

Über die Umlagerung von Bromcyclopropylcarbinolen zu Homoallylderivaten und Cyclobutanonen¹⁾

Reinhard Dammann und Dieter Seebach*

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich,
ETH-Zentrum, Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich

Eingegangen am 14. September 1978

Die Cyclopropylcarbinole **1 – 6** lagern sich mit Säure unter Dreiringöffnung in die Vinylbromide **7 – 15** bzw. das Enoltosylat **16** um. Formal laufen diese Reaktionen über Homoallyl-Kationen **18** ab. Die Konstitutionen und Konfigurationen der Produkte werden vor allem aus den NMR-Spektren abgeleitet. Die unter optimalen Bedingungen in guten Ausbeuten ablaufenden Umwandlungen (Tab. 1) erhöhen die Nützlichkeit der Kopplung von Dibromcyclopropanen mit Carbonylverbindungen zu Bromhydrynen vom Typ **20**. – Eine schon früher beschriebene Folgereaktion dieser Bromhydryne, die Überführung in Cyclobutanone (**20** → **21** → **22**), wird in bezug auf ihren stereochemischen Verlauf untersucht. Es zeigt sich, daß jeweils die Cyclobutanone **23**, **24**, **27** und **28b** mit *cis*-Stellung der größeren Substituenten an C-2 und C-3 des Vierringes bevorzugt entstehen – wie bei der Addition von Ketenen an Olefine. Es wird ein mechanistischer Vorschlag für diesen Befund gemacht (**29a** → **31** → **32** → **23b**, **24b**, **25** oder entsprechender Synchronprozeß).

On the Rearrangement of Bromcyclopropyl Carbinols to Homoallylic Derivatives and to Cyclobutanones¹⁾

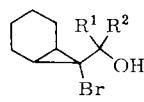
The cyclopropyl carbinols **1 – 6** rearrange to the vinyl bromides **7 – 15** and the enol tosylate **16**, respectively, upon acid treatment. At least formally, these reactions occur through intermediate homoallylic cations **18**. The structures of the products are mainly deduced from NMR data. Under appropriate conditions (Table 1) these conversions occur in good to high yields and increase the usefulness of the coupling process between dibromocyclopropanes and carbonyl compounds to bromohydrins of type **20**. – The stereochemical course of another reaction of these bromohydrines, their previously described ring enlargement to cyclobutanones **22**, is studied. It turns out that, as in the cycloadditions of ketenes to olefinic double bonds, the cyclobutanones **23**, **24**, **27**, and **28b** with the larger substituents at C-2 and C-3 in the *cis*-position are formed in excess. A mechanistic proposal accounting for this stereoselectivity is made (**29a** → **31** → **32** → **23b**, **24b**, **25** or a corresponding concerted process).

In früheren Arbeiten²⁾ haben wir die Darstellung von (1-Bromcyclopropyl)carbinolen und deren Umwandlung in Cyclopropylketone, Oxaspiropentane und Cyclobutanone beschrieben. Hier berichten wir über die säurekatalysierte Ringöffnung von (1-Bromcyclopropyl)carbinolen und über die Stereochemie der aus diesen hergestellten Cyclobutanone.

A) Homoallylumlagerung von (1-Bromcyclopropyl)carbinolen

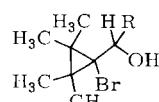
Löst man die Bromhydryne **1 – 5** bei Raumtemp. in 90 – 95 proz. Ameisensäure (Methode A) oder erhitzt sie mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure in Toluol

(Methode B) oder gibt sie zusammen mit Ether in konz. Schwefelsäure (Methode C), so erhält man in allen Fällen die Produkte **7**–**15** einer Homoallylumlagerung³⁾ (Tab. 1).



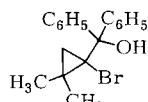
1: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$

2: $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $R^2 = \text{H}$

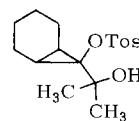


3: $R = \text{C}_2\text{H}_5$

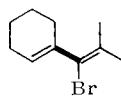
4: $R = \text{C}_6\text{H}_5$



5



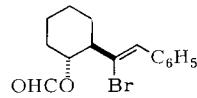
6



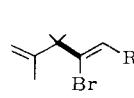
7



8

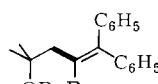


9

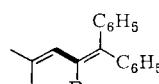


10: $R = \text{C}_2\text{H}_5$

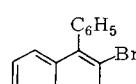
11: $R = \text{C}_6\text{H}_5$



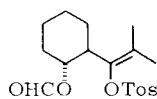
12: $R = \text{H}$



14



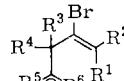
15



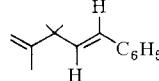
16



17



18



19

Tab. 1. Homoallylumlagerungsprodukte der Cyclopropylcarbinole **1**–**6**. Bedingungen A: 90–95 proz. Ameisensäure, B: Toluol, kat. TosOH, C: konz. Schwefelsäure/Ether

Cyclopropylcarbinol	Methode	Produkt(e)	(Gesamt)Ausb. [%]
1	A	7 + 8 (73:27)	66
1	B	7 + 8 (65:35)	69
2	A	9	68
3	B	10	77
4	B	11	79
5	A	12 + 13 + 15	22 + 37 + 9
5	B	14	69
5	C	15	60
6	A	16 + 17 (7:3)	55 (16)

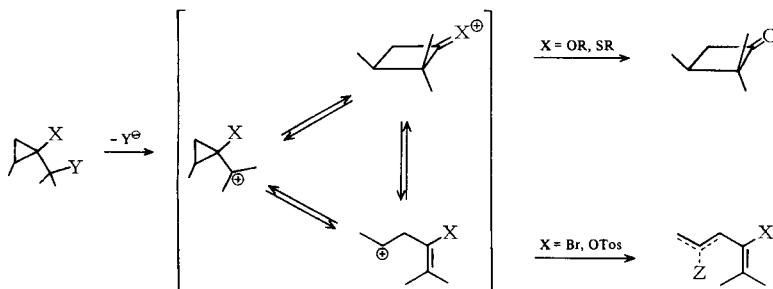
Auch das analog den Bromhydrinen gebaute Hydroxytosylat **6**⁴⁾ geht unter den Bedingungen A in ein Gemisch aus dem monocyclischen Formiat-tosylat **16** und dem Cyclobutanon **17** (Verh. 7:3) über. Außer beim zuletzt genannten Edukt konnten keine Cyclobutanone als Umlagerungsprodukte entdeckt werden. Die Umlagerungen lassen sich zwangslös über Kationen vom Typ **18** erklären, die deprotoniert (\rightarrow **7**, **8**, **10**, **11**, **14**)

oder von Solvenskomponenten abgefangen werden (\rightarrow 9, 12, 13, 16) oder eine intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion (\rightarrow 15) eingehen.

Die Konstitutionen sind mit den spektroskopischen Daten vereinbar und durch Elementaranalysen belegt (siehe exp. Teil). Zur Konfigurationsbestimmung der bromsubstituierten Doppelbindung in 10 und 11 haben wir 11 durch Brom-Lithiumaustausch⁵⁾ und anschließende Hydrolyse in das Olefin 19 übergeführt. Nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ($^3J = 16$ Hz) liegt eine *trans*-Doppelbindung vor. Da dieser Br/H-Austausch unter Retention abläuft⁵⁾, ergibt sich für 11 und damit – in wohl zulässiger Analogie – auch für 10 die Z-Konfiguration, die wir ebenfalls für die Verbindung 9 annehmen. Für andere Homoallylumlagerungen wurde ein ähnlicher sterischär Verlauf bewiesen^{3,6)}. Die Formiate 9 und 16 sind nach ihrem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu über 95% einheitliche Substanzen. Im Fall der Verbindung 9 ergibt sich aus der Kopplungskonstante von $J = 10$ Hz zwischen den Protonen an C-1 und C-2 des Cyclohexanrings eine *trans*-dixiale Anordnung dieser H-Atome und damit die im Formelbild angegebene Konfiguration.

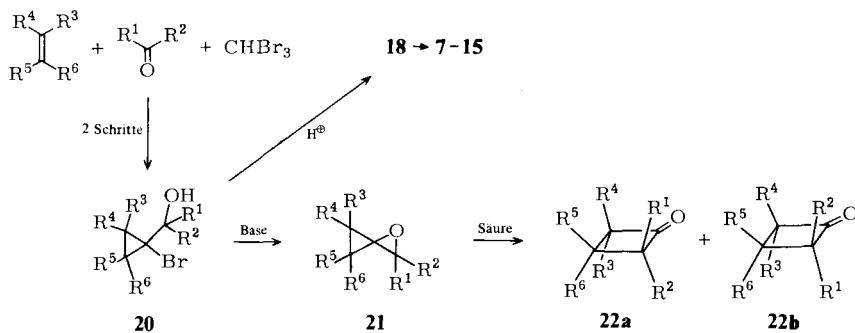
Die Vinylbromide 7 – 14 sind letztlich durch Vinylierung von Olefinen (s. fettgedruckte Bindungen) entstanden. Vinylbromide sind latente Carbonylverbindungen^{7a)} und Vorläufer von Vinylolithium-Derivaten⁵⁾. Dadurch erhöht sich die schon früher demonstrierte²⁾ Nützlichkeit der Verknüpfung von Olefin, Dibromcarben und Aldehyd bzw. Keton zu den Bromhydrinen vom Typ 1 – 5. Bemerkenswert ist noch der grundlegende Unterschied zwischen den Bromhydrinen und analog gebauten Schwefelverbindungen (SCH_3 ^{2b)} oder SC_6H_5 ^{7b) statt Br), die bei Säurebehandlung glatt in Cyclobutanone übergehen. Aus dem in Schema 1 „klassisch“ formulierten, heterosubstituierten Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutyl-Homoallyl-Kationensystem „fallen“ bei $\text{X} = \text{SR}^{2b,7b})$ und $\text{OR}^{2,7c})$ (s. u., Abschnitt B) aufgrund der besseren Oniumstabilisierung die Vierringe, bei $\text{X} = \text{Br}$ und OTos die Homoallylderivate bevorzugt „heraus“.}

Schema 1. Produkte aus sauerstoff-, schwefel- und bromsubstituierten Cyclopropylcarbinyl-derivaten [$\text{X} - \text{Y} = \text{O}$ siehe 21; $\text{X} = \text{SR}$, $\text{Y} = \text{OH}$; $\text{X} = \text{Br}$, $\text{Y} = \text{OH}$ siehe 1 – 5; $\text{X} = \text{OTos}$, $\text{Y} = \text{OH}$ siehe 6]



B) Konfiguration der mit unsymmetrischen Ketonen erhaltenen Cyclobutanone vom Typ 22

Während also die Bromhydrine 20 mit Säure unter Ringöffnung über 18 umlagern, cyclisieren sie mit Base zu Oxaspiropentanen 21, die mit Proton- oder Lewis-Säuren Cyclobutanone 22 liefern^{1,2,7c)}.

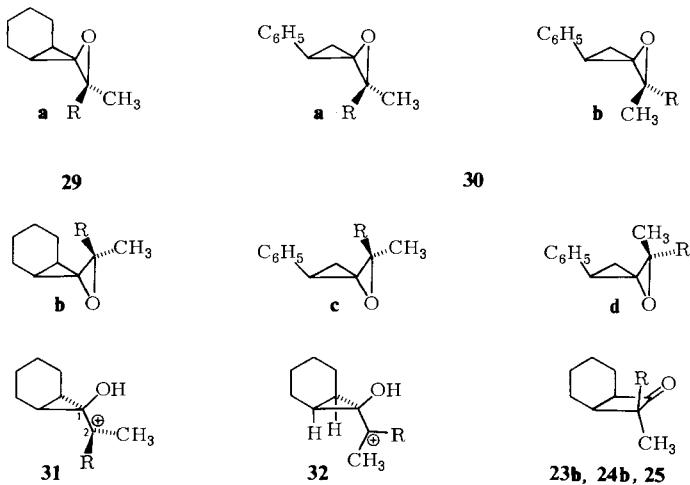


Hierbei bleibt die Konfiguration des ursprünglich eingesetzten Olefins an C-3 und C-4 des Cyclobutanons erhalten^{1,2)}. Setzt man unsymmetrische Ketone ($R^1 \neq R^2$) in die Synthese ein, so können die Diastereomeren **22a** und/oder **22b** entstehen. Um dies zu klären, stellten wir aus 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan und Aceton, Ethylmethylketon, Isopropylmethylketon bzw. Benzylidenaceton sowie aus 1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan und den drei erst genannten Ketonen nach dem früher beschriebenen Verfahren²⁾ die Cyclobutanone **17** und **23–28** her. Die in α -Stellung zur Carbonylgruppe dialkylsubstituierten Verbindungen **23**, **24**, **27** und **28** fielen dabei als *endo/exo*- bzw. *cis/trans*-Gemische an. Dies geht eindeutig aus den ¹H-NMR-Spektren und den Gaschromatogrammen hervor.

	R		R
23a	<i>exo</i> -C ₂ H ₅ (1:2-1:1)		26 CH ₃
23b	<i>endo</i> -C ₂ H ₅		27a <i>trans</i> -C ₂ H ₅ (2:3)
24a	<i>exo</i> -i-C ₃ H ₇ (3:7)		27b <i>cis</i> -C ₂ H ₅
24b	<i>endo</i> -i-C ₃ H ₇		28a <i>trans</i> -i-C ₃ H ₇ (3:7)
25	<i>endo</i> -CH=CH-C ₆ H ₅		28b <i>cis</i> -i-C ₃ H ₇

Die in den Formelbildern angegebenen Zuordnungen der Isomerenverhältnisse wurden aufgrund der Verschiebungen der Methylsingulets in den ¹H-NMR-Spektren vorgenommen, siehe Tab. 2. In Analogie zu den Befunden anderer Arbeitsgruppen⁸⁾ nehmen wir an, daß die in **17** und **23–25** *endo*- bzw. in **26–28** *cis*-ständige Methylgruppe das Signal bei höherem Feld erzeugt. Das heißt, wenn der – mit Orbitalsymmetriebetrachtungen⁹⁾ vereinbare – sterische Verlauf der [2 + 2]-Cycloaddition unsymmetrisch substituierter Ketene an Olefine¹⁰⁾ korrekt zugeordnet wurde⁸⁾, woran wir nicht zweifeln, dann bilden sich bei unserer Cyclobutanonsynthese wie dort die *endo*- bzw. *cis*-Derivate bevorzugt.

Da es von den bei der Entstehung von **23** und **24** durchlaufenen Oxaspiropentanen zwei, **29a** und **b**, bei **27** und **28** gar vier mögliche Diastereoisomere gibt, **30a–d**, erscheint eine Diskussion des Mechanismus der beobachteten Stereoselektivität auf den ersten Blick aussichtslos. Im Falle der Bicyclen **23–25** wissen wir aber durch Röntgenstrukturanalysen mit Sicherheit^{1,11)}, daß Oxaspiropentane **29a** mit *endo*-ständigem



Tab. 2. ^1H -NMR-Spektren der Cyclobutanone **17** und **23 – 28**

Cyclobutanon	CH ₃ -Gruppe in		chemische Verschiebung δ
	endo- bzw. cis-Stellung	exo- bzw. trans-Stellung	
17	1.00	1.29	
23a	0.98	—	0.90 } CH ₂ CH ₃
23b	—	1.28	0.88 } CH ₂ CH ₃
24a	0.87	—	1.04, 0.88 } CH(CH ₃) ₂
24b	—	1.20	1.01, 0.75 }
25	—	1.47	
26 ^{2b)}	0.73	1.29	
27a	0.73	—	1.03 } CH ₂ CH ₃
27b	—	1.30	0.68 }
28a	0.68	—	1.02, 1.01 }
28b	—	1.24	0.87, 0.30 }

Sauerstoff Vorläufer der Cyclobutanone sein müssen. Damit kann man argumentieren, daß das nach Protonierung des Epoxidsauerstoffs entstehende Kation 31 so in die stabilere *bisected* Anordnung 32 einschwenkt, daß die kleinere Methylgruppe bevorzugt auf der Ringseite zu stehen kommt¹²⁾, wodurch die anschließende Bindungsverschiebung unter Ringerweiterung zum Bicyclus 23b, 24b, 25 mit der größeren Gruppe R in *endo*-Stellung führt. Diese Deutung der beobachteten Stereoselektivität würde natürlich auch gelten, falls Epoxidringöffnung, Drehung um die C¹–C²-Bindung (s. 31) und 1,2-Verschiebung als Synchronprozeß ablaufen sollten¹³⁾.

Frau *E. Sauerwein*, Frau *M. Kronenberger* und den Herren Dr. *H. O. Kalinowski*, *W. Angst*, *W. Kreiling*, *A. Schönke*, *H. U. Hediger*, *D. Manser* und Dr. *N. Meyer* danken wir für die Aufnahme von Spektren, die Durchführung von Elementaranalysen und die Anfertigung von Gaschromatogrammen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma Büchi mit 50°C-Bereichs-Anschützthermometern (1/5°C Eichung). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian EM 390, Jeol-Minimar 100. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Varian CFT 20 oder XL 100. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 297, 283 oder 225 Infrarotgitterspektrometer. – Massenspektrum (MS): Varian MAT 111 GC-MS-System. – Gaschromatographie (GC): Carlo Erba Fractovap 2450, Perkin-Elmer 900 GC. – Säulenchromatographie (SC): wassergekühlte Säule (Normag), Länge 50 cm, Inhalt 130 g Kieselgel (Merck). – Präparative Dünnschichtchromatographie (DC): Fertigplatten (Merck), Kieselgel, 2 mm Schichtdicke.

Die Herstellung der Verbindungen **2** und **26** ist in Lit.^{2b)} beschrieben.

2-(7-exo-Brombicyclo[4.1.0]hept-7-endo-yl)-2-propanol (1): 2.54 g 7,7-Dibromnorcaran (10 mmol) werden in 40 ml Tetrahydrofuran (THF) entsprechend Lit.^{2b)} mit 6.3 ml n-Butyllithium und 0.8 ml Aceton umgesetzt. Reinigung des Rohprodukts durch Destillation (Sdp. 75°C/3 Torr) und durch Umkristallisieren. Ausb. 860 mg (37%). Schmp. 43°C (Pentan). – IR (Film): 3560 (OH), 1160, 1100 cm^{-1} (C – O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.60 (s; CH_3), 2.2 – 0.8 (m; restl. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 74.5 (s; C – OH), 51.8 (s; C-7), 30.7 (q; CH_3), 24.4 (d; C-1,6), 20.5 (t; C-3,4), 18.2 (t; C-2,5).

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{BrO}$ (233.2) Ber. C 51.52 H 7.35 Gef. C 51.15 H 7.43

1-(1-Brom-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)-1-propanol (3): 2.56 g 1,1-Dibrom-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (10 mmol) werden entsprechend Lit.^{2b)} in 40 ml THF mit 6.3 ml n-Butyllithium (10 mmol) und 0.60 g Propionaldehyd umgesetzt. Reinigung des so erhaltenen Rohprodukts durch Destillation (Sdp. 70°C/4 Torr) und Umkristallisation. Ausb. 1.53 g (65%). Schmp. 62°C (Pentan). – IR (Film): 3500 (OH), 1108 cm^{-1} (C – O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 3.18 (q; CH – OH), 1.42 (s; OH), 1.22 (s; 4 CH_3), 0.97 (t, J = 7.5 Hz, CH_3CH_2), 1.8 – 1.3 (m, CH_2CHOH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{BrO}$ (235.2) Ber. C 51.07 H 8.14 Gef. C 51.26 H 8.29

α -(1-Brom-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)benzylalkohol (4): 7.68 g 1,1-Dibrom-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (30.0 mmol) werden nach Lit.^{2b)} in 100 ml THF mit 19 ml n-Butyllithium (30 mmol) und 3.1 ml Benzaldehyd umgesetzt. Reinigung des so erhaltenen Rohproduktes durch Umkristallisieren aus CCl_4 /Pentan. Ausb. 7.39 g (87%). Schmp. 88°C. – IR (CS_2): 3560 (OH), 1114 cm^{-1} (C – O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.4 – 7.1 (m; Aryl-H), 4.53 (d, J = 11 Hz, CH – OH), 2.30 (d, J = 11 Hz; OH), 1.34, 1.30, 1.17 (alles s; 1 + 2 + 1 CH_3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{BrO}$ (283.2) Ber. C 59.37 H 6.76 Gef. C 59.35 H 6.79

(1-Brom-2,2-dimethylcyclopropyl)diphenylmethanol (5): 6.84 g (30 mmol) 1,1-Dibrom-2,2-dimethylcyclopropan werden nach Lit.^{2b)} in 100 ml THF mit 19.0 ml n-Butyllithium (30 mmol) und 5.50 g Benzophenon umgesetzt. Reinigung des so erhaltenen Rohprodukts durch Umkristallisieren aus Pentan. Ausb. 8.11 g (82%). Schmp. 82°C. – IR (KBr): 3460 (OH), 1320 (OH), 765, 755, 700 cm^{-1} (Aromat). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.8 – 7.3 (m; Aryl-H), 2.67 (s; OH), 1.83, 1.06 (beides d, J = 6 Hz, Cyclopropyl-H), 1.58, 1.01 (beides s; CH_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{BrO}$ (331.3) Ber. C 65.27 H 5.78 Gef. C 65.56 H 5.70

7-exo-(1-Hydroxy-1-methylethyl)bicyclo[4.1.0]hept-7-endo-yl-p-toluolsulfonat (6): 1.60 g Quecksilberacetat (5 mmol) werden in 5 ml Wasser und 10 ml THF mit 1.53 g 7-exo-Isopropenylbicyclo[4.1.0]hept-7-endo-yl-p-toluolsulfonat⁴⁾ (5.00 mmol) nach Lit.¹⁴⁾ umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 50 min wird mit 120 mg NaBH_4 in 6 ml 3 n NaOH nach Lit.¹⁴⁾ reduziert. Man versetzt mit 20 ml Wasser, extrahiert mit CH_2Cl_2 (3 mal 50 ml), wäscht die organischen Phasen mit 30 ml Wasser und trocknet sie über MgSO_4 . Das nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird aus Hexan/Aceton umkristallisiert. Ausb. 0.81 g (50%). Schmp. 126°C. –

IR (K1): 3530 (OH), 1597, 1494 (Aryl-C-C), 1172 cm^{-1} (C-O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.85, 7.30 (beides mc; Aryl-H), 3.1 (s; OH), 2.42 (s; Tosyl- CH_3), 1.11 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$), 2.0 – 1.0 (m; restl. H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$ (324.4) Ber. C 62.94 H 7.46 Gef. C 63.03 H 7.39

Umsetzungen von 1, 2, 5 und 6 mit Ameisensäure (Methode A, Tab. 1): 5 mmol (1-Bromcyclopropyl)carbinol werden bei Raumtemp. zu 30 ml 90–95 proz. Ameisensäure gegeben. Man röhrt 8 h bei Raumtemp., versetzt anschließend mit 100 ml Wasser und extrahiert mit Pentan (3 mal 40 ml). Die vereinigten Pentanextrakte werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird nach dem unten angegebenen Verfahren gereinigt.

Umsetzung von 1, 3–5 mit p-Toluolsulfinsäure (Methode B, Tab. 1): Die Lösung von 10 mmol (1-Bromcyclopropyl)carbinol in 60 ml Toluol wird mit 300 mg p-Toluolsulfinsäure versetzt. Man erhitzt 1 h unter Rückfluß am Wasserabscheider. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die Lösung je einmal mit 20 ml Wasser, Natronlauge und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird nach dem unten angegebenen Verfahren gereinigt.

1-(1-Brom-2-methyl-1-propenyl)-1-cyclohexen (7) und 3-(1-Brom-2-methyl-1-propenyl)-1-cyclohexen (8): 1.67 g **1** liefern nach Methode A und Reinigung des Rohprodukts durch Destillation (Sdp. 80°C/4 Torr) 0.71 g **7/8**-Gemisch (66%). Produktverhältnis **7:8** = 73:27 laut GC (Säule OV 101).

Nach Methode B werden aus 2.33 g **1** nach Destillation des Rohprodukts 1.49 g **7/8**-Gemisch (69%) erhalten. Produktverhältnis **7:8** = 63:35. Trennung der Isomeren durch präp. GC (Säule OV 101, 150°C isotherm).

7: IR (Film): 3030, 2990, 2930, 2860 (C-H), 1634 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 5.67 (mc; Vinyl-H), 1.87, 1.75 (beides s; CH_3), 2.2 – 1.3 (m; restl. H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 137.7 (s), 130.2 (s), 128.1 (d), 121.5 (s), 27.5, 25.3, 24.5, 22.6, 21.9, 21.7. – MS: m/e = 216/214 (M^+), 135 (M – Br).

8: IR (Film): 3020, 2930, 2860 (C-H), 1640 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.1 – 5.3 (m; Vinyl-H), 1.89, 1.81 (beides s; CH_3), 3.5 – 1.1 (m; restl. H). – MS: m/e = 216/214 (M^+), 135 (M – Br).

2-(1-Brom-2-phenylethenyl)cyclohexyl-formiat (9): 1.41 g **2** lieferten nach Methode A 1.5 g Rohprodukt. Reinigung durch Säulenchromatographie (30 cm Säulenlänge, 40 g Kieselgel, Laufmittel Pentan/Ether 9:1). – IR (Film): 1720 (C=O), 1635 (C=C), 1175 cm^{-1} (C-O). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.92 (s; HCO_2), 7.6 – 7.1 (m; Aryl-H), 6.79 (s; Vinyl-H), 5.03 [td, $J(t)$ = 10, $J(d)$ = 5 Hz, CHO], 2.54 [td, $J(t)$ = 10.5, $J(d)$ = 4.5 Hz, Allyl-H], 2.3 – 1.2 (m; restl. H). Doppelresonanzexp.: Einstrahlen bei 5.03 ppm → 2.54 (dd, J = 10, J = 4.5 Hz).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrO}_2$ (309.2) Ber. C 58.27 H 5.54 Gef. C 58.64 H 5.42

4-Brom-2,3,3-trimethyl-1,4-heptadien (10): 2.35 g **3** lieferten nach Methode B und nach Destillation des Rohprodukts 1.67 g **10** (77%), Sdp. 80°C/14 Torr. – IR (Film): 3090, 2970, 2880 (C-H), 1638 (C=C), 890 cm^{-1} (=CH₂). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 5.73 (t, J = 6 Hz, 5-H), 4.86 (mc, 1-H), 2.19 (≈ quint, J ≈ 6.9 Hz, 6-H), 1.64 (breites s; 2- CH_3), 1.29 (s; 3- CH_3), 1.02 (t, J = 7.4 Hz, CH_3 -7). – MS: 203/201 (M – CH_3), 189/187 (M – C_2H_5), 177/175 (M – C_3H_5), 137 (M – Br).

2-Brom-3,3,4-trimethyl-1-phenyl-1,4-pentadien (11): Aus 2.83 g **4** nach Methode B. Reinigung durch Destillation. Ausb. 2.09 g (79%), Sdp. 74°C/0.2 Torr. – IR (Film): 3090, 3060, 3030, 2980, 2880 (C-H), 1644, 1632 (C=C), 900 (=CH₂), 755, 697 cm^{-1} (Aromat). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ = 7.6 – 7.2 (m; Aryl-H), 6.80 (s; 1-H), 4.93 (mc; 5-H), 1.74 (s; 4- CH_3), 1.41 (s; 3- CH_3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{Br}$ (265.2) Ber. C 63.41 H 6.46 Gef. C 63.81 H 6.65

Umsetzung von 5 nach Methode A: 320 mg **5** (0.97 mmol) wurden entsprechend der oben angegebenen Vorschrift in 25 ml 90 proz. Ameisensäure umgesetzt. Man erhielt 320 mg Rohprodukt. Präp. DC (Pentan/Ether 9:1) lieferte: a) 70 mg **12** (22 %), $R_F \approx 0.3$. b) 130 mg **13** (37 %), $R_F \approx 0.6$. c) 27 mg durch Umkristallisation aus Pentan gereinigtes **15** (9 %), $R_F \approx 0.8$.

4-Brom-2-methyl-5,5-diphenyl-4-penten-2-ol (12): Schmp. 69 °C (Pentan). – IR (Film): 3600, 3400 (OH), 1147 cm⁻¹ (C – O). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.4 - 7.0$ (m; Aryl-H), 2.89 (s; 3-H), 2.32 (s; OH), 1.15 (s; CH₃).

$C_{18}H_{19}BrO$ (331.3) Ber. C 65.27 H 5.78 Gef. C 64.99 H 5.72

3-Brom-1,1-dimethyl-4,4-diphenyl-3-butenyl-formiat (13): Schmp. 50 °C (Pentan). – IR (Film): 1720 (C=O), 1190, 1126 (C – O), 695 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 7.74$ (s; HCO₂), 7.2 (mc; Aryl-H), 3.28 (s; 2-H), 1.45 (s; CH₃).

$C_{19}H_{19}BrO_2$ (359.3) Ber. C 63.52 H 5.33 Gef. C 63.47 H 5.22

2-Brom-4-methyl-1,1-diphenyl-1,3-pentadien (14): Aus 3.31 g **5** nach Methode B. Reinigung durch Umkristallisieren. Ausb. 2.17 g (69 %), Schmp. 98 °C (Pentan). – IR (CS₂): 3080, 3060, 3030, 2980, 2935, 2910 (C – H), 1646 (C=C), 1038, 843 (=CH –), 780, 764, 748, 700 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 7.3 - 7.0$ (m; Aryl-H), 5.90 (mc; 3-H), 1.64, 1.39 (beides s; CH₃).

$C_{18}H_{17}Br$ (313.2) Ber. C 69.02 H 5.47 Gef. C 69.13 H 5.57

Methode C. 3-Brom-1,1-dimethyl-4-phenyl-1,2-dihydronaphthalin (15): Die Lösung von 1.00 g **5** (3.00 mmol) in 3 ml Ether wird langsam und unter Rühren zu 15 ml konz. Schwefelsäure gegeben. Man lässt 40 min bei 30–50 °C röhren, gießt auf ca. 50 ml Eis, extrahiert mit Pentan (3 mal 40 ml) und trocknet über MgSO₄. Das nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Rohprodukt wird aus Pentan/Methanol umkristallisiert. Schmp. 61 °C. Ausb. 0.57 g (60 %). – IR (CS₂): 3060, 3025, 2965, 2875 (C – H), 1628 (C=C), 760, 710, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 7.5 - 6.8$ (m; 8 Aryl-H), 6.58 (dd, ³J = 7.5 u, ⁴J = 1.5 Hz; 5-H), 2.83 (s; 2-H), 1.40 (s; CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 143.0$ (s), 139.8 (s), 137.9 (s), 134.6 (s), 129.7, 128.3, 127.7, 127.4, 126.8, 126.3, 123.6 (d), 122.1 (s), 49.9 (t), 36.1 (s), 28.1 (q).

$C_{18}H_{17}Br$ (313.2) Ber. C 69.02 H 5.47 Gef. C 69.23 H 5.58

Umsetzung von 6 nach Methode A: Die Lösung von 200 mg **6** (0.62 mmol) in 10 ml 95 proz. Ameisensäure wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeiten wie bei Methode A. 190 mg Rohprodukt, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum überwiegend aus **16** und **17** (Verh. 7:3) besteht. Präp. DC (Laufmittel Pentan/Ether 4:1) liefert 120 mg **16** (55 %) ($R_F \approx 0.3$) und \approx 40 mg noch Lösungsmittel enthaltendes **17** ($R_F \approx 0.7$).

2-(2-Methyl-1-p-tolylsulfonyloxy-1-propenyl)cyclohexyl-formiat (16): Schmp. 88 °C (Ether/Hexan). – IR (K1): 1713 (C=O), 1676 (C=C), 1190 cm⁻¹ (C – O). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 7.90$ (s; HCO₂), 7.84, 7.36 (beides mc; Aryl-H), 4.85 (mc; Cyclohexyl-1-H), 2.93 (mc; Cyclohexyl-2-H), 2.46 (s; Tosyl-CH₃), 1.77, 1.66 (beides s; Allyl-CH₃), 2.5 – 1.1 (m; restl. H).

$C_{18}H_{24}O_5S$ (352.5) Ber. C 61.34 H 6.86 Gef. C 61.90 H 6.99

8,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-7-on (17): 7.62 g 7,7-Dibromnorcaran (30 mmol) werden nach Lit.^{2b)} in 100 ml THF mit 19.0 ml n-BuLi und 2.3 ml Aceton umgesetzt. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch SC (Pentan/Ether 9:1) und Destillation gereinigt. Ausb. 1.60 g **17** (35 %), nach ¹H-NMR- und IR-Spektrum mit aus **6** erhaltenem **17** identisch. Sdp. 83 °C/11 Torr (Lit.^{15a)} 68 °C/5 Torr). – IR (Film): 1760 cm⁻¹ (C=O) (Lit.^{15b)} 1770 cm⁻¹). – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 3.4$ (mc; α -Carbonyl-H), 1.29, 1.00 (beides s; exo-, endo-CH₃), 2.4 – 0.8 (m; restl. H).

(E)-3,3,4-Trimethyl-1-phenyl-1,4-pentadien (19): 680 mg **11** (2.57 mmol) werden entsprechend Lit.⁵⁾ bei –90 bis –78 °C in 20 ml THF mit 3.5 ml *tert*-Butyllithium (5.3 mmol) umgesetzt. Nach

Quench mit 2 ml Wasser, Aufarbeiten mit Pentan und Destillieren erhält man 450 mg Produkt. GC-Gehalt = 90% **19**. Ausb. 85%. Sdp. 110°C (Badtemp.)/7 Torr. – IR (Film): 3090, 3030, 2975 (C – H), 1635 (C = C), 970, 895 (Olefin C – H), 750, 695 cm⁻¹ (Aromat). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.4 – 7.0 (m; Aryl-H), 6.28, 6.06 (AB-System, *J* = 16.4 Hz; 1-, 2-H, *trans*-Kopplung), 4.82, 4.75 (beides mc; 5-H), 1.73 (s; 4-CH₃), 1.24 (s; 3-CH₃).

C₁₄H₁₈ (186.3) Ber. C 90.26 H 9.74 Gef. C 89.97 H 9.69

8-Ethyl-8-methylbicyclo[4.2.0]octan-7-on (**23**): Darstellung nach Lit.^{2b)} aus 7.62 g 7,7-Dibromnorcaran (30 mmol) in 100 ml THF, 19.0 ml n-Butyllithium und 2.8 ml Ethylmethylketon. Reinigung durch SC (Pentan/Ether 9:1) und Destillation. Ausb. 1.26 g (25%), Sdp. 73°C/5 Torr. Kapillar-GC (Apiezon, 80°C isotherm): Produktverhältnis **23a**:**23b** = 34:66 bis 50:50 (3 Versuche). – IR (Film): 1765 cm⁻¹ (C = O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.4 (mc; α-Carbonyl-H), 1.28, 0.98 (beides s; CH₃), 0.90, 0.88 (beides t, *J* ≈ 7.3 Hz, CH₃CH₂), 2.4 – 0.8 (m; restl. H).

C₁₁H₁₈O (166.3) Ber. C 79.46 H 10.91 Gef. C 79.49 H 10.88

8-Isopropyl-8-methylbicyclo[4.2.0]octan-7-on (**24**): Darstellung nach Lit.^{2b)} aus 7.62 g 7,7-Dibromnorcaran in 100 ml THF, 19.0 ml n-Butyllithium und 3.2 ml Isopropylmethylketon. Ausb. 15% (nach GC). Sdp. 87°C/10 Torr. Kapillar-GC (Apiezon, 90°C isotherm): Produktverhältnis **24a**:**24b** = 30:70. Eine analysenreine Probe wurde durch präp. GC erhalten (OV 101, 170°C). – IR (Film): 1765 cm⁻¹ (C = O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.4 (mc; α-Carbonyl-H), 1.20, 0.87 (beides s; CH₃), 1.04/0.88, 1.01/0.75 (alle d, *J* ≈ 6.8 Hz, *exo*-/*endo*-(CH₃)₂CH), 2.3 – 0.7 (m; restl. H).

C₁₂H₂₀O (180.3) Ber. C 79.94 H 11.18 Gef. C 79.65 H 11.04

8-exo-Methyl-8-endo-(2-phenylethenyl)bicyclo[4.2.0]octan-7-on (**25**): Darstellung nach Lit.^{2b)} aus 7.62 g 7,7-Dibromnorcaran in 100 ml THF, 19.0 ml n-Butyllithium und 4.50 g Benzylidenaceton in 10 ml THF. Reinigung des Rohprodukts durch SC (1. Pentan, 2. Pentan/Ether 85:15) und Umkristallisieren. Ausb. 1.42 g (20%), Schmp. 36°C (Pentan). – IR (CCl₄): 1770 cm⁻¹ (C = O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.4 – 7.0 (m; Aryl-H), 6.66, 6.04 (beides d, *J* = 16.2 Hz, Vinyl-H), 3.6 – 3.3 (m; α-Carbonyl-H), 1.47 (s; CH₃), 2.35 – 0.9 (m; restl. H).

C₁₇H₂₀O (240.3) Ber. C 84.96 H 8.39 Gef. C 85.00 H 8.39

2-Ethyl-2-methyl-3-phenylcyclobutanon (**27**): Darstellung nach Lit.^{2b)} aus 8.28 g 1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan (30 mmol) in 100 ml THF, 18.5 ml n-Butyllithium (30 mmol) und 2.7 ml Ethylmethylketon. Reinigung durch SC (Pentan/Ether 9:1) und Destillation. Ausb. 1.95 g (34%), Sdp. 80°C/1 Torr. – IR (CCl₄): 1774 cm⁻¹ (C = O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.2 (mc; Aryl-H), 3.3 (mc; 3-, 4-H), 1.30, 0.73 (beides s, CH₃), 1.9 – 0.6 (m; restl. H), Produktverhältnis **27a**:**27b** = 2:3.

C₁₃H₁₆O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 82.97 H 8.52

2-Isopropyl-2-methyl-3-phenylcyclobutanon (**28**): Darstellung nach Lit.^{2b)} aus 8.28 g 1,1-Dibrom-2-phenylcyclopropan (30 mmol) in 100 ml THF, 18.5 ml (30 mmol) n-Butyllithium und 3.3 ml Isopropylmethylketon. Ausb. 25% (laut GC). Produktverhältnis **28a**:**28b** = 31:69 (GC, SE 30). Trennung der Isomeren durch präp. GC (OV 101, 190°C isotherm).

28a (längere Retentionszeit): IR (CCl₄): 1775 cm⁻¹ (C = O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.2 (mc; Aryl-H), 3.3 (mc; 3-, 4-H), 1.9 (mc; –CH(CH₃)₂), 1.02, 1.01 (beides d, *J* = 6.7 Hz, –CH(CH₃)₂), 0.68 (s; CH₃).

28b (kürzere Retentionszeit): IR (CCl₄): 1775 cm⁻¹ (C = O). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.2 (mc; Aryl-H), 3.24 (mc; 3-, 4-H), 2.0 (mc; –CH(CH₃)₂), 1.24 (s; CH₃), 0.87, 0.30 (beides d, *J* = 6.3 Hz, –CH(CH₃)₂).

Literatur

- ¹⁾ Aus der Dissertation von *R. Dammann*, ETH Zürich 1978, Nr. 6277.
- ²⁾ ^{2a)} *M. Braun* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **86**, 279 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 277 (1974). – ^{2b)} *M. Braun*, *R. Dammann* und *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **108**, 2368 (1975). – ^{2c)} *R. Dammann*, *M. Braun* und *D. Seebach*, *Helv. Chim. Acta* **59**, 2821 (1976).
- ³⁾ *D. Wendisch* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 495ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1971; *H. G. Richey*, Carbonium Ions, Ed. *G. A. Olah* und *P. v. R. Schleyer*, Bd. 3, S. 1201, Wiley, New York 1972.
- ⁴⁾ Herstellung aus dem Oxaspiropentan **21** ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^4 - R^5 = \text{endo-}[\text{CH}_2]_4$, $R^3 = R^6 = \text{exo-H}$) durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) ($\rightarrow \text{endo-Hydroxy-} \text{exo-isopropenylnorcaran}$) und *p*-Toluolsulfonylchlorid ($\rightarrow \text{endo-Tosyloxy-} \text{exo-isopropenylnorcaran}$) und Hydratisierung der Doppelbindung mit $\text{Hg}^{\text{II}}/\text{BH}_4^{\ominus 1,11}$ (Veröffentlichung in Vorbereitung).
- ⁵⁾ *D. Seebach* und *H. Neumann*, *Chem. Ber.* **107**, 847 (1974); *H. Neumann* und *D. Seebach*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4839; *Chem. Ber.* **111**, 2785 (1978), und dort zit. Lit.
- ⁶⁾ *E. Dunkelblum*, *Tetrahedron* **30**, 3991 (1974).
- ⁷⁾ ^{7a)} *T. Mukaiyama*, *T. Imamoto* und *S. Kobayashi*, *Chem. Lett.* **1973**, 261, 715; *M. Julia* und *C. Blasioli*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 1941; *S. F. Martin* und *T. Chou*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1943. – ^{7b)} *B. M. Trost*, *D. E. Keeley*, *H. C. Arndt*, *J. H. Rigby* und *M. J. Bogdanowicz*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3080 (1977); *B. M. Trost*, *H. C. Arndt* und *M. J. Bogdanowicz*, ebenda **99**, 3088 (1977). – ^{7c)} *B. M. Trost* und *M. J. Bogdanowicz*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5321 (1973); *B. M. Trost* und *P. H. Scudder*, ebenda **99**, 7601 (1977).
- ⁸⁾ *M. Rey*, *S. Roberts*, *A. Dieffenbacher* und *A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 417 (1970); *W. T. Brady* und *R. Roe*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4618 (1970).
- ⁹⁾ *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- ¹⁰⁾ Übersicht: *D. Seebach* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. IV/4, Thieme, Stuttgart 1971.
- ¹¹⁾ *D. Seebach*, *R. Dammann*, *H. Neumann*, *H. J. Lindner* und *B. Kitschke*, *Helv. Chim. Acta*, im Druck.
- ¹²⁾ Für die größere Stabilität von **32** gegenüber der Anordnung, in welcher CH_3 und R vertauscht sind, sprechen auch Befunde an anderen Cyclopropylcarbinyl-Kation-Systemen³⁾.
- ¹³⁾ Vgl. Pinakolummlagerung: *D. Dieterich* in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), Bd. VII/2a, 4. Aufl., S. 927, Thieme, Stuttgart 1971.
- ¹⁴⁾ *H. C. Brown* und *P. J. Geoghegan*, *J. Org. Chem.* **35**, 1844 (1970).
- ¹⁵⁾ ^{15a)} *H. Bestian* und *D. Günther*, *Angew. Chem.* **75**, 841 (1963); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2**, 608 (1963). – ^{15b)} *J. Marchand-Brynaert* und *L. Ghosez*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2870 (1972).