte, daß in den Verbindungen **1** die Bezifferung und die stereochemische Bezeichnung (α bzw. β) auf die COOH-Gruppe bezogen ist, in den Bromverbindungen (**2**) auf die COR-Gruppe.

mit dem Gaschromatographen Carlo Erba 210 auf einer 1 m langen Glassäule XE 60. Zur Trennung der Isomeren **E-2g** und **Z-2g** wurde der präp. Gaschromatograph Perkin-Elmer F 21 mit einer 2,5 m langen Metallsäule XE 60 verwendet. Trägergas war immer Stickstoff. In beiden Fällen diente ein *FID*-System als Detektor.

Die Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt und sind nicht korrigiert.

Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung von 1-Acyl-2-bromcyclopropanen

Unter Rühren wurde zu einer siedenden Mischung aus dem in der Tabelle angeführten Lösungsmittel (**A** oder **B**), einer Cyclopropancarbon-säure **1** und rotem HgO innerhalb von 20–30 Min. in absol. CCl₄ gelöstes Brom (etwa 1-molare Lösung) unter Lichtschutz zugetropft. Nach der letzten Zugabe wurde bis zum Verschwinden des Broms unter Rückfluß gekocht (bis 1 Stde., bei Verwendung von CCl₄ bis 3 Stdn.). War dieses nach 1 Stde. nicht verbraucht, wurde der Lichtschutz entfernt. Die Gasentwicklung wurde volumetrisch verfolgt. Nach dem Abkühlen wurden unlösliche Bestandteile abfiltriert und 2mal mit CH₂Cl₂ gewaschen. Das Filtrat wurde:

I) mit 5proz. NaJ-Lösung gerührt. Auftretendes freies Jod wurde mit NaHSO₃ entfernt;

II) mit gesätt. Lösung Na₂ÄDTA (0,6–0,8 Mole pro Mol eingesetztes Brom) und anschließend mit 5proz. Na₂CO₃-Lösung geschüttelt;

III) mit 5proz. Na₂CO₃-Lösung geschüttelt. Es trat ein brauner Niederschlag auf.

Welche von den drei angeführten Aufarbeitungsmethoden gewählt wurde, kann der Tabelle entnommen werden. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wäsr. noch 2mal mit CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde am Rotationsverdampfer bei Raumtemp. abgedampft. Die Rohöle wurden im Luftbad destilliert.

Die Isomerenverhältnisse wurden gaschromatographisch bestimmt. Die anschließende säulenchromatographische Trennung erfolgte über Kieselgel (Fa. Merck, Korngröße 0,063–0,2 mm). Als Laufmittel und Elutionsmittel diente, sofern nichts anderes angegeben ist, Petroläther: Aceton = 15:1,1. Der Verlauf derselben wurde mittels *DC* auf mit Kieselgel beschichteten Platten (Fertigplatten, Kieselgel 60 F₂₅₄ der Fa. Merck) verfolgt. Das Sichtbarmachen erfolgte unter der UV-Lampe bzw. durch Besprühen mit einer 2proz. Lösung von Ce(IV)sulfat in 2N-H₂SO₄ und Erhitzen auf der Heizplatte. Sollte dies nicht ausreichen, empfiehlt es sich, vorher die getrockneten Platten 20 Min. in eine CH₃SH-Atmosphäre zu hängen. Die Auftrennung war mit Verlusten verbunden, wobei die *trans*-Isomeren stärker betroffen waren. Die *cis*-Isomeren hatten immer die kleineren *R_f*-Werte (größeren Retentionszeiten). Die Destillationstemp. verstehen sich als Luftbadwerte im Kugelrohr.

Die besten Ergebnisse wurden im Reaktionsmedium CH₂Cl₂: CCl₄ = 1:1 und mit der unter *II*) angeführten Aufarbeitung erzielt.

trans-1 a, *cis-1 a*, *trans-1 b* und *trans-1 c* wurden als die bei der Herstellung erhaltenen Destillate eingesetzt. Die durch Verestern mit CH₂N₂ gebildeten Methylester dieser Säuren erwiesen sich als einheitlich (*GC*, XE 60) und enthielten das Stereoisomere nur in Spuren.

trans- und *cis*-1-Acetyl-2-brom-cyclopropane (**2 a**)

a) Aus 10 g (78 mMol) *trans*-**1 a**, 17,3 g (80 mMol) HgO und 13,1 g (80 mMol) Brom in 30 ml absol. CCl₄ in 100 ml A. Sdp.₁₈ 90—110 °C, $Rf_{trans} = 0,46$, $Rf_{cis} = 0,2$.

b) 0,77 g (6 mMol) *trans*-**1 a**, 1,27 g (6 mMol) HgO, 7,1 mMol Brom, 30 ml B.

c) 0,345 g (2,7 mMol) *cis*-**1 a** (mit 16% *trans*-**1 a**), 0,59 g (2,7 mMol) HgO, 3 mMol Brom, 15 ml B.

trans-1-Acetyl-2-brom-cyclopropan (*trans*-**2 a**)

Sdp.₁₈ 80—100 °C.

IR: 1701 cm⁻¹ (Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR: $\delta = 3,2$ (o, 1 H, 2-H), 2,36 (m, 1 H, 1-H), 2,32 (s, 3 H, CH₃CO), 1,65 (dtr, 1 H, 3 α -H), 1,41 (o, 1 H, 3 β -H) ppm. $J_{1,2} = 3$ Hz, $J_{1,3\alpha} = 6$ Hz, $J_{1,3\beta} = 9,25$ Hz, $J_{2,3\alpha} = 7,5$ Hz, $J_{2,3\beta} = J_{3\alpha,3\beta} = 5$ Hz.

cis-1-Acetyl-2-brom-cyclopropan (*cis*-**2 a**)

Sdp.₁₈ 90—110 °C.

IR: 1713 cm⁻¹ (Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR: $\delta = 3,24$ (o, 1 H, 2-H), 2,34 (dtr, 1 H, 1-H), 2,32 (s, 3 H, CH₃CO), 1,62 (o, 1 H, 3 α -H), 1,38 (o, 1 H, 3 β -H) ppm. $J_{1,2} = J_{1,3\beta} = 8,3$ Hz, $J_{1,3\alpha} = 7$ Hz, $J_{2,3\alpha} = 5,5$ Hz, $J_{2,3\beta} = 7,4$ Hz, $J_{3\alpha,3\beta} = 6$ Hz.

C ₅ H ₇ BrO.	Ber.	C 36,83, H 4,32.
	Gef. <i>trans</i>	C 36,08, H 4,38.
	<i>cis</i>	C 35,98, H 4,3.

trans-2-Acetylcyclopropan-carbonsäure (*trans*-**1 a**)

trans-2-Acetylcyclopropan-carbonsäureäthylester¹ wurde in EtOH mit 1,2 Äquivalenten 1,8*N*-NaOH 14 Stdn. bei 25 °C stehengelassen; dann wurde eingeeengt, mit 10proz. H₂SO₄ angesäuert und die Carbonsäure mehrmals mit CH₂Cl₂ extrahiert. 93,5%, Sdp. 100—110 °C/0,005 Torr, Schmp. 46—56 °C⁸.

100 MHz-¹H-NMR: $\delta = 11,18$ (s, 1 H, COOH), 2,52 (m, 1 H, 2-H), 2,3 (s, 3 H, CH₃CO), 2,15 (m, 1 H, 1-H), 1,46 ppm (m, 2 H, 3 α -H, 3 β -H); $J_{1,2} = \approx 4$ Hz.

cis-2-Acetylcyclopropan-carbonsäure (*cis*-**1 a**)

14 g (28,1 mMol) 2-Acetyl-3-äthoxycarbonylcyclopropyltriphenylphosphoniumbromid² und 5 g (14,7 mMol) Et₃N · HSO₄ wurden in 150 ml CH₂Cl₂ gelöst, mit 20 ml H₂O und 45 ml 1,8*N*-NaOH versetzt, 4 Min. kräftig gerührt und zuletzt mit 50 ml 10proz. H₂SO₄ angesäuert. Die CH₂Cl₂-Phase wurde abgetrennt, die wäßr. noch 2mal mit je 25 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer weitgehend entfernt. Das Ammoniumsalz wurde durch Zugabe⁹ von absol. Äther ausgefällt und abgetrennt. Diese Prozedur wurde noch 2mal wiederholt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. verjagt und der Rückstand (Ester und Triphenylphosphinoxid) destilliert. Sdp._{0,1}

bis 120 °C, Ausb. 2,04 g (46,7%) *cis*- und *trans*-2-Acetylcyclopropancarbonsäureäthylester². Auf Kieselgel getrennt, Petroläther: Aceton = 5:1, $R_{ftrans} = 0,55$, $R_{fcis} = 0,39$. 0,9 g *trans*-Verbindung, 1 g *cis*-Verbindung, GC-rein, Sdp._{0,1} 85 °C.

Verseifung von *cis*-2-Acetylcyclopropancarbonsäure-äthylester: 1 g (6,4 mMol) *cis*-Ester wurde mit 0,61 g (6,3 mMol) Methansulfonsäure¹⁰ in 7 ml 90proz. HCOOH 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurden 0,5 g Natriumacetat und 2 ml Wasser zugesetzt und 6mal mit 10 ml CHCl₃ extrahiert. Sdp. 100—110 °C/0,005 Torr; 0,4 g (48,8%) *cis*-**1 a**.

Einige mg wurden mit CH₂N₂ verestert und gaschromatographisch überprüft. *cis*-**1 a**:*trans*-**1 a** = 84:16.

IR: 1720 cm⁻¹ (sehr breit, Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR: $\delta = 9,7$ (s, 1 H, COOH), 2,32 (s, 3 H, CH₃CO), 2,25 (m, 22 Hz breit, 2 H, 1-H, 2-H), 1,73 (m, 1 H, 3 α -H), 1,32 ppm (dtr, 1 H, 3 β -H, 5 Hz, 8 Hz).

C₆H₈O₃. Ber. C 56,27, H 6,29. Gef. C 55,43, H 6,28.

trans- und *cis*-1-Propionyl-2-brom-cyclopropan (*trans*-**2 b** und *cis*-**2 b**)

Aus 1 g (7,04 mMol) *trans*-**1 b**, 7,69 mMol Brom und 1,52 g (7,02 mMol) HgO in 30 ml B wurden 0,864 g *trans*-*cis*-Gemisch erhalten. Sdp._{0,1} 30 bis 70 °C. $R_{ftrans} = 0,75$, $R_{fcis} = 0,42$.

trans-1-Propionyl-2-brom-cyclopropan (*trans*-**2 b**)

Sdp._{0,1} 40—50 °C.

IR: 1700 cm⁻¹ (Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR: $\delta = 3,2$ (o, 1 H, 2-H), 2,64 (q, 2 H, —CH₂CO), 2,34 (7 Linien, 1 H, 1-H), 1,64 (dtr, 1 H, 3 α -H), 1,38 (o, 1 H, 3 β -H), 1,11 ppm (tr, 3 H, CH₃—). $J_{1,2} = 3,2$ Hz, $J_{1,3\alpha} = J_{3\alpha,3\beta} = 5,7$ Hz, $J_{1,3\beta} = 9$ Hz, $J_{2,3\alpha} = 7,5$ Hz, $J_{2,3\beta} = 5$ Hz.

MS: *m/e* (%) = 176/178 ($\approx 1:1$; 7, *M*), 147/149 ($\approx 1:1$; 100, *M*-29), 119/121 ($\approx 1:1$; 58,8; *M*-C₂H₅CO) größer 100, *M*-Br).

cis-1-Propionyl-2-brom-cyclopropan (*cis*-**2 b**)

Sdp._{0,1} 50—60 °C.

IR: 1715 cm⁻¹ (Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR: $\delta = 3,24$ (o, 1 H, 2-H), 2,6 (q, 2 H, —CH₂CO), 2,32 (dtr, 1 H, 1-H), 1,64 (o, 1 H, 3 α -H), 1,36 (o, 1 H, 3 β -H), 1,14 ppm (tr, 3 H, CH₃—). $J_{1,2} = J_{1,3\beta} = 8,2$ Hz, $J_{1,3\alpha} = 6,7$ Hz, $J_{2,3\alpha} = 5,7$ Hz, $J_{2,3\beta} = 7,5$ Hz, $J_{3\alpha,3\beta} = 6,2$ Hz.

C₆H₉BrO. Ber. C 40,7, H 5,12. Gef. C 39,91, H 5,2.

trans-2-Propionylcyclopropancarbonsäure (*trans*-**1 b**)

17 g (40 mMol) 3-Propionylvinyltriphenylphosphoniumbromid¹¹ und 6,53 g (44,1 mMol) (CH₃)₂S[⊕]CHCOOC₂H₅[⊖] wurden in 250 ml CH₂Cl₂ 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht; dann wurde im Vak. eingedampft, der Rückstand in 150 ml Wasser gelöst, der pH-Wert auf 4 eingestellt und

öliche Bestandteile abfiltriert. Das Filtrat wurde mit 3mal 20 ml Toluol und anschließend mit 30 ml Äther geschüttelt. Das 2-Äthoxycarbonyl-3-propionylecyclopropyltriphenylphosphoniumbromid² wurde durch Extraktion mit 5mal 30 ml CH₂Cl₂ aus der wäßr. Phase gewonnen. 14,67 g (71,7%) nichtkristallines Material.

10 g (19,6 mMol) dieses Salzes wurden in 50 ml Wasser gelöst, mit 30 ml 1,8*N*-NaOH versetzt und 48 Stdn. bei 25 °C stehengelassen. Ausgefallenes Phosphinoxid wurde mit CHCl₃ extrahiert, die wäßr. Phase mit 10proz. H₂SO₄ angesäuert und die *trans*-2-Propionylecyclopropan-carbonsäure 5 Stdn. kontinuierlich mit Äther extrahiert. Sdp. 110—120 °C/0,005 Torr, Schmp. (Äther/CH₂Cl₂) 67—70 °C, 1,5 g (52%).

IR: 1700 cm⁻¹ (Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR: δ = 10,96 (s, 1 H, COOH), 2,62 (q, 2 H, —CH₂CO—), 2,5 (m, 1 H, 2-H), 2,15 (o, 1 H, 1-H), 1,44 (m, 2 H, 3α-H, 3β-H), 1,09 ppm (tr, 3 H, CH₃—); *J*_{1,2} = 3,8 Hz.

C₇H₁₀O₃. Ber. C 59,14, H 7,09. Gef. C 59,26, H 7,05.

trans- und *cis*-1-Isobutyryl-2-brom-cyclopropan (*trans*- und *cis*-2 c)

1,02 g (6,53 mMol) *trans*-1 c, 1,4 g (6,5 mMol) HgO, 7,2 mMol Brom, 30 ml B, Sdp._{0,1} 50—80 °C; etwa 10% Verunreinigung, *Rf*_{*trans*} = 0,57, *Rf*_{*cis*} = 0,3.

trans-1-Isobutyryl-2-brom-cyclopropan (*trans*-2 c)

Sdp._{0,1} 50—60 °C.

IR: 1698 cm⁻¹ (Carbonyl).

Enthält auf Grund des NMR-Spektrums 10% *trans*-1-(α-Bromisobutyryl)-2-bromecyclopropan.

100 MHz-¹H-NMR: δ = 3,16 (o, 1 H, 2-H), 2,8 (sep, 1 H, >CHCO—), 2,39 (7 Linien, 1 H, 1-H), 1,63 (dtr, 1 H, 3α-H), 1,39 (o, 1 H, 3β-H), 1,17 ppm (4 Linien, 6 H, (CH₃)₂C—). *J*_{1,2} = 3,2 Hz, *J*_{1,3α} = *J*_{3α,3β} = 5,5 Hz, *J*_{1,3β} = 9 Hz, *J*_{2,3α} = 7,5 Hz, *J*_{2,3β} = 5 Hz.

MS: *m/e* (%) = 190/192 (≈ 1:1; 6,4; *M*), 147/149 [≈ 1:1; 98; *M*-(CH₃)₂CH], 130/132 (≈ 1:1; 9,8), 119/121 [≈ 1:1; 31,4; *M*-(CH₃)₂CHCO], 111 (100, *M*-Br).

cis-1-Isobutyryl-2-brom-cyclopropan (*cis*-2 c)

Sdp._{0,1} 60—65 °C.

IR: 1710 cm⁻¹ (Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR: δ = 3,24 (o, 1 H, 2-H), 2,78 (sep, 1 H, >CHCO), 2,38 (dtr, 1 H, 1-H), 1,67 (lo, 1 H, 3α-H), 1,36 (o, 1 H, 3β-H), 1,18 ppm [4 Linien, 6 H, (CH₃)₂CH—]. *J*_{1,2} = *J*_{1,3β} = 8,2 Hz, *J*_{1,3α} = 6,8 Hz, *J*_{2,3α} = 5,7 Hz, *J*_{2,3β} = 7,5 Hz, *J*_{3α,3β} = 6,2 Hz.

MS: *m/e* (%) = 190/192 (≈ 1:1; 9,8; *M*), 147/149 [≈ 1:1; 100; *M*-(CH₃)₂CH—], 119/121 [≈ 1:1; 29,5; *M*-(CH₃)₂CHCO], 111 (74,1; *M*-Br).

trans-2-Isobutyrylcyclopropan-carbonsäure (trans-1 c)

Darstellung analog *trans-1 b*. 2-Äthoxycarbonyl-3-isobutyrylcyclopropyltriphenylphosphoniumbromid wurde in 64% Ausb. aus β -Isobutyrylvinyltriphenylphosphoniumbromid¹¹ hergestellt. Reaktionsdauer: 3 Tage bei 25 °C.

8,9 g (17 mMol) dieses Salzes wurden mit 30 ml 1,8*N*-NaOH gespalten und verseift. Sdp. 120—130 °C/0,005 Torr, 1,2 g (45,1%) *trans-1 c*¹², gelbes, zähes Öl, erstarrt bei 0 °C.

100 MHz-¹H-NMR: $\delta = 10,26$ (breites Signal, 1 H, COOH), 2,8 (sep, 1 H, $\left. \begin{array}{l} \text{CHCO—} \\ \text{3}\alpha\text{-H, 3}\beta\text{-H} \end{array} \right\}$), 2,56 (m, 1 H, 2-H), 2,16 (o, 1 H, 1-H), 1,47 (m, 2 H, 3 α -H, 3 β -H), 1,16 ppm (d, 6 H, (CH₃)₂—]; $J_{1,2} = 3,8$ Hz.

trans- und cis-1-Benzoyl-2-brom-cyclopropan (trans-2 d und cis-2 d)

I) 10 g (52 mMol) *trans-1 d*, 9,55 g (44 mMol) HgO, 8,76 g (54,8 mMol) Brom in 20 ml CCl₄, 100 ml A. $R_{ftrans} = 0,52$, $R_{fcis} = 0,23$.

II) Ansatz: 1 g (5,3 mMol) *trans-1 d*, 1 g (4,6 mMol) HgO, 5,4 mMol Brom, 30 ml B. Das nach dem Filtrieren und Einengen erhaltene Öl wurde über 20 g Kieselgel mit Petroläther: Aceton = 4 : 1 filtriert. Sdp. 90 bis 110 °C/0,005 Torr.

III) wie II), an Stelle von rotem HgO gelbes verwendet. Ausb. 0,4 g (34%).

trans-1-Benzoyl-2-cyclopropan (trans-2 d)

Sdp. 90—100 °C/0,005 Torr.

IR: 1668 cm⁻¹ (Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR: $\delta = 7,7$ (m, 5 H, Aromat), 3,34 (o, 1 H, 2-H), 3,0 (7 Linien, 1 H, 1-H), 1,84 (dtr, 1 H, 3 α -H), 1,52 ppm (dtr, 1 H, 3 β -H). $J_{1,2} = 3$ Hz, $J_{1,3\alpha} = J_{2,3\beta} = J_{3\alpha,3\beta} = 5,5$ Hz, $J_{1,3\beta} = 9$ Hz, $J_{2,3\alpha} = 7,3$ Hz.

cis-1-Benzoyl-2-brom-cyclopropan (cis-2 d)

Sdp. 100—110 °C/0,005 Torr.

IR: 1680 cm⁻¹ (Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR: $\delta = 7,72$ (m, 5 H, Aromat), 3,44 (m, 1 H, 2-H), 2,94 (dtr, 1 H, 1-H), 1,88 (o, 1 H, 3 α -H), 1,48 ppm (o, 1 H, 3 β -H). $J_{1,2} = J_{1,3\beta} = 8,1$ Hz, $J_{1,3\alpha} = 6,9$ Hz, $J_{2,3\alpha} = 5,5$ Hz, $J_{2,3\beta} = 7,2$ Hz, $J_{3\alpha,3\beta} = 6,4$ Hz.

C ₁₀ H ₉ BrO (225,09).	Ber.	C 53,36, H 4,03.
	Gef. <i>trans</i>	C 52,30, H 4,21.
	<i>cis</i>	C 53,49, H 4,0.

trans-2-Benzoylcyclopropan-carbonsäure (trans-1 d)

17 g (95 mMol) (CH₃)₂S[⊕]CHCOC₆H₅[⊖]¹³ und 9 g (104 mMol) Acrylsäuremethylester wurden in 80 ml absol. Benzol 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, eingedampft und destilliert. Sdp._{0,1} 150—160 °C, 19 g (99%) *trans-2-Benzoylcyclopropyl-carbonsäuremethylester*¹⁴ (IR ist identisch mit authentischer Probe²).

Die Verseifung erfolgte wie bei *trans*-**1 a**. Beinahe quantit. Ausb., Schmp. (Benzol/Petroläther/Äther) 121—122 °C¹⁴.

5-Brom-5-methyl-3-hexen-2-on (3 e)

0,88 g (5,65 mMol) *trans*-**1 e**¹, 6,2 mMol Brom, 1,22 g (5,65 mMol) HgO, 30 ml **B**. Das Rohprodukt wurde an der Luft rasch dunkel. Nach 10 Min. wurde destilliert (Zers.). Sdp._{0,1} bis 60 °C/0,1 Torr, farbloses Destillat, schwarzer Rückstand. Laut DC zwei Hauptprodukte mit *Rf* = 0,48 und 0,35 (Petroläther:Essigester = 6:1). Die Säulenchromatographie lieferte 0,3 g (27,8%) des Produktes mit *Rf* = 0,35, Sdp._{0,1} 40—50 °C, labil.

IR: 1680 cm⁻¹ (Carbonyl), 1628 cm⁻¹ (C=C).

60 MHz-¹H-NMR: δ = 6,96 und 6,08 (*AB*-System, *J*_{AB} = 16 Hz), 2,3 (s, 3 H, CH₃CO), 1,92 ppm (s, 6 H, Me₂C—).

C₇H₁₁BrO. Ber. C 44,00, H 5,8. Gef. C 44,93, H 6,06.

trans-**1-Acetyl-3,3-dimethyl-2-brom-cyclopropan (trans-2 e)**

0,8 g (5,12 mMol) *trans*-**1 e**¹, 1,1 g (5,08 mMol) HgO, 5,68 mMol Brom, 40 ml CH₂Cl₂:CCl₄ (5:3). Zusätzlich mit 2,2 g Na₂ÄDTA · 2 H₂O in 50 ml Wasser geschüttelt. Das Rohprodukt wurde sofort destilliert. Sdp._{0,1} bis 70 °C, 0,67 g (75%) farbloses Destillat, *trans*-**2 e**:**3 e** = 90:10 (60 MHz-NMR), *Rf*_{*trans*} = 0,65, *Rf* = 0,42 (möglicherweise *cis*), *Rf*_{**3 e**} = 0,36 (Petroläther:Essigester = 6:1). Mittels Säulenchromatographie wurden aus 0,315 g Gemisch 0,18 g *trans*-**2 e** isoliert. Sdp._{0,1} 50—55 °C, bei 0 °C längere Zeit stabil.

IR: 1700 cm⁻¹ (Carbonyl).

60 MHz-¹H-NMR: δ = 3,5 (d, 1 H, 1-H), 2,23 (s, 3 H, CH₃CO), 2,1 (d, 1 H, 2-H), 1,4 und 1,13 ppm (zwei s, jeweils 3 H, 2 CH₃); *J*_{1,2} = 4,2 Hz.

C₇H₁₁BrO. Ber. C 44,00, H 5,8. Gef. C 43,93, H 5,78.

*1-Acetyl-2,2-dibromcyclopropan (2 f)**

1 g (5 mMol) **1 f**, 2,5 g (11,6 mMol) HgO und 8,6 mMol Brom wurden in 30 ml **B** 1 Stde. auf Rückfluß gehalten. Es war noch freies Brom vorhanden. Anschließend wurde der Ansatz 2 Tage bei 0 °C im Dunklen aufbewahrt und dann abermals ohne Lichtschutz unter Rückfluß gekocht. Innerhalb einer Stunde war alles Brom verbraucht, nach weiteren 20 Min. auch die noch zugegebenen restlichen 4,13 mMol Brom. Sdp._{0,1} 70—75 °C, 1,61 g. Neben einer Hauptmenge war eine Verunreinigung (*GC*: 12%) mit kleinerer Retentionszeit als **2 f** vorhanden. *Rf*_{**2 f**} = 0,45, 1,22 g (86,5%). Sdp._{0,1} 75 °C, stabile, farblose Flüssigkeit.

IR: 1720 cm⁻¹ (Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR: δ = 2,86 (dd, 1 H, 1-H), 2,64 (s, 3 H, CH₃CO), 2,24 (tr, 1 H, 3α-H), 1,95 ppm (dd, 1 H, 3β-H). *J*_{1,3α} = *J*_{3α,3β} = 7,5 Hz, *J*_{1,3β} = 9,3 Hz.

C₅H₆Br₂O. Ber. C 24,82, H 2,54, Br 66,06.

Gef. C 24,57, H 2,5, Br 65,55.

* Ohne Formelbild.

*2-Acetylcyclopropan-1,1-dicarbonsäure (1 f)**

In 80% Ausbeute aus 2-Acetylcyclopropan-1,1-dicarbonsäurediäthylester¹⁵ analog *trans-1 a* hergestellt. Mit Äther 5 Stdn. kontinuierlich extrahiert. Schmp. (Chloroform/Petroläther) 145—148 °C.

IR (KBr): 1745, 1710 und 1680 cm^{-1} (Carbonyl).

100 MHz-¹H-NMR (*DMSO-d*₆): $\delta = 10,0$ (sehr breit, 2 H, 2 COOH), 2,79 (dd, 1 H, 2-H), 2,65 (s, 3 H, CH₃CO), 1,68 (dd, 1 H, 3 α -H), 1,46 ppm (dd, 1 H, 3 β -H); $J_{2,3\beta} = 8,5$ Hz, $J_{2,3\alpha} = 6,5$ Hz, $J_{3\alpha,3\beta} = 4$ Hz.

C₇H₈O₅. Ber. C 48,98, H 4,68. Gef. C 48,92, H 4,65.

*trans- und cis-1,2-Dibromcyclopropan (trans- und cis-2 g)**

Zu 1,8 g (13,8 mMol) *trans-1,2-Cyclopropanedicarbonsäure** und 2,5 g (11,5 mMol) HgO in 40 ml **B** wurden innerhalb von 30 Min. 15 mMol Brom zugeetropt und 1 Stde. ohne Lichtschutz unter Rückfluß gekocht. Nach 16 Stdn. bei 25 °C im Dunkeln wurden abermals 2,5 g HgO und 13,9 mMol Brom zugegeben und 2,5 Stdn. gekocht. Der größte Teil des Lösungsmittels wurde bei Normaldruck abdestilliert, restliches Lösungsmittel und Produkt wurde bei 1 Torr in einer gekühlten Vorlage (—75 °C) aufgefangen. Die weitere Auftrennung erfolgte durch Mikrodestillation (80 Torr, Heizbadtemp. 130 °C), 1,77 g (63,8%) *trans-2 g* und *cis-2 g*, $\approx 5\%$ CCl₄ (*GC*) vorhanden. Zuletzt präp. Gaschromatographie.

*trans-1,2-Dibromcyclopropan¹⁶ (trans-2 g)**

Kürzere Retentionszeit als das *cis*-Isomere. Sdp._{0,1} 90—100 °C.

60 MHz-¹H-NMR: 2 Triplets bei 3,15 und 1,5 ppm. Intensität 1 : 1, $J = 6,5$ Hz.

*cis-1,2-Dibromcyclopropan (trans-2 g)**

Sdp.₃₀ 100 °C.

60 MHz-¹H-NMR: $\delta = 3,11$ (dd, 2 H, 1-H und 2-H, 1-H = 2-H), 1,73 (dtr, 1 H, 3 α -H), 1,11 ppm (dtr, 1 H, 3 β -H). $J_{1,3\alpha} = J_{2,3\alpha} = 8,3$ Hz, $J_{1,3\beta} = J_{2,3\beta} = 5,8$ Hz, $J_{3\alpha,3\beta} = 7,8$ Hz.

Bemerkenswert ist, daß hier $J_{1,3\beta}$ kleiner ist als $J_{1,3\alpha}$.

C₃H₄Br₂. Ber. Br 79,96. Gef. Br 80,23.

trans-1,2-Cyclopropanedicarbonsäure (trans-1 g)* wurde in 70% Ausb. analog **1 f*** aus 2-Äthoxycarbonylcyclopropanedicarbonsäuremethylester¹ hergestellt. Schmp. (Acetonitril) 174—175 °C.

Literatur

¹ G. B. Payne, J. Org. Chem. **32**, 3351 (1967).

² E. Zbiral und F. Hammerschmidt, Ann. Chem. **1977**, 1026.

³ H. Hunsdiecker und Cl. Hunsdiecker, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 291 (1942); Übersichtsartikel: R. G. Johnson und R. K. Ingham, Chem. Rev. **56**, 219 (1956); J. Kleiberg, Chem. Rev. **40**, 381 (1947); C. V. Wilson, Org. Reactions **IX**, 332 (1957).

* Ohne Formelbild.

- ⁴ a) *J. D. Roberts* und *V. C. Chambers*, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 3176 (1951);
b) *D. E. Applequist* und *A. H. Peterson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2372
(1960); c) *J. S. Meek* und *D. T. Osuga*, *Org. Synthesis* **43**, 9 (1963).
⁵ *S. J. Cristol*, *W. S. Firth*, *J. Org. Chem.* **26**, 280 (1961); *N. J. Bunce*,
J. Org. Chem. **37**, 664 (1972).
⁶ *K. B. Wiberg*, *R. K. Barnes* und *J. Albin*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4994
(1957).
⁷ *J. D. Graham* und *M. T. Rogers*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 2249 (1962).
⁸ *H. Staudinger*, *O. Muntwyler*, *L. Ruzicka* und *S. Seibt*, *Helv. Chim. Acta*
7, 390 (1924).
⁹ *A. Brandström* und *U. Junggren*, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 473.
¹⁰ *B. Loev*, *Chem. & Ind.* **1964**, 193.
¹¹ *E. Zbiral* und *E. Werner*, *Ann. Chem.* **707**, 130 (1967).
¹² *H. Stetter* und *H. J. Sandhagen*, *Chem. Ber.* **100**, 2837 (1967).
¹³ *B. M. Trost*, *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 138 (1967).
¹⁴ *W. G. Brown* und *J. F. Neumer*, *Tetrahedron* **22**, 473 (1966).
¹⁵ *D. T. Warner*, *J. Org. Chem.* **24**, 1536 (1959).
¹⁶ *K. B. Wiberg* und *W. J. Bartley*, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 6375 (1960).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. Zbiral
Organisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich