

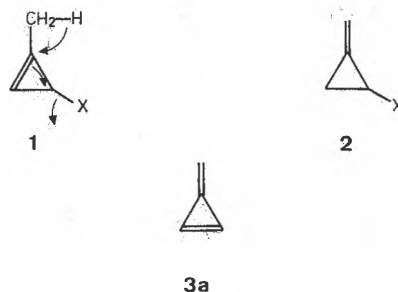
Versuche zur Synthese von Triäfulvenen aus 1-Brom-2,2-dichlor-3-methyl- cyclopropan**

Urs Stämpfli und Markus Neuenschwander*

Abstract: 1-Bromo-2,2-dichlor-3-methyl-cyclopropane (**4**) has been prepared (66% yield) by dichlorocarbene addition to 1-bromo-1-propene. Selective HBr elimination experiments **4**→**5** were unsuccessful. However, reaction of **4** as well as of 1-bromomethyl-2,2-dichloro-cyclopropane (**7**) with *t*-BuOK/*t*-BuOH resulted in the formation of *trans*-1-(*tert*-butoxy)-2-chloro-3-methylene-cyclopropane (**6**, 49% yield from **7**), thus hinting at an intermediary formation of 1-chloro-triäfulvene (**3b**). With butyllithium **4** reacts to give 1-chloro-3-methyl-cycloprop-1-ene (**8**) which has been trapped with furan (55% yield) and cyclopentadiene.

Zur Erzeugung von Triäfulven (Methylen-cyclopropan, **3a**) durch HX-Elimination im letzten Schritt bieten sich die Vorläufer **1** und **2** an.

Während Eliminationsversuche an Verbindungen des Typs **2** sowohl in unserem Laboratorium^[1,2] als auch in anderen^[3,4] erfolgreich zum Triäfulven **3a** führten, sind solche Experimente an 1-Methyl-3-chlor-cyclopropan (**1**) unseres Wissens noch nicht unternommen worden. Verbindungen dieser Art wurden bisher nur als Zwischenprodukte bei der Behandlung von Dihalogen- oder Trihalogen-methyl-cyclopropanen mit starken Basen postuliert^[5,6].

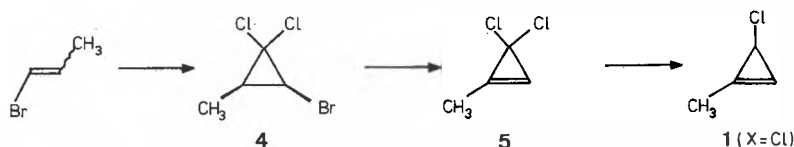


Bei der Herstellung von Molekülen der Struktur **1** muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Isomerisierung zu **2** aufgrund der Lage des Gleichgewichts Methylcyclopropan \rightleftharpoons Methylen-cyclopropan sehr leicht eintreten dürfte^[7,8].

Der Plan zur Synthese von **1**, X = Cl, umfasste die Reaktionsschritte: 1. Dichlorcarben-Addition an das käufliche 1-Brompropen; 2. basische Eliminierung von HBr aus dem Cyclopropan **4**; 3. schonende Reduktion des geminalen Dichlorcyclopropens **5** zum Monochlorderivat **1**.

Der erste Schritt, d.h. die Addition von Dichlorcarben an 1-Brompropen (*cis/trans*-Gemisch) nach der Phasentransfer-Methode, gelingt glatt (66%). Überraschenderweise konnten wir dabei nur eines der beiden möglichen Isomere von **4** isolieren; aufgrund der relativ grossen Kopplungskonstante $^3J = 9.2$ Hz muss es sich um die *cis*-Verbindung handeln.

Sämtliche Versuche, durch HBr-Elimination aus **4** zum gewünschten Cyclopropan **5** zu gelangen, sind gescheitert. Mit den meisten Basen tritt entweder keine Reaktion oder undefinierter Abbau von **4** ein. Bei der Umsetzung von **4** mit *t*-BuOK wird der *tert*-Butylether **6** isoliert, welcher grundsätzlich durch eine Folge von Eliminations-Additions-Schritten aus **4** über das Dichlorcyclopropan **5** entstehen kann. Die ausschliessliche Isolierung des *trans*-Isomers **6** deutet darauf hin, dass im letzten Schritt eine selektive *syn*-Addition von *t*-BuOH an die Cyclopropan-Doppelbindung stattfindet, die Reaktion also über das schon früher als Zwischenprodukt postulierte 1-Chlortriäfulven (**3b**)^[6] abläuft. – Der *tert*-Butylether **6** wird auch bei der Umsetzung von 1-Brommethyl-2,2-dichlor-cyclopropan (**7**) mit *t*-BuOK erhalten (vgl. *Experimentelles*)^[9]. Wie Markierungsexperimente zeigen, scheinen aber auch Deprotonierungs-Protonierungsgleichgewichte eine Rolle zu spielen: Bei



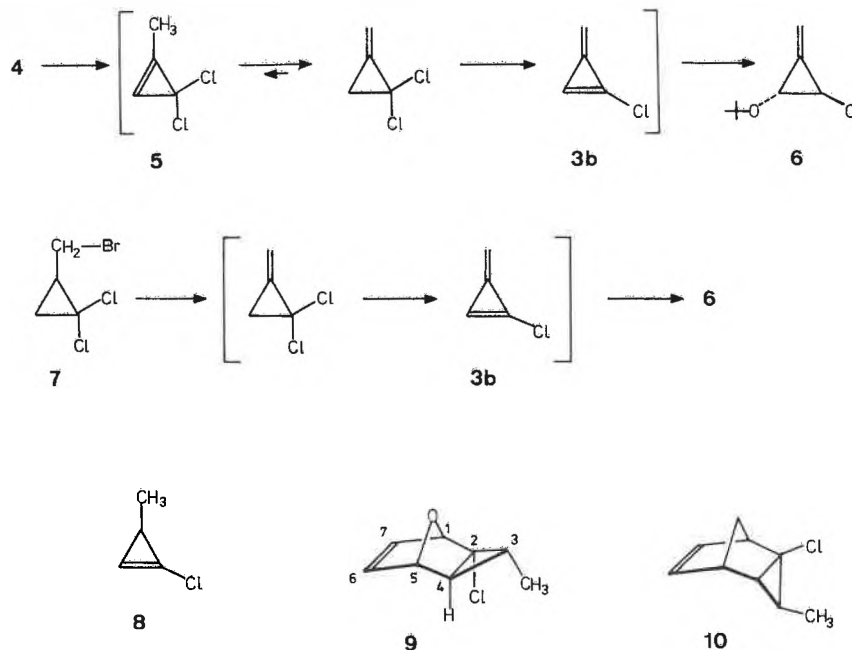
* Korrespondenz: Prof. Dr. M. Neuenschwander
Institut für Organische Chemie
Universität Bern
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

** Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.003-0.86) unterstützt.

der Umsetzung von **7** mit *t*-BuOK in *t*-BuOD werden Deuterium-Inkorporationen in allen möglichen Positionen von **6** beobachtet.

Bei der Reaktion von **4** mit *n*-BuLi findet erwartungsgemäss (vgl. die Arbeiten von Baird et al.^[8]) sehr leicht eine 1,2-Dihalogen-Elimination zum Cyclopropen **8** statt, welches sich sowohl mit Furan als auch mit Cyclopentadien unter Bildung des [4 + 2]-Cycloaddukts **9** (55%) bzw. **10** (20% Ausbeute) abfangen lässt.

Die Struktur von **9** und **10** wird durch die NMR-Spektren bestätigt. Im ¹H-NMR-Spektrum von **9** (Fig. 1) zeigen die olefinischen Protonen ein breites Signal bei $\delta = 6.64$, die Brückenkopfprotonen ebenfalls verbreiterte Singulets bei $\delta = 4.76$ und 4.68 ; H-C(3) erscheint als d von q ($J = 6.5$, $J' = 4.0$ Hz) bei $\delta = 2.23$, die Methylgruppe als Dublett mit $J = 6.5$ Hz bei $\delta = 1.19$. Überraschenderweise absorbiert das Cyclopropan-Proton H-C(4) in *cis*-Anordnung zum Cl-Substituenten bei recht hohem Feld ($\delta = 1.00$, d, $J = 4.0$ Hz) – vermutlich eine Folge des Anisotropie-Effekts der Doppelbindung C(6)=C(7)^[10]. Auch der extrem kleine Wert von $J_{4,5} < 0.5$ Hz spricht für die *exo*-Konfiguration, die vergleichsweise kleine Kopplungskonstante $J_{3,4} = 4.0$ Hz für eine *trans*-Anordnung von H-C(3) und H-C(4).



2-Chlor-3-methyl-8-oxatricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (9): Zur Lösung von 1.493 g (7.32 mmol) **4** in 7 mL Furan werden bei 0°C 7 mL *n*-BuLi-Lösung (1.56M in Hexan; 10.92 mmol) getropft. Die gelbe Suspension wird 2.5 h bei 0°C und 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit 20 mL Wasser hydrolysiert, mit 20 mL Ether versetzt, im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mit Ether extrahiert (2 × 10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser

gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, filtriert und bei Raumtemperatur eingeeengt. Das gelbe Öl wird bei 0.01 Torr/RT destilliert. Das farblose Öl wird mit Ether/Pentan (1:1) über 40 g Kieselgel chromatographiert. Ausbeute 0.694 g (55%). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 6.64 (breites s, 2H), 4.76 (breites s, 1H), 4.68 (breites s, 1H), 2.23 (d × q, 1H, $J = 4.0$, $J' = 6.5$ Hz), 1.19 (d, 3H, $J = 6.5$ Hz), 1.00 (d, 1H, $J = 4.0$ Hz).

Experimentelles

cis-1-Brom-2,2-dichlor-3-methylcyclopropan (4): Zur Suspension von 6.393 g (52.84 mmol) 1-Brompropen (*cis/trans*-Gemisch) und 0.25 g (1.10 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid in 50 mL Trichlormethan werden unter intensivem Rühren langsam 60 mL 50proz. NaOH getropft. Nach 5 h bei Raumtemperatur wird die dunkelbraune Emulsion auf 0°C abgekühlt und mit 3N HCl bis ca. pH 3 angesäuert. Dann werden je 50 mL Wasser und Diethylether zugegeben und die Phasen im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird mit Ether extrahiert (3 × 40 mL), die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (2 × 30 mL), 2M NaHCO₃-Lösung und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert und am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur eingeeengt. Der braune ölige Rückstand wird unter vermindertem Druck destilliert. Man erhält 7.159 g (66%) farbloses Öl, b.p. 51°C/12 Torr. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 3.63 (d, 1H, $J = 9.2$ Hz), 1.85 (d × q, 1H, $J = 9.2$, $J' = 6.5$ Hz), 1.24 (d, 3H, $J = 6.5$ Hz).

trans-1-(tert-Butoxy)-2-chlor-3-methylcyclopropan (6)^[11]: Zur Lösung von 2.03 g (9.96 mmol) 1-Brommethyl-2,2-dichlor-cyclopropan (**7**)^[12] in 10 mL *t*-BuOH werden portionsweise insgesamt 2.60 g (23.17 mmol) *t*-BuOK gegeben, wobei sich die ursprünglich farblose Lösung braun verfärbt und erwärmt, so dass mit einem Eisbad gekühlt werden muss. Nach 16 h bei Raumtemperatur wird die braune Lösung auf 50 mL Wasser/60 mL Ether gegossen. Die wässrige Phase wird mit 30 mL Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert und bei Raumtemperatur eingeeengt. Der braune ölige Rückstand wird über 40 g Kieselgel mit Ether/Pentan (3:2) chromatographiert, wobei man zwei Fraktionen isoliert: 1. $R_f = 0.89$: 0.88 g leicht verunreinigtes **6**; 2. $R_f = 0.45$: 0.12 g gelbliches Öl (nach NMR/IR^[13]) handelt es sich um 3-(tert-Butoxy)-2-methylprop-2-en-1-ol). Zur weiteren Reinigung wird die erste Fraktion nochmals über Kieselgel chromatographiert (Pentan/CH₂Cl₂ 3:1). Ausbeute 0.79 g (49%). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): 5.96 (m, 2H), 3.70 (m, 1H), 3.43 (m, 1H), 1.30 (s, 9H); Bestrahlung der Olefinprotonen erzeugt ein AB-System bei $\delta = 3.70$ und 3.43 mit $J = 1.75$ Hz.

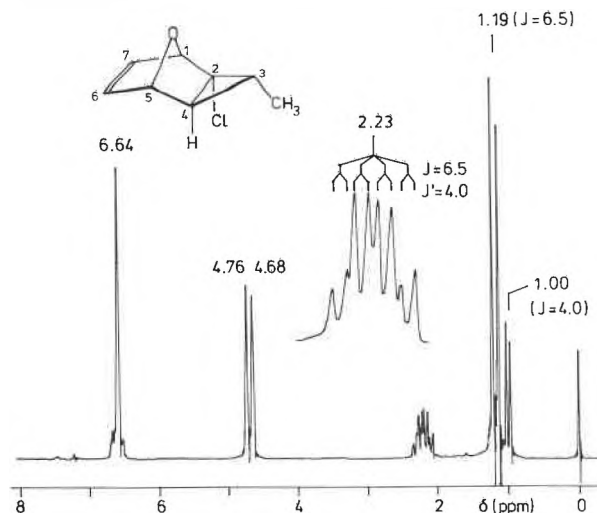


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **9** (80 MHz, CDCl₃).

Eingegangen am 14. September 1988 [FC 150]

- [1] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, M. Neuenchwander, *Chimia* 35 (1981) 57.
- [2] A. Weber, M. Neuenchwander, *Angew. Chem.* 93 (1981) 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 774.
- [3] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3698.
- [4] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3699.
- [5] W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. T. Chamberlain, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3771.
- [6] W. E. Billups, A. J. Blakeney, N. A. Rao, J. D. Buynak, *Tetrahedron* 37 (1981) 3215.
- [7] N. C. Baird, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 3966.
- [8] M. S. Baird, W. Nethercott, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 605.

- [9] Ein analoges Zwischenprodukt wird bei der basischen Behandlung von 1,1-Dichlor-2-chlormethylcyclopropan erzeugt, ist jedoch nicht isoliert worden: A. Jonkzyk, M. Dabrowski, W. Wozniak, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1065.
- [10] Im ¹H-NMR-Spektrum des *exo*-Addukts von Cyclopropen mit Furan erscheint das Signal des entsprechenden Protons bei $\delta = 1.00$, im Spektrum des *endo*-Addukts hingegen bei $\delta = 1.75$: R. W. La Rochelle, B. M. Trost, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1970) 1353.
- [11] Die Zuordnung der *trans*-Konfiguration zu **6** basiert auf der kleinen vicinalen Kopplungskonstante von 1.75 Hz. Bei *cis*-1-Chlor-2-ethoxy-cyclopropan wurde $J_{1,2}$ zu 5.3 Hz, beim *trans*-Isomer zu 1.4 Hz bestimmt: R. Barlet, R. Le Goaller, C. Gey, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 621.
- [12] K. Steinbeck, *Liebigs Ann. Chem.* (1979) 920.
- [13] ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 9.24 (s, 1H), 7.23 (q, 1H, $J = 1.0$ Hz), 1.62 (d, 3H, $J = 1.0$ Hz), 1.40 (s, 9H). – IR (CHCl₃): 2980m, 1664m, 1613s, 1410m, 1370m, 1266m, 1155s, 1031w, 1015w, 880w, 839m.