

## Synthese mehrfach cyclopropyl-substituierter Benzole<sup>2)</sup>

Franz Effenberger\* und Walter Kurtz<sup>1)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart 1, Azenbergstr. 14  
Eingegangen am 28. August 1972

Für 1,3,5-Trivinyl-, -isopropenyl- und -äthynylbenzol (**3a,b,5**) werden einfache Laborsynthesen beschrieben. Cyclopropanierung von Di- und Trialkenylbenzolen nach *Simmons-Smith* sowie mit Chloroform/Kalium-*tert*-butylat gelingt nur bei Isopropenylverbindungen mit befriedigenden Ausbeuten; bei der Umsetzung mehrfach vinyl-substituierter Aromaten entstehen unter diesen Bedingungen überwiegend Polymere. Bei der Cyclopropanierung mit Chloroform/Natronlauge/Triäthyl(benzyl)ammoniumchlorid erhält man in allen Fällen hervorragende Ausbeuten an (2,2-Dichlorcyclopropyl)benzolen, die durch reduktive Enthalogenierung in die mehrfach cyclopropyl-substituierten Benzole (**6a, b**; **7a–d**) übergeführt werden können. Einige dieser Verbindungen lassen sich auch über 1,3-Eliminierung aus (1,3-Dibrompropyl)benzolen gewinnen.

### Synthesis of Polycyclopropyl-substituted Benzenes<sup>2)</sup>

Simple laboratory syntheses are described for 1,3,5-trivinyl-, -isopropenyl-, and -ethynylbenzene (**3a,b,5**). Introduction of the cyclopropane moiety by the *Simmons-Smith* reaction or with chloroform/potassium *tert*-butoxide is feasible only in the case of isopropenyl benzenes; with polyvinyl-substituted arenes, only polymeric material is formed under these conditions. With chloroform/aqueous NaOH/triethyl(benzyl)ammonium chloride, (2,2-dichlorocyclopropyl)benzenes are obtained in excellent yield in all cases. By reductive dehalogenation of these compounds, di- and tricyclopropyl benzenes (**6a, b**; **7a–d**) are formed. **6a** and **7a** may also be synthesized *via* 1,3-elimination from (1,3-dibromopropyl)benzenes.

Phenyl-Kationen werden als reaktive Zwischenstufen bei der thermolytischen Zersetzung und bei einigen Reaktionen von Aryldiazoniumsalzen diskutiert<sup>3a)</sup>. Ein eindeutiger Nachweis ist aber bislang noch nicht gelungen, da das Auftreten radikalischer Zwischenstufen hierbei nur schwer auszuschließen ist<sup>3b)</sup>.

Das unbesetzte Kation-Orbital steht orthogonal zum aromatischen  $\pi$ -Elektronensystem; daher sind Phenyl-Kationen durch positiv elektromere Substituenten im Benzolring nicht zu stabilisieren. Neuere EHT-MO-Berechnungen lassen jedoch eine „through bond“-Stabilisierung von Aryl-Kationen durch *meta*-ständige Vinyl- und besonders Cyclopropylreste erwarten<sup>4)</sup>.

1) Teil der Dissertation W. Kurtz, Univ. Stuttgart 1971.

2) Zur elektrophilen Aromatensubstitution, 3. Mitteil.; 2. Mitteil.: F. Effenberger und G. Epple, *Angew. Chem.* **84**, 295 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* **11**, 300 (1972).

3) 3a) Zusammenfassung mit Literaturhinweisen siehe J. March, *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, S. 491ff., McGraw Hill, Inc., New York 1968; R. R. Schmidt, W. Schneider, J. Karg und U. Burkert, *Chem. Ber.* **105**, 1634 (1972);

3b) Ch. Rüchardt, E. Merz, B. Freudenberger, H. J. Opgenroth, C. C. Tan und R. Werner, *J. chem. Soc. [London] Spec. Publ.* **1970** (24), 51.

4) R. Gleiter, R. Hoffmann und W. D. Stohrer, *Chem. Ber.* **105**, 8 (1972).

Wir waren nun daran interessiert, durch die Synthese verschiedener Cyclopropylbenzole Modellsubstanzen zugänglich zu machen, die nach den angeführten Rechnungen stabilisierte Phenyl-Kationen ergeben sollten; zum anderen wollten wir die Wechselwirkung von Cyclopropylsubstituenten mit dem  $\pi$ -System des Benzols untersuchen im Vergleich zum Einfluß von Dialkylaminoresten<sup>5)</sup>.

Als einziger mehrfach  $c\text{-C}_3\text{H}_5$ -substituierter Aromat ist *p*-Dicyclopropylbenzol in der Literatur beschrieben; es wurde auf zwei verschiedenen Wegen aus *p*-Cyclopropylacetophenon dargestellt<sup>6)</sup>, das man leicht durch Friedel-Crafts-Acylierung von Cyclopropylbenzol erhält. Da Cyclopropylgruppen ausgeprägt *o/p*-dirigierenden Einfluß besitzen, lassen sich 1,3-Di- und 1,3,5-Tricyclopropylbenzol, die für vergleichende Untersuchungen<sup>4,5)</sup> erforderlich sind, auf diesem Weg nicht gewinnen. Wir mußten daher bei unseren Synthesen von Benzolderivaten mit Substituenten in 1,3- bzw. 1,3,5-Stellung ausgehen, die zur Umwandlung in Cyclopropylreste geeignet sind. Von der Vielzahl der zur Darstellung von Cyclopropylbenzol angegebenen Verfahren haben wir die Carben-Addition an Alkenylbenzole und die Cyclisierung von (1,3-Dibrompropyl)benzolen auf unsere Systeme übertragen.

### A. Synthese von 1,3,5-Trivinyl-, 1,3,5-Triisopropenyl- und 1,3,5-Triäthynylbenzol

Verfahren für die Darstellung von 1,3-Di- und 1,3,5-Trialkenylbenzolen sind beschrieben<sup>7-11)</sup>. Bei der Überprüfung der von Mowry und Ringwald beschriebenen Gasphasendehydratisierung von 1,3,5-Tris(1-hydroxyäthyl)benzol (**1**)<sup>7)</sup> erhielten Hopf und Jäger nur minimale Ausbeuten<sup>8)</sup>, für die Esterpyrolyse von 1,3,5-Tris(1-acetoxyäthyl)benzol bei 500° geben diese Autoren dagegen 82% Ausbeute an 1,3,5-Trivinylbenzol (**3a**) an<sup>8)</sup>. Wir konnten diese Ergebnisse ebenfalls nicht reproduzieren. Abhängig von der Füllung des Pyrolyserohrs werden destillativ nicht abtrennbare Nebenprodukte mit teilweise gesättigten Seitenketten gebildet; ihr Anteil liegt am höchsten bei Verwendung von  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , am niedrigsten mit  $\text{SiO}_2$ .

Unter Umgehung der aufwendigen und schlecht steuerbaren Pyrolyse läßt sich **3a** jedoch glatt in hoher Ausbeute und großer Reinheit aus **2a** durch HBr-Abspaltung mit Chinolin darstellen.

**3b** ist weniger polymerisationsfreudig als **3a** und läßt sich deshalb durch sauer katalysierte Dehydratisierung von 1,3,5-Tris( $\alpha$ -hydroxyisopropyl)benzol gewinnen<sup>10,11)</sup>.

Da 1,3,5-Triisopropylbenzol mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) leicht in **2b** zu überführen ist, erscheint uns jedoch auch in diesem Fall die Dehydrobromierung als der vorteilhaftere Weg.

<sup>5)</sup> P. Fischer, W. Schoeller, W. D. Stohrer und F. Effenberger, in Vorbereitung.

<sup>6)</sup> R. Y. Levina, P. A. Gembitskii, V. N. Kostin, S. M. Shostakovskii und E. G. Treshchova, Zh. Obshch. Khim. (J. allg. Chem. russ.) **33**, 365 (1963), C. A. **59**, 7398d (1963).

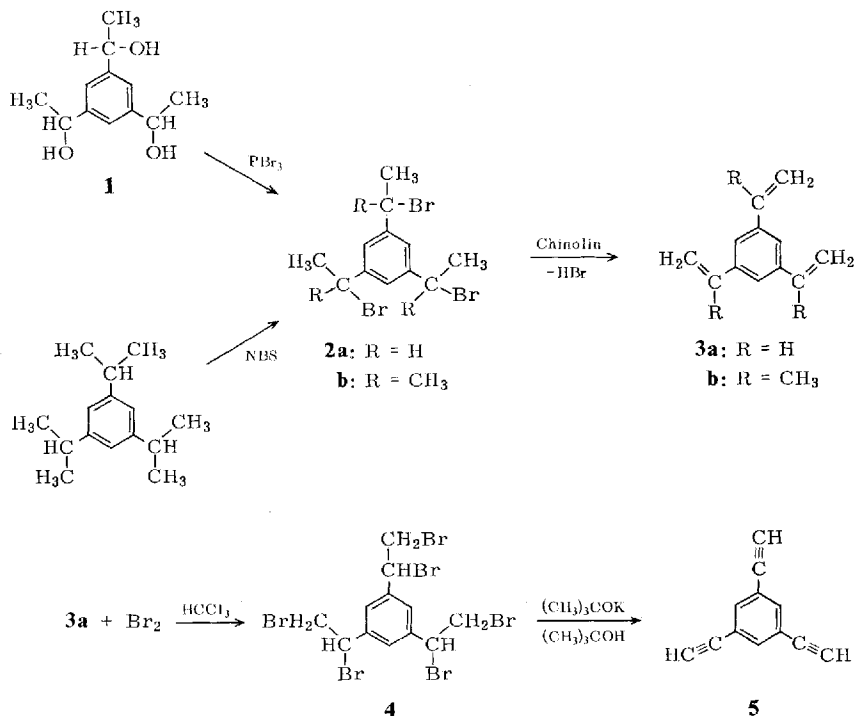
<sup>7)</sup> D. T. Mowry und E. L. Ringwald, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2037 (1950).

<sup>8)</sup> H. Hopf und P. Jäger, Helv. chim. Acta **40**, 274 (1957).

<sup>9)</sup> Rohm & Haas Co. (Erf. T. E. Bockstahler, C. H. McKeever und J. W. Nemec), Amer. Pat. 3153102, C. A. **61**, 16009h (1964).

<sup>10)</sup> Rohm & Haas Co. (Erf. C. H. McKeever und J. O. van Hook), Amer. Pat. 2542551, C. A. **45**, 7591h (1951).

<sup>11)</sup> Phenolchemie G.m.b.H. (Erf. H. Sodomann, B. Hauschulz und M. Hanke), Dtsch. Bundespat. 1186047, C. A. **62**, 9036h (1965).



**3a** addiert Brom bei 20° nahezu quantitativ zum Hexabromid **4**, das ohne weitere Reinigung mit *K-tert*-butylat/*tert*-Butylalkohol in guter Ausbeute zum 1,3,5-Triäthynylbenzol (**5**)<sup>12)</sup> umgesetzt werden kann; damit ist auch diese Verbindung bequem zugänglich geworden.

### B. Cyclopropanierung von Alkenylbenzolen

Olefine lassen sich durch Umsetzung mit Methylen oder durch Reaktion mit Dihalogencarbenen und anschließende reduktive Enthlogenierung in Cyclopropane überführen<sup>13)</sup>. Aufgrund ihrer Resonanzstabilisierung reagieren Dihalogencarbene wesentlich selektiver als Methylen und zeigen daher kaum konkurrierende Insertion in C–H-Bindungen. Die direkte Cyclopropanierung ohne störende Einschubreaktionen gelingt nach einem von *Simmons* und *Smith* angegebenen Verfahren mit  $\text{CH}_2\text{J}_2$  unter Verwendung von  $\text{Zn}/\text{Cu}$ -Katalysatoren<sup>14)</sup>. Je nach Stabilität und Reaktivität der eingesetzten Olefine sind für diese Reaktion eine Vielzahl von Varianten entwickelt worden<sup>15, 16)</sup>.

Für die Umsetzung des polymerisationsempfindlichen Di- und Trivinylbenzols haben wir eine Variante ausgewählt, bei der die Lewis-Säure  $\text{ZnJ}_2$  durch  $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$

<sup>12)</sup> W. Huebel und R. Merényi, Chem. Ber. **96**, 930 (1963); Angew. Chem. **74**, 781 (1962).

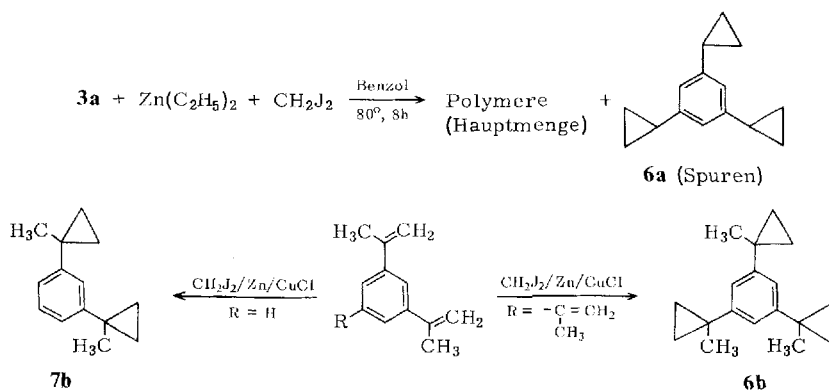
<sup>13)</sup> W. Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue, S. 193 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1959.

<sup>14)</sup> H. E. Simmons und R. D. Smith, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5322 (1958).

<sup>15)</sup> J. Furukawa, N. Kawabata und J. Nishimura, Tetrahedron [London] **24**, 53 (1968).

<sup>16)</sup> R. J. Rawson und I. T. Harrison, J. org. Chemistry **35**, 2057 (1970).

ersetzt wird<sup>15)</sup>. Selbst unter diesen schonenden Bedingungen entstehen aus **3a** neben Spuren von 1,3,5-Tricyclopropylbenzol (**6a**) hauptsächlich undefinierte Polymere.



Zur Synthese von Di- und Tricyclopropylbenzolen ist dieses Verfahren daher nicht geeignet; erfolgversprechender erschien eine direkte Cyclopropanierung bei den weniger polymerisationsfreudigen (1-Methylvinyl)benzolen. Rüchardt und Trautwein hatten auf diese Weise bereits in mäßiger Ausbeute 1-Methyl-1-phenylcyclopropan aus  $\alpha$ -Methylstyrol erhalten<sup>17)</sup>. Unter etwas abgewandelten Reaktionsbedingungen haben wir, ausgehend von 1,3-Di- und 1,3,5-Triisopropenylbenzol, nun auch 1,3-Bis(1-methylcyclopropyl)benzol (**7b**) und 1,3,5-Tris(1-methylcyclopropyl)benzol (**6b**) darstellen können; bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Methylstyrol unter unseren Bedingungen läßt sich die Ausbeute gegenüber der Literatur<sup>17)</sup> nahezu verdoppeln.

Zur Herstellung von Cyclopropylbenzolen hat sich neben der Methylenaddition auch die Umsetzung von Vinylverbindungen mit Halogencarbenen und anschließende reduktive Enthalo-genierung als zweckmäßig erwiesen. Hierbei werden die Dihalogencarbene zumeist im Überschuß von Olefin mit Kalium-*tert*-butylat in situ freigesetzt und zur Reaktion gebracht<sup>18)</sup>. 1,3-Diisopropenylbenzol wird mit  $\text{CHCl}_3/\text{K-tert-butylat}$  über das isolierbare Cyclopropyl(vinyl)benzol **8** glatt in 1,3-Bis(2,2-dichlor-1-methylcyclopropyl)benzol (**9b**) übergeführt; **3a** jedoch läßt sich auf diese Weise nicht cyclopropanieren.

Hervorragende Ausbeuten an (2,2-Dichlorcyclopropyl)benzolen erzielten wir dagegen in allen Fällen mit einem kürzlich beschriebenen Verfahren zur Freisetzung von Dichlorcarben in einem Zweiphasensystem  $\text{CHCl}_3/\text{wäßr. NaOH}$  unter Zugabe katalytischer Mengen Triäthyl(benzyl)ammoniumchlorid<sup>19,20)</sup>. Die gebildeten Dichlorcyclopropylverbindungen A (Tab. 1) lassen sich mit Natrium/Methanol in Äther leicht reduktiv enthalogenieren<sup>21)</sup>.

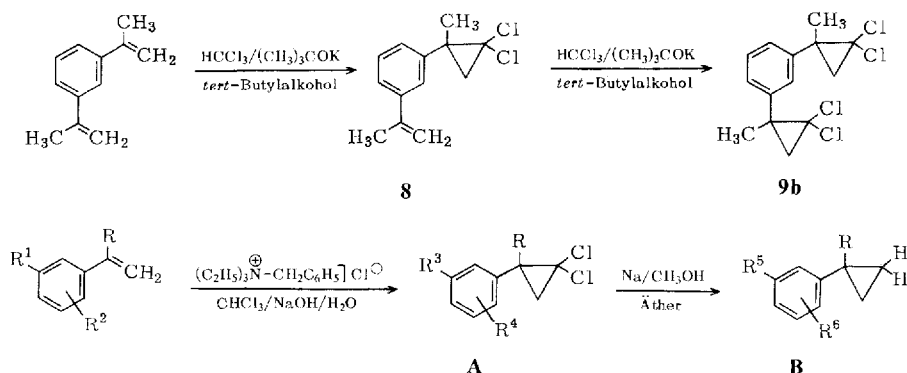
<sup>17)</sup> Ch. Rüchardt und H. Trautwein, Chem. Ber. **95**, 1197 (1962).

<sup>18)</sup> W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6162 (1954).

<sup>19)</sup> M. Makosza und W. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4659.

<sup>20)</sup> E. V. Dehmlow und J. Schoenefeld, Liebigs Ann. Chem. **744**, 42 (1971).

<sup>21)</sup> W. J. Dale und P. E. Swartzentruber, J. org. Chemistry **24**, 955 (1959).

Tab. 1. (2,2-Dichlorocyclopropyl)benzole **A** und Cyclopropylbenzole **B** aus Alkenylbenzolen

Nr.	R	Eingesetztes Alkenylbenzol R <sup>1</sup> R <sup>2</sup>		(2,2-Dichlorocyclopropyl)benzole <b>A</b> R <sup>3</sup> R <sup>4</sup>	% Ausb.	Cyclopropylbenzole <b>B</b> R <sup>5</sup> R <sup>6</sup>	% Ausb.
1	H	H 2-CH=CH <sub>2</sub>	<b>9c</b>	II	76	<b>7c</b> II	71
2	H	H 3-CH=CH <sub>2</sub>	<b>9a</b>	II	77	<b>7a</b> II	68
3	H	H 4-CH=CH <sub>2</sub>	<b>9d</b>	II	85	<b>7d</b> II	62
4	CH <sub>3</sub>	H 3-C=CH <sub>2</sub>   CH <sub>3</sub>	<b>9b</b>	II	91	<b>7b</b> II	66
5	II	-CH-CH <sub>2</sub> 3-CH=CH <sub>2</sub>	<b>10a</b>		75	<b>6a</b>	67
6	CH <sub>3</sub>	-C=CH <sub>2</sub> 3-C=CH <sub>2</sub>     CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	<b>10b</b>		86	<b>6b</b>	61

### C. Cyclopropylbenzole durch 1,3-Eliminierung an (1,3-Dibrompropyl)benzolen

Die oben beschriebene Carbenreaktion stellt den optimalen Weg zu Di- und Tri-cyclopropylbenzolen dar; daneben haben wir auch die Synthese über (1,3-Dibrompropyl)benzole untersucht. **7a** ist nach diesem — etwas umständlichen — Verfahren in recht guten Ausbeuten zugänglich, während sich **6a** nur in geringen Mengen gewinnen läßt.

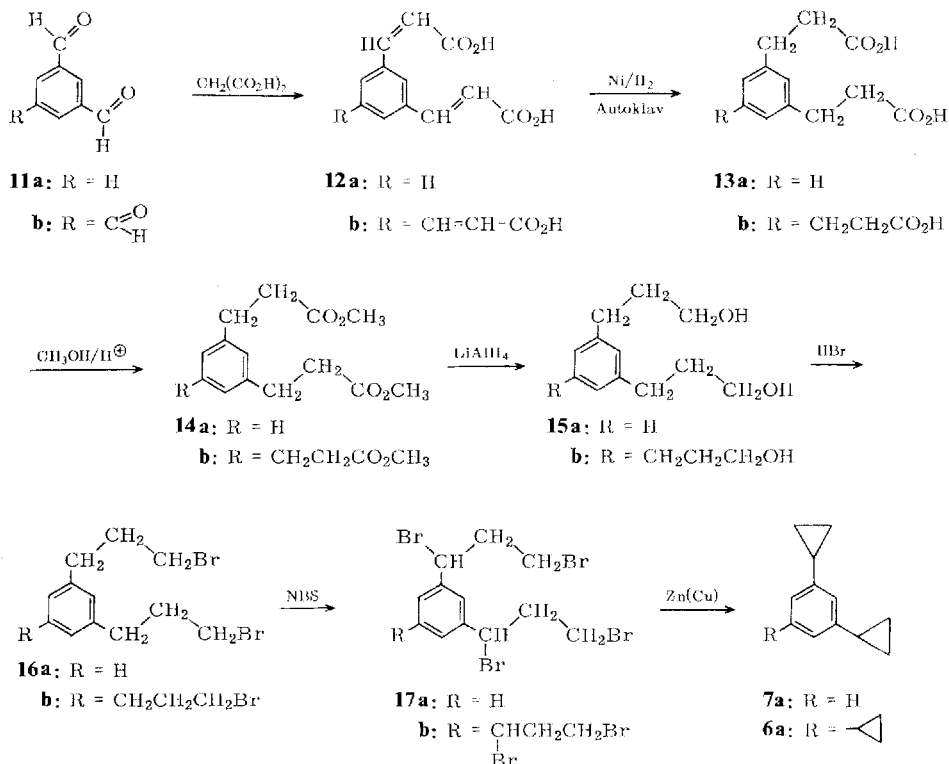
**15a** läßt sich in mäßiger Ausbeute durch Veresterung von **12a**<sup>22)</sup> und anschließende *Bouveault-Blanc*-Reduktion darstellen<sup>23)</sup> und mit HBr zu **16a** umsetzen<sup>23)</sup>. Wir haben diesen Weg optimiert: **12a** wird in Abwandlung einer beschriebenen Methode<sup>24)</sup> im

<sup>22)</sup> K. Ziegler und A. Lüttringhaus, Liebigs Ann. Chem. **511**, 1 (1934).

<sup>23)</sup> L. Ruzicka, J. B. Buijs und M. Stoll, Helv. chim. Acta **15**, 1220 (1932).

<sup>24)</sup> P. Ruggli und P. Bücheler, Helv. chim. Acta **30**, 2048 (1942).

Autoklaven bei 45°/60 atü nahezu quantitativ zu **13a** hydriert, verestert (91 % Ausb.), mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Carbinol **15a** reduziert (89 %), durch trockenes  $\text{HBr}$  bei 120° in **16a** übergeführt (83 %) und mit *N*-Bromsuccinimid zur 1,3-Dibromverbindung **17a** umgesetzt. Diese wird ohne weitere Reinigung in Dimethylformamid mit einem  $\text{Zn/Cu}$ -Katalysator<sup>25)</sup> umgesetzt; dabei läßt sich **7a** mit 63 % Ausbeute (bezogen auf **16a**) isolieren.



Auch bei der Synthese von **6a** sind wir dem angegebenen Weg gefolgt. **12b** und **13b** sind beschrieben<sup>26,27)</sup>, doch stimmen unsere Ergebnisse nicht mit den Literaturwerten überein. Für **12b** fehlen Ausbeuteangaben; es soll mit einem Mol  $\text{H}_2\text{O}$  kristallisieren und bei 282° schmelzen<sup>26)</sup>. Wir isolierten **12b** in 81proz. Ausbeute mit 0.5 Mol Kristallwasser, ab 292° Sinterung unter Zersetzung. **13b** wurde auf einem anderen Weg synthetisiert und durch einen Schmp. von 95° charakterisiert<sup>27)</sup>; wir finden 134–135°. Die Struktur unserer Verbindungen **12b** und **13b** ist durch Elementaranalyse und NMR-Spektrum zweifelsfrei gesichert. Bei der Umsetzung mit  $\text{HBr}/\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt sich **15b** teilweise beim Destillieren; wahrscheinlich wäre auch hier wie bei **15a** die Reaktion mit gasförmigem  $\text{HBr}$  vorteilhafter. **16b** wird radikalisch zu **17b** bromiert,

<sup>25)</sup> T. F. Corbin, R. C. Hahn und H. Shechter, Org. Syntheses **44**, 30.

<sup>26)</sup> W. Ried und F. J. Königstein, Chem. Ber. **92**, 2532 (1959).

<sup>27)</sup> W. P. Cochrane, P. L. Pauson und T. S. Stevens, J. chem. Soc. [London] C **1968**, 630.

das direkt mit Zn/Cu in DMF cyclisiert wird; aus der zähen Reaktionsmasse läßt sich **6a** durch Wasserdampfdestillation in schlechter Ausbeute isolieren.

#### D. Struktursicherung der synthetisierten Verbindungen

Alle im Rahmen dieser Arbeit neu dargestellten Substanzen ergeben korrekte Elementaranalysen; ihre Konfiguration ist in jedem Fall NMR-spektroskopisch eindeutig bestimmt. Bei den Kohlenwasserstoff-Verbindungen haben wir die Konformation und ihren Einfluß auf Ladungsdichte und Reaktivität genauer untersucht; darüber wird nachstehend berichtet<sup>28)</sup>. Für die übrigen Produkte sind die Kernresonanz-Daten jeweils bei der Synthesevorschrift angegeben.

Kurz möchten wir noch auf die UV-Absorptionen der erstmals beschriebenen Polycyclopropylbenzole eingehen (Tab. 2). Ihre langwellige Absorptionsbande zeigt ausgeprägte Schwingungsstruktur. In der Reihe Mono-, 1,3-Di-, 1,3,5-Tricyclopropylbenzol wird die längstwellige Teilbande (0→0-Übergang)<sup>29)</sup> zunehmend bathochrom verschoben: 274 → 281 → 286 nm. Cyclopropyl-Substituenten sind nach der Stärke der Wechselwirkung mit dem aromatischen  $\pi$ -System zwischen Alkyl- und Vinylgruppen einzuordnen<sup>30)</sup>; entsprechend größer ist die bathochrome Verschiebung in der Reihe Styrol, 1,3-Di-, 1,3,5-Trivinylbenzol (290<sup>29)</sup> → 298 → 319 nm).

Aufgrund der Verdrellung der Substituenten ist die elektronische Wechselwirkung bei den (1-Methylcyclopropyl)benzolen weiter verringert<sup>28)</sup>; entsprechend klein fällt die bathochrome Verschiebung mit zunehmender Substitution aus. Den gleichen Effekt finden wir auch bei Isopropenyl- im Vergleich zu Vinylbenzolen.

Tab. 2. UV-Daten von Di- und Tricyclopropylbenzolen in Cyclohexan

	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E^a)$	$\lambda$ (längstwellige Schwingungsbande) (nm)
<b>7c</b>	269.5	0.07	280
<b>7a</b>	270	0.09	281.5
<b>7d</b>	272.5	0.13	286
<b>6a</b>	276	0.06	286
(1-Methylcyclopropyl)benzol	262	0.04	274
<b>7b</b>	266	0.06	278
<b>6b</b>	268 (sh)		280

<sup>a)</sup> Alle Aufnahmen  $2 \times 10^{-4}$  M, Schichtdicke 1 cm.

Herrn cand. chem. *J. Geke* danken wir für geschickte experimentelle Mitarbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die großzügige Förderung dieser Untersuchungen. Für die Überlassung einiger Ausgangsverbindungen danken wir der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik/Ludwigshafen* und den *Farbenfabriken Bayer/Leverkusen*.

<sup>28)</sup> *P. Fischer, W. Kurtz und F. Effenberger*, Chem. Ber. **106**, 549 (1973).

<sup>29)</sup> *W. W. Robertson, J. F. Music und F. A. Matsen*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 5260 (1950).

<sup>30)</sup> *M. Charton*, Olefinic Properties of Cyclopropanes, in *S. Patai*, The Chemistry of Alkenes, Bd. 2, S. 532 ff., Interscience, London und New York 1970.

## Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren sind bei 60 MHz in 1 M Lösung gemessen, TMS innerer Standard. Zur Charakterisierung werden folgende Bezeichnungen benutzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quintuplett, m = Multiplett, ..f = Signal mit Feinstruktur. Soweit keine NMR-Daten aufgeführt sind, werden die Spektren in der nachstehenden Arbeit<sup>28)</sup> eingehend diskutiert.

### A. 1,3,5-Trialkenyl- und 1,3,5-Trialkinylbenzole

1) *1,3,5-Tris(1-bromäthyl)benzol (2a)*: Zu einer Lösung von 42 g (0.2 mol) **1**<sup>7)</sup> in 400 ml Chloroform werden bei  $-5^{\circ}$  unter Rühren 59.5 g (0.22 mol)  $\text{PBr}_3$  in 70 ml Chloroform getropft. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. wird auf Eis gegossen, die organische Phase abgetrennt, eingeengt und der Rückstand mit kaltem Äthanol gewaschen. Ausb. 69.5 g (87%), Schmp.  $94-96^{\circ}$ . Das Rohprodukt wird aus Petroläther umkristallisiert, 62.8 g (79%), farblose Kristalle, Schmp.  $100^{\circ}$ . — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  2.05 ppm (d),  $\text{H}^{\alpha}$  5.20 (Quadruplett),  $\text{H}^{\beta\gamma}$  7.43 (s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Br}_3$  (399.0) Ber. C 36.12 H 3.79 Br 60.09 Gef. C 36.38 H 3.94 Br 60.08

2) *1,3,5-Trivinylbenzol (3a)*: 33 g (0.083 mol) **2a** werden mit 35 g (0.27 mol) Chinolin in einem 50-ml-Rundkolben mit aufgesetzter 30-cm-Vigreux-Kolonne bei 1 Torr langsam erhitzt; dabei verharzt die anfangs farblose Reaktionsmischung zu einer dunkelroten viskosen Masse. Der Druck wird auf 0.01 Torr verringert und die Badtemp. langsam von 160 auf  $230^{\circ}$  erhöht; dabei destilliert **3a** azeotrop mit Chinolin bei  $50^{\circ}$  ab. Das Destillat wird in 100 ml Äther aufgenommen, die Lösung nacheinander mit kalter 0.5 N HCl,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert. Ausb. 9.85 g (76%), Sdp.  $50-52^{\circ}/0.001$  Torr,  $n_D^{20}$  1.5960 (Lit.<sup>7)</sup>: Sdp.  $72-73^{\circ}/0.5$  Torr).

3) *1,3,5-Tris(1-bromisopropyl)benzol (2b)*: 51 g (0.25 mol) 1,3,5-Triisopropylbenzol, 146 g (0.82 mol) *N*-Bromsuccinimid, 0.8 g Benzoylperoxid und 0.4 g Azodiisobutyronitril werden in 500 ml  $\text{CCl}_4$  gelöst und vorsichtig erwärmt. Die stark exotherme Reaktion wird durch Kühlen unter Kontrolle gehalten; nach beendeter Reaktion wird kurz aufgeköcht und vom ausgefallenen Succinimid abfiltriert. Das beim Einengen des Filtrats anfallende Öl kristallisiert schlagartig und wird aus tiefsiedendem Petroläther umkristallisiert, Ausb. 98 g (89%), Schmp.  $76-80^{\circ}$ . — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{CH}_3$   $\delta$  2.20 ppm (s),  $\text{H}^{\alpha}$  7.77 (s).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{Br}_3$  (441.1) Ber. C 40.84 H 4.80 Br 54.35 Gef. C 40.74 H 5.01 Br 54.47

4) *1,3,5-Triisopropenylbenzol (3b)*: 70.5 g (0.16 mol) **2b** werden mit 90 g (0.7 mol) Chinolin in einem 250-ml-Rundkolben mit aufgesetzter 30-cm-Vigreux-Kolonne bei 0.2 Torr langsam erhitzt. Bei  $120^{\circ}$  Badtemp. wird der Druck auf 0.09 Torr vermindert; bis  $230^{\circ}$  Badtemp. destillieren **3b** und Chinolin azeotrop zwischen  $70$  und  $90^{\circ}$  ab. Das Destillat wird in 100 ml 2 N HCl eingerührt, die organische Phase mit Äther extrahiert, mit 1 N  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert. Ausb. 25.7 g (81%), Sdp.  $70-71^{\circ}/0.2$  Torr,  $n_D^{20}$  1.5683.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}$  (198.3) Ber. C 90.84 H 9.15 Gef. C 90.79 H 8.93

5) *1,3,5-Tris(1,2-dibromäthyl)benzol (4)*: Zu einer Lösung von 3.12 g (0.02 mol) **3a** in 50 ml Chloroform werden bei Raumtemp. 9.7 g (0.061 mol) Brom in 20 ml Chloroform getropft; es wird 2 h nachgerührt. Beim Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelbliches Öl zurück, das beim Anreiben kristallisiert; die Kristalle werden kurz mit kaltem Äthanol digeriert und abgesaugt. Ausb. 11.5 g (90%), Schmp.  $109-110^{\circ}$ ; zur Analyse wurde 1 g des Rohproduktes aus 15 ml Äthanol umkristallisiert: Ausb. 0.85 g, farblose Kristalle, Schmp.



114–115°. – NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}^{\beta,\beta'}$  (AB-Spektrum mit nur 3 Linien)  $\delta \sim 4.05$  ppm,  $\text{H}^\alpha$  5.15 (X-Spektrum, 4 Linien),  $\text{H}^{\text{ar}}$  7.38 (s).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_6$  (635.7) Ber. C 22.67 H 1.90 Br 75.42 Gef. C 22.91 H 1.91 Br 75.59

6) *1,3,5-Triäthynylbenzol* (**5**): Zur Lösung von 7.95 g (0.0125 mol) **4** (Rohprodukt) in 100 ml *tert*-Butylalkohol wird bei Siedehitze unter Rühren innerhalb 3 h eine Lösung von 14 g (0.125 mol) Kalium-*tert*-butylat in 50 ml *tert*-Butylalkohol getropft. Die Reaktionslösung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, 12 h bei Raumtemp. nachgerührt, in 400 ml Wasser gegossen und ausgeäthert. Beim Abziehen des Äthers bleibt ein braunes, amorphes Pulver vom Schmp. 83–93° zurück; Sublimation i. Vak. ergibt 1.2 g farblose Kristalle, Schmp. 92–94°. Durch Lösen in heißem Äthanol und Zugabe von Wasser werden farblose Nadeln erhalten, Ausb. 0.91 g (48%), Schmp. 104–105° (Lit.<sup>12</sup>): Schmp. 105–107°.

### B. Cyclopropanierung von Alkenylbenzolen

1) *Umsetzung von 3a mit  $\text{CH}_2\text{J}_2/\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$* : Zu einer Lösung von 35 ml (0.33 mol) Diäthylzink und 10 g (0.064 mol) **3a** in 100 ml Benzol werden bei 80° unter Stickstoff-Atmosphäre während 8 h 45.4 ml (0.576 mol) Dijodmethan getropft. Das Reaktionsgemisch wird 8 h bei 60° nachgerührt, anschließend in 200 ml Wasser eingegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäbr. Phase mit Benzol mehrmals ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden eingengt und der hochviskose Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Es werden 3 l Destillat aufgefangen, mit Äther extrahiert, der Auszug über Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert. Ausb. 0.22 g, Sdp. 135–155°/11 Torr; diese Fraktion enthält laut Gaschromatogramm ca. 40% 1,3,5-Tricyclopropylbenzol (**6a**).

2) *(1-Methylcyclopropyl)benzol*: 25.5 g (0.39 mol) Zinkpulver und 3.9 g (0.039 mol) Kupfer(I)-chlorid werden in 40 ml Äther unter Stickstoff-Atmosphäre 45 min in der Siedehitze gerührt, dann werden 17.7 g (0.15 mol)  $\alpha$ -Methylstyrol und 15.75 ml (0.195 mol) Methylenjodid zugegeben. Das Gemisch wird 35 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit 150 ml Äther versetzt, vom Katalysator abfiltriert und fraktioniert. Ausb. 4.8 g (24%), Sdp. 45°/11 Torr,  $n_D^{20}$  1.5173 (Lit.<sup>17</sup>):  $n_D^{20}$  1.5150).

3) *1,3-Bis(1-methylcyclopropyl)benzol (7b)*: 51 g (0.78 mol) Zinkpulver, 7.74 g (0.078 mol) Kupfer(I)-chlorid, 23.7 g (0.15 mol) 1,3-Diisopropenylbenzol und 31.5 ml (0.392 mol) Dijodmethan werden in 70 ml Äther wie unter 2) beschrieben umgesetzt (Reaktionszeit: 55 h). Das Reaktionsgemisch wird in 100 ml Eiswasser gegossen, dann wird filtriert und Filtrat und Rückstand mit 500 ml Äther extrahiert. Die äther. Lösung wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, eingengt und der zähviskose Rückstand mit Wasserdampf destilliert. 10 l Destillat werden aufgefangen, ausgeäthert und der Extrakt fraktioniert. Ausb. 3.6 g (12.9%), Sdp. 108°/11 Torr,  $n_D^{20}$  1.5223.

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}$  (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 90.06 H 9.86

4) *1,3,5-Tris(1-methylcyclopropyl)benzol (6b)*: 38.2 g (0.585 mol) Zinkpulver, 5.8 g (0.0585 mol) Kupfer(I)-chlorid, 14.9 g (0.075 mol) **3b** und 23.6 ml (0.293 mol) Dijodmethan werden in 60 ml Äther wie unter 3) beschrieben umgesetzt (Reaktionszeit: 80 h) und aufgearbeitet (8 l Destillat). Ausb. 2.65 g (14.7%), Sdp. 145–147°/11 Torr,  $n_D^{20}$  1.5262.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}$  (240.4) Ber. C 89.93 H 10.06 Gef. C 89.84 H 9.91

5) *1-(2,2-Dichlor-1-methylcyclopropyl)-3-isopropenylbenzol (8)*: Zu einer Suspension von 78.4 g (0.7 mol) Kalium-*tert*-butylat in 186.8 g (1.18 mol) 1,3-Diisopropenylbenzol werden bei –5° unter Stickstoff-Atmosphäre in 90 min 83.7 g (0.7 mol) Chloroform getropft. Es wird 3 h bei –5° und 24 h bei +5° nachgerührt. Anschließend werden 600 ml Wasser zugegeben,

die organische Phase wird abgetrennt, die wäßr. Phase dreimal mit insgesamt 400 ml Äther extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, getrocknet und fraktioniert. Dabei wird nichtumgesetztes 1,3-Diisopropenylbenzol nahezu quantitativ als Vorlauf zurückgewonnen; daneben erhält man 98.2 g (58 %) **8**, Sdp. 81°/0.001 Torr,  $n_D^{25}$  1.5547 und 12.7 g (5.6 %) **9b**, Sdp. 110°/0.001 Torr, Schmp. 55°. — NMR (**8**) (CCl<sub>4</sub>): Cyclopropylrest: H<sup>β</sup> δ 1.51 ppm (d), H<sup>β'</sup> 1.89 (d) ( $J$  — — 7.0 Hz), CH<sub>3</sub> 1.64 (s); Alkenylrest: CH<sub>3</sub> 2.13 (m), H<sup>β</sup> 5.05 (m), H<sup>β'</sup> 5.32 (m); Aromat 7.27 (m).

**8**: C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub> (241.2) Ber. C 64.74 H 5.85 Cl 29.40 Gef. C 65.02 H 5.59 Cl 29.11

6) 1,3-Bis(2,2-dichlor-1-methylcyclopropyl)benzol (**9b**): 51.0 g (0.45 mol) Kalium-*tert*-butylat, 146 g (0.605 mol) **8** und 53.8 g (0.45 mol) Chloroform werden wie unter 5) beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Ausb. 35.8 g (24 %), Sdp. 110°/0.001 Torr, Schmp. 55°. — NMR-Spektrum s. Tab. 3.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>4</sub> (324.1) Ber. C 51.88 H 4.36 Cl 43.76 Gef. C 51.98 H 4.38 Cl 43.54

Tab. 3. NMR-Daten von (2,2-Dichlorcyclopropyl)benzolen [1.0 M in CCl<sub>4</sub>, δ(ppm),  $J$ (Hz)]

	H <sup>α</sup>	H <sup>β</sup>	H <sup>β'</sup>	$J_{ββ'}$	$J_{αβ}$	$J_{αβ'}$	Aromat
<b>9c</b>	nicht analysierbar						
<b>9a</b>	2.840	1.901	1.790	—7.42	10.68	8.22	~7.14 (mf)
<b>9d</b>	2.845	1.950	1.812	—7.18	10.50	8.22	7.169 (s)
<b>10a</b>	2.871	1.950	1.833	—7.40	10.76	8.23	7.024 (s)
<b>9b</b>	CH <sub>3</sub> 1.67 (s)	1.930 (d)	1.560 (d)	—7.50	—	—	~7.23 (m)
<b>10b</b>	CH <sub>3</sub> 1.67 (s)	1.915 (d)	1.592 (d)	—7.50	—	—	7.075 (s)

7) (Dichlorcyclopropyl)benzole **A** nach Makosza und Wawrzyniewicz<sup>19)</sup> (s. Tab. 1, 4)

Allgemeine Arbeitsweise: Das Alkenylbenzol wird mit überschüss. Chloroform, 50proz. wäßr. Natronlauge und katalyt. Mengen Triäthyl(benzyl)ammoniumchlorid (TÄB) mehrere h bei ca. 40° gerührt und anschließend mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßr. Phase mehrmals mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der beim Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird durch frakt. Destillation oder durch Umkristallisieren gereinigt (Tab. 4).

8) Cyclopropylbenzole **B** aus (Dichlorcyclopropyl)benzolen **A** (s. Tab. 1, 5)

Allgemeine Arbeitsweise: Im wesentlichen wird nach der Methode von Dale und Swartzen-truber verfahren<sup>21)</sup>. Zu einer Lösung der (Dichlorcyclopropyl)benzole in Äther wird während 4 h gleichzeitig Natrium in kleinen Stücken zugegeben und eine Mischung von Methanol und Wasser zugetropft. Es wird 12 h weiter gerührt, vorsichtig mit Wasser verdünnt, die ätherische Phase abgetrennt und die H<sub>2</sub>O-Phase mehrmals ausgeäthert. Die vereinigten ätherischen Extrakte werden mit Wasser nachgewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und fraktioniert (Tab. 5).

### C. (1,3-Dibrompropyl)benzole und ihre 1,3-Eliminierung

1) 1,3-Bis[2-(methoxycarbonyl)äthyl]benzol (**14a**): 1,3-Bis(2-carboxyvinyl)benzol (**12a**)<sup>22)</sup> wird bei 45°/60 atü nahezu quantitativ zu **13a** hydriert<sup>24)</sup>. 79.3 g (0.356 mol) **13a** werden mit 115 g (3.6 mol) absol. Methanol und 16 g konz. Schwefelsäure 5 h unter Rückfluß gekocht.

Tab. 4. (2,2-Dichloreyclopropyl)benzole A aus Alkenylbenzolen mit Dichlorcarben (s. Tab. 1) (TÄB = Triäthyl(benzyl)ammoniumchlorid)

Rk.- Nr.	Eingesetzte Alkenyl- benzol g	Reaktionspartner HCCl <sub>3</sub> TÄB g ml	Reakt.- Zeit bei 40° h	Erhaltene Benzole A -benzol	Ausb. g	Sdp./Torr (Schmp.)	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse C H Cl
1	14.7	80 1 60	24	<b>9c</b> 1,2-Bis(2,2-dichlor- cyclopropyl)	25.5	110°/0.001 (88–89°)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> (296.0)	Ber. 48.69 3.41 47.91 Gef. 48.66 3.44 47.96
2	39.0	250 3 180	12	<b>9a</b> 1,3-Bis(2,2-dichlor- cyclopropyl)	68.2	120°/0.005	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> (296.0)	Gef. 48.55 3.47 47.70
3	6.7	40 0.4 30	16	<b>9d</b> 1,4-Bis(2,2-dichlor- cyclopropyl)	13.0	105°/0.001 (112–120°)	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub> (296.0)	Gef. 48.58 3.31 47.73
4	94.9	300 4 250	16	<b>9b</b> 1,3-Bis(2,2-dichlor- 1-methylcyclopropyl)	176.0	110°/0.001 (55°)		
5	14.0	80 1.5 60	12	<b>10a</b> 1,3,5-Tris(2,2-dichlor- cyclopropyl)	27.2	184°/0.001 (93°)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> (404.9)	Ber. 44.48 2.99 52.54 Gef. 44.59 2.95 52.54
6	9.0	35 0.8 30	14	<b>10b</b> 1,3,5-Tris(2,2-dichlor- 1-methylcyclopropyl)	17.5	(109–111°)	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> (447.1)	Ber. 48.35 4.06 47.58 Gef. 48.56 4.22 47.43

Tab. 5. Cyclopropylbenzole **B** aus (Dichlorcyclopropyl)benzolen **A** (s. Tab. 1, 4)

Nr.	Eingesetzte Reaktionspartner		Erhaltene Produkte		Ausb. g	Sdp./Torr	Summenformel (Mol.-Masse)	Analyse	
	A	Na g (mol)	CH <sub>3</sub> OH ml	H <sub>2</sub> O ml				C	H
1	<b>9c</b> 21 (0.071)	75 (3.26)	500	20	80	<b>7c</b>	1,2-Dicyclopropyl	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> (158.2)	Ber. 91.09 8.91 Gef. 90.90 8.87
2	<b>9a</b> 63 (0.213)	220 (9.6)	1500	50	400	<b>7a</b>	1,3-Dicyclopropyl	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> (158.2)	Ber. 91.05 9.02 Gef. 90.84 8.91
3	<b>9d</b> 8.5 (0.0286)	30 (1.3)	200	7	30	<b>7d</b>	1,4-Dicyclopropyl	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> (158.2)	Ber. 91.25 8.98 Gef. 91.25 8.98
4	<b>9b</b> 100 (0.309)	300 (13)	1650	55	400	<b>7b</b>	1,3-Bis(1-methyl- cyclopropyl)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> (198.3)	Ber. 90.84 9.15 Gef. 90.76 9.15
5	<b>10a</b> 16.2 (0.04)	115 (5)	680	24	150	<b>6a</b>	1,3,5-Tricyclopropyl	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> (198.3)	Ber. 90.84 9.15 Gef. 90.76 9.15
6	<b>10b</b> 13 (0.029)	115 (5)	680	24	100	<b>6b</b>	1,3,5-Tris(1-methyl- cyclopropyl)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> (198.3)	Ber. 90.84 9.15 Gef. 90.76 9.15

Der beim Abkühlen ausfallende Ester wird in Äther aufgenommen, die Lösung mit Soda-Lösung und Wasser gewaschen und über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Beim Abdampfen des Lösungsmittels bleiben farblose Blättchen zurück; Ausb. 81.9 g (92%), Schmp. 50–51° (Lit.<sup>31)</sup>: 51°). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}^{\alpha,\beta}$   $\delta$  2.40–3.10 ppm (m),  $\text{OCH}_3$  3.60 (s),  $\text{H}^{\text{ar}}$  7.05 (m).

2) *1,3-Bis(3-hydroxypropyl)benzol (15a)*: Zu einer Suspension von 19 g (0.5 mol)  $\text{LiAlH}_4$  in 1.1 l Äther wird eine Lösung von 81.9 g (0.326 mol) **14a** in 300 ml Äther so rasch getropft, daß der Äther mäßig siedet. Danach wird 12 h unter Rückfluß gekocht, mit Wasser und verd. Schwefelsäure hydrolysiert und die wäbr. Schicht zwölfmal mit insgesamt 800 ml Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Äther-Phasen werden eingengt; der Rückstand wird 1 h mit einer Lösung von 20 g KOH in 50 ml Methanol gekocht, mit Wasser versetzt und mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und fraktioniert. Ausb. 56.6 g (89%), Sdp. 130°/0.0005 Torr (Lit.<sup>23</sup>): Sdp. 165–168°/0.2 Torr). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}^{\beta}$   $\delta$  1.83 ppm (qf),  $\text{H}^{\gamma}$  2.65 (tf),  $\text{H}^{\gamma'}$  3.57 (t),  $\text{H}^{\text{ar}}$  7.00 (m).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (194.3) Ber. C 74.20 H 9.33 Gef. C 73.93 H 9.34

3) *1,3-Bis(3-brompropyl)benzol (16a)*: In 48.8 g (0.251 mol) **15a** wird bei 100–120° während 4 h trockener Bromwasserstoff eingeleitet. Anschließend wird in 150 ml Äther aufgenommen, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet und fraktioniert. Ausb. 67.2 g (83%), Sdp. 126–128°/0.0005 Torr (Lit.<sup>23</sup>): Sdp. 165–168°/0.2 Torr). — NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}^{\beta}$   $\delta$  2.15 ppm (qf),  $\text{H}^{\alpha}$  2.77 (tf),  $\text{H}^{\gamma}$  3.38 (tf),  $\text{H}^{\text{ar}}$  7.09 (m).

4) *1,3-Dicyclopropylbenzol (7a)*: Eine Lösung von 24.5 g (0.0765 mol) **16a**, 30 g (0.168 mol) *N*-Bromsuccinimid, 0.8 g Benzoylperoxid und 0.4 g Azodiisobutyronitril in 250 ml absol.  $\text{CCl}_4$  wird vorsichtig erhitzt; nach Einsetzen der Reaktion wird mit Eiswasser gekühlt. Nach beendeter Reaktion wird noch 10 min unter Rückfluß gekocht, ausgefallenes Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen (letzte Lösungsmittelreste bleiben jedoch hartnäckig eingeschlossen). Ausb. 39 g rohes **7a**, die ohne weitere Reinigung in 60 ml Dimethylformamid aufgenommen und bei 7–10° in eine Suspension von 25 g  $\text{Zn}(\text{Cu})$ -Katalysator<sup>25</sup> in 120 ml Dimethylformamid getropft werden (90 min). Nach weiteren 60 min wird vom Katalysator abfiltriert, mit 100 ml Dimethylformamid nachgewaschen, 200 ml Äther werden zugegeben; es wird nochmals filtriert, mit 300 ml Wasser versetzt, die organische Phase abgetrennt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und fraktioniert. Ausb. 7.6 g (63%, bezogen auf **16a**), Sdp. 110°/11 Torr,  $n_D^{20}$  1.5497.

5) *1,3,5-Tris(2-carboxyvinyl)benzol (12b)*: 24.5 g (0.151 mol) 1,3,5-Triformylbenzol (**11b**)<sup>32</sup>, 56 g Malonsäure und 4 g Piperidin werden in 150 ml Pyridin 1 h auf 60°, dann 3 h auf 100° erhitzt und zur Vervollständigung der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung noch 15 min unter Rückfluß gekocht. Das Pyridin wird i. Vak. abdestilliert, der bräunliche Rückstand mit verd. Schwefelsäure digeriert, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in Eisessig/Dimethylformamid (3 : 1) in der Hitze gelöst. Beim Abkühlen fallen feine farblose Nadeln aus. Ausb. 36.2 g (81%) **12b** ·  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ , das ab 292° unter Zers. sintert (Lit.<sup>26</sup>): Schmp. 282° für **12b** · 1  $\text{H}_2\text{O}$ ).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (297.3) Ber. C 60.61 H 4.40 Gef. C 60.64 H 4.33

6) *1,3,5-Tris(2-carboxyäthyl)benzol (13b)*: 34 g (0.114 mol) **12b** ·  $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$  werden in wäbr. Natronlauge (20 g NaOH in 300 ml  $\text{H}_2\text{O}$ ) unter Zusatz von Raney-Nickel bei 20°/75 atü hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wird vom Katalysator abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Feststoff mit Wasser gewaschen, getrocknet, in Aceton gelöst, die Lösung filtriert und eingengt. Rohausb. 28.7 g (85%) farbloses Pulver, Schmp.

<sup>31)</sup> P. Ruggli und A. Staub, Helv. chim. Acta **19**, 439 (1936).

<sup>32)</sup> J. Žemlička, J. Krupička und Z. Arnold, Collect. czechoslov. chem. Commun. **27**, 2464 (1962).

131–133°. Farblose Kristalle aus Wasser, Schmp. 134–135° (Lit.<sup>27</sup>): Schmp. 95°. — NMR (DMSO- $D_6$ /CDCl<sub>3</sub>):  $H^{\alpha,\beta}$  um  $\delta$  2.67 ppm (m),  $H^{\alpha r}$  6.89 (s).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> (294.3) Ber. C 61.21 H 6.16 Gef. C 61.42 H 6.36

7) *1,3,5-Tris[2-(methoxycarbonyl)äthyl]benzol* (**14b**): 27 g (0.092 mol) **13b**, 50 g (0.156 mol) Methanol und 6.5 g konz. Schwefelsäure werden 4 h unter Rückfluß gekocht; dann wird die Hauptmenge Methanol abgezogen, der Rückstand in 100 ml Wasser eingerührt, mit Pottasche neutralisiert und ausgeäthert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein farbloses hochviskoses Öl zurück, das i. Hochvak. von letzten Lösungsmittelresten befreit wird. Ausb. 28.7 g (93%). — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $H^{\alpha,\beta}$   $\delta$  2.38–3.10 ppm (m), OCH<sub>3</sub> 3.61 (s),  $H^{\alpha r}$  6.90 (s).

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> (336.4) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.34 H 7.05

8) *1,3,5-Tris(3-hydroxypropyl)benzol* (**15b**): Zu einer Suspension von 7 g (0.184 mol) LiAlH<sub>4</sub> in 1 l Äther wird eine Lösung von 28.5 g (0.085 Mol) **14b** in 150 ml Äther getropft, so daß der Äther mäßig siedet. Anschließend wird 6 h unter Rückfluß gekocht, mit 150 ml Wasser hydrolysiert, mit verd. Schwefelsäure neutralisiert und die org. Phase abgetrennt. Die wäßr. Phase wird mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherphasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen. Rohausb. 19.1 g (89%). Zur Analyse wurde eine kleine Menge bei 0.0005 Torr destilliert. Bei 270–280° Badtemp. geht ein zähviskoses Öl über, das nach längerem Stehen kristallisiert, Schmp. 43–45°. — NMR (DMSO- $D_6$ ):  $H^{\beta}$   $\delta$  1.73 ppm (qf),  $H^{\alpha}$  2.58 (m),  $H^{\gamma}$  3.47 (t),  $H^{\alpha r}$  6.86 (s).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> (252.4) Ber. C 71.40 H 9.59 Gef. C 71.61 H 9.68

9) *1,3,5-Tris(3-brompropyl)benzol* (**16b**): 5.4 g (0.0214 mol) **15b**, 25 g (0.148 mol) 48proz. Bromwasserstoffsäure und 6 g konz. Schwefelsäure werden 5 h unter Rückfluß auf 120–125° erhitzt. Dann wird auf 50 ml Wasser gegossen, die organische Phase in 150 ml Äther aufgenommen, mit Wasser und Ammoniak-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und fraktioniert. Ausb. 3.1 g (33%), Sdp. 163–170°/0.0005 Torr. Die Substanz konnte nicht völlig analysenrein erhalten werden; ihre Struktur ist jedoch durch das NMR-Spektrum (Vergleich mit **16a**) gesichert. — NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $H^{\beta}$   $\delta$  2.14 ppm (qf),  $H^{\alpha}$  2.74 (tf),  $H^{\gamma}$  3.39 (t),  $H^{\alpha r}$  6.89 (s).

10) *1,3,5-Tricyclopropylbenzol* (**6a**): Eine Lösung von 2.8 g (6.35 mmol) **16b**, 3.75 g (0.021 mol) *N*-Bromsuccinimid und 0.25 g Benzoylperoxid werden in 30 ml absol. CCl<sub>4</sub> erwärmt. Nach beendeter Reaktion wird 10 min unter Rückfluß gekocht, vom ausgefallenen Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. abdest. Reste von CCl<sub>4</sub> können nicht vollständig entfernt werden. Ausb. 4.5 g rohes **17b**, das in 15 ml Dimethylformamid gelöst und bei 7–10° in eine Suspension von 3 g Zn(Cu)-Katalysator in 15 ml Dimethylformamid eingetragen wird. Nach 3 h wird vom Katalysator abfiltriert, 25 ml Äther werden zugegeben, es wird filtriert und der Äther abgezogen: Rückstand 2.8 g zähviskose Massc. Davon werden 1.5 g mit Wasserdampf destilliert; aus 600 ml Destillat lassen sich nach Ausäthern und Trocknen über MgSO<sub>4</sub> ca. 40 mg **6a** isolieren, charakterisiert durch gaschromatographischen Vergleich mit authent. Material (Vers. Nr. 5, Tab. 5).

[325/72]