

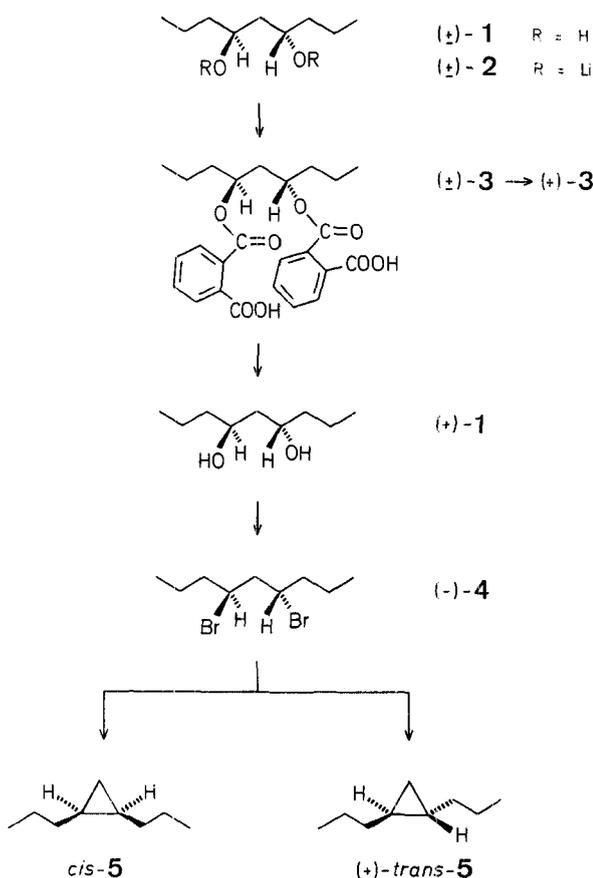
Optisch aktives Dipropylcyclopropan durch enthalogenierende Cyclisierung von optisch aktivem 4,6-Dibrom-nonan

Manfred SCHLOSSER* und Gerd FOUQUET

Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg und Institut für experimentelle Krebsforschung am Deutschen Krebsforschungszentrum, Heidelberg

Die Literatur meldet bislang nur ganz vereinzelt Synthesen optisch aktiver Cyclopropane¹. Wir möchten nun am Beispiel des 1,2-Dipropylcyclopropan einen neuen Zugang aufzeigen, der uns ebenso einfach wie allgemeingültig zu sein scheint.

Ausgehend von *dl*-Nonan-4,6-diol (**1**) wurde über das Dilithiumdiolat **2** der Bis-phthalsäurehalbester **3** hergestellt. Mit dessen Brucin-Verbindung gelang die Racemat-Spaltung in einem einzigen Kristallisationsschritt. Es wurde zum optisch aktiven Nonandiol verseift und dieses in das entsprechende Dibromid **4** übergeführt. Die Behandlung mit Lithiumamalgam lieferte neben dem (inaktiven) *cis*-Isomer optisch aktives *trans*-Dipropylcyclopropan.



Eine genaue Analyse des stereochemischen Verlaufes der Cyclopropan-Bildung verlangt nun freilich noch die Kenntnis der absoluten Konfigurationen von $(-)$ -**4** und $(+)$ -**5** sowie der maximalen Drehwerte dieser Verbindungen.

cis- und (optisch aktives) *trans*-Dipropylcyclopropan (**5**):

Optisch aktives Nonan-4,6-diol (1): Nonan-4,6-dion² (25 g) wurde mit einem geringen Überschuß von Natriumboratan zu Nonan-4,6-diol reduziert³. Das *dl*-Diastereomer **1** ließ sich aus Pentan-Lösung (50 ml) fraktioniert kristallisieren; Ausbeute: 33% (bez. auf eingesetztes Dion); F: 65–67°. Nach Überführung in die O,O-Dilithium-Verbindung **2** wurde mit 2 Äquivalenten Phthal-

säureanhydrid umgesetzt. Das Gemisch wurde 12 Stunden gerührt und das 4,6-Bis-[2-hydroxycarbonyl-benzoyloxy]-nonan (**3**, Nonan-4,6-diol-bis-phthalsäurehalbester) isoliert; Ausbeute: 97%; Zers. 126.5–127°. Dicarbonsäure **3** und 2 Äquivalente Brucin-dihydrat wurden zusammen in warmem Aceton (80 ml) aufgelöst⁴. Aus der klaren Lösung scheiden sich nach 12 Stunden 42% eines Salzes ab; Zers. 173–173.5°; $[\alpha]_D^{20}$: –14.7°. Umkristallisieren veränderte den spezifischen Drehwert nicht mehr. Verdünnte Salzsäure setzte aus dem Brucin-Salz die optisch aktive Dicarbonsäure **3** frei; $[\alpha]_D^{20}$: +49.6°. Diese Säure wurde zum Diol **1** hydrolysiert; Ausbeute: 91% (bez. auf optisch aktives Brucin-Salz); $[\alpha]_D^{20}$: +21.1°; F: 53–53.5°.

Optisch aktives 4,6-Dibrom-nonan (4): Das optisch aktive Diol **1** (3.2 g) wurde in Dichlormethan (20 ml) gelöst und binnen 1 Stunde unter Rühren zu einer eisgekühlten Suspension von Triphenylphosphin-dibromid (2 Äquiv.) in Benzol (50 ml) getropft. Nach Abziehen der Lösungsmittel wurde das entstandene 4,6-Dibrom-nonan (**4**) mit Petroläther extrahiert und durch Chromatographie an Silica-Gel gereinigt; Ausbeute: 81% (bez. auf Diol); $[\alpha]_D^{20}$: –25.3°.

cis- und trans-Dipropylcyclopropan (5): Das optisch aktive 4,6-Dibrom-nonan wurde in siedendem Tetrahydrofuran 12 Stunden mit Lithium-amalgam (1.6 g) behandelt und ergab so eine Ausbeute von 76% *cis*- und *trans*-Dipropylcyclopropan (**5**) im Verhältnis 46:54%. Nach der Isomerentrennung mittels präparativer G.L.C. (6 m, 30% SE 30, 120°) erwies sich das *trans*-Isomer von **5** als optisch aktiv; $[\alpha]_D^{20}$: +20.8°, korrigiert⁷.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, und dem Fonds der chemischen Industrie, Frankfurt, für wertvolle Unterstützung.

Eingang: 24. November 1971

* Neue Adresse: Institut de Chimie Organique de l'Université, Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne.

¹ W. von E. DOERING, W. KIRMSE, Tetrahedron **11**, 272 (1960).
H. NOZAKI, H. TAKAYA, S. MORIUTI, R. NOYORI, Tetrahedron **24**, 3658 (1968).

² R. G. BERGMAN, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 7405 (1969).
W. R. MOORE, H. W. ANDERSON, S. D. CLARK, T. M. OZRETICH, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 4932 (1971).

³ A. BRÄNDSTRÖM, Arkiv för Kemi **3**, 365 (1951).

⁴ Methode: J. DALE, J. Chem. Soc. **1961**, 913.

⁵ Methode: W. THEILACKER, Herstellung optisch aktiver aus inaktiven Verbindungen, in HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, 4. Aufl., herausgegeben von E. C. MÜLLER, Band IV/2, S. 527, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1955.

⁶ Alle Drehwerte wurden anhand von Äthanol-Lösungen bestimmt.

⁷ Die gleichen Diastereomerenverhältnisse erhält man ausgehend von dem *meso*-Dibromid. Im Gegensatz zu der Bildung des Dimethylcyclopropan aus 2,4-Dibrom-pentan mit Butyllithium [B. M. TROST, W. L. SCHINSKI, F. CHEN, J. B. MANZ, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 681 (1971)] verläuft also die enthalogenierende Cyclisierung des 4,6-Dibrom-nonans *stereokonvergent*.

In Wirklichkeit gelangte man ausgehend von einem optisch unreinen 4,6-Dibrom-nonan, $[\alpha]_D^{20}$: –18.4, zu einem *trans*-**5** mit $[\alpha]_D^{20}$: +14.0.