

SYNTHESIS COMMUNICATIONS

2-Cyclopropen-1,1-dicarbonsäure- und Bicyclo[1.1.0]butan-2,2-dicarbonsäure-diester¹

Günther MAIER*, Bernd WOLF

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, Bundesrepublik Deutschland

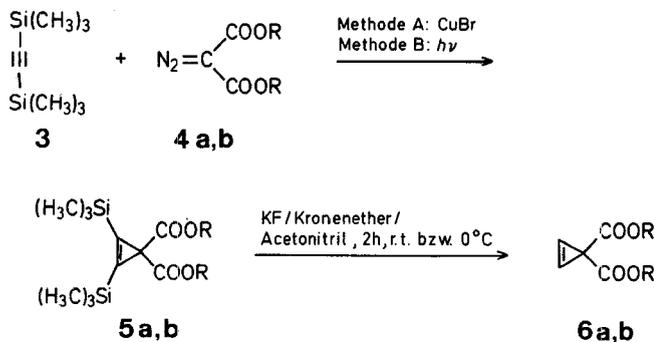
2-Cyclopropene-1,1-dicarboxylic and Bicyclo[1.1.0]butane-2,2-dicarboxylic Diesters

Cyclopropenation of bis[trimethylsilyl]-acetylene with diazomalonic esters affords 2,3-disilylated cyclopropene-1,1-dicarboxylic esters which are desilylated to 2-cyclopropene-1,1-dicarboxylic esters by treatment with potassium fluoride/crown ethers in acetonitrile. Two independent routes to silylated and non-silylated bicyclobutane-2,2-dicarboxylic esters are described.

Mit dem Ziel einer unabhängigen Herstellung des erstmals in einer Argon-Matrix isolierten Cyclopropenyliids (**1**)² und des als Tetraedran-Vorstufe diskutierten Bicyclobutylidens (**2**)^{3,4} haben wir die Synthese von geminalen Dicarbonsäureestern mit dem Cyclopropen- bzw. Bicyclobutan-Gerüst bearbeitet. Die bisher noch unbekanntenen, hier beschriebenen Ester **6** und **14** sollen letztlich in die Carbene **1** und **2** umgewandelt werden.



Die Umsetzung von Bis[trimethylsilyl]-acetylen (**3**) mit den Diazo-Verbindungen **4a** und **4b** führt unabhängig von der Methode [Thermolyse in Gegenwart von Kupfer(I)-bromid oder Photolyse] in 10–15% Ausbeute zu den silylierten Estern **5a** und **5b**. Diese gehen bei der Behandlung mit Kaliumfluorid/Kronenether glatt in die zugehörigen unsubstituierten Ester **6a** und **6b** über. Beide Ester sind überraschend stabil und zeigen unter Normalbedingungen keine Tendenz zur Polymerisation.



a R = CH₃

b R = *t*-C₄H₉

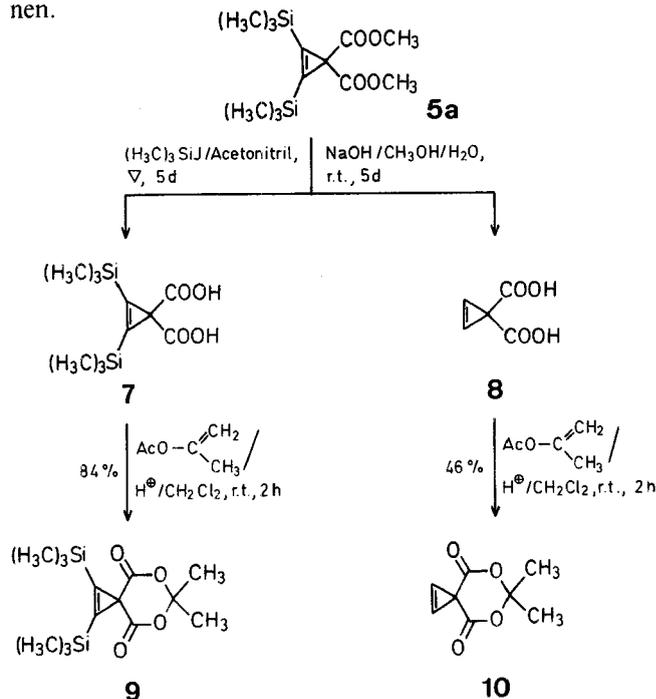
Durch geschickte Auswahl des Reagenzes kann man die Reaktion von **5a** auch in andere Richtungen lenken. Mit Iodotrimethylsilan erhält man die silylierte Dicarbonsäure **7**, bei der Hydrolyse mit Natronlauge entsteht die unsubstituierte Cyclopropen-1,1-dicarbonsäure (**8**). Beide Dicarbonsäuren

Concise, complete papers on

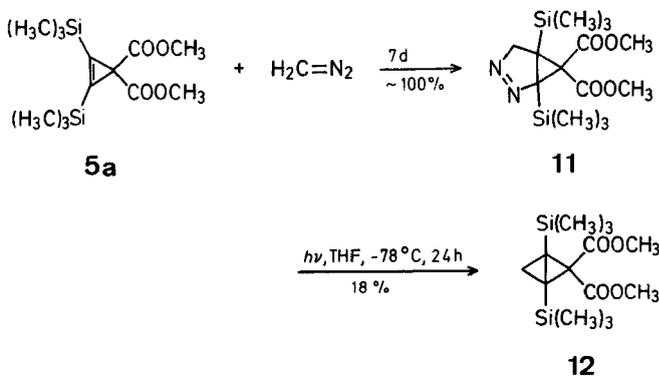
- New or improved synthetic methods
- Key intermediates for organic synthesis

Including full experimental and analytical data

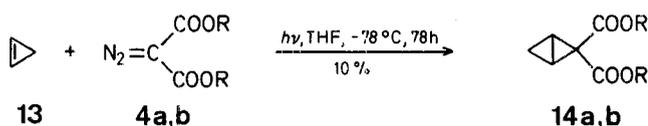
7 und **8** geben mit Isopropenyl-acetat unter Säure-Katalyse die Meldrumsäure-Derivate **9** und **10**, die ihrerseits als Kandidaten für die pyrolytische Erzeugung von Cyclopropenyliid (**1**) bzw. seiner disilylierten Form betrachtet werden können.



Dimethyl-2,3-bis[trimethylsilyl]-cyclopropen-1,1-dicarboxylat (**5a**) ist ein geeignetes Edukt zur Synthese von Bicyclobutan-Derivaten. Mit Diazomethan erhält man aus dem Diester **5a** leicht das Addukt **11**, dessen Bestrahlung in 18% Ausbeute Dimethyl-1,3-bis[trimethylsilyl]-bicyclobutan-2,2-dicarboxylat (**12**) ergibt.



Die unsubstituierten Bicyclobutandicarbonsäure-ester **14a** und **14b** erhält man durch Reaktion von Cyclopropen mit den Diazomalonsäure-estern **4a** bzw. **4b**. Bei Anwendung der photochemischen Variante erhält man nach (verlustreicher) chromatographischer Reinigung ~10% Diester **14a** bzw. **14b**. Auch diese Verbindungen sind ziemlich beständig und lassen sich unter Normalbedingungen ohne Schwierigkeiten handhaben.



13
a R = CH₃
b R = *t*-C₄H₉

Dimethyl-2,3-bis[trimethylsilyl]-2-cyclopropen-1,1-dicarboxylat (5a):

Methode A, CuBr-Katalyse: Entsprechend der für **5b** angegebenen Vorschrift wird Dimethyl-diazomalonat (**4a**; 50 g, 0.31 mol) mit Bis[trimethylsilyl]-acetylen (**3**; 200 g) in Gegenwart von Kupfer(I)-bromid (4.4 g, 0.03 mol) umgesetzt. Aufarbeitung wie bei **5b**; Ausbeute an **5a**: 11.2 g (12%). Als Nebenprodukt kann Dimethyl-bromomalonat (1.4 g) isoliert werden. Der Destillationsrückstand enthält als Hauptprodukt Tetramethyl-ethentetracarboxylat.

Methode B, Photolyse: Eine Lösung von Dimethyl-diazomalonat (**4a**; 3.95 g, 0.025 mol) in Bis[trimethylsilyl]-acetylen (**3**; 45 g) wird 7 d mit einem Quecksilber-Höchstdruckbrenner (Filter: KG 1, $\lambda > 310$ nm) belichtet. Es werden 89% der theoretischen Menge an Stickstoff abgegeben. Fraktionierende Destillation des Pyrolyseproduktes ergibt **5a** als farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 1.02 g (13.5%); Kp: 72°C/0.01 torr.

C₁₃H₂₄O₄Si₂ ber. C 51.96 H 8.05
 (300.5) gef. 51.86 8.05

M.S.: *m/e* = 300 (M⁺, 7%).

Di-*t*-butyl-2,3-bis[trimethylsilyl]-2-cyclopropen-1,1-dicarboxylat (5b):

Methode A, CuBr-Katalyse: Ein Gemisch von Bis[trimethylsilyl]-acetylen (**3**; 40 g) und Kupfer(I)-bromid (1.5 g, 10 mmol) wird unter Schutzgas (N₂ oder Ar) zum Sieden erhitzt (134°C). Unter diesen Bedingungen läßt man innerhalb von 20 h eine Lösung von Di-*t*-butyl-diazomalonat (**4b**; 38.5 g, 0.16 mol in **3** (100 g)) zutropfen (möglichst aus einem Präzisionstropftrichter). Nach beendeter Zu-

gabe und Abklingen der Gasentwicklung wird überschüssiges Edukt **3** im Vakuum abdestilliert. Die säulen-chromatographische Trennung des Rückstandes (Silikagel, Pentan/Ether 5/2) ergibt zwei Fraktionen, in denen **5b** stark angereichert vorliegt. Die vollständige Auftrennung erfolgt mittels präparativer Gas-Chromatographie. Ausbeute an **5b**: 7.4–9.2 g (12–15%); daneben erhält man Di-*t*-butyl-2-trimethylsilyl-2-cyclopropen-1,1-dicarboxylat (5–7%), eine geringe Menge nicht umgesetztes **4b** und Di-*t*-butyl-malonat.

Methode B, Photolyse: Umsetzung und Aufarbeitung wie bei **5a**; Ausbeute an **5b**: 9–12%; farbloser Feststoff, F: 39°C.

C₁₉H₃₀O₄Si₂ ber. C 59.32 H 9.43
 (384.7) gef. 58.94 9.49

M.S.: *m/e* = 284 (M⁺ – Isobuten – CO₂, 13%).

Dimethyl-2-cyclopropen-1,1-dicarboxylat (6a):

Der Ester **5a** (1.22 g, 4 mmol) wird in Acetonitril (7 ml) gelöst. Hierzu gibt man Kaliumfluorid (700 mg, 12 mmol) und Dibenzo-18-krone-6 (430 mg, 1.2 mmol). Das Gemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert. Das Solvens wird abgedampft und der Rückstand dünn-schicht-chromatographisch aufgetrennt; Ausbeute an **6a**: 560 mg (89%); farblose Flüssigkeit.

C₇H₈O₄ (156.1)

M.S.: *m/e* = 156 (M⁺, 3%).

M.S. (hoch-aufgelöst): *m/e* ber. 156.0422, gef. 156.0420.

Di-*t*-butyl-2-cyclopropen-1,1-dicarboxylat (6b):

Der Ester **5b** (140 mg, 0.36 mmol) wird in Acetonitril (4 ml) gelöst. Hierzu gibt man Kaliumfluorid (52 mg, 9 mmol) und Dibenzo-18-krone-6 (50 mg, 0.13 mmol). Das Gemisch wird 2 h bei 0°C gerührt und dann filtriert. Das Solvens wird abgedampft und der Rückstand mittels Flash-Chromatographie aufgetrennt (Silikagel, Ether); Ausbeute an **6b**: 78 mg (90%); farblose Kristalle, F: 117°C.

C₁₃H₂₀O₄ ber. C 64.98 H 8.39
 (240.3) gef. 65.03 8.34

M.S.: *m/e* = 240 (M⁺, 0.5%).

Tabelle. Spektrometrische Daten der hergestellten Verbindungen

Verbindung	I. R. ν [cm ⁻¹]	¹ H-N. M. R. (CDCl ₃ ^a oder Aceton- <i>d</i> ₆ ^b /TMS _{int}) δ [ppm]	¹³ C-N. M. R. (CDCl ₃ /TMS _{int}) ^a oder in Kapillare ^c /TMS _{ext} δ [ppm]
5a	(Film): 1725	3.67 (s, 6H, OCH ₃); 0.25 (s, 18H, Si—CH ₃) ^a	172.4 (C=O); 123.0 (C=C); 51.6 (OCH ₃); 31.7 (quart. C); –1.7 (Si—CH ₃) ^a
5b	(CCl ₄): 1710	1.45 (s, 18H, C—CH ₃); 0.27 (s, 18H, Si—CH ₃) ^a	171.8 (C—O); 124.0 (C=C); 79.7 [O—C(CH ₃) ₃]; 34.1 (quart. C); 28.1 (CH ₃); –1.4 (Si—CH ₃) ^a
6a	(Film): 1730, 1670	6.90 (s, 2H, CH=CH); 3.76 (s, 6H, OCH ₃) ^a	171.8 (C=O); 102.9 (C=C); 52.4 (CH ₃); 29.7 (quart. C) ^b
6b	(CHCl ₃): 1720, 1665	6.85 (s, 2H, CH=CH); 1.55 (s, 18H, C—CH ₃) ^a	170.9 (C=O); 103.3 (C=C); 81.1 [O—C(CH ₃) ₃]; 32.4 (quart. C); 28.0 (CH ₃) ^a
7	(KJ): 1705	10.25 (s, COOH); 0.27 (s, Si—CH ₃) ^b	177.6 (C=O); 120.0 (C=C); 30.5 (quart. C); –1.6 (Si—CH ₃) ^b
8	(KJ): 1705	11.40 (br. s); 7.12 (s) ^b	176.2 (C=O); 99.4 (C=C); 27.7 (quart. C) ^b
9	(KJ): 1735	1.83 (s, 6H, C—CH ₃); 0.33 (s, 18H, Si—CH ₃) ^a	170.6 (C=O); 116.8 (C=C); 103.7 (O—C—O); 29.8 (quart. C); 27.7 (CH ₃); –1.5 (Si—CH ₃) ^a
10	(CHCl ₃): 1745	7.14 (s, 2H, CH=CH); 1.83 (s, 6H, C—CH ₃) ^b	170.1 (C=O); 105.0 (O—C—O); 97.3 (C=C); 27.8 (CH ₃); 27.5 (quart. C) ^b
11	(KJ): 1737, 1535	5.36, 4.52 (AB-System, <i>J</i> = 20 Hz, 2H, CH ₂); 3.76 (s, 3H, OCH ₃); 3.58 (s, 3H, OCH ₃); 0.38 (s, 9H, Si—CH ₃); 0.16 (s, 9H, Si—CH ₃) ^a	168.0 (C=O); 165.5 (C=O); 84.2 (CH ₂); 80.6 (N—C—Si); 52.9 (OCH ₃); 52.7 (OCH ₃); 43.8 (quart. C); 30.3 (CH ₂ —C—Si); –0.2 (Si—CH ₃); –0.8 (Si—CH ₃) ^a
12	(Film): 1740	3.60 (s, 3H, OCH ₃); 3.53 (s, 3H, OCH ₃); 0.92 (s, 1H, <i>exo</i> -H); 0.43 (s, 1H, <i>endo</i> -H); 0.16 (s, 18H, Si—CH ₃) ^b	167.6 (C=O); 167.4 (C=O); 56.9 (quart. C); 51.4 (OCH ₃); 51.1 (OCH ₃); 26.0 (sek. C); 17.1 (Brückenkopf-C); –1.0 (Si—CH ₃) ^c
14a	(CCl ₄): 1745	3.70 (s, 3H, OCH ₃); 3.66 (s, 3H, OCH ₃); 2.42 (d, 2H, Brückenkopf-H); 1.68 (m, 1H, <i>exo</i> -H);	167.3 (C=O); 166.1 (C=O); 56.8 (quart. C); 52.2 (OCH ₃); 51.6 (OCH ₃); 26.0 (sek. C); 10.0 (Brückenkopf-C) ^c
14b	(CDCl ₃): 1730	2.25 (d, 2H, Brückenkopf-H); 1.68–1.56 (m, 1H, <i>exo</i> -H); 1.50 (s, 18H, C—CH ₃); 1.01 (s, verbreitert, <i>endo</i> -H) ^a	167.0 (C=O); 165.6 (C=O); 82.3 [OC(CH ₃) ₃]; 81.1 [OC(CH ₃) ₃]; 59.2 (quart. C); 28.0 (2 × C—CH ₃); 26.4 (sek. C); 10.5 (Brückenkopf-C) ^a

2,3-Bis[trimethylsilyl]-2-cyclopropen-1,1-dicarbonsäure (7):

Ein Gemisch von Diester **5a** (3.8 g, 12.6 mmol), Chlorotrimethylsilylan (4.1 g, 37.8 mmol), Natriumiodid (wasserfrei; 5.6 g, 37.8 mmol) und Acetonitril (6 ml) wird unter Schutzgas (N₂ oder Ar) 5 Tage unter Rückfluß gekocht (danach läßt sich mittels T.L.C. der Diester **5a** nicht mehr nachweisen). Man gibt Wasser (50 ml) zu und rührt das Gemisch 1 h bei Raumtemperatur. Das Acetonitril wird abdestilliert, die zurückbleibende wäßrige Lösung mit Natriumchlorid gesättigt und mit Ether (5 × 30 ml) extrahiert. Der Extrakt wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand aus Ether umkristallisiert; Ausbeute an **7**: 2.85 g (83%); farblose Kristalle, F: 139°C (Zers.).

C₁₁H₂₀O₄Si₂ ber. C 48.49 H 7.40
(272.4) gef. 48.72 7.42

M.S.: *m/e* = 254 (M⁺ - H₂O, 41 %).

2-Cyclopropen-1,1-dicarbonsäure (8):

Der Diester **5a** (3.15 g, 10.5 mmol) wird in einer 20%igen Lösung von Natriumhydroxid in Methanol/Wasser (1/1; 15 ml) 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird das Methanol abgezogen und der Rückstand mit Wasser (6 ml) verdünnt. Dieses Gemisch wird mit Ether (3 × 30 ml) extrahiert; die wäßrige Phase wird unter Eis/Kochsalz-Kühlung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert und erneut mit Ether (5 × 30 ml) extrahiert. Die Extrakte werden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Solvens abgedampft und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert; Ausbeute an **8**: 0.96 g (71%); farblose Kristalle, F: 131°C (Zers.).

C₅H₄O₄ (128.1)

M.S.: *m/e* = 128 (M⁺, 7 %).

M.S. (hochaufgelöst): *m/e* ber. 128.01094 gef. 128.01100

6,6-Dimethyl-1,2-bis[trimethylsilyl]-4,8-dioxo-5,7-dioxaspiro[2.5]oct-1-en (9):

Ein Gemisch von Dicarbonsäure **7** (2.44 g, 8.95 mmol), Dichloromethan (25 ml) und Isopropenylacetat (990 mg, 9.88 mmol) wird gerührt und in Abständen von 10 min mit geringen Mengen (insgesamt 6 Tropfen) konzentrierter Schwefelsäure versetzt, wobei eine klare rote Lösung entsteht. Nach 2 h bei 25°C wird das Solvens abgezogen, der Rückstand mit Wasser (200 ml) aufgeschlämmt, und dieses Gemisch mit Dichloromethan (3×100 ml) extrahiert. Der organische Extrakt wird eingedampft und der feste Rückstand (84%) zunächst durch präparative Gas-Chromatographie (Chromosorb G-NAW, 3% OV 101) und danach durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (SI 100, Ether/Hexan 1/9) gereinigt; Ausbeute an **9**: 2.00 g (72%); farbloser Feststoff, F: 95°C.

C₁₄H₂₄O₄Si₂ ber. C 53.80 H 7.74
(312.5) gef. 53.69 7.79

M.S.: *m/e* = 254 (M⁺ - Aceton, 45 %).

6,6-Dimethyl-4,8-dioxo-5,7-dioxaspiro[2.5]oct-1-en (10):

Herstellung wie **9** aus Dicarbonsäure **8** (932 mg, 7.28 mmol) und Isopropenylacetat (800 mg, 8.0 mmol) in Dichloromethan (15 ml). Die Aufarbeitung wie bei **9** ergibt ein braunes Öl, das mittels Flash-Chromatographie (Ether) gereinigt wird; Ausbeute an **10**: 557 mg (46%); farblose Kristalle, F: 102°C.

C₈H₈O₄ ber. C 57.14 H 4.79
(168.1) gef. 57.08 4.67

M.S.: *m/e* = 168 (M⁺, 0.8 %).

6,6-Dimethoxycarbonyl-1,5-bis[trimethylsilyl]-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en (11):

Der Diester **5a** (3.1 g, 10.3 mmol) wird 7 Tage mit einer Lösung von Diazomethan in Ether (0.5 mmol/ml; 100 ml) bei 0°C stehen gelassen. Abdampfen des Solvens gibt dann die praktisch reine Verbindung **11**; Ausbeute: 3.93 g (98%); farbloser Feststoff, F: 49°C.

C₁₄H₂₆O₄N₂Si₂ ber. C 49.09 H 7.65 N 8.17
(342.5) gef. 49.15 7.56 8.02

M.S.: *m/e* = 342 (M⁺, 3 %).

Dimethyl-1,3-bis[trimethylsilyl]-bicyclobutan-2,2-dicarboxylat (12):

Eine Lösung des Pyrazolin-Derivates **11** (2.0 g, 5.83 mmol) in Tetrahydrofuran (75 ml) wird in einer Tauchschacht-Apparatur 24 h bei -78°C belichtet (TQ-Lampe 150, Duran-Filter, λ > 300 nm). Anschließend wird das Solvens abgezogen. Der Rückstand enthält laut G.L.C.-Analyse 18% an Produkt **12**. Dieses Produkt wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Ether/Pentan 1/2) und anschließende präparative Gas-Chromatographie rein erhalten; Ausbeute: 60 mg (3.2%); farbloses Öl.

C₁₄H₂₆O₄Si₂ ber. C 53.46 H 8.33
(314.5) gef. 53.75 8.39

M.S.: *m/e* = 314 (M⁺, 4 %).

Dimethyl-bicyclobutan-2,2-dicarboxylat (14a):

Eine Lösung von Dimethyl-diazomalonat (**4a**; 2.5 g, 15.8 mmol) in Tetrahydrofuran (75 ml) wird in einer Tauchschacht-Belichtungsapparatur auf -196°C abgekühlt. Über eine Brücke kondensiert man gereinigtes Cyclopropen (**13**; 3.17 g, 79 mmol) bei einem Druck von 0.01 torr ein. Die Belichtung erfolgt über 48 h bei -78°C (TQ-Lampe 150, Duran-Filter, λ > 300 nm). Anschließend wird das Solvens abdestilliert. Das zurückbleibende Produkt wird mittels Flash-Chromatographie vorgereinigt und der reine Diester **14a** danach durch präparative Gas-Chromatographie isoliert; Ausbeute: 330 mg (12%). Bei der gas-chromatographischen Abtrennung tritt offenbar trotz Einhaltung niedriger Temperaturen (50–150°C) teilweise Zersetzung ein [Ausbeute laut G.L.C.-Analyse des Rohproduktes: ~25% **14a**]; farblose Flüssigkeit.

C₈H₁₀O₄ ber. C 56.46 H 5.92
(170.2) gef. 56.25 5.93

M.S.: *m/e* = 170 (M⁺, 7 %).

Di-*t*-butyl-bicyclobutan-2,2-dicarboxylat (14b):

Umsetzung und Aufarbeitung wie bei **14a**. Das Produkt **14b** läßt sich auf diese Weise aber nicht in ganz reiner Form isolieren; es ist stets durch ein Nebenprodukt verunreinigt, das mit nahezu gleicher Retentionszeit wandert. Eine praktisch vollständige Trennung gelingt erst durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (250 × 8 mm, SI 100/7 μm, Ether/Hexan 5/95); Ausbeute: 10%; farbloses Öl.

C₁₄H₂₂O₄ (254.3)

M.S.: *m/e* = 198 (M⁺ - Isobuten, 5 %).

M.S. (hochaufgelöst): *m/e* ber. 198.0892, gef. 198.0897.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie unterstützt.

Herrn Prof. Dr. H. J. Bestmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

Eingang: 26. Februar 1985

* Korrespondenz-Adresse.

¹ Kleine Ringe, 58. Mitteilung, -57. Mitteilung: Maier, G., Reuter, K. A., Franz, L., Reisenauer, H. P. *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1845.

² Reisenauer, H. P., Maier, G., Riemann, A., Hoffmann, R. W. *Angew. Chem.* **1984**, 96, 596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 641.

³ Shevlin, P. B., Wolf, A. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 406, 5291.

⁴ Peterson, R. F., Baker, R. T. K., Wolfgang, R. L. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4749.