

Diss ETH 6277

Mechanistische und synthetische Untersuchungen  
an Cyclopropanen

Abhandlung  
zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von  
Reinhard Dammann  
Dipl. Chem.  
geboren am 6. Juli 1948  
von der BRD

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. D. Seebach, Referent  
Prof. Dr. O. Jeger, Korreferent

1978

### Kurzfassung

Bei der Umsetzung von 7-Brom-7-lithiobicyclo[4.1.0]heptan mit tert-Butyllithium kann 7,7-Dilithiobicyclo[4.1.0]heptan auftreten, was auf Grund der Abfangprodukte (nach Protonierung bzw. Deuterierung) angenommen wird. Daneben kann stereoselektiv exo- bzw. endo-7-tert-Butylbicyclo[4.1.0]heptan entstehen.

Aus den Dibromcarbenaddukten an  $\Delta^2$ - und  $\Delta^3$ -Cholesten lassen sich nach Umsetzung mit n-Butyllithium und Cyclohexanon über 1-Brom-cyclopropylcarbinole an  $\Delta^2$ - bzw.  $\Delta^3$ -Cholesten anellierte Oxaspiropentane, Cyclobutanone und  $\gamma$ -Laktone darstellen.

Die beiden isomeren 7-Brom-7-lithiobicyclo[4.1.0]heptane werden getrennt an Aceton und (Michael-artig) an Benzalacetophenon addiert. Die so erhaltenen Produkte cyclisieren mit Kalium-tert-butanolat zu Oxaspiropentanen bzw. Spiropentylketonen. Diese nucleophilen Substitutionen am Cyclopropankohlenstoff verlaufen stereospezifisch unter Inversion, ebenso wie die Umwandlung von 7-Brombicyclo[4.1.0]heptan-3-ol in 6-Oxatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan. Auf Grund der Stereochemie, der Reaktionen an Deuterium-markierten 7-Brombicyclo[4.1.0]heptan-3-olen und des Vergleichs der Reaktivitäten verschiedener Bromhydrine (bei dem Epoxidringschluss) wird ein intramolekularer  $S_N2$ -artiger Verlauf dieser Cyclisierungen nahegelegt, also ein Mechanismus der bisher an Cyclopropanen noch nicht bewiesen werden konnte.

(1-Bromcyclopropyl)carbinole, die durch Reaktion von 1-Brom-1-lithiocyclopropanen mit Aldehyden oder Ketonen hergestellt werden, lassen sich säurekatalysiert zu 2-Brombutadienen, 2-Brompenta-1,4-dienen oder anderen Produkten einer Homoallylumlagerung umsetzen.

Unsymmetrische, aliphatische Ketone reagieren mit 1-Brom-1-lithiocyclopropanen zu Cyclobutanonen; in der Stereochemie entspricht diese Reaktion der Cycloaddition von Ketenen an Olefine.

Abstract

Reaction of 7-bromo-7-lithiobicyclo[4.1.0]heptanes with tert-butyllithium appears to give 7,7-dilithiobicyclo[4.1.0]heptane, as indicated by the products of protonation or deuteration. Exo- or endo-7-tert-butylbicyclo[4.1.0]heptane is formed stereospecifically as additional product.

The dibromocarbene adducts of  $\Delta^2$ - und  $\Delta^3$ -cholestene react, after Li-Br exchange with n-butyllithium, with cyclohexanone to give initially 1-bromocyclopropyl carbinols, and thence oxaspiropentanes. These last compounds have been converted into cyclobutanone and  $\gamma$ -lactone derivatives.

Both isomeric 7-bromo-7-lithiobicyclo[4.1.0]heptanes are separately condensed with acetone or benzalacetophenone (1,4-adduct). The products are cyclized to oxaspiropentanes or spiropentylketones, respectively, upon treatment with potassium tert-butylat. These nucleophilic substitutions at cyclopropane carbon proceed stereospecifically with inversion, as in the preparation of 6-Oxatricyclo[3.2.1.0<sup>2,7</sup>]octan from 7-bromobicyclo[4.1.0]heptan-3-ol. In view of these stereochemical results, and the reactions of deuterium labelled 7-bromobicyclo[4.1.0]heptan-3-ols, and finally comparison of the reactivity of several bromohydrines (in epoxide ring formation) an intramolecular S<sub>N</sub>2-type process is assumed to operate in these cyclization reactions.

(1-Bromocyclopropyl)carbinols, available by low-temperature quenching of the reaction products of 1-bromo-1-lithiocyclopropanes with aldehydes or ketones, undergo acid-catalysed ring-opening to 2-bromobutadienes, 2-bromopenta-1,4-dienes, or other products of homoallylic rearrangement.

Unsymmetrical, aliphatic ketones react with 1-bromo-1-lithiocyclopropanes to give cyclobutanones. The stereochemistry of the overall reaction corresponds to that of the cycloaddition of ketenes to olefins.