

Desaminierungsreaktionen, 46¹⁾

Zerfall von 1-Alkenylcyclopropanediazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse* und Klaus Rode

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 1. Dezember 1986

1-(2-Propenyl)- (10a), 1-(2-Methyl-2-propenyl)- (10b) und 1-(3-Butenyl)cyclopropanediazonium-Ionen (35) wurden durch alkalische Spaltung der entsprechenden Nitrosocarbamate in Methanol erzeugt. Ihre wesentlichen Reaktionswege sind Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung (67–81%), Eliminierung unter Bildung von Alkyliden-cyclopropanen (13–21%), nucleophile Substitution (4–6%) und 1,2-H-Verschiebung (1–5%). Beteiligung der Doppelbindung, die zu spirocyclischen Produkten führt, wurde bei 10a, b in geringem Ausmaß (0.5–1.2%) und bei 35 nur in Spuren beobachtet. Die aus 35 hervorgehenden 2-Methylen-5-hexenyl-Kationen (39) zeigten Cyclisierung (intramolekulare elektrophile Addition, 39 → 42), aber keine degenerierte Cope-Umlagerung (39 ⇌ 39'), in Konkurrenz zur nucleophilen Substitution.

Unsere Untersuchungen an 1-Alkylcyclopropanediazonium-Ionen (1)²⁾ zeigten die Konkurrenz folgender Reaktionswege (Schema 1): (a) Substitution unter Erhaltung des Dreirings, (b) Eliminierung zu Methylencyclopropanen, (c) Ringöffnung zu Allyl-Kationen und (d) 1,2-H-Verschiebung zu Cyclopropylmethyl-Kationen. Die Stereoselektivität von Substitution (a) und Ringöffnung (c) wird mit zunehmender

Deamination Reactions, 46¹⁾. – Decomposition of 1-Alkenylcyclopropanediazonium Ions

1-(2-Propenyl)- (10a), 1-(2-methyl-2-propenyl)- (10b), and 1-(3-butenyl)cyclopropanediazonium ions (35) have been generated by alkaline cleavage of the analogous nitrosocarbamates in methanol. Their major reaction paths are cyclopropyl-allyl transformation (67–81%), elimination to give alkylidenecyclopropanes (13–21%), nucleophilic displacement (4–6%), and 1,2-H shift (1–5%). Participation of the double bond with formation of spirocyclic products was found to be small (0.5–1.2%) with 10a, b and negligible with 35. The 2-methylene-5-hexenyl cations (39) arising from 35 underwent cyclization (intramolecular electrophilic addition, 39 → 42) in competition with nucleophilic capture, but did not undergo a degenerate Cope rearrangement (39 ⇌ 39').

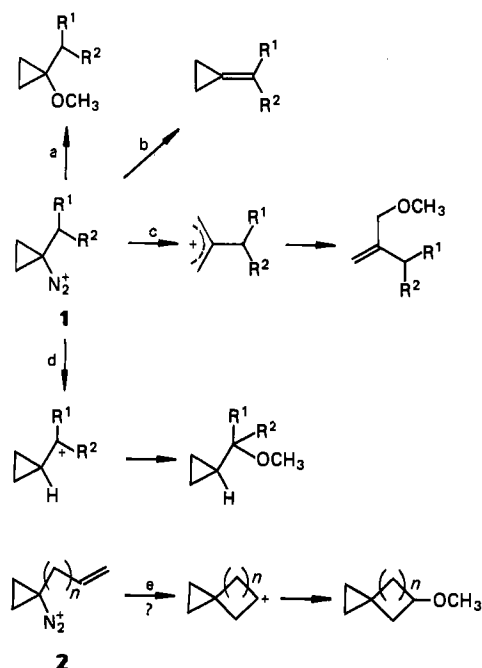
Donor-Wirkung des 1-Substituenten geringer (Übergang von konzentrierten zu mehrstufigen Mechanismen)^{1,2)}. Eliminierung (b) und H-Verschiebung (d) nehmen erwartungsgemäß in der Reihenfolge Methyl (R¹ = R² = H), Propyl (R¹ = C₂H₅, R² = H), 1-Methylethyl (R¹ = R² = CH₃) zu²⁾.

In dieser Arbeit befassen wir uns mit 1-Alkenylcyclopropanediazonium-Ionen (2). Dabei interessiert: (1) der Einfluß der Doppelbindung auf die konkurrierenden Reaktionswege (a)–(d), (2) eine eventuelle Nachbargruppenbeteiligung der π -Elektronen bei der Stickstoffabspaltung (Weg e) und (3) mögliche Folgereaktionen der Allyl-Kationen, die durch Ringöffnung von 2 entstehen.

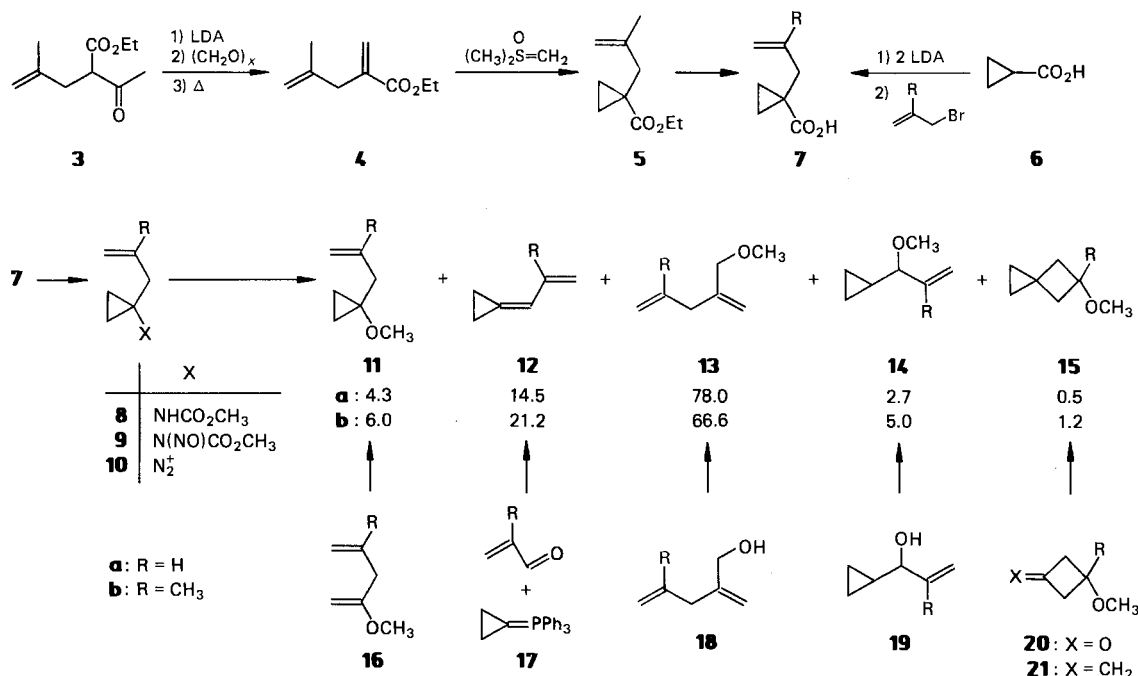
1-(2-Propenyl)- und 1-(2-Methyl-2-propenyl)-cyclopropanediazonium-Ionen (10a, b)

Durch Alkylierung des Dianions der Cyclopropan-carbonsäure (6) mit 3-Brom-1-propen³⁾ bzw. 3-Brom-2-methyl-1-propen sind die Carbonsäuren 7a, b zugänglich. Trotz der mäßigen Ausbeuten (20% 7a, 15% 7b; bezogen auf umgesetztes 6: 38% 7a, 30% 7b) ist dieser direkte Weg einer anderen, von uns erprobten Route vorzuziehen. Nach einem Verfahren zur Methylenierung von Alkylacetessigestern⁴⁾ gelang zwar die Umwandlung von 3 in 4 mit 55% Ausbeute, doch ergab die Cyclopropanierung von 4 mit Dimethylsulfoxonium-methylid⁵⁾ nur 15% 5. Curtius-Abbau von 7a, b führte zu den Carbamidsäureestern 8a, b und deren Nitrosierung zu den Nitrosocarbamaten 9a, b. Reaktionen an der Doppelbindung stören die Nitrosierung erheblich; aus den Rohprodukten konnten 9a (11%) und 9b (14%) durch Schichtchromatographie nur in bescheidener Menge isoliert werden.

Schema 1



Schema 2

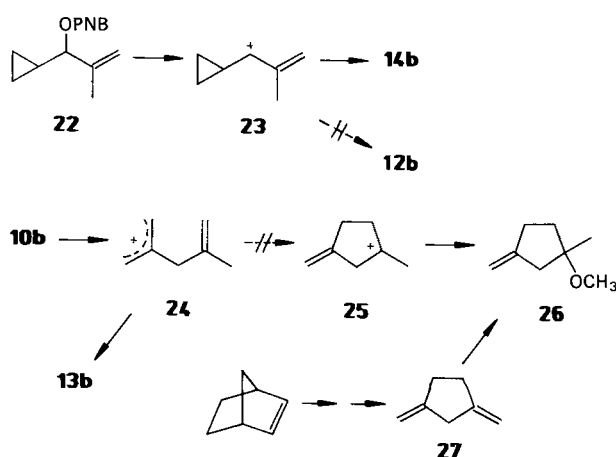


Alkalische Spaltung von **9a**, **b** mit Kaliumcarbonat in Methanol ergab jeweils fünf Produkte (**11**–**15**), die durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert wurden. Zur Darstellung der Cyclopropylether **11** setzten wir 1-Methoxyvinylolithium⁶⁾ mit 3-Brom-1-propen bzw. 3-Brom-2-methyl-1-propen zu **16a**, **b**⁷⁾ um. Die Cyclopropanierung von **16a** mit Diazomethan/Kupfer(I)-bromid⁸⁾ erfolgte selektiv an der Vinylether-Funktion, während **16b** weniger einheitlich reagierte. Die Eliminierungsprodukte **12a**, **b** entstanden aus Cyclopropylidetriphenylphosphoran (**17**)⁹⁾ und Acrolein bzw. Methacrolein. Die Ringöffnungsprodukte **13** und die H-Verschiebungsprodukte **14** erhielten wir durch Methylierung ($\text{NaH}/\text{CH}_3\text{I}$) der entsprechenden Alkohole **18** bzw. **19**. Die Vorstufen **18** sind aus 2-Propenylmagnesiumbromiden und Propargylalkohol zugänglich¹⁰⁾, **19** aus Cyclopropyllithium und Acrolein¹¹⁾ bzw. Methacrolein. Der Weg zu den Spirohexylethern **15** begann mit der Cycloaddition von Keten an Methoxyethen bzw. 2-Methoxy-1-propen¹²⁾, Wittig-Reaktion (**20**→**21**) und Cyclopropanierung (**21**→**15**) schlossen sich an (Schema 2).

Wie die Produktverteilung in Schema 2 zeigt, entsteht aus **10a** nur wenig **15a**; auch die Einführung der Methylgruppe (**10b**) bringt keine wesentliche Steigerung. Vorwiegend nutzen die Diazonium-Ionen **10** die Reaktionswege (a)–(d) in Schema 1 (Diskussion der Anteile s.u.). Ergänzend wurden folgende Versuche durchgeführt: Um die Herkunft der Diene **12** zu klären, stellten wir aus **19b** das 4-Nitrobenzoat **22** her. Einziges Produkt der Methanolyse von **22** war der Methylether **14b**. Demnach zeigt das Carbokation **23** ausschließlich Substitution, keine Eliminierung. Die Diene **12** müssen direkt aus den Diazonium-Ionen **10** hervorgehen. Die eventuelle Cyclisierung des aus **10b** entstehenden Allyl-Kations **24** zu **25** wurde überprüft, indem wir 1-Methoxy-1-methyl-

3-methylen-cyclopentan (**26**) herstellten. Hierzu diente die partielle Methoxymyrcurierung des bekannten, aus Norbornen in mehreren Schritten erhältlichen 1,3-Dimethylen-cyclopentans (**27**)¹³⁾. Bei der Desaminierung von **10b** trat **26** nicht auf (Schema 3).

Schema 3

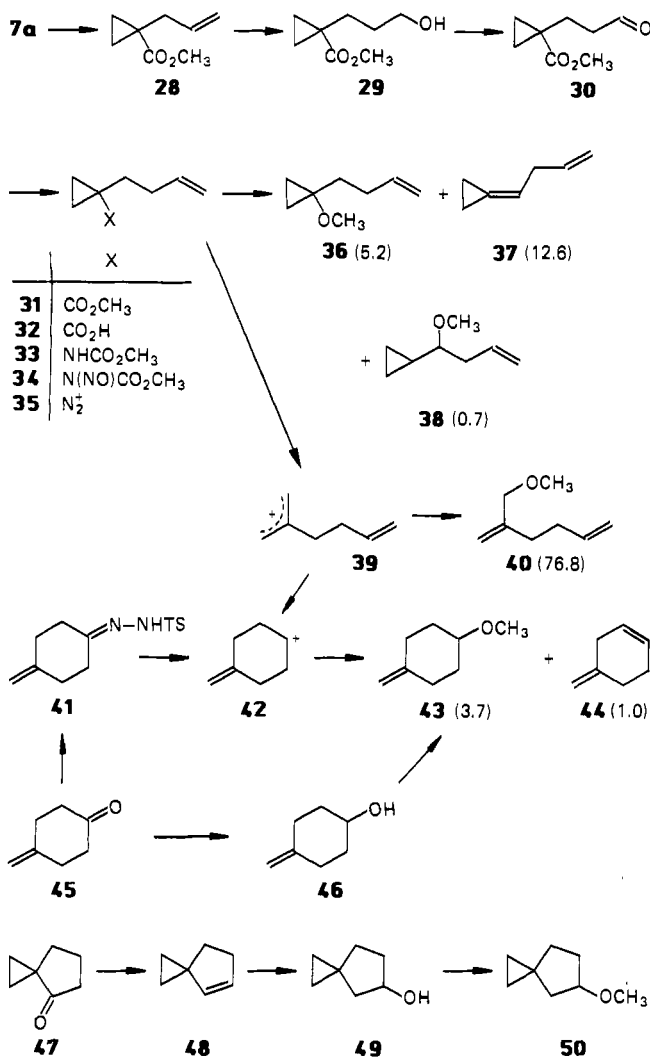


1-(3-Butenyl)cyclopropanediazonium-Ionen (35)

Da wir das Dianion der Cyclopropan-carbonsäure selbst mit 4-Iod-1-buten nicht alkylieren konnten, führten wir eine Kettenverlängerung von 1-(2-Propenyl)cyclopropan-carbonsäure (**7a**) durch. Veresterung von **7a** mit Diazomethan ergab quantitativ den Methylester **28**, vorsichtige Hydroborierung von **28** den Hydroxyester **29** (85%), Oxidation von **29** mit Pyridiniumchlorochromat den Aldehyd **30** (73%) und Wittig-Reaktion mit **30** 1-(3-Butenyl)cyclopropan-carbon-

säure-methylester (**31**, 79%). Nach alkalischer Verseifung (70%) von **31** erhielten wir durch Curtius-Abbau der Carbonsäure **32** den Carbamidsäureester **33** (79%) und durch dessen Nitrosierung mit N_2O_4 das Nitrosocarbamat **34** (34%) (Schema 4).

Schema 4

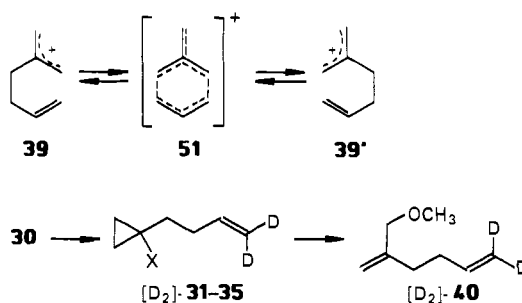


Mit Methanol/Kaliumcarbonat entstanden aus **34** die Produkte **36–38**, **40**, **43** und **44**, deren Anteile in Schema 4 angegeben sind. Vergleichspräparate von **36–38** und **40** erhielten wir durch Abwandlung der Verfahren für **12–14**. Die Methylcyclohexan-Derivate **43** und **44** entstammen der Cyclisierung des Allyl-Kations **39** zu **42**. Aus 4-Methylcyclohexanon (**45**)¹⁴ stellten wir einerseits über den Alkohol **46** den Ether **43** her, andererseits das Tosylhydrazon **41**. Belichtung von **41** in Methanol/Natriummethylat erzeugte (über Diazoverbindung und Diazonium-Ion) das Carbokation **42** und ergab als Endprodukte **43** und **44** (ca. 1:1). Dieser Versuch zeigt, daß die Cyclisierung **39**→**42** unter unseren Versuchsbedingungen nicht umkehrbar ist (keine Bildung von **40** aus **41**). Der höhere Anteil an **44** kann einer direkten Eliminierung des 4-Methylcyclohexandiazonium-Ions zugeschrieben werden, das auf dem Weg

41→**42** (nicht aber auf dem Weg **34**→**42**) als Zwischenstufe auftritt. Durch Beteiligung der Doppelbindung am Zerfall von **35** sollte 5-Methoxyspiro[2.4]heptan (**50**) entstehen. Wir stellten **50** aus Spiro[2.4]heptan-4-on (**47**)¹⁵ über die Zwischenstufen **48** und **49** her. Unter den Desaminierungsprodukten von **34** war **50** nur in Spuren nachweisbar.

Das Allyl-Kation **39** ist grundsätzlich zu einer degenerierten Cope-Umlagerung (**39**⇌**39'**) befähigt, deren „aromatischer“ Übergangszustand **51** einem Benzyl-Kation entspricht. In der Literatur gibt es Beispiele für Cope-Umlagerungen, die durch Carbenium-Ionen induziert werden (allerdings nicht degeneriert und unter schwach nucleophilen Bedingungen)^{16,17}. Wir gingen dieser Frage mit Hilfe einer Deuterium-Markierung nach, die durch Umsetzung von **30** mit CD_2I_2 und Magnesiumamalgam¹⁸ eingeführt wurde. Aus der Desaminierung von $[D_2]$ -**34** isoliertes $[D_2]$ -**40** trug das Deuterium ausschließlich in der endständigen Vinylposition (2H -NMR: $\delta = 4.6–5.3$). Die Cope-Umlagerung **39**⇌**39'** hätte zu einer Verteilung des Deuteriums auf Vinyl- und Allylpositionen führen müssen; sie kann offenbar nicht mit der nucleophilen Substitution von **39** konkurrieren (Schema 5).

Schema 5



Diskussion der Ergebnisse

Die Reaktionswege der hier untersuchten 1-Alkenylcyclopropandiazonium-Ionen **10a**, **b** und **35** werden in Tab. 1 mit denen der früher bearbeiteten 1-Alkylcyclopropandiazonium-Ionen verglichen. Die direkte Substitution (a) erweist sich als nahezu konstant, nur der 1-Methylethyl-Rest weicht deutlich ab (sterische Hinderung?). Eliminierung (b) und H-Verschiebung (d) erfordern eine antiparallele Anordnung von α -H und Diazonium-Stickstoff. Diese wird durch raumerfüllende 1-Substituenten (1-Methylethyl, 2-Methyl-2-propenyl) gefördert, die einer Wechselwirkung mit dem Cyclopropanring ausweichen. Zusätzlich wird die H-Verschiebung von der Stabilität des entstehenden Carbokations beeinflusst (1-Methylethyl > 2-Propenyl > Propyl). 1-Propyl- und 1-(3-Butenyl)cyclopropandiazonium-Ionen geben erwartungsgemäß sehr ähnliche Produktverteilungen, da die entfernte Doppelbindung nicht in das Reaktionsgeschehen eingreift (Tab. 1).

Hauptreaktion aller Edukte in Tab. 1 ist die Ringöffnung zu Allyl-Kationen (c). Intermolekulare elektrophile Additionen von Allyl-Kationen an Alkene können mit der nucleophilen Substitution durch Methanol konkurrieren². Die in-

Tab. 1. Reaktionswege von 1-Alkyl- und 1-Alkenylcyclopropan-diazonium-Ionen (vgl. Schema 1)

	R ¹	R ²	a	b	c	d	e
	H	H	5	Spur	95	—	—
	C ₂ H ₅	H	5	11	83	1	—
	CH ₃	CH ₃	1	15	50	34	—
10a	CH=CH ₂	H	4	14.5	78	3	0.5
10b	C(CH ₃)=CH ₂	H	6	21	67	5	1
35	CH ₂ CH=CH ₂	H	5	13	81	1	Spur

tramolekulare Variante der elektrophilen Addition wird bei **24** nicht beobachtet, weil die kurze Kette eine coaxiale Annäherung der endständigen p-Orbitale verbietet. Das homologe und flexiblere **39** erlaubt die intramolekulare Addition. Die Produktverhältnisse **40/43** + **44** entsprechen denen der intermolekularen Addition von Allyl-Kationen in einem 2:1 (v:v)-Gemisch von 2-Methyl-1-buten und Methanol²¹, die „effektive Molarität“ der C=C-Bindung in **39** ist ca. 6 M.

Wegen der geringen Aktivierungsenergie der Stickstoffabspaltung sind Nachbargruppeneffekte bei aliphatischen Diazonium-Ionen wenig ausgeprägt¹⁹. In Methanol ergaben 3-Buten-1-diazonium-Ionen 4–5% Methoxycyclobutan²⁰, aus 4-Penten-1-diazonium-Ionen entstand Methoxycyclopentan nur in Spuren²¹. Die hier untersuchten 1-Alkenylcyclopropan-diazonium-Ionen **10a**, **b** und **35** zeigen einen ähnlichen Trend, doch ist das Ausmaß der Doppelbindungsbeteiligung eher geringer als bei den acyclischen Analoga. Die erhöhte Beständigkeit von Cyclopropan-diazonium-Ionen, die sich z.B. in ihrer Fähigkeit zur Azokupplung ausdrückt²², sollte eigentlich eine verstärkte Nachbargruppenwirkung zur Folge haben. Diesem Effekt wirkt jedoch die zusätzliche Ringspannung der spirocyclischen Produkte (**15**, **50**) entgegen.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für großzügige Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Nitroso-[1-(2-propenyl)cyclopropyl]carbamidsäure-methylester (9a): Zu 5.0 g (39.7 mmol) 1-(2-Propenyl)cyclopropan-carbonsäure (**7a**)³¹ in 41 ml Aceton und 14 ml Wasser tropfte man bei –10 bis 0°C 4.8 g (47.4 mmol) Triethylamin in 52 ml Aceton und anschließend 5.8 g (53.3 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 23 ml Aceton. Nach 30 min gab man 4.0 g (61.5 mmol) Natriumazid in 14 ml Wasser zu und rührte 1 h bei 0°C. Man goß auf 200 g Eis und schüttelte fünfmal mit je 20 ml Toluol aus. Die vereinigten Toluol-extrakte wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer auf ca. 20 ml eingeeengt. Diese Lösung tropfte man in einen auf 120°C geheizten Kolben, der mit Rückflußkühler und Rührer versehen war. Nach Ende der Gasentwicklung (ca. 1 h) prüfte man im IR-Spektrum auf vollständige Umsetzung (ν_{CON_2} 2150 cm⁻¹, ν_{NCO} 2250 cm⁻¹), gab 50 ml Methanol zu und erhitze 2 h unter Rückfluß. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand destilliert; Sdp. 40–42°C/0.05 Torr, Ausb. 3.5 g (57%) **8a**, Schmp. 42°C (nach Sublimation i. Vak.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.65, 0.75 AA'BB'.

Signal (4H), 2.30d (J = 7 Hz, 2H), 3.65s (3H), 4.9–5.2 (3H), 5.84ddt (J = 17.7, 9.3 und 7 Hz, 1H).

C₈H₁₃NO₂ (155.2) Ber. C 61.91 H 8.44 N 9.03
Gef. C 61.85 H 8.37 N 9.04

Zu 1.5 g (9.7 mmol) **8a** in 20 ml trockenem Ether gab man 1.6 g (19.4 mmol) pulverisiertes, wasserfreies Natriumacetat und tropfte bei –78°C unter Rühren 0.78 ml (12.3 mmol) N₂O₄ in 40 ml trockenem Ether zu. Bei langsamem Erwärmen auf 0°C schlug die Farbe von Blau nach Gelb um. Nach 15 min bei 0°C saugte man die Feststoffe ab, wusch die Etherauszüge mit 4 ml Wasser und anschließend mit 2 ml gesättigter wäßriger NaHCO₃-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte den Ether ohne Erwärmen im Rotationsverdampfer. Aus dem Rohprodukt (1.3 g) wurden durch Schichtchromatographie (PSC-Fertigplatten Kieselgel 60, Schichtdicke 2 mm, Merck 5717) mit Ether/*n*-Hexan (8:2) 0.19 g (11%) **9a** (R_f = 0.86) als zersetzliches gelbes Öl gewonnen. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.75, 1.0 AA'BB'-Signal (4H), 2.23d (J = 7.2 Hz, 2H), 4.05s (3H), 4.8–5.05m (2H), 5.67ddt (J = 15.4, 11.3 und 7.2 Hz, 1H).

18.0 mg (0.1 mmol) **9a** in 2 ml Methanol rührte man 1 h mit 0.15 g (1.1 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat, gab dann 5 ml Wasser zu, sättigte mit Kochsalz und schüttelte zweimal mit je 0.5 ml *n*-Pentan aus. Nach Trocknen über Calciumchlorid wurde der Pentan-Auszug gaschromatographisch analysiert: 150-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 50°C; Retentionszeiten (s): **12a**³¹ 2391, Dimethylcarbonat 2455, **11a** 4612, **13a** 4712, **14a** 4903, **15a** 5658. Auf OV 101 (Siliconöl) wurden **11a** und **13a** nicht getrennt. Produktverteilung s. Schema 2.

1-Methoxy-1-(2-propenyl)cyclopropan (11a): Zu 5.0 g (6.5 ml, 86 mmol) Methylvinylether in 30 ml trockenem THF tropfte man unter Stickstoff bei –78°C 54 ml 1.6 M *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan und ließ auf 0°C erwärmen. Zu dem nun vorliegenden 1-Methoxyvinyllithium⁶¹ gab man bei –65°C 12.0 g (0.1 mol) Allylbromid und rührte 3 d bei –65°C. Nach Erwärmen auf Raumtemp. goß man in 50 ml 20proz. Ammoniumchlorid-Lösung, trennte die organische Phase ab und schüttelte die wäßrige Phase mit 20 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Einengen (Vigreux-Kolonne, Badtemp. 40°C, 100 Torr) und Kurzwegdestillation i. Vak. trennte man durch präp. GC (0.5-m-Säule mit 20% Cabowax + 3% KOH auf Chromosorb P, 60°C) 1-Brom-1-methoxyethen [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.77s (3H), 4.52d (J = 3.4 Hz, 1H), 4.70d (J = 3.4 Hz, 1H)] und 2-Methoxy-1,4-pentadien (**16a**)⁷¹ ab [Ausb. 3.1 g = 37%; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.85d, br (J = 6 Hz, 2H), 3.56s (3H), 3.90s (2H), 4.95–5.3m (2H), 5.90ddt (J = 18, 10 und 6 Hz, 1H)].

In eine Mischung von 1.2 g (12.0 mmol) 2-Methoxy-1,4-pentadien (**16a**), 50 ml trockenem Pentan und 1.5 g Kupfer(I)-bromid leitete man unter Rühren (Magnetrührer, keine Schliffverbindungen!) Diazomethan, das aus 62.0 g (0.29 mol) *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid nach Lit.²³ entwickelt wurde. Anschließend spülte man noch 1 h mit Stickstoff, filtrierte, engte die Pentan-Lösung durch Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne ein und unterwarf den Rückstand einer Kurzwegdestillation (Raumtemp., 10⁻³ Torr). Neben 2-Methoxy-1,4-pentadien lag **11a** als einziges Produkt vor; es wurde durch präp. GC (wie oben) isoliert. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.45, 0.76 AA'BB'-Signal (4H), 2.40d, br (J = 6 Hz, 2H), 3.30s (3H), 4.95–5.3 m (2H), 5.90ddt (J = 19, 10 und 6 Hz, 1H).

C₇H₁₂O (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.92 H 10.62

2-(Methoxymethyl)-1,4-pentadien (13a): 2-Methylen-4-penten-1-ol (**18a**) wurde aus Allylmagnesiumbromid (55.0 g = 0.45 mol Al-

lylbromid, 13.0 g = 0.53 mol Magnesium, 200 ml Ether), 9.0 g (0.16 mol) Propargylalkohol und 3.0 g (15.7 mmol) Kupfer(I)-iodid nach Lit.¹⁰⁾ mit 59% Ausb. dargestellt. 3.0 g (30.6 mmol) **18a**, 1.5 g Natriumhydrid (55–60proz. Dispersion in Mineralöl), 10 ml (0.16 mol) Methyljodid und 20 ml Ether erhitzte man 16 h unter Rückfluß. Man hydrolysierte vorsichtig unter Eiskühlung mit 50 ml Wasser und trennte die organische Phase ab. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 10 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wusch man dreimal mit je 10 ml Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und fraktionierte über eine Vigreux-Kolonne. Ausb. 2.8 g (82%) **13a**²⁴⁾, Sdp. 116–120°C, Reinheit (GC) 92%. Ein reineres (99.7%) Präparat erhielt man durch präp. GC (4.5-m-Säule mit 15% Carbowax auf Chromosorb P, 100°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.80 d, br (*J* = 6 Hz, 2H), 3.34 s (3H), 3.87 s, br (2H), 4.9–5.25 m (4H), 5.86 ddt (*J* = 17, 9 und 6 Hz, 1H).

(1-Methoxy-2-propenyl)cyclopropan (**14a**): Cyclopropanmethanol²⁵⁾ erhielten wir mit 83% Ausb. durch LiAlH₄-Reduktion von Cyclopropancarbonsäure. Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat²⁶⁾ ergab Cyclopropancarbaldehyd²⁷⁾ (70%), der mit Vinylmagnesiumbromid zu 1-Cyclopropyl-2-propen-1-ol (**19a**)¹¹⁾ (71%) umgesetzt wurde. Methylierung nach den Angaben für **13a** lieferte 67% **14a**, Sdp. 117–119°C/760 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.1–0.6 m (4H), 0.75–1.25 m (1H), 3.05 dd (*J* = 7.3 und 7.0 Hz, 1H), 3.35 s (3H), 5.0–5.35 m (2H), 5.80 ddd (*J* = 18, 10 und 7 Hz, 1H).

C₆H₁₂O (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 75.00 H 10.76

5-Methoxyspirohexan (**15a**): Man erhitzte 3.57 g (10.0 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid²⁸⁾ in 30 ml trockenem Ether mit 0.385 g (9.8 mmol) Natriumamid 24 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. gab man langsam 0.50 g (5.0 mmol) 3-Methoxycyclobutanon (**20a**)¹²⁾ zu und erhitzte 15 min unter Rückfluß. Triphenylphosphanoxid wurde abfiltriert und die Lösung an einer 30-cm-Füllkörperkolonne auf ca. 5 ml eingeeengt. Nach Kurzwegdestillation (10^{–3} Torr) isolierte man durch präp. GC (1.5-m-Säule mit 15% Siliconöl OV 101 auf Chromosorb P, 65°C) 0.16 g (33%) 1-Methoxy-3-methylencyclobutan (**21a**). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.4–3.1 m (4H), 3.26 s (3H), 3.95 q (*J* = 6.4 Hz, 1H), 4.87 tt (*J* = 2.7 und 2.0 Hz, 2H).

C₆H₁₀O (98.2) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.36 H 10.33

Die Cyclopropanierung von **21a** (0.15 g) mit Diazomethan (aus 62 g *N*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluolsulfonamid/Kupfer(I)-bromid (1.2 g) in 30 ml *n*-Pentan folgte den Angaben für **11a**. Neben **21a** (69%) und **15a** (22.5%) enthielt das Produktgemisch noch eine weniger flüchtige, nicht identifizierte Verbindung (8.5%). **15a** wurde durch präp. GC (wie für **21a**) isoliert. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.45 s (4H), 2.20 d (*J* = 7 Hz, 4H), 3.26 s (3H), 4.12 q (*J* = 7 Hz, 1H). Das unerwartet einfache Aufspaltungsmuster entspricht dem des 5-Chlorspirohexans²⁹⁾.

C₆H₁₂O (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.98 H 10.69

1-(2-Methyl-2-propenyl)cyclopropancarbonsäure (**7b**): a) Zu Lithiumdiisopropylamid [LDA, bereitet aus 15 g (0.15 mol) Diisopropylamin in 200 ml Ether und 95 ml 1.6 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan] tropfte man bei –78°C unter Argon 22.5 g (0.12 mol) 2-Acetyl-4-methyl-4-pentensäure-ethylester (**3**)³⁰⁾ in 50 ml THF, ließ auf Raumtemp. erwärmen und gab 11.0 g (0.37 mol) trockenen Paraformaldehyd zu. Man rührte noch 1 h bei 25–30°C und erhitzte dann 2.5 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung in 150 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen. Man trennte die organische Phase ab, wusch sie mit wenig Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. Fraktionierende Destillation ergab 10.3 g (55%) 4-Methyl-2-methylen-4-pentensäure-

ethylester (**4**), Sdp. 47–49°C/6 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 t (*J* = 7 Hz, 3H), 1.73 s (3H), 2.96 s (2H), 4.16 q (*J* = 7 Hz, 2H), 4.6 m (2H), 5.46 s, br (1H), 6.13 s, br (1H).

Zu 12 g Natriumhydrid (55–60proz. Dispersion in Mineralöl) in 375 ml trockenem Dimethylformamid gab man unter Argon und unter starkem Rühren 55.2 g (0.25 mol) feingepulvertes, trockenes Trimethylsulfoxoniumiodid³¹⁾. Nach Abklingen der Wasserstoff-Eliminierung rührte man noch 15 min und gab dann 40.0 g (0.28 mol) **4** in 75 ml Dimethylformamid hinzu. Die Mischung wurde 1 h gerührt, mit 800 ml Wasser versetzt und sechsmal mit je 50 ml *n*-Pentan ausgeschüttelt. Die vereinigten Pentan-Auszüge wusch man mit wenig Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat, destillierte das Pentan über eine 10-cm-Kolonne ab und gewann durch Kurzwegdestillation des Rückstands 6.0 g (15%) 1-(2-Methyl-2-propenyl)-cyclopropancarbonsäure-ethylester (**5**). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.5–0.8 m (2H), 1.2 m (5H), 1.73 s (3H), 2.3 s (2H), 4.06 q (*J* = 7 Hz, 2H), 4.70 s, br (2H).

2.0 g (11.9 mmol) **5** und 4.0 g (71 mmol) Natriumhydroxid wurden in 20 ml Methanol/Wasser (1:1) 6 h unter Rückfluß erhitzt. Man säuerte mit verd. Schwefelsäure an, schüttelte mit Ether aus und trocknete die Etherlösung über Natriumsulfat. Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. und Kurzwegdestillation (ca. 60°C/10^{–3} Torr) ergab 0.8 g (48%) **7b**.

b) Eine Lösung von LDA in THF wurde nach Lit.³²⁾ aus 50.5 g (0.5 mol) Diisopropylamin, 3.5 g (0.5 mol) Lithiumgranulat, 26.0 g (0.25 mol) Styrol und 300 ml THF bereitet. Bei –20°C tropfte man innerhalb 0.5 h 20.0 g (0.23 mol) Cyclopropancarbonsäure (**6**) (8 h über Molekularsieb 3 Å getrocknet und anschließend destilliert) in 50 ml trockenem THF zu und rührte 16 h bei Raumtemp. Nun wurden 44.6 g (0.33 mol) 3-Brom-2-methyl-1-propen bei –5°C rasch zugetropft (Farbwechsel von Dunkelbraun nach Hellgelb). Anschließend erwärmte man 2 d auf 60–55°C, goß auf 150 g Eis und schüttelte fünfmal mit je 50 ml 2 N NaOH aus. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Ether gewaschen, unter Eiskühlung mit 10 N H₂SO₄ vorsichtig angesäuert und fünfmal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherauszüge wusch man mit 25 ml gesättigter Kochsalz-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Fraktionierende Destillation über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne ergab 9.5 g (47%) Cyclopropancarbonsäure und 4.8 g (15%) **7b**, Sdp. 59–65°C/0.2 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.81, 1.36 AA'BB'-Signal (4H), 1.76 s (3H), 2.30 s (2H), 4.73 s, br (2H), 10.4 s (1H).

[1-(2-Methyl-2-propenyl)cyclopropyl]nitrosocarbamidsäure-methylester (**9b**): Curtius-Abbau von **7b** nach der Vorschrift für **7a** ergab 58% [1-(2-Methyl-2-propenyl)cyclopropyl]carbamidsäure-methylester (**8b**), Schmp. 49°C (aus *n*-Hexan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.63, 0.80 AA'BB'-Signal (4H), 1.76 s, br (3H), 2.23 s, br (2H), 3.60 s (3H), 4.7 m (2H), 5.2 s, br (1H).

C₉H₁₅NO₂ (169.2) Ber. C 63.88 H 8.93 N 8.28
Gef. C 63.83 H 8.91 N 8.38

Nitrosierung von **8b** nach den Angaben für **8a** lieferte 14% **9b** als gelbes, zersetzliches Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.73, 0.93 AA'BB'-Signal (4H), 1.76 s (3H), 2.06 s (2H), 3.96 s (3H), 4.43 s, br (1H), 4.60 m (1H).

Nach alkalischer Spaltung von **9b**, wie für **9a** beschrieben, wurde gaschromatographisch analysiert: 157-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 60°C. Retentionszeiten (s): Dimethylcarbonat 1554, **12b** 1797, **15b** 2205, **14b** 2236, **13b** 2326, **11b** 2357. Auf Polypropylenglycol wurden **11b** und **13b** nicht getrennt. Produktverteilung s. Schema 2.

1-Methoxy-1-(2-methyl-2-propenyl)cyclopropan (11b): Analog zur Darstellung von **16a** erhielten wir **2-Methoxy-4-methyl-1,4-pentadien (16b)**⁷⁾ aus 1-Methoxyvinylolithium und 3-Brom-2-methyl-1-propen mit 32% Ausb.; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75s, br (3H), 2.82s (2H), 3.55s (3H), 3.95s (2H), 4.80s, br (2H). Cyclopropanierung von **16b** nach der Vorschrift für **16a** ergab ein Gemisch von **16b** (77%), **11b** (13%) und fünf nicht identifizierten Verbindungen (zusammen 10%), aus dem **11b** durch präp. GC (2.5-m-Säule Carbowax + KOH, 60°C) abgetrennt wurde. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.46, 0.80 AA'BB'-Signal (4H), 1.86s, br (3H), 2.30s (2H), 3.28s (3H), 4.84s, br (2H).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.14 H 11.13

(2-Methyl-2-propenyliden)cyclopropan (12b): 40.0 g (86.2 mmol) (3-Brompropyl)triphenylphosphoniumbromid⁹⁾ und 6.8 g (175 mmol) Natriumamid in 200 ml trockenem Ether erhitzte man 2 d unter Rückfluß. Nach Abkühlen gab man 5.0 g (71.3 mmol) Methacrolein zu (spontane Reaktion unter Aufsieden und Ausfallen von Triphenylphosphanoxid). Nach 1 h wurde filtriert, der größte Teil des Ethers über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen abdestilliert und der Rückstand einer Kurzwegdestillation i. Vak. unterworfen. Man erhielt 15 ml einer 35proz. Lösung von **12b** (Ausb. ca. 60%), aus der **12b** durch präp. GC (0.5-m-Säule mit 15% Fraktonitril III auf Chromosorb P, Raumtemp.) isoliert wurde. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0m (4H), 2.03s, br (3H), 5.08m (2H), 6.67q (*J* = 1.9 Hz, 1H).

C₇H₁₀ (94.1) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.15 H 10.68

2-(Methoxymethyl)-4-methyl-1,4-pentadien (13b): Methylierung von 4-Methyl-2-methylen-4-penten-1-ol (**18b**)³³⁾ nach der Vorschrift für **13a** lieferte **13b**, dessen NMR-Spektrum mit den Literaturangaben³⁴⁾ übereinstimmte.

(1-Methoxy-2-methyl-2-propenyl)cyclopropan (14b): Zu einer Lösung von Cyclopropyllithium³⁵⁾, bereitet aus 4.0 g (33 mmol) Cyclopropylbromid³⁶⁾ und 0.54 g (77 mmol) Lithiumgranulat in 35 ml Ether, tropfte man 2.3 g (33 mmol) unter Argon frisch destilliertes Methacrolein in 20 ml Ether. Man erhitzte 1 h unter Rückfluß, goß auf Eis, schüttelte mit Ether aus, wusch die Etherauszüge mit NaHSO₃-Lösung und trocknete über Magnesiumsulfat. Abdestillieren des Ethers über eine Kolonne ergab 3.7 g Rohprodukt, das bei fraktionierender Destillation zum Teil polymerisierte. Man erhielt 1.2 g (33%) **1-Cyclopropyl-2-methyl-2-propen-1-ol (19b)**, Sdp. 50–55°C/10 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.2–1.1m (5H), 1.13s (1H), 1.73s, br (3H), 3.23d (*J* = 8 Hz, 1H), 4.6m (1H), 4.8m (1H).

Methylierung von 1.0 g (8.9 mmol) **19b** nach der Vorschrift für **18a** lieferte 0.60 g (53%) **14b**. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.2–1.1m (5H), 1.67s, br (3H), 2.83d (*J* = 7 Hz, 1H), 3.10s (3H), 4.73s, br (2H).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.30 H 11.04

5-Methoxy-5-methylspirohexan (15b): 25 ml 2-Methoxy-1-propen und 10 ml Keten erhitzte man im Bombenrohr 16 h auf 100°C. Die flüchtigen Bestandteile der Reaktionsmischung wurden i. Vak. in eine Kühlfalle destilliert und anschließend bei 20 Torr fraktioniert. Man erhielt 4 g eines Rohprodukts, das laut GC 83% **3-Methoxy-3-methylcyclobutanon (20b)**, 11% 4-Methoxy-4-penten-2-on³⁷⁾ und 6% Diketen enthält. Eine Probe von **20b** wurde durch präp. GC (1.5-m-Carbowax, 100°C) abgetrennt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.55s (3H), 2.75–3.3 m (4H), 3.30s (3H).

C₈H₁₆O₂ (144.2) Ber. C 63.14 H 8.83 Gef. C 63.08 H 8.77

Wittig-Reaktion von 2.0 g (17.5 mmol) **20b** nach der Vorschrift für **20a** ergab nach präp. GC 0.70 g (36%) **1-Methoxy-1-methyl-3-**

methylen-cyclobutan (21b). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35s, br (3H), 2.3–3.0m (4H), 3.20s (3H), 4.87 quint (*J* = 2 Hz, 2H).

C₇H₁₂O (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 75.06 H 10.64

Die Cyclopropanierung von **21b** folgte den Angaben für **21a** bzw. **11a** (Umsatz 23%). **15b** wurde durch präp. GC (1.5-m-Säule, Siliconöl OV 101, 65°C) abgetrennt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.43s (4H), 1.46s, br (3H), 1.76, 2.40 A₂B₂-Signal (4H), 3.20s (3H).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.01 H 11.14

(1-Cyclopropyl-2-methyl-2-propenyl)-4-nitrobenzoat (22): 50 mg (0.45 mmol) **19b** in 2 ml Pyridin wurden unter Eiskühlung mit 1.0 g (5.4 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid versetzt und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Man verteilte zwischen Ether und Wasser, wusch die Etherphase mit 1 N H₂SO₄ und mit NaHCO₃-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte den Ether i. Vak.; Umkristallisieren des Rückstands aus Ether/*n*-Hexan ergab 70 mg (60%) **22**, Schmp. 40–41°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.4–0.9m (4H), 1.3m (1H), 1.92s (3H), 4.75s, br (1H), 4.92s, br (1H), 5.17s, br (1H), 8.18s (4H).

20 mg **22** und 20 mg 2,6-Lutidin in 5 ml trockenem Methanol rührte man 3 d bei Raumtemp. und erhitzte anschließend 2 h auf 50°C. GC-Analyse zeigte als einziges Produkt **14b**.

1-Methoxy-1-methyl-3-methylen-cyclopentan (26): Zu 1.53 g (4.8 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 5 ml trockenem Methanol gab man unter kräftigem Rühren 0.50 g (4.8 mmol) 1,3-Dimethylen-cyclopentan (**27**)¹³⁾. Nach 5 min tropfte man 5 ml 3 M NaOH und 5 ml 0.5 M NaBH₄ in 3 M NaOH zu und rührte 2 h bei Raumtemp. Man goß vom Quecksilber ab, verdünnte mit Wasser, sättigte mit Kochsalz, schüttelte mit Ether aus, trocknete die Etherauszüge über Natriumsulfat und engte durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen auf 2 ml ein. GC zeigte 41% **27**, 34% **26** [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35s (3H), 1.5–2.1m (2H), 2.3m (2H), 2.4m (2H), 3.28s (3H), 4.9m (2H)] und 25% 1,3-Dimethoxy-1,3-dimethylcyclopentan [¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35s (6H), 1.75–1.9m (6H), 3.21s (6H)]. **26** befand sich nicht unter den Desaminierungsprodukten von **10b**.

[1-(3-Butenyl)cyclopropyl]nitrosocarbaminsäure-methylester (34): Aus 12.0 g (95 mmol) **7a** erhielten wir durch Veresterung mit Diazomethan 13.1 g (98%) 1-(2-Propenyl)cyclopropan-carbonsäure-methylester (**28**), Sdp. 122°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.75, 1.25 AA'BB'-Signal (4H), 2.35d, br (*J* = 6 Hz, 2H), 3.65s (3H), 4.95–5.10m (2H), 5.85ddt (*J* = 18, 10 und 6 Hz, 1H).

C₈H₁₂O₂ (140.2) Ber. C 68.55 H 8.63 Gef. C 68.62 H 8.58

In eine Lösung von 13.0 g (93 mmol) **28** in 50 ml Ether leitete man bei 0°C mit einem Stickstoffstrom Diboran, das aus 2.8 g (74 mmol) Natriumboratan und 10 ml (81 mmol) Bortrifluorid-etherat in 25 ml trockenem Diglyme erzeugt wurde. Anschließend tropfte man 30 ml 3 N NaOH und 18 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zu und rührte 15 min bei Raumtemp. Die wäßrige Phase wurde mit Kochsalz gesättigt und viermal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wusch man mit Ammoniumeisensulfat-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte den Ether im Rotationsverdampfer. Das so erhaltene Rohprodukt (12.4 g, 85%) enthielt nach GC ca. 90% 1-(3-Hydroxypropyl)cyclopropan-carbonsäure-methylester (**29**); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.8, 1.25 AA'BB'-Signal (4H), 1.6m (5H), 3.7s + t, br (5H). Bei Destillation oder präp. GC erfolgte Lactonisierung zu **5-Oxaspiro[2.5]octan-4-on**³⁸⁾; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.74, 1.45 AA'BB'-Signal (4H), 1.7–2.2m (4H), 4.45t, br (2H).

12.0 g **29** (Rohprodukt, ca. 66 mmol) wurden in 150 ml trockenem Dichlormethan mit 30 g (0.14 g) Pyridiniumchlorochromat²⁶⁾ 1 h unter Rückfluß erhitzt. Man gab 200 ml Ether zu, goß vom schwarzen, teerartigen Rückstand ab und wusch diesen noch drei-

mal mit je 30 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden über eine kurze Säule mit Florisil filtriert. Das Lösungsmittel wurde über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand fraktioniert: 7.5 g (73%) 1-(3-Oxopropyl)cyclopropancarbonsäure-methylester (**30**), Sdp. 93–96°C/50 Torr, Reinheit (GC) 92%. Eine Probe wurde durch präp. GC weiter gereinigt (99.9%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.73, 1.25 AA'BB'-Signal (4H), 1.85t (*J* = 7 Hz, 2H), 2.70t, br (*J* = 7 Hz, 2H), 3.65s (3H), 9.80t (*J* = 1.2 Hz, 1H).

C₈H₁₂O₃ (156.2) Ber. C 61.52 H 7.74 Gef. C 61.64 H 7.67

Wittig-Reaktion von 7.4 g (47.4 mmol) **30** nach der Vorschrift für **20a** (Reaktionsdauer 5 min) ergab 5.8 g (79%) 1-(3-Butenyl)-cyclopropancarbonsäure-methylester (**31**), Sdp. 93–96°C/50 Torr. Eine Probe wurde durch präp. GC (1-m-Säule, Siliconöl SE 30, 80°C) gereinigt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70, 1.25 AA'BB'-Signal (4H), 1.42, t, br (*J* = 6 Hz, 2H), 2.05–2.45m (2H), 3.65s (3H), 4.85–5.1m (2H), 5.85ddt (*J* = 17, 10 und 6 Hz, 1H).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.19 H 9.09

3.0 g (19.4 mmol) **31** und 5.0 g (90 mmol) Kaliumhydroxid wurden in 30 ml Methanol/Wasser (1:1) 3 h unter Rückfluß erhitzt. Übliche Aufarbeitung (vgl. **7b**) und Kurzwegdestillation (70°C/10^{–2} Torr) ergab 1.9 g (70%) 1-(3-Butenyl)cyclopropancarbonsäure (**32**), Reinheit (GC) 99.8%. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80, 1.30 AA'BB'-Signal (4H), 1.65t, br (*J* = 7 Hz, 2H), 2.1–2.45m (2H), 4.85–5.1m (2H), 5.85ddt (*J* = 18, 9 und 7 Hz, 1H), 8.6s, br (1H).

C₈H₁₂O₂ (140.2) Ber. C 68.55 H 8.63 Gef. C 68.43 H 8.74

Curtius-Abbau von **32** nach der Vorschrift für **7a** ergab 79% [1-(3-Butenyl)cyclopropyl]carbamidsäure-methylester (**33**). — ¹H-NMR (CD₃SOCD₃): δ = 0.50, 0.58 AA'BB'-Signal (4H), 1.50t (*J* = 7 Hz, 2H), 1.95–2.3m (2H), 3.50s (3H), 4.85–5.1m (2H), 5.85ddt (*J* = 17, 10 und 7 Hz, 1H), 7.36s, br (1H).

C₉H₁₅NO₂ (169.2) Ber. C 63.88 H 8.93 N 8.28

Gef. C 63.81 H 8.91 N 8.23

Die Nitrosierung von **33** folgte den Angaben für **8a**. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel chromatographiert, das zuvor mit feuchtem Ether deaktiviert worden war (Säule 1.5 × 15 cm, Kieselgel Si 60, Laufmittel *n*-Hexan/Ether, 80:20). Man erhielt 34% **34** als zersetzliches gelbes Öl.

Nach alkalischer Spaltung von **34** mit Kaliumcarbonat in Methanol (vgl. **9a**) wurde gaschromatographisch analysiert: 157-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 80°C. Retentionszeiten (s): **37** 1102, Dimethylcarbonat 1139, **44** 1164, **36** 1487, **38** 1582, **40** 1625, **50** 1765, **43** 2011. Alle Produkte wurden auch auf Polypropylen-glycol (150 m, 80°C) getrennt.

1-(3-Butenyl)-1-methoxycyclopropan (**36**): 0.50 g (4.5 mmol) 2-Methoxy-1,5-hexadien³⁹⁾, 1.2 g (4.5 mmol) Diiodmethan, 0.30 g frisch hergestelltes Zink-Kupfer-Paar⁴⁰⁾ und 1.1 g 1,2-Dimethoxyethan wurden mit 1.5 ml trockenem Ether 4 h unter Rückfluß erhitzt, anschließend mit 10 ml Ether weitere 20 h. Man filtrierte, wusch zweimal mit 15 ml NH₄Cl-Lösung, mit Na₂CO₃-Lösung und mit Wasser und trocknete über Magnesiumsulfat. GC zeigte 80% Umsatz. **36** wurde von restlichem 2-Methoxy-1,5-hexadien durch präp. GC (2.5-m-Säule, Carbowax, 80°C) getrennt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.4, 1.0 AA'BB'-Signal (4H), 1.5–2.4m (4H), 3.25s (3H), 4.95–5.25m (2H), 5.90ddt (*J* = 17, 10 und 6 Hz, 1H).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.18 H 11.24

(3-Butenyliden)cyclopropan (**37**): Zu 0.70 g (5.3 mmol) (Brommethyl)cyclopropan⁴¹⁾ in 20 ml trockenem Ether tropfte man bei –100°C 4.5 ml einer 2.6 M Lösung von *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan. Nach 10 min gab man bei –80 bis –90°C 0.80 g (6.6 mmol) Allylbromid in 3 ml Ether zu und ließ auf Raumtemp. er-

wärmen. Die Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Wasser versetzt und die organische Phase abgetrennt. Man trocknete über Magnesiumsulfat, destillierte das Lösungsmittel über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne ab und isolierte aus dem Rückstand **37** durch präp. GC (1-m-Säule, Siliconöl SE 30, Raumtemp.). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.93s, br (4H), 2.83t sept (*J* = 7 und 1.2 Hz, 2H), 4.85–5.0m (2H), 5.65t quint (*J* = 7 und 2 Hz, 1H), 5.81ddt (*J* = 17, 10 und 7 Hz, 1H).

C₇H₁₀ (94.2) Ber. C 89.29 H 10.71 Gef. C 89.33 H 10.82

(1-Methoxy-3-butenyl)cyclopropan (**38**): Zu Allylmagnesiumbromid, dargestellt aus 5.0 g (41 mmol) Allylbromid und 1.5 g (62 mmol) Magnesium in 40 ml Ether, wurden 1.5 g (21.4 mmol) Cyclopropancarbaldehyd²⁷⁾ in 5 ml Ether getropft. Man erhitzte 1 h unter Rückfluß und arbeitete wie üblich auf (vgl. **14b**); Ausb. 2.0 g (83%), Reinheit (GC) 93%. Eine Probe 1-Cyclopropyl-3-buten-1-ol wurde durch präp. GC (2-m-Säule, Carbowax + KOH, 120°C) abgetrennt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0–1.0 m (5H), 1.60s, br (1H), 2.35m (2H), 2.96dt (*J* = 5 und 8 Hz, 1H), 5.05–5.2m (2H), 5.95ddt (*J* = 17, 10 und 7 Hz, 1H).

C₇H₁₂O (112.2) Ber. C 74.95 H 10.78 Gef. C 74.81 H 10.84

Methylierung von 0.40 g (3.6 mmol) 1-Cyclopropyl-3-buten-1-ol nach der Vorschrift für **13a** ergab nach präp. GC (1-m-Säule, Siliconöl SE 30, 80°C) 0.35 g (77%) **38**. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0–1.0m (5H), 2.37dd (*J* = 7 und 6 Hz, 2H), 2.67dt (*J* = 5 und 7 Hz, 1H), 3.40s (3H), 5.0–5.2m (2H), 5.94ddt (*J* = 17, 10 und 6 Hz, 1H).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.10 H 11.13

2-(Methoxymethyl)-1,5-hexadien (**40**): Methylierung von 2-Methylen-5-hexen-1-ol¹⁰⁾ nach der Vorschrift für **13a** und anschließende Reinigung durch präp. GC (3-m-Säule, Marlophen, 120°C) ergab **40** mit einer Reinheit (GC) von 99.9%. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.18s, br (4H), 3.33s (3H), 3.87s (2H), 4.95–5.15m (4H), 5.90ddt (*J* = 17, 10 und 6 Hz, 1H).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.02 H 11.17

4-Methylen-cyclohexanon-*p*-toluolsulfonohydrizon (**41**): 2.0 g (10.7 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrizid und 1.0 g (9.1 mmol) 4-Methylen-cyclohexanon (**45**)¹⁴⁾ in 10 ml Methanol wurden mit 5 Tropfen Chlorwasserstoff-gesättigtem Methanol 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen fällte man **41** durch vorsichtige Zugabe von Wasser aus, saugte ab und kristallisierte aus Methanol/Wasser um; Ausb. 2.1 g (83%), Schmp. 143–144°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30s, br (8H), 2.45s (3H), 4.75s (2H), 7.30, 7.85 AA'BB'-Signal (4H) (NH nicht sichtbar).

C₁₄H₁₈N₂O₂S (278.4) Ber. C 60.41 H 6.52 N 10.06

Gef. C 60.27 H 6.59 N 10.00

0.10 g (0.36 mmol) **41** wurden in 15 ml Methanol und 5 ml 0.1 N NaOCH₃ in Methanol 1 h belichtet (Quecksilberhochdrucklampe 150 W, Pyrex-Filter). Man verdünnte mit 80 ml Wasser, sättigte mit Kochsalz und schüttelte dreimal mit je 5 ml Ether aus. GC der Etherauszüge zeigte neben **43** (44.2%) und **44** (48.6%) zwei weitere Produkte (2.6 und 4.6%), die jedoch nicht mit **40** übereinstimmten. Nach Einengen der Etherlösung (30-cm-Vigreux-Kolonne) wurden die Hauptprodukte durch präp. GC (1-m-Säule, Siliconöl SE 30, 60°C) isoliert und durch ihre NMR-Spektren als 1-Methoxy-4-methylen-cyclohexan (**43**) (s.u.) und 4-Methylen-1-cyclohexen (**44**)⁴²⁾ identifiziert.

1-Methoxy-4-methylen-cyclohexan (**43**): LiAlH₄-Reduktion von **45** ergab 92% 4-Methylen-cyclohexanol (**46**)⁴³⁾, das nach der Vorschrift für **13a** verethert wurde. Nach präp. GC (0.5-m-Säule, Carbowax, 60°C) erhielt man **43** mit einer Reinheit (GC) von 99.9%. — ¹H-

NMR (CDCl₃): δ = 1.3–2.5 m (8H), 3.35 s (3H) und tt (J = 8 und 4 Hz, 1H), 4.64 s, br (2H).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.07 H 11.19

5-MethoxySpiro[2.4]heptan (50): Aus Spiro[2.4]heptan-4-on (47) erhielten wir durch LiAlH₄-Reduktion²⁹⁾ (73%) und Xanthogenat-Pyrolyse⁴⁴⁾ (59%) Spiro[2.4]hept-4-en (48). Hydroborierung von 48 ergab als Hauptprodukt (89%) Spiro[2.4]heptan-5-ol (49)⁴⁴⁾, das nach der Vorschrift für 13a methyliert wurde. Die Isolierung von 50 erfolgte mittels präp. GC (5-m-Säule, Carbowax, 70°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.15–0.65 m (4H), 1.25–2.15 m (6H), 3.30 s (3H), 3.95 quint, br (J = 7 Hz, 1H).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.05 H 11.13

[1-([4-D₂]-3-Butenyl)cyclopropyl]nitrosocarbamidsäure-methylester ([D₂]-34): Magnesiumamalgam aus 700 g (51.8 ml) Quecksilber und 2.1 g (86.4 mmol) Magnesium wurde unter Stickstoff mit 70 ml trockenem Ether überschichtet. Unter Rühren tropfte man langsam 10.5 g (38.7 mmol) CD₂I₂¹⁸⁾ und 5.5 g (35 mmol) 30 zu. 15 min nach Ende der Zugabe zeigte GC vollständigen Umsatz von 30. Neben [D₂]-31 (87%) waren zwei weitere Produkte (8.7 und 4.5%) entstanden. Man goß vom Bodenkörper ab und digerierte den Rückstand dreimal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers erhielt man 1.5 g (23%) [D₂]-31. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) fehlten die Vinylprotonen von 31 bei δ = 4.85–5.1.

Die Umwandlung von [D₂]-31 in [D₂]-32 (73%), [D₂]-33 (57%) und [D₂]-34 (44%) folgte den Angaben für 31–34. Zusätzlich wurde [D₂]-33 durch HPLC (Säule 1.5 × 20 cm, Silicagel Si 60, 5 μ m, *n*-Hexan/Ether, 8:2) gereinigt. Aus der Desaminierung von 0.25 g (1.25 mmol) [D₂]-34 (1.9 g = 13.7 mmol Kaliumcarbonat, 15 ml Methanol) wurde das Hauptprodukt [D₂]-40 (75.3%) durch präp. GC (1-m-Säule, Siliconöl SE 30, 40°C) abgetrennt. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) entsprach das Integral der Vinylprotonen bei δ = 4.95–5.1 2H (statt 4H bei 40). Das ²H-NMR-Spektrum (CCl₄) zeigte ein breites Signal bei δ = 4.6–5.3, aber keine Absorption im Bereich der Allylprotonen (δ = 2.2).

CAS-Registry-Nummern

3: 20962-70-3 / 4: 106434-67-7 / 5: 106434-68-8 / 7a: 80360-57-2 / 7b: 106434-69-9 / 8a: 106434-59-7 / 8b: 106434-70-2 / 9a: 106434-60-0 / 9b: 106434-71-3 / 10a: 106434-61-1 / 10b: 106434-72-4 / 11a: 106434-62-2 / 11b: 106434-73-5 / 12a: 80119-20-6 / 12b: 106434-74-6 / 13a: 57217-20-6 / 13b: 65669-06-9 / 14a: 106434-63-3 / 14b: 106434-75-7 / 15a: 106434-64-4 / 15b: 106434-76-8 / 16a: 32520-60-8 / 16b: 55951-55-8 / 18a: 30457-84-2 / 18b: 30457-93-3 / 19a: 24897-34-5 / 19b: 106434-77-9 / 20a: 30830-25-2 / 20b: 106434-78-0 / 21a: 106434-66-6 / 21b: 106434-79-1 / 22: 106434-80-4 / 26: 106434-81-5 / 27: 59219-48-6 / 28: 106434-82-6 / 29: 106434-83-7 / 30: 106434-84-8 / 31: 106434-85-9 / [D₂]-31: 106434-99-5 / 32: 106434-86-0 / [D₂]-32: 106435-00-1 / 33: 106434-87-1 / [D₂]-33: 106455-75-8 / 34: 106434-88-2 / [D₂]-34: 106435-01-2 / 35: 106434-89-3 / [D₂]-35: 106435-02-3 / 36: 106434-90-6 / 37: 106434-91-7 / 38: 106434-92-8 / 40: 106434-93-9 / [D₂]-40: 106435-03-4 / 41: 106434-97-3 / 43: 106434-94-0 / 44: 13407-18-6 / 45: 29648-66-6 / 46: 22428-85-9 / 47: 5771-32-4 / 47 (Alkohol durch Keton-Reduktion): 6749-50-4 / 47 (Xanthogenat): 106434-98-4 / 48: 52708-23-3 / 49: 19740-30-8 / 50: 106434-95-1 / 2-Methoxy-1,5-hexadien: 79368-59-5 / (Brommethylen)cyclopropan: 33745-37-8 / 1-Cyclopropyl-3-buten-1-ol: 106434-96-2 / 2-Methylen-5-hexen-1-ol: 70338-20-4 / 1-Brom-1-methoxyethen: 106434-65-5 / Methylvinylether: 107-25-5 / Allylbromid: 106-95-6 / Propargylalkohol:

107-19-7 / Cyclopropan-carbonsäure: 1759-53-1 / Cyclopropan-methanol: 2516-33-8 / Cyclopropan-carbaldehyd: 1489-69-6 / Vinylmagnesiumbromid: 593-60-2 / Methyltriphenylphosphoniumbromid: 1779-49-3 / Trimethylsulfoxoniumiodid: 1774-47-6 / 3-Brom-2-methyl-1-propen: 1458-98-6 / (3-Brompropyl)triphenylphosphoniumbromid: 3607-17-8 / Methacrolein: 78-85-3 / Cyclopropylbromid: 4333-56-6 / 2-Methoxy-1-propen: 116-11-0 / Keten: 463-51-4 / *p*-Toluolsulfonohydrazid: 1576-35-8

- ¹⁾ 45. Mitteilung: W. Kirmse, J. Rode, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3694.
- ²⁾ W. Kirmse, J. Rode, K. Rode, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3672.
- ³⁾ P. M. Warner, D. Le, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 893.
- ⁴⁾ Y. Ueno, H. Setoi, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3753.
- ⁵⁾ Übersicht: B. M. Trost, L. S. Melvin jr., *Sulfur Ylides*, Academic Press, New York 1975; Cyclopropanierung von Methacrylsäuremethylester (Ausb. 20%): S. R. Landor, N. Punja, *J. Chem. Soc. C*, **1967**, 2495.
- ⁶⁾ J. E. Baldwin, G. A. Höfle, O. W. Lever jr., *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 7125.
- ⁷⁾ Eine alternative Synthese von 16, ausgehend von Propenylboranen, beschreiben Y. N. Bubnov, M. S. Gregoryan, A. V. Tsyban, *Synthesis* **1980**, 902.
- ⁸⁾ W. v. E. Doering, W. R. Roth, *Tetrahedron* **19** (1963) 715.
- ⁹⁾ K. Utimoto, M. Tamura, K. Sisido, *Tetrahedron* **29** (1973) 1169.
- ¹⁰⁾ J. D. Duboudin, J. R. Jousseume, *J. Organomet. Chem.* **168** (1979) 1.
- ¹¹⁾ E. J. Corey, M. Petrzilka, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2537.
- ¹²⁾ J. B. Sieja, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 130.
- ¹³⁾ K. B. Wiberg, W. F. Bailey, M. E. Jason, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2711.
- ¹⁴⁾ B. Rickborn, M. T. Wuesthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 6894. — ^{14b)} A. Sonoda, I. Moritani, J. Miki, T. Tsuji, S. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 1777.
- ¹⁵⁾ R. Mayer, H. J. Schubert, *Chem. Ber.* **91** (1958) 768. — ^{15b)} D. E. Applequist, J. A. Landgrebe, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1543.
- ¹⁶⁾ R. Breslow, J. M. Hoffman jr., *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 2110.
- ¹⁷⁾ S. Itô, I. Itoh, Y. Fujise, T. Nakatsu, C. A. Senkler, P. v. R. Schleyer, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1979) 2379.
- ¹⁸⁾ D. Hasselmann, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3486.
- ¹⁹⁾ Übersicht: W. Kirmse, *Angew. Chem.* **88** (1976) 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 251.
- ²⁰⁾ W. Kirmse, H. Urbach, *Chem. Ber.* **105** (1972) 832.
- ²¹⁾ W. Kirmse, B. Brinkmann, *Chem. Ber.* **103** (1970) 925.
- ²²⁾ W. Kirmse, W. J. Baron, U. Seipp, *Angew. Chem.* **85** (1973) 994; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 924. — ^{22b)} W. Kirmse, O. Schnurr, H. Jendralla, *Chem. Ber.* **112** (1979) 2120.
- ²³⁾ Th. J. De Boer, H. J. Backer, *Org. Synth.* **4** (1963) 943.
- ²⁴⁾ F. Bernadov, L. Miginiac, C. R. Acad. Sci., Ser. C, **280** (1975) 1473.
- ²⁵⁾ S. Sarel, M. S. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5416.
- ²⁶⁾ E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647; Übersicht: G. Piancatelli, A. Scettri, M. D'Auria, *Synthesis* **1982**, 245.
- ²⁷⁾ N. J. Demjanov, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40** (1907) 4393.
- ²⁸⁾ G. Wittig, U. Schöllkopf, *Org. Synth.* **5** (1973) 751.
- ²⁹⁾ D. E. Applequist, J. A. Landgrebe, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 1536, 1543.
- ³⁰⁾ C. S. Marvel, F. D. Hager, *Org. Synth.* **1** (1932) 248.
- ³¹⁾ R. Kuhn, H. Trischmann, *Liebigs Ann. Chem.* **611** (1958) 117.
- ³²⁾ M. T. Reetz, W. F. Maier, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1471.
- ³³⁾ W. Sucrow, W. Richter, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3731.
- ³⁴⁾ M. Gaudemar, Y. Frangin, *J. Organomet. Chem.* **142** (1977) 9.
- ³⁵⁾ D. Seyferth, H. M. Cohen, *J. Organomet. Chem.* **1** (1963) 15.
- ³⁶⁾ J. S. Neck, *Org. Synth.* **5** (1973) 126.
- ³⁷⁾ E. Taskinen, V.-M. Mikkala, *Tetrahedron* **38** (1982) 613.
- ³⁸⁾ J. K. Crandall, R. J. Seidewand, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 697.
- ³⁹⁾ W. Kirmse, P. Sandkühler, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 1394.
- ⁴⁰⁾ E. Le Goff, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2048.
- ⁴¹⁾ A. T. Bottini, L. J. Cabral, *Tetrahedron* **34** (1978) 3187.
- ⁴²⁾ D. J. Coughlin, R. G. Salomon, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3784.
- ⁴³⁾ R. D. Stolow, T. Groom, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5781.
- ⁴⁴⁾ W. G. Dauben, J. L. Chitwood, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 3835.

[314/86]