

REAKTIONEN MIT CYCLOPROPYLMAGNESIUMBROMID

von Michael Hanack und Heinz Eggenberger
Pharmazeutisch-Chemisches Institut
der Universität Tübingen.

(Received 16 September 1963)

J.S.Meek und D.T.Osuga¹⁾ konnten zeigen, daß Cyclopropylbromid aus Cyclopropan-carbonsäure durch Hunsdiecker-Abbau mit Quecksilberoxid und Brom leicht zugänglich ist. Als Lösungsmittel wird am besten 1,1,2,2-Tetrachloräthan verwendet²⁾, wobei das Cyclopropylbromid mit einer Ausbeute von 40-50 % gaschromatographisch rein gewonnen werden kann. Da das Cyclopropylbromid, im Gegensatz zum Chlorid³⁾ leicht mit Magnesium zum Cyclopropylmagnesiumbromid reagiert, ist die Möglichkeit gegeben Cyclopropanverbindungen darzustellen, die auf anderem Weg nur schwer zugänglich sind.

Über die Darstellung des Tricyclopropylcarbinols aus Dicyclopropylketon und Cyclopropylmagnesiumbromid wurde bereits berichtet²⁾. Auch die Umsetzung von Cyclopropylmagnesiumbromid mit anderen Ketonen führt in glatter Reaktion zu den entsprechenden Cyclopropylcarbinolen. Herausgegriffen sei das 1-Cyclopropyl-cyclobutanol-1, das in einer Ausbeute von 60 % aus Cyclobutanon und Cyclopropylmagnesiumbromid erhalten wurde. (Sdp.₁₃: 59-61°. p-Nitrobenzoat Schmp.: 99-101°)

1) zitiert bei S.J.Cristol und W.C.Firth, jr., J.org.Chem., 26, 280 (1961)

2) vgl. M.Hanack und H.Eggenberger, Liebigs Ann.Chem., 663, 31 (1963)

3) J.D.Roberts und V.C.Chambers, J.Am.Chem.Soc., 73, 3176 (1951)

Durch Einleiten von Trifluoracetaldehyd in eine eiskalte ätherische Lösung von Cyclopropylmagnesiumbromid wurde in glatter Reaktion Trifluormethylcyclopropylcarbinol (Sdp. 110°; 75-77°; Ausbeute 40 % p-Nitrobenzoat Schmp. 67-69°) gewonnen. Im Gegensatz zu anderen Cyclopropylcarbinolen²⁾ tritt bei der Umsetzung dieser Verbindung mit Säuren keine Homoallylumlagerung ein.⁺)

Ausgehend vom Cyclopropylmagnesiumbromid kann das Cyclopropyljodid dargestellt werden. Dazu wird in die frisch bereitete Grignardlösung eine Suspension von Quecksilber-II-Chlorid in Äther eingetropft, wobei nach Abdampfen des Äthers Cyclopropylquecksilberchlorid erhalten wurde. Nach Umkristallisieren aus 95 %igem Äthanol Schmp.: 138-190° (50 % d.Th.) Cyclopropylquecksilberchlorid wurde, suspendiert in Wasser mit einer wässrigen Lösung von Jod und Kaliumjodid 14 Stdn. umgesetzt, wobei gaschromatographisch einheitliches Cyclopropyljodid (Sdp.: 92-94°; Ausbeute 47 %) entstand^{*)}. Die Umsetzung von Cyclopropancarbonsäure mit Jod und Quecksilberoxid in Tetrachloräthan bei 80° und Aufarbeitung wie beim Cyclopropylbromid beschrieben²⁾ lieferte ebenfalls in einer Ausbeute von ~20 % Cyclopropyljodid.

Die Umsetzung einer ätherischen Lösung von Cyclopropylmagnesiumbromid mit Sauerstoff entsprechend der von Roberts und Mitarbeitern am Cyclopropylmagnesiumchlorid ausgeführten Reaktion³⁾ ergab, wie die Gaschromatographie zeigte, neben anderen Reaktionsprodukten zu etwa 25 % Cyclopropanol, das durch sein p-Nitrobenzoat (Schmp.: 72-75°) identifiziert wurde. Alle angeführten Verbindungen ergaben befriedigende Analysenergebnisse.

+) Über fluorierte Cyclopropylcarbinylverbindungen und fluorierte Homoallylverbindungen wird demnächst ausführlich berichtet.

*) Nach Abschluß der vorliegenden Untersuchungen erschien eine Arbeit von D.E. Applequist und D.F. O'Brien, J. Am. Chem. Soc., **85**, 743 (1963), die Cyclopropyljodid ausgehend vom Cyclopropylmagnesiumchlorid auf die gleiche Weise darstellten.