

EIN NEUER SYNTHESWEG FÜR 1,1-DIFUNKTIONELLE CYCLOPROPANE:
 1-BROM-1-ACYL-, 1-BROM-1-VINYL- UND 1-LITHIUM-1-VINYLCYCLOPROPANE ¹⁾

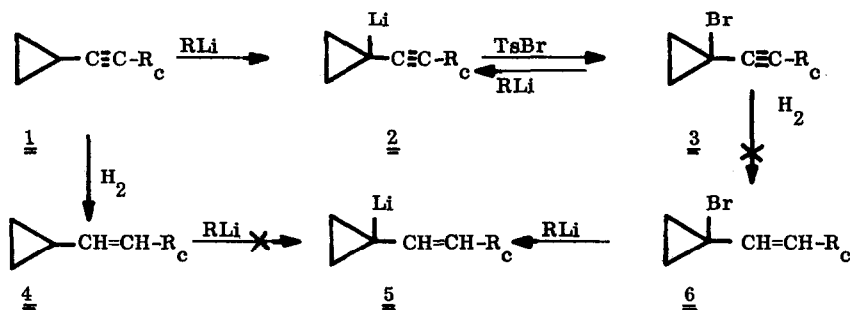
Armin Schmidt und Gert Köbrich ⁺

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität, D-3000 Hannover, Schneiderberg 1 B

(Received in Germany 4 June 1974; received in UK for publication 14 June 1974)

Kürzlich wurden 1-lithiierte Äthinylcyclopropane 2 in unserem Arbeitskreis erstmals dargestellt ^{2,3)}. Laut ¹H-NMR-Spektroskopie sind sie in Benzol konfiguratv stabil. Dagegen erleiden sie in ätherischen Medien am lithiierten C-Atom rasche Konfigurationsumkehrung - ein für anionisierte Cyclopropane ungewöhnliches Verhalten, das durch die Erniedrigung der Inversionsbarriere am anionisierten Cyclopropylkohlenstoff durch die benachbarte ungesättigte Gruppe durch π -Konjugation hervorgerufen wird ^{2,4)}.

Schema 1

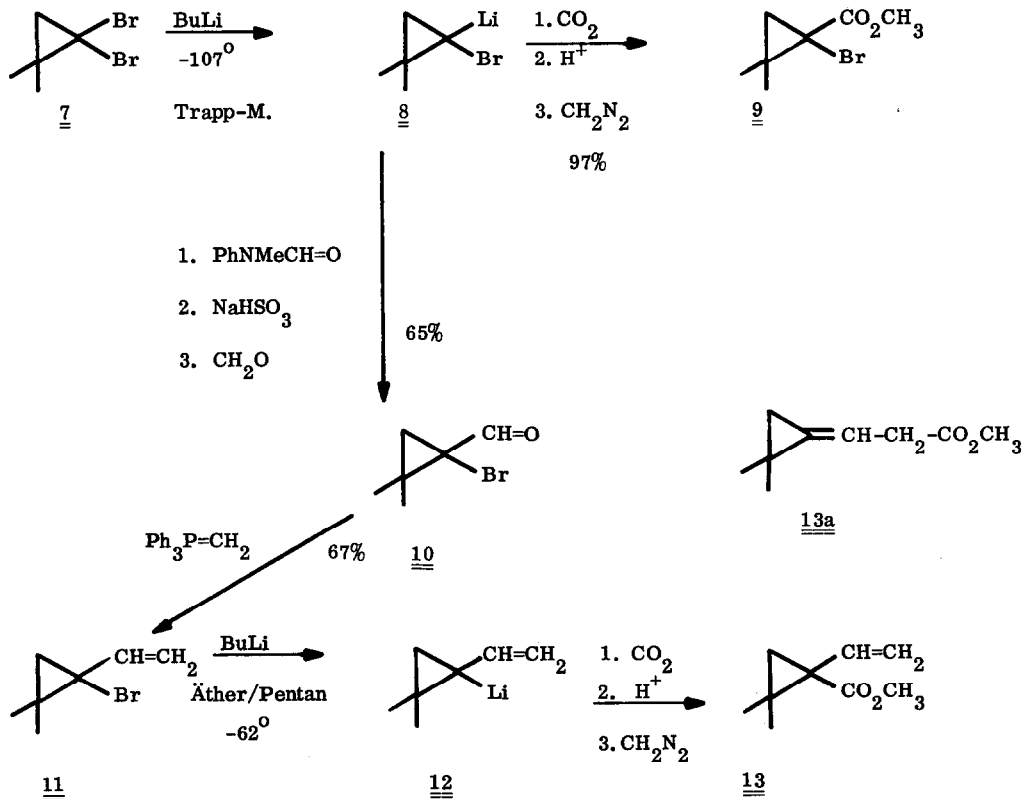


Die Frage liegt nahe, ob auch 1-lithiierte Vinylcyclopropane 5 leicht eine Konfigurationsumkehrung eingehen. Uns beschäftigte daher zunächst ein Zugang zu dieser bisher nicht bekannten Stoffklasse. Potentielle Substrate sind entweder (analog zur Umsetzung 1 → 2) Vinylcyclopropane 4 oder (analog zur Reaktion 3 → 2) die 1-Halogen- (insbesondere 1-Brom-)Derivate 6. Die Darstellung von 5 aus 4 mit n- oder t-BuLi scheitert jedoch an der zu geringen Acidität des allylischen Cyclopropylprotons,

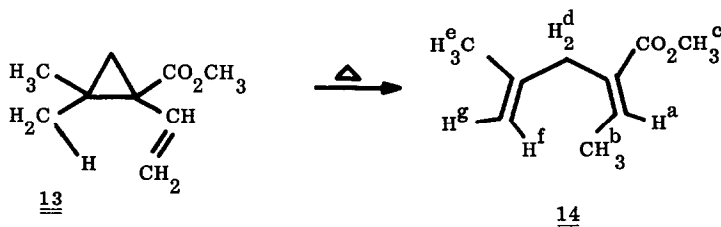
und das Bromderivat 6 ist weder durch Wohl-Ziegler-Bromierung von 4, noch durch Partialhydrierung der bromierten Äthynylcyclopropane 3 zugänglich ⁵⁾.

Wir haben nunmehr folgenden Syntheseweg ausgearbeitet (Schema 2) ⁶⁾: Das 1,1-Dibromcyclopropan 7 (aus Isobuten und Dibromcarben ⁷⁾, Ausb. 75%) wurde nach der allgemeinen Darstellungsvorschrift für Carbenoide ⁸⁾ in 8 übergeführt, das wir als Carbonsäureester 9 charakterisierten ^{9,10)}. Mit N-Methylformanilid entstand aus 8 der α -Bromaldehyd 10, der als Bisulfitaddukt isoliert wurde (Ausbeute quantitativ). Der mit wässrigem Formaldehyd freigesetzte Aldehyd 10 ¹²⁾ ergab bei der Wittig-Reaktion mit Triphenyl-methylenphosphoran ¹³⁾ das empfindliche bromierte Vinylcyclopropan 11 ¹⁴⁾. Hieraus ließ sich mit n- oder t-BuLi die gewünschte farblose Lithiumverbindung 12 gewinnen, die man durch Carboxylierung und anschließende Diazomethan-Veresterung nachwies.

Schema 2



Der als Hauptprodukt festgestellte Ester 13¹⁵⁾ ließ sich präparativ-gaschromatographisch von Verunreinigungen, darunter möglicherweise auch die isomeren Ester 13a, abtrennen. Schon ab 130° (also auch teilweise bei der Gaschromatographie) lagert sich 13 in einen acyclischen Ester um. Nach den Spektren¹⁶⁾ handelt es sich um 5-Methyl-2,5-hexadien-3-carbonsäuremethylester 14 als Produkt einer [1,5]-sigmatropen H-Verschiebung.



Alle in Schema 2 benutzten Einzelschritte sind metallorganische Reaktionen von bekannt großer Anwendungsbreite. Daher liegt absehbarerweise eine verallgemeinerungsfähige Synthese für 1-halogenierte Acyl- und Alkenylcyclopropane sowie für 1-lithiierte Alkenylcyclopropane vor. 11 und 12 sind die ersten Vertreter dieser zweiwohl wegen ihrer Empfindlichkeit bislang nicht beschriebenen Strukturtypen. Mit ihrer eingehenden Untersuchung sind wir befaßt.

Danksagung: Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Bayer AG und der Metallgesellschaft AG danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln und Chemikalien. A. S. dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- 1) Stabile Carbenoide 54. - 53. Mitteilung: H. Fienemann und G. Köbrich, Chem. Ber. 107, im Druck.
- 2) G. Köbrich und D. Merkel, Liebigs Ann. Chem. 761, 50 (1972).
- 3) D. Merkel und G. Köbrich, Chem. Ber. 106, 2025, 2040 (1973).
- 4) G. Köbrich, D. Merkel und K. Imkampe, Chem. Ber. 106, 2017 (1973).
- 5) D. Merkel, Dissertation, Techn. Univers. Hannover, 1971, sowie unveröffentlichte Versuche, 1972.
- 6) A. Schmidt, Diplomarbeit, Techn. Univers. Hannover, 1973.
- 7) P. S. Skell und A. Y. Garner, J. Am. Chem. Soc. 78, 3409, 5430 (1956); benutzte Methode: W. von E. Doering und A. K. Hoffmann, ibid. 76, 6162 (1954).

- 8) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972) und dort zitierte Lit., insbesondere G. Köbrich und W. Goyert, *Tetrahedron* **24**, 4327 (1968).
- 9) 9: $n_D^{20} = 1.4685$; Sdp.₁₇ 75° ; $^1\text{H-NMR}$ ¹¹⁾: $\delta = 3.72$ (s, OCH_3), 1.42 und 1.15 ppm (je s, $2\times\text{CH}_3$) sowie AB-System mit $\nu_A = 59.7$ Hz, $\nu_B = 104.3$ Hz, $J = 6.0$ Hz (CH_2).
- 10) Die Summenformel aller isolierten neuen Cyclopropane wurden durch Elementaranalysen und Massenspektren gesichert.
- 11) 60 MHz, Solvens CCl_4 , internes TMS.
- 12) 10: Farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank aufbewahrt werden sollte; $n_D^{20} = 1.4845$; Sdp.₂₅ 64° ; $^1\text{H-NMR}$ ¹¹⁾: $\delta = 9.72$ (s, CHO), 1.51 und 1.20 ppm (je s, $2\times\text{CH}_3$), sowie AB-System mit $\nu_A = 70.1$ und $\nu_B = 114.7$ Hz, $J = 6.0$ Hz.
- 13) G. Wittig und U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **87**, 1318 (1954).
- 14) 11: Farblose Flüssigkeit, in der Tieftühltruhe haltbar; $n_D^{20} = 1.4823$, Sdp.₃₄ 65° ; $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, Benzol- d_6): $\delta = 5.88$, 5.12 und 4.91 (je dd, $3\times\text{Vinyl-H}$; $J_{\text{trans}} = 16.5$ Hz, $J_{\text{cis}} = 10.0$ Hz, $J_{\text{gem.}} = 1.6$ Hz), 1.30 und 0.87 (je s, $2\times\text{CH}_3$), sowie 0.85 ppm (s, CH_2 ; in Aceton- d_6 erscheint das erwartete AB-System mit $\nu_A = 96$ Hz, $\nu_B = 118$ Hz, $J = 6.2$ Hz).
- 15) 13: Farblose Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR}$ ¹¹⁾: $\delta = 6.28$, 5.12 und 4.96 (je dd, $3\times\text{Vinyl-H}$; $J_{\text{trans}} = 17.0$ Hz, $J_{\text{cis}} = 10.5$ Hz, $J_{\text{gem.}} = 1.6$ Hz), 3.62 (s, OCH_3), sowie 1.12 und 1.03 ppm (je s, $2\times\text{CH}_3$), AB-System mit $\nu_A = 56.1$ Hz, $\nu_B = 81.9$ Hz, $J = 4.8$ Hz (CH_2).
- 16) 14: IR (CCl_4): 1720 (C=O) und 1650 cm^{-1} (C=C); $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CCl_4 , TMS): $\delta = 6.87$ (q, 1H^a , $J_{\text{ab}} = 7.0$ Hz), 4.64 (m, 1H^f , $J \approx 1-2$ Hz), 4.54 (m, 1H^g , $J \approx 1-2$ Hz), 3.61 (s, 3H^c), 2.94 (s verbr., 2H^d), 1.77 (d, 3H^b) und 1.68 ppm (m, 3H^e , $J \approx 1-2$ Hz).
- 17) Die Umlagerung wird wahrscheinlich durch das Konjugationsbestreben der Estergruppe stark begünstigt; vgl. W.R. Roth, J. König, *Liebigs Ann. Chem.* **688**, 28 (1965).