

Neuere Untersuchungen zur Stereochemie der Cyclopropanring-Öffnung^[**]

VON S. SAREL, J. YOVELL UND M. SAREL-IMBER^[*]

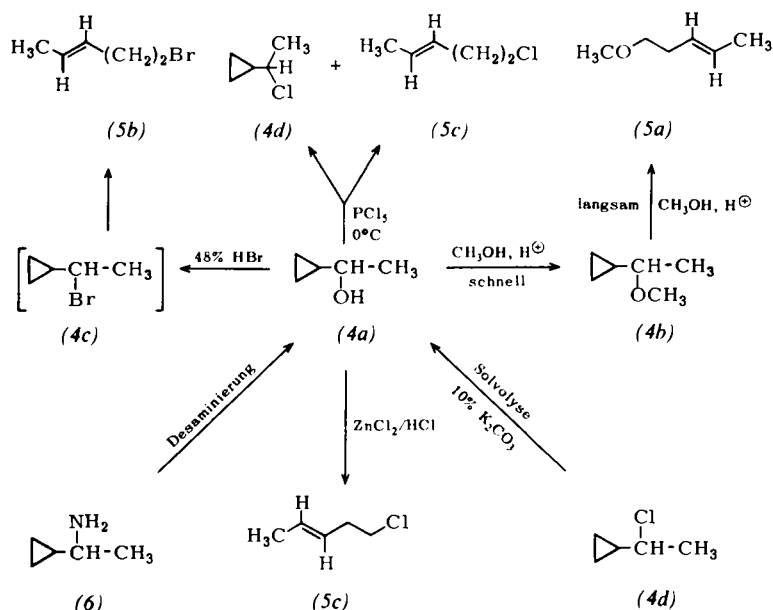
Dieser Aufsatz behandelt die Stereochemie folgender Ringöffnungsreaktionen: 1. der Homoallyl-Umlagerungen sekundärer und tertiärer Cyclopropylalkohole unter dem Einfluß elektrophiler Reagentien, 2. der Additionen von Carbonsäuren an Vinylcyclopropane, 3. der thermischen Umlagerung von Vinylcyclopropanen in Cyclopentene. Ein weiteres Kapitel ist der NMR-spektroskopischen Festlegung der Konformationen substituierter Vinylcyclopropane gewidmet.

1. Einleitung

Die auffälligste Eigenschaft des Chlormethyl-cyclopropan ist seine hohe Reaktivität bei solvolytischen S_N1-Reaktionen, die zu Cyclopropylmethyl- (1), unter Ringerweiterung zu Cyclobutyl- (2) und unter Ringöffnung zu 3-Butenyl-Verbindungen (3) führen^[1].

Zeit hat Schleyer Hinweise auf symmetrische Zwischenstufen gefunden^[3], die schon früher vorgeschlagen worden waren^[4-6].

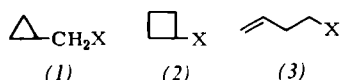
Die säurekatalysierte Homoallyl-Umlagerung der Cyclopropylmethanole, die 1928 zuerst von Bruylants^[7] und später auch von anderen bearbeitet wurde^[8], unterscheidet sich durch Reaktionsgeschwindigkeit



Roberts und Mitarbeiter haben die Carboniumionen-Zwischenstufen, die bei den gegenseitigen anionotropen Umwandlungen der Derivate von (1), (2) und (3) auftreten, als nicht-klassische, unsymmetrische „Bicyclobutoniumionen“ formuliert^[2]. In jüngster

keit und entstehende Produkte von den genannten Solvolyse- und Desaminierungs-Reaktionen.

Dies wird deutlich am Beispiel des 1-Chlor-1-cyclopropyl-äthans (4d), des (1-Cyclopropyläthyl)amins (6) und des 1-Cyclopropyl-äthanol (4a). Sowohl bei der Desaminierung von optisch aktivem (6)^[9] als



[*] Prof. Dr. S. Sarel und Dr. J. Yovell
Department of Pharmaceutical Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem (Israel)
Dr. M. Sarel-Imber
Laboratory of Organic and Biological Chemistry
The Hebrew University of Jerusalem (Israel)

[**] Nach einem Plenarvortrag auf dem Symposium über die Chemie kleiner Ringe (Louvain, Belgien, vom 12.-15. September 1967).

[1] Übersichtsaufsätze: a) R. Breslow in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, Bd. 1, Kapitel 4; b) N. C. Deno, Progr. phys. org. Chem. 2, 129 (1964); c) M. Hanack u. H. J. Schneider, Angew. Chem. 79, 687 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 666 (1967); Fortschr. chem. Forsch. 8, 554 (1967).

[2] R. H. Mazur, W. N. White, D. A. Semenov, C. C. Lee, M. S. Silver u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 81, 4390 (1959).

[3] P. von R. Schleyer u. G. W. Van Dine, J. Amer. chem. Soc. 88, 2321 (1966), darin weitere Literatur.

[4] C. U. Pittman jr. u. G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. 87, 2998, 5123 (1965).

[5] N. C. Deno, J. S. Liu, J. O. Turner, D. N. Lincoln u. R. E. Fruit jr., J. Amer. chem. Soc. 87, 3000 (1965); N. C. Deno, H. G. Richey jr., J. S. Liu, D. N. Lincoln u. J. O. Turner, ibid. 87, 4533 (1965).

[6] R. Hoffmann, J. chem. Physics 40, 2480 (1964); Tetrahedron Letters 1965, 3819.

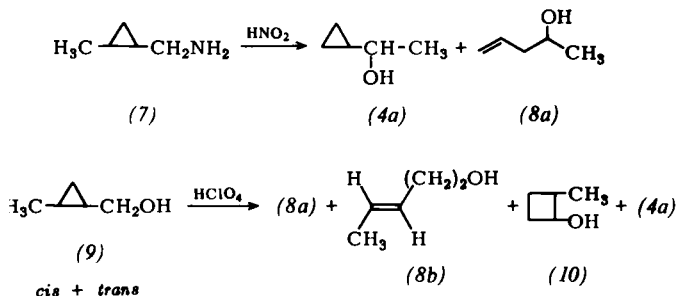
[7] P. Bruylants u. A. Dewael, Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique 14, 140 (1928).

[8] a) E. H. Farmer u. F. L. Warren, J. chem. Soc. (London) 1931, 3231; b) T. A. Faworskaja u. S. A. Fridman, Ž. obšč. Chim. 15, 421 (1945); 18, 2080 (1948); c) L. I. Smith u. McKenzie jr., J. org. Chemistry 15, 74 (1950).

[9] M. Vogel u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 88, 2262 (1966).

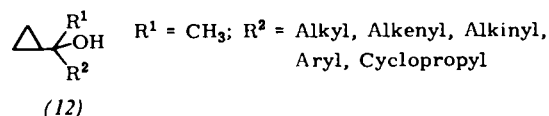
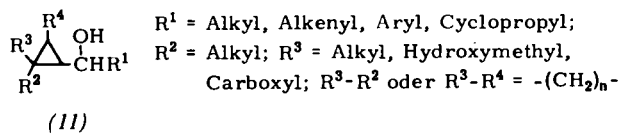
auch bei der Solvolyse von (4d) [10] entsteht der racemische Alkohol (4a), aber kein der Verbindung (5a) entsprechender Homoallylalkohol. Außerdem tritt beim säurekatalysierten Austausch von (4a) mit H_2^{18}O keine Umlagerung ein [11]. Behandelt man dagegen (4a) mit methanolischer Salzsäure, entsteht in rascher Reaktion der Methyläther (4b), der aber zur offenkettigen *trans*-Verbindung (5a) weiterreagiert [12]. Auch bei der Umsetzung von (4a) mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure erhält man als Endprodukt die *trans*-Verbindung (5b) [13], die möglicherweise ebenfalls aus (nicht gefärbtem) (4c) hervorgeht. (4a) liefert mit PCl_5 ein Gemisch aus 88% (4d) und 12% (5c) [10].

Bei der Desaminierung von 1-Aminomethyl-2-methylcyclopropan (7) entstehen Alkohole mit Cyclopropylmethyl- (4a) und Homoallyl-Struktur (8) [14], aber kein Derivat des Cyclobutans (10). Noch komplizierter sind die Verhältnisse bei der Umlagerung von *cis*- und *trans*-(2-Methylcyclopropyl)methanol (9) unter dem Einfluß von Säure. Wenn man (9) mit 1 N wäßriger Perchlorsäure behandelt, erhält man ein Gemisch aus den Homoallylalkoholen (8a) und (8b) (Hauptprodukt), 2-Methylcyclobutanol (10) und 1-Cyclopropyläthanol (4a) [15]. Obwohl Homoallylalkohole bekanntlich mit starken Säuren Cyclobutylverbindungen bilden [16], wurde diese Reaktion weder bei der säurekatalysierten Umlagerung von sekundären und tertiären Cyclopropylalkoholen noch bei der Solvolyse von tertiären Cyclopropylmethylsulfonaten beobachtet [17].



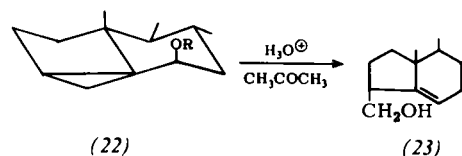
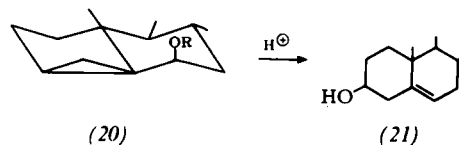
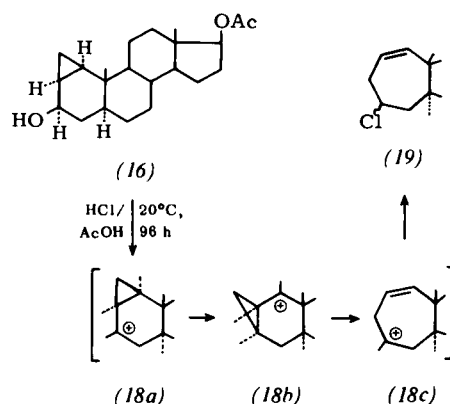
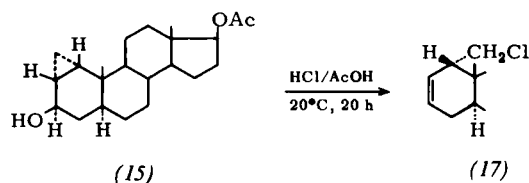
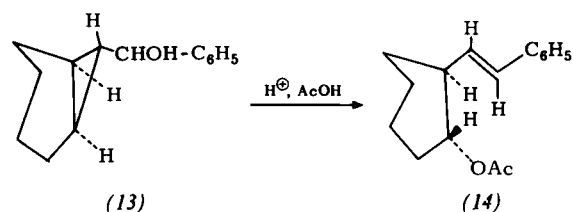
2. Säurekatalysierte Homoallyl-Umlagerungen sekundärer Cyclopropylalkohole

Die Homoallyl-Umlagerung verzweigter Cyclopropylalkohole der Struktur (11) oder (12) kann durch zahlreiche Protonensäuren (48-proz. HBr, HCl, HCl/ZnCl₂, HClO₄, H₂SO₄, HCOOH und CH₃COOH),



Säurechloride (PX₃, PX₅, SOCl₂ und CH₃COCl) und Säureanhydride (Essigsäure- und Trifluoressigsäureanhydrid) zwischen -20 und 120 °C ausgelöst werden; die Reaktion dauert einige Minuten bis Stunden.

Die Stereochemie an der Doppelbindung der Umlagerungsprodukte von (11) wurde nur in einigen Fällen



[10] M. Hanack u. H. Eggensperger, Liebigs Ann. Chem. 663, 31 (1963).

[11] H. G. Richey jr. u. J. M. Richey, J. Amer. chem. Soc. 88, 4971 (1966).

[12] R. G. Pearson u. S. H. Langer, J. Amer. chem. Soc. 75, 1065 (1953).

[13] M. Julia, S. Julia, T. S. Yu u. C. Neuville, Bull. Soc. chim. France 1960, 1381.

[14] a) R. A. Sneen, K. M. Levandovski, I. A. I. Taha u. R. B. Smith, J. Amer. chem. Soc. 83, 4846 (1961); b) C. Y. Wee u. R. E. Robertson, ibid. 88, 2666 (1966).

[15] M. Julia u. Y. Noel, Referate der Vorträge auf den Journées de Chimie Organique, Soc. chim. France, Orsay, 21. bis 23. September 1967.

[16] a) K. L. Servis u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 73, 2509 (1951); b) M. Hanack, S. Kang, J. Haffner u. K. Gorler, Liebigs Ann. Chem. 690, 98 (1965).

[17] a) H. Hart u. J. M. Sandri, J. Amer. chem. Soc. 81, 320 (1959); b) H. Hart u. P. A. Law, ibid. 84, 2462 (1962); 86, 1957 (1964); c) M. Hanack u. H. Eggensperger, Chem. Ber. 96, 1259 (1963).

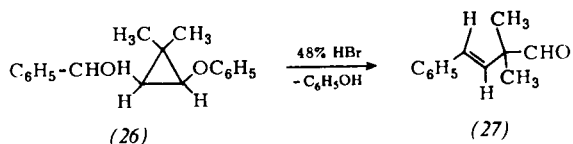
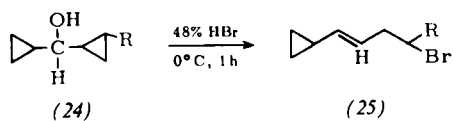
gründlich untersucht; sie gestatten die Folgerung, daß Ringöffnung und Produktbildung stereoselektiv zum *trans*-Isomeren als Hauptprodukt führen. Beispiele dafür sind die Reaktionen (13)→(14), (15)→(17), (16)→(19), (20)→(21) und (22)→(23).

Die Stereochemie dieser Umlagerungen läßt sich am Beispiel des (Bicyclo[4.1.0]hept-7-yl)benzylalkohols (13) zeigen. Wenn man diese Verbindung mit Mineralsäure in Essigsäure behandelt, erhält man *trans*-2-(*trans*-Styryl)cyclohexylacetat (14)^[18]. Während der Ringöffnung und Bildung der Doppelbindung bleibt die Konfiguration am substituierten C-Atom des kleinen Rings erhalten; an einem Brückenkopf-C-Atom kehrt sich die Konfiguration unter dem Einfluß des Acetations dagegen um.

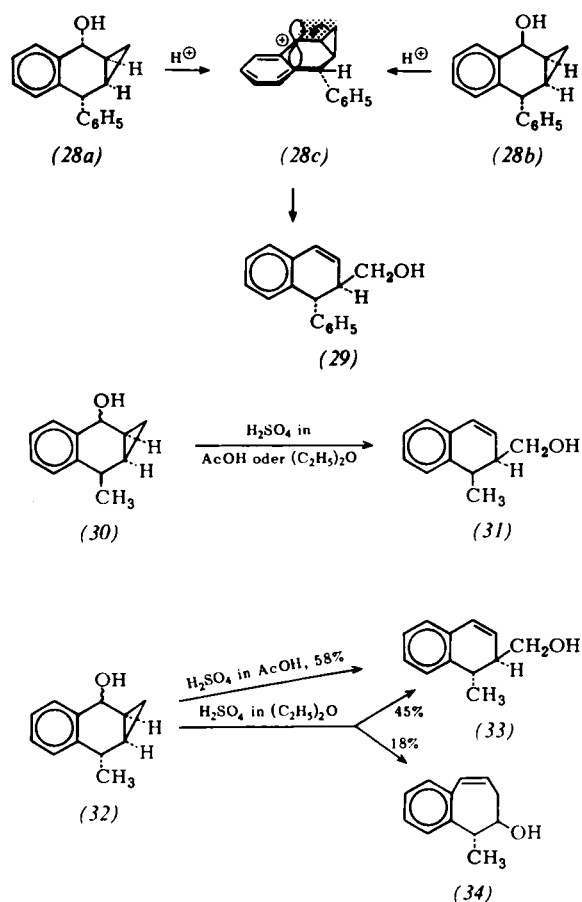
Besonders interessant ist dabei, wie sich die Anordnung des Bicyclo[4.1.0]heptyl-Systems auf die Umlagerung auswirkt. 1 α ,2 α -Methylen-3 β -hydroxy-17 β -acetoxy-5 α -androstane (15) mit einer verhältnismäßig starren Bicyclo[4.1.0]heptyl-Gruppierung wird von einer gesättigten Lösung von Salzsäure in Eisessig ausschließlich in (17) umgewandelt. Die 1 β ,2 β -Methylen-Verbindung (16), in der die H-Atome an C-2 und C-3 *cis*-ständig sind und damit die Konformation des kondensierten Ringsystems weniger starr ist, lagert sich nur langsam, und zwar in die Siebenring-Verbindung (19) um.

Man nimmt an, daß die Reaktion über mehrere klassische Homoallylcarboniumionen [(18a)→(18b)→(18c)] abläuft^[19]. Ähnliche Positionseffekte beobachtet man bei Steroidverbindungen mit der Bicyclo[3.1.0]hexan-Gruppierung. Aus 6 α - oder 6 β -Alkyloxy-Derivaten des 3 α ,5 α -Cyclocholestans (20) entsteht Cholesterin (21)^[20]; unter den gleichen Bedingungen liefert 3 β ,5 β -Cyclo-6 β -alkyloxycholestan (22) den Anor- β , γ -ungesättigten primären Alkohol (23)^[21].

Bei der säurekatalysierten Umlagerung von einfachen substituierten Dicyclopropylmethanolen entsteht wieder vorwiegend das *trans*-Isomere. Verbindung (24), R = CH₃, liefert (25), R = CH₃^[17c]. Bei Cyclopropyl-methyl-Verbindungen (26), die eine Phenoxy- und eine *gem*-Dimethyl-Gruppe am Cyclopropanring tragen, wird die der *gem*-Dimethyl-Gruppe gegenüberliegende Bindung gelöst; wieder entsteht das *trans*-Isomere (27) als Hauptprodukt^[22].



Die Stereochemie der Umlagerungen wird jedoch nicht allein von induktiven Effekten bestimmt; auch Säurestärke und Reaktionsmedium beeinflussen den Reaktionsverlauf entscheidend. Beispielsweise lagern sich die epimeren Alkohole (28a) und (28b) beim Behandeln mit Säure in den gleichen Alkohol (29) um. Desgleichen liefert (30) mit Mineralsäure in Essigsäure oder Äther vorwiegend das analoge Produkt (31). Aus dem Isomeren (32) dagegen erhält man unter den gleichen Bedingungen 45% 1,2-Dihydronaphthyl-methanol- (33) neben 18% 6,7-Dihydro-5H-benzocycloheptyl-Derivat (34)^[13]. Offensichtlich wird die Stereochemie der Ringöffnung bei der Reaktion (30)→(31) vorwiegend durch Konjugationseffekte, wie sie in Formel (28c) angedeutet sind, bestimmt. Dagegen beeinflusst bei der Umwandlung (32)→(33) + (34) das Lösungsmittel (Äther) die Art der Ringöffnung, indem es die Energieunterschiede zwischen den beiden Reaktionswegen herabsetzt^[23].



Besonders interessant verhält sich (35a), das mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure (37a) und nicht (38a) liefert, wie man aufgrund des induktiven Effekts erwarten sollte. In weniger saurem Medium dagegen, z.B. in 3,6 N Schwefelsäure in Essigsäure oder sogar mit Natriumacetat/Essigsäure, entsteht aus (37a) und aus (35b) Verbindung (38b)^[24]. Die rasche Umlage-

[18] P. Besinet, R. Fraisse, R. Jacquier u. P. Viallefont, Bull. Soc. chim. France 1960, 1377.

[19] H. Laurent, H. Muller u. R. Wiechert, Chem. Ber. 99, 3836 (1966).

[20] S. Winstein u. E. M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 81, 4399 (1959).

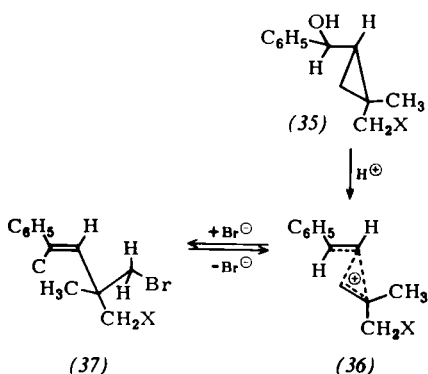
[21] W. G. Dauben u. J. A. Ross, J. Amer. chem. Soc. 81, 6522 (1959); vgl. auch N. L. Wendler in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Interscience, New York 1963, Bd. 2, S. 1075.

[22] M. Julia u. M. Baillarge, Bull. Soc. chim. France 1966, 734; M. Julia et al., ibid. 1966, 717, 732, 743.

[23] E. L. Eliel: Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill, New York 1962, S. 375, 387. Vgl. auch W. G. Dauben u. E. J. Deviny, J. org. Chemistry 31, 3794 (1966); W. G. Dauben u. G. H. Berezin, J. Amer. chem. Soc. 89, 3449 (1967).

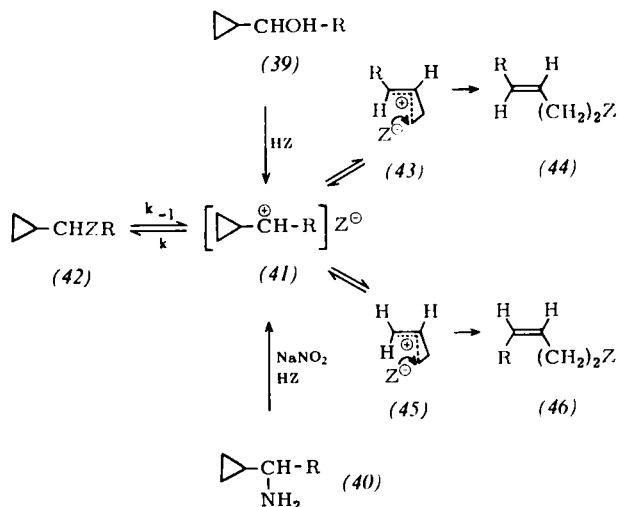
[24] M. Julia, G. Mouzin u. C. Descoins, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 264, 330 (1967).

ung von (37b) und die Tatsache, daß keine Cyclobutylverbindungen gefunden werden, legen nahe, daß die Umwandlung (35) → (38) über das nicht-klassische Carboniumion (36) abläuft.



- (35a), (36a), (37a), X = OH
 (35b), (36b), (37b), X = OAc
 (38a), X = OH; R = Br
 (38b), X = R = OAc

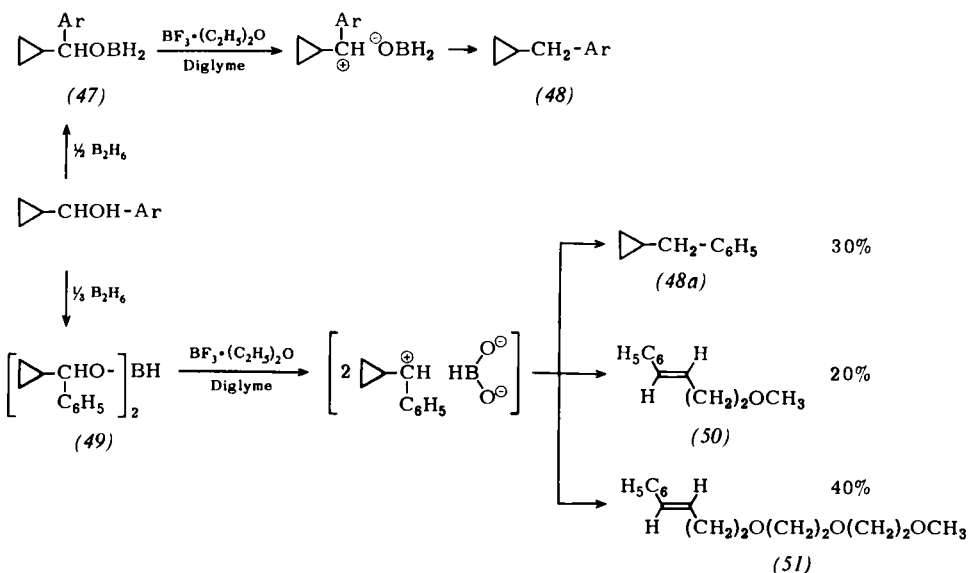
Die unter dem Einfluß von Säure und Phosphorhalogenid entstehenden Umlagerungsprodukte (44) und (46) des sekundären Cyclopropylalkohols (39) sowie die Bildung der Verbindungen (44) und (46) bei der Desaminierung des (Dicyclopropylmethyl)amins (40),



(46). Das Überwiegen des *trans*-Isomeren (44) im Reaktionsprodukt läßt sich mit der Bevorzugung des energieärmeren Konformeren (43) erklären.

In diesem Zusammenhang wollen wir die Umlagerungen des Arylcyclopropylmethyl-oxyborans (47) und des Bis(cyclopropylmethyl-benzyloxy)borans (49) betrachten. Durch kurze Behandlung mit Bortrifluorid-äther bei 0 °C liefert (47) ausschließlich (48) [25], während (49) in ein Gemisch aus (48a) und den offenkettigen Verbindungen (50) und (51) übergeht [26]. In Gegenwart von überschüssigem Diboran reagieren Verbindungen vom Typ (41) vorwiegend zum Hydrogenolyseprodukt [(48) oder (48a)] \equiv (42), Z = H, R = Ar bzw. C₆H₅].

Bei einem Unterschuß an Diboran folgt auf die Umwandlung (41) \rightleftharpoons (43) der Angriff des Lösungsmittels (Diglyme), und es entstehen die offenkettigen Verbindungen [(50) und (51)] \equiv (44), R = C₆H₅, Z = OCH₃ bzw. O(CH₂)₂O(CH₂)₂OCH₃].



R = Cyclopropyl, lassen sich durch die Annahme deuten, daß mehrere isomere Carboniumionen-Zwischenstufen (41), (43) und (45) durchlaufen werden.

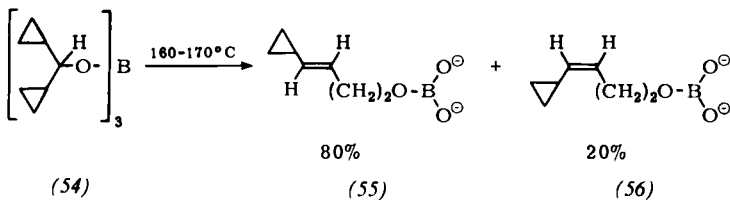
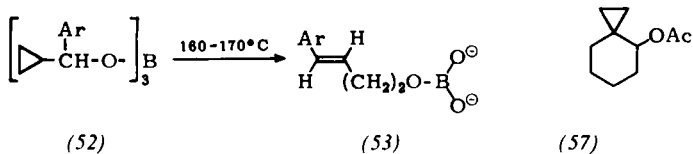
Ob sich (39) und (40) umlagern, hängt entscheidend vom Gleichgewicht (42) \rightleftharpoons (41) ab. Wenn $k \gg k_{-1}$ ist, entstehen Cyclopropylmethylverbindungen der Struktur (42). Ist $k < k_{-1}$, bilden sich über die Carboniumionen (43) bzw. (45) die Allylverbindungen (44) bzw.

Bei erhöhter Temperatur lagern sich die Organoborate (52) und (54) in die Homoallyl-Derivate (53) bzw. (55) und (56) um [27]. Die thermische Umlagerung ist abhängig vom Lösungsmittel. Nach einer Stunde beträgt der Umsatz in Diglyme 90%, im weniger polaren *o*-Dichlorbenzol 50% und

[25] E. Breuer, Tetrahedron Letters 1967, 1849; vgl. auch H. M. Bell u. H. C. Brown, J. Amer. chem. Soc. 88, 1473 (1966).

[26] E. Breuer, unveröffentlichte Ergebnisse; W. Gerrard, M. F. Lappert u. H. B. Silver, J. chem. Soc. (London) 1957, 1647, berichten über Allylumlagerungen bei Alkoxy-bor-Derivaten.

[27] E. Breuer u. S. Sarel, Israel J. Chem. 4, 16p (1966).



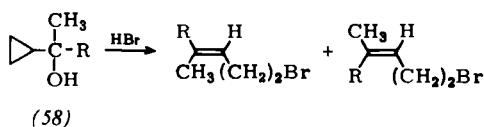
im am wenigsten polaren Dekalin praktisch 0%. In *o*-Dichlorbenzol ist die Umsetzung nach vier Stunden beendet [28].

Das beobachtete Verhältnis (55):(56) von 4:1 ist darauf zurückzuführen, daß sich die Bevorzugung der Konformationen (43) und (45) bei einer Temperaturerhöhung umkehrt (vgl. [17c]). Kürzlich haben Hanack und Mitarbeiter für die Umlagerungen bei der Pyrolyse von (57) einen ionischen Mechanismus vorgeschlagen [29].

3. Homoallyl-Umlagerungen tertiärer Cyclopropylalkohole

Während aus den sekundären Cyclopropylalkoholen bei der Umlagerung nur ein Stereoisomeres entsteht, lagern sich tertiäre Cyclopropylalkohole in mehrere isomere Produkte um (siehe Tabellen 1–3). Bei den Umlagerungen der Verbindungen (58) unter dem Einfluß von Bromwasserstoffsäure (Tabelle 1) ändert sich

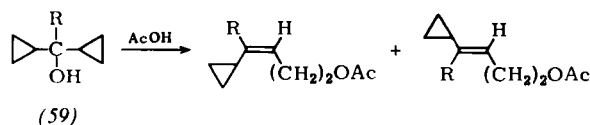
Tabelle 1. Isomerenverteilung bei der HBr-katalysierten Umlagerung der tertiären Cyclopropylalkohole (58) [30].



R	trans (%)	cis (%)
(a) n-C ₃ H ₇ , i-C ₄ H ₉ , n-C ₅ H ₁₁	Hauptprodukt 80	?
(b) C ₂ H ₅ , CH ₂ =CH-CH ₂ , HC≡CCH ₂	80	20
(c) CH ₂ =CH, CH ₃ CH=CH, (CH ₃) ₂ C=CH	60–65	40–35
(d) HC≡C, CH ₃ C≡C	6–5	94–95

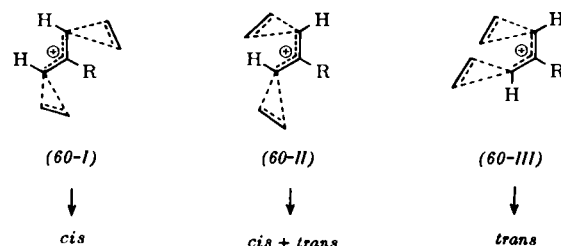
das *cis,trans*-Verhältnis in den Produkten beim Übergang von einem sp²-hybridisierten C-Atom am Carbinol-Kohlenstoffatom (58d) zu einem trigonalen C-Atom (58c) ganz erheblich. Beim Übergang zu einem tetraedrischen C-Atom [(58a) und (58b)] tritt dieser Effekt viel weniger in Erscheinung [30]. Bei den Dicyclopropylalkoholen beobachtet man eine ähnliche

Tabelle 2. Isomerenverteilung bei der essigsäure-katalysierten Umlagerung der Dicyclopropylalkohole (59) bei 100 °C.



R	trans (%)	cis (%)	Lit.
(a) C ₆ H ₅ C≡C	15	85	[31]
(b) CH ₃	35	65	[32]
(c) n-C ₃ H ₇	45	55	[32]
(d) i-C ₃ H ₇	58	42	[31]
(e) t-C ₄ H ₉	100	0	[31]

Tendenz (Tabelle 2). Während bei der Umlagerung von (58c) das *trans*-Isomere überwiegt, herrscht bei der Umlagerung von (59b) aber das *cis*-Isomere vor. Das beruht offensichtlich auf der Bevorzugung einer der Konformationen (60-I), (60-II) und (60-III).



Je größer R ist, umso mehr überwiegt das Konformere (60-III), da in ihm die Wechselwirkung zwischen den Cyclopropanringen und den Methylprotonen von R vermieden wird.

Daß bei der Umlagerung der Aryl-cyclopropylalkohole (Tabelle 3) bevorzugt das *cis*-Isomere entsteht, weist darauf hin, daß die ionische Zwischenstufe bevorzugt in der Konformation (61-I) vorliegt. Tatsächlich zeigen Modellbetrachtungen, daß sich in (61-I) der aromatische Ring bequem mit dem sp²-hybridisierten C-Atom koplanar einstellen kann, so daß gegenüber (61-II) Resonanzenergie gewonnen wird. Ersetzt man die Methyl- durch die Isopropylgruppe, so kehren sich

[28] E. Breuer, noch unveröffentlicht.

[29] M. Hanack, H. Schneider-Bernlöhr u. H. J. Schneider, Tetrahedron 23, 2195 (1967).

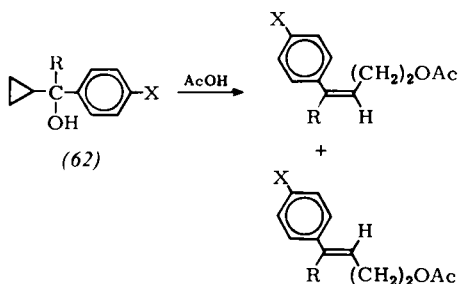
[30] a) M. Julia, Ch. Descoins u. Cl. Rissé, Tetrahedron Suppl. 8, Teil II, S. 443 (1966); b) M. Julia, S. Julia et al., Bull. Soc. chim. France 1964, 2533.

[31] M. Sarel-Imber, unveröffentlichte Ergebnisse.

[32] J. Yovell, Dissertation, The Hebrew University of Jerusalem, 1967.

[33] a) S. Sarel, J. Yovell u. B. A. Weissman, unveröffentlichte Ergebnisse; b) B. A. Weissman, M. Sc. Thesis, The Hebrew University of Jerusalem, 1968.

Tabelle 3. Isomerenverteilung bei der essigsäure-katalysierten Umlagerung der Aryl-cyclopropylalkohole (62) bei 100 °C.



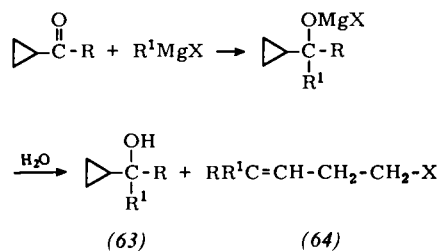
R	X	trans (%)	cis (%)	Lit.
H	H	0	100	
(a) CH ₃	H	0	100	[31]
(b) CH ₃	CH ₃	0	100	[31]
(c) CH ₃	OCH ₃	0	100	[31]
(d) CH ₃	Cl	0	100	[31]
(e) i-C ₃ H ₇	H	75	25	[34]

die Verhältnisse um, vermutlich weil der Energieverlust aufgrund der Wechselwirkung zwischen dem Cyclopropanring und den H-Atomen der Isopropylgruppe stärker ins Gewicht fällt als der Verlust an Resonanzenergie.



4. Homoallyl-Umlagerungen von Cyclopropylmethoxy-magnesium-halogeniden

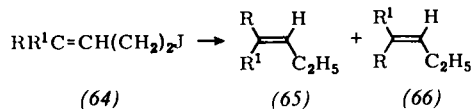
In unserem Laboratorium beobachtete Yovell^[32], daß bei der Addition von Dicyclopropylketon an überschüssiges Alkyl-magnesium-jodid in siedendem Äther neben dem gewünschten Alkohol (63) auch Produkte (64) einer Homoallyl-Umlagerung entstehen.



Die Ausbeute an (64), die entscheidend von der Art des Halogens und den Reaktionsbedingungen abhängt, steigt mit zunehmender Konzentration des Organo-magnesium-halogenids und mit der Temperatur. Der Einfluß des Halogens auf die Ausbeute an (64) nimmt in der Reihenfolge Cl < Br ≪ J zu^[35]. Das Homoallylprodukt (64) erweist sich als ein Stereoisomerenmisch. Die den Isomeren zugrundelie-

[34] E. Breuer, E. Segall u. S. Sarel, unveröffentlichte Arbeiten.
[35] S. Sarel, J. Yovell u. M. Sarel-Imber, Israel J. Chem. 4, 21p (1966).

genden Olefine (65) und (66) erhielt man durch Reduktion mit LiAlH₄ und anschließende Trennung der Isomeren durch präparative Gaschromatographie. Die Strukturzuordnung gelang mit Hilfe spektroskopischer Befunde, besonders der NMR-Spektren, die im Abschnitt 6 diskutiert werden sollen.



Bei den Vinylcyclopropanderivaten (67) und (68) wurde die Struktur der Isomeren aufgrund ihres Verhaltens bei der Thermolyse abgeleitet: Die cis-Verbindung (67) lagert sich bei 380 bis 390 °C vollständig in das Cyclopenten (69) um, während die trans-Verbindung (68) unter den gleichen Bedingungen unverändert bleibt.

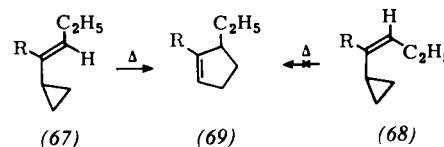
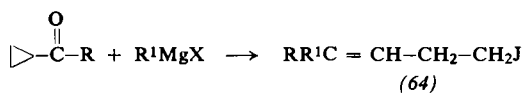


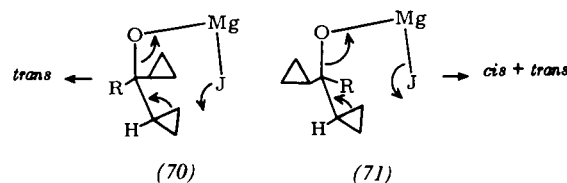
Tabelle 4. Isomerenverteilung bei der Homoallyl-Umlagerung der Cyclopropylmethoxy-magnesium-jodide.



R	R ¹	trans (%)	cis (%)	Lit.
Cyclopropyl	CH ₃	35	65	[32]
Cyclopropyl	n-C ₃ H ₇	45	55	[32]
Cyclopropyl	i-C ₃ H ₇	58	42	[31]
Cyclopropyl	t-C ₄ H ₉	100	—	[31]
C ₆ H ₅	CH ₃	—	100	[32]
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	CH ₃	40	60	[32]
p-ClC ₆ H ₄	CH ₃	—	100	[32]

Das sehr ähnliche cis,trans-Verhältnis bei den Homoallyl-Verbindungen, die aus Cyclopropylalkoholen und Essigsäure (siehe Tabelle 2 und 3) oder aus Cyclopropylmethoxy-magnesium-jodid (siehe Tabelle 4) entstehen, deutet darauf hin, daß in beiden Reaktionen ähnliche konformative Faktoren die Stereochemie der Öffnung des Cyclopropanrings bestimmen.

Die Homoallyl-Umlagerung des Dicyclopropylmethoxy-magnesium-jodids könnte nach einem ionischen Mechanismus verlaufen, bei dem der Angriff eines Jodid-Ions auf das nicht-klassische, symmetrische Homoallyl-Ion, das sich durch

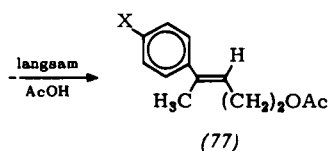
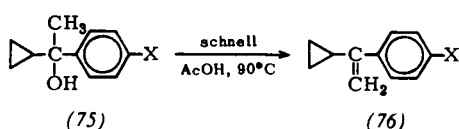
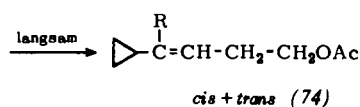
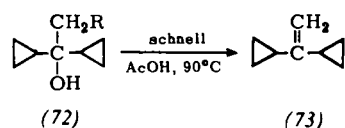


die drei Konformationen (60-I), (60-II) und (60-III) beschreiben läßt, zur Ringöffnung führt; ferner käme eine Synchronreaktion über den cyclischen „Übergangszustand“ (70) und (71) infrage^[36]. Konformation (70) scheint gegenüber (71) bevorzugt zu sein.

[36] Vgl. M. S. Newman u. G. Kangars, J. org. Chemistry 31, 1379 (1966).

5. Additionen von Carbonsäuren an Vinylcyclopropane

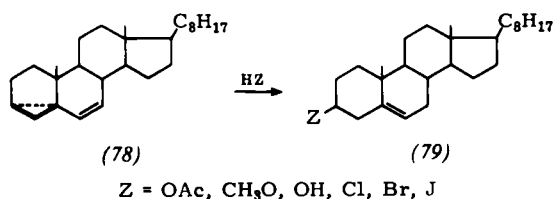
Die Umlagerung von Cyclopropylalkoholen der Struktur (72) und (75) unter dem Einfluß von Essigsäure läuft in mehreren Stufen ab^[32,33,37,38]; einer Eliminierung^[37] folgt eine 1,5-Addition^[38] unter gleichzeitiger Ringöffnung.



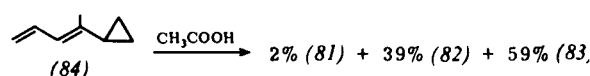
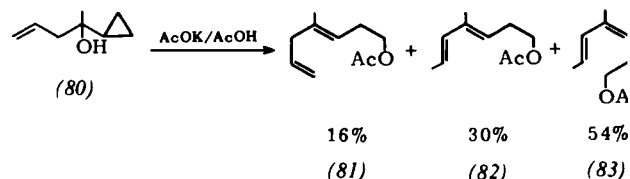
(72a–74a), R = H; (72b–74b), R = C₂H₅; (75a–77a), X = OCH₃; (75b–77b), X = CH₃; (75c–77c), X = H; (75d–77d), X = Cl.

Gaschromatographisch läßt sich zeigen, daß zu Beginn sehr rasch (73) bzw. (76) entsteht, das dann langsam in (74) (*cis* und *trans*) bzw. (77) (nur *trans*) übergeht. Die Geschwindigkeit der Dehydratisierung und Addition nimmt in der Reihenfolge (75a) → (76a) > (72a) → (73a) > (72b) → (73b) > (75c) → (76c) > (75d) → (76d) ab. Beim Behandeln der Vinylcyclopropane (73) bzw. (76) mit Essigsäure entstehen die gleichen Produkte wie bei der Umlagerung von (72) (Tabelle 2) bzw. (75) (Tabelle 3).

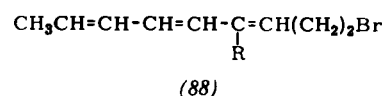
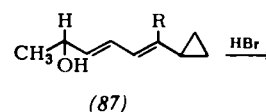
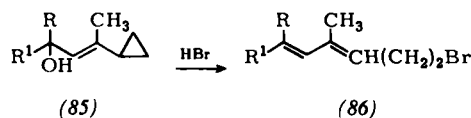
Riegel und Mitarbeiter berichteten kürzlich über eine Addition an das Vinylcyclopropan-System des 3,5-Cyclocholest-6-ens (78) zu (79)^[39]. Auch die HCl-Addition an α- und β-Cubeben verläuft nach dem gleichen Schema^[40].



Daß die Homoallyl-Umlagerung des 1-Cyclopropyl-1-methyl-3-buten-1-ols (80) über den oben beschriebenen Eliminierungs-Additions-Weg ablaufen kann, beobachteten Julia et al.^[30]. Behandelt man (80) mit Kaliumacetat in Essigsäure, so erhält man ein Gemisch offenkettiger Acetate, in dem hauptsächlich (82) und (83) vorliegen. Ein ähnliches Gemisch entsteht, wenn man (84) mit Essigsäure reagieren läßt.

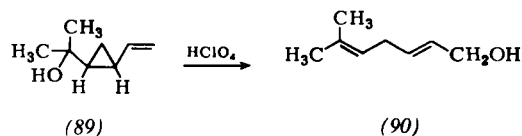


Daß (81) aus (80) und aus (84) in so unterschiedlicher Menge entsteht, hängt damit zusammen, daß (80) auf zwei Arten Wasser verlieren kann: Entweder entsteht (84), das praktisch ausschließlich zu (82) und (83) weiterreagiert, oder es bildet sich 2-Cyclopropyl-1,4-pentadien, das (81) liefert. Bei der Ringöffnung während der Umlagerung von (85) in (86)^[41] und von (87) in (88)^[42] ist wahrscheinlich auf irgendeiner Stufe eine HBr-Addition an das Vinylcyclopropan-System beteiligt.



(85a), (86a), R = R¹ = H; (85b), (86b), R = R¹ = CH₃; (85c), (86c), R = H, R¹ = CH₃; (87a), (88a), R = H; (87b), (88b), R = CH₃.

Verbindung (89) zeigt erneut, daß Substituenten und Reaktionsbedingungen den Reaktionsverlauf entscheidend beeinflussen. Wenn man diese Verbindung mit HClO₄ behandelt, entsteht der offenkettige primäre Alkohol (90)^[43].



[37] S. Sarel, E. Breuer et al., Israel J. Chem. 1, 451 (1963).

[38] S. Sarel u. R. BenShoshan, Tetrahedron Letters 1965, 1053.

[39] R. Riegel, G. B. Hager u. B. L. Zenitz, J. Amer. chem. Soc. 68, 2562 (1946).

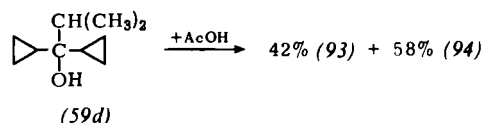
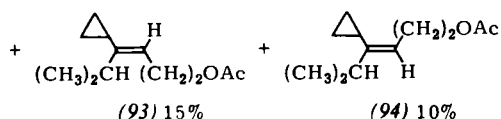
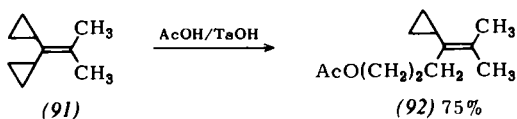
[40] Y. Ohta, T. Saki u. Y. Hirose, Tetrahedron Letters 1966, 6365.

[41] S. Julia, M. Julia u. P. Graffin, Bull. Soc. chim. France 1964, 3218.

[42] S. Julia, M. Julia, S.-Y. Tchen u. P. Graffin, Bull. Soc. chim. France 1964, 3207.

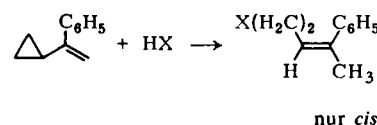
[43] A. Menet u. G. Descotes, Referate der Vorträge auf den Journées de Chimie Organique, Soc. chim. France, Orsay, 21. bis 23. September 1967.

Der Ersatz der beiden olefinischen Protonen im 1,1-Dicyclopropyläthylen durch Methylgruppen verhindert die Addition von Essigsäure an das Vinylcyclopropan-System in (91). In Gegenwart einer katalytischen Menge Toluolsulfonsäure dagegen erhält man ein Gemisch, dessen Hauptkomponente (92) ist. Die Stereoisomeren (93) und (94), die einzigen Produkte

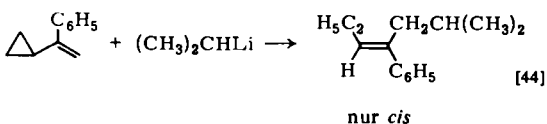


der Umlagerung von (59d), entstehen bei der katalytischen Reaktion nur als Nebenprodukte. Das Mengenverhältnis von (92):(93):(94) entspricht dem Gleichgewichtsgemisch^[31]. Zum Abschluß dieses Themas sollen die stereochemischen Konsequenzen der Mechanismen, die für die Additionen an das Vinylcyclopropan in Frage kommen, betrachtet werden (Schema 1).

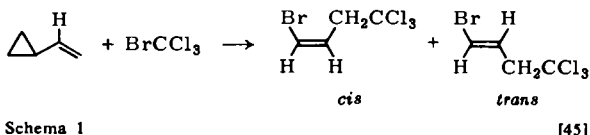
Carboniumionen-Mechanismus:



Carbanion-Mechanismus:



Radikalischer Mechanismus:



Schema 1

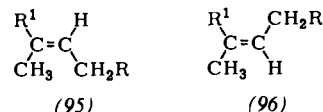
Sowohl die Addition über ein Carboniumion als auch die über ein Carbanion verläuft stereoselektiv. Auf keinem der beiden Wege entsteht ein Cyclobutyl-Derivat.

[44] J. A. Landgrebe u. J. D. Shoemaker, J. Amer. chem. Soc. 89, 4465 (1967).

[45] E. S. Huyser u. L. R. Munson, J. org. Chemistry 30, 1436 (1965).

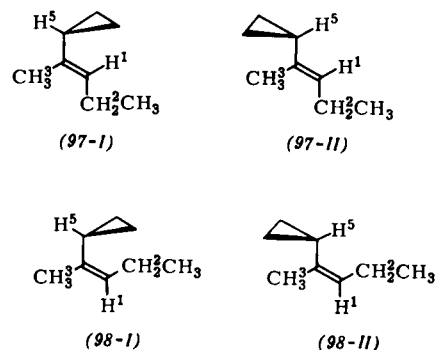
6. Konformationen substituierter Vinylcyclopropane

In den ¹H-NMR-Spektren der Stereoisomeren (67) und (68) erscheinen die allylischen Methylprotonen der *cis*-Verbindung gegenüber denjenigen der *trans*-Verbindung nach niedrigerem Feld verschoben^[32,46]. Das steht im Widerspruch zur herrschenden Ansicht: Die Signale der allylischen Methylprotonen liegen z. B. in der *cis*-Verbindung (95) bei höherem Feld als in der *trans*-Verbindung (96)^[30b,47]. Dieser offensichtliche



Widerspruch läßt sich damit erklären, daß der Cyclopropanring in den beiden Isomeren verschiedene Konformationen bevorzugt.

Es gibt widersprüchliche Befunde darüber, ob die Rotation des Cyclopropanrings eine zweifache oder eine dreifache Energieschwelle besitzt^[48-51]. Für jedes der Isomeren lassen sich zwei Konformationen schreiben: eine *cis*-ide Konformation (97-I) bzw. (98-I) und eine *trans*-ide (97-II) bzw. (98-II), die *S-trans*-Form^[50], in welcher der Diederwinkel zwischen H⁵ und der CH₃-C-Bindung 180° beträgt.



Im *cis*-Isomeren ist Konformation (97-I) gegenüber (97-II) bevorzugt, da in ihr die Wechselwirkung zwischen Methylgruppe und Cyclopropanring geringer ist. Im *trans*-Isomeren dagegen macht die größere Wechselwirkung zwischen Äthylgruppe und Cyclopropanring die *trans*-ide Konformation (98-II) ge-

[46] J. Yovell, Israel J. Chem. 4, 20p (1966).

[47] a) S. A. Francis u. E. D. Archer, Analytic. Chem. 35, 1363 (1963); b) H. B. House, D. D. Traficante u. R. A. Evans, J. org. Chemistry 28, 348 (1963); c) F. C. Stehling u. K. W. Bartz, Analytic. Chem. 38, 1467 (1966).

[48] a) L. S. Bartell u. J. P. Guillory, J. chem. Physics 43, 647 (1965); b) Tetrahedron Letters 1964, 705; c) G. J. Karabatsos u. N. Hsi, J. Amer. chem. Soc. 87, 2864 (1965).

[49] H. Günther u. D. Wendisch, Angew. Chem. 78, 266 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 251 (1966).

[50] a) W. Lüttke u. A. de Meijere, Angew. Chem. 78, 544 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 512 (1966); b) O. Bastiansen u. A. de Meijere, Angew. Chem. 78, 142 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 124 (1966).

[51] G. R. DeMare u. J. S. Martin, J. Amer. chem. Soc. 88, 5033 (1966).

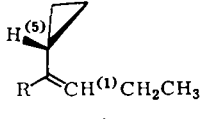
genüber der cisoiden (98-I) günstiger. Nach der Walshschen Hypothese^[52] sollten, wenn sterische Effekte zu vernachlässigen sind, (97-I) und (98-I) am energieärmsten sein. Wegen der magnetischen Suszeptibilität des Cyclopropanrings^[53] sollte man erwarten, daß die Signale der allylischen Methylprotonen (H^3) in der cisoiden Konformation nach niedrigerem Feld verschoben sind, während die entsprechenden Protonen der transoiden Konformation wegen ihrer Nachbarschaft zur Symmetrieachse des Cyclopropanrings stärker abgeschirmt werden sollten. Diese Protonen liegen der Ringebene offensichtlich näher^[4,54]. Das Signal des olefinischen Protons (H^1) liegt, wie zu erwarten, in den cisoiden Konformationen (97-I) und (98-I) bei höherem Feld als in den transoiden (97-II) und (98-II). Offensichtlich ist Konformation (97-I) im *cis*-Isomeren und Konformation (98-II) im *trans*-Isomeren bevorzugt.

dem Cyclopropan-methin-Proton (H^5) und der $CH_3-C=C$ -Bindung berechnen. Danach beträgt der Winkel im Konformeren A 73° ; dieser Wert liegt dem von *DeMare* und *Martin* für das unsubstituierte Vinylcyclopropan angegebenen Winkel (79° in CCl_4) sehr nahe^[50,55]. (Zum Vergleich: aus der Elektronenbeugung wurde für Bicyclopentyl^[50b] ein Winkel von ca. 40° und für Cyclopropylaldehyd (*S-cis*-Form) ein Winkel von 0° ermittelt^[48a].)

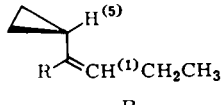
Diese Werte deuten darauf hin, daß sich im Konformeren A der Diederwinkel nicht wesentlich ändert, wenn die Verzweigung am allylischen C-Atom zunimmt.

Das Verhältnis von A:B wurde für eine Reihe substituierter Vinylcyclopropane der Struktur (99) mit der modifizierten Punkt-Dipol-Näherung (MPDA)^[54] sowie nach dem Ringstrom-Modell^[53] abgeschätzt. Tabelle 5 zeigt, daß die nach beiden Methoden erhaltenen

Tabelle 5. Verhältnis der Konformen A:B bei substituierten Vinylcyclopropanen (99) bei Zimmertemperatur (siehe auch Abb. 1).



A



B

Näherungsverfahren	R = CH ₃		R = n-C ₃ H ₇		R = (CH ₃) ₂ CH	
	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>
Modifizierte Punkt-Dipol-Näherung (McConnell)	76:24	53:47	97:3	87:13	100:0	100:0
Ringstrom-Modell mit (A = 0,88 Å, N = 6)	76:24	53:47	100:0	96:4	100:0	100:0
(A = 1,01 Å, N = 4,5)	75:25	52:48	100:0	95:5	100:0	100:0

Das Verhältnis des energiereichen (A) zum energiearmen (B) Konformen in *cis*- und *trans*-2-Cyclopropyl-2-penten (99), R = CH₃, X = H, wurde nach *DeMare* und *Martin*^[51] quantitativ bestimmt (siehe Abb. 1).

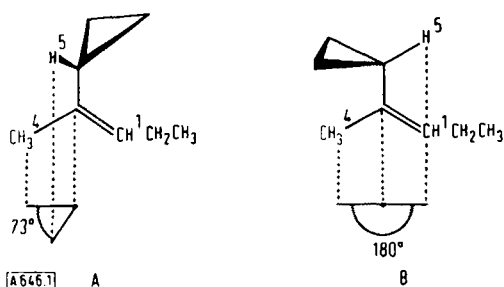


Abb. 1. Zwei bevorzugte Konformationen der 2-Cyclopropyl-2-pentene. A: energiereiche, B: energiearme Konformation.

Trägt man $\delta_{H^1}/\delta_{H^3}$ gegen die Temperaturänderungen auf, erhält man eine Gerade mit der Steigung $-0,210$. Daraus und aus der relativen Größe der H^3 - und H^1 -Verschiebung $\Delta\delta_{H^3}/\Delta\delta_{H^1}$ läßt sich nach der Punkt-Dipol-Ringstrom-Näherung (point-dipole ring-current approximation)^[54] der Diederwinkel zwischen

Werte überraschend gut übereinstimmen, wenn man die molekularen und elektronischen Parameter wie folgt wählt: A = 0,88 Å, N = 6 Elektronen und/oder A = 1,01 Å, N = 4,5 Elektronen.

Die Abnahme des *S-trans*-Konformen im Gleichgewicht mit zunehmender Verzweigung ist im Grunde ein Maß für die Behinderung der freien Drehbarkeit des Cyclopropanrings durch die benachbarten sperrigen Substituenten. Einen ähnlichen Substituenten-Effekt beobachtet man bei 2-substituierten 1,3-Butadienen, in denen sperrige Gruppen R das Konformationsgleichgewicht *S-cis* \rightleftharpoons *S-trans* zugunsten der spannungsfreien *S-cis*-Konformation verschieben^[56].

Diese Erscheinung liefert auch eine vernünftige Erklärung für die beobachtete Zunahme der Differenz $\delta_{trans}-\delta_{cis}$ der Protonen H^1 und H^2 in (99) mit zunehmender Verzweigung von R (Tabelle 6). Außerdem stützt sie die früher geäußerte Ansicht über den diri-

[52] A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).

[53] D. J. Patel, M. E. H. Howden u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 85, 3218 (1963).


[54] a) C. E. Johnson u. F. A. Bovey, J. chem. Physics 29, 1012 (1958); b) K. Tori u. K. Kitahonoki, J. Amer. chem. Soc. 87, 386 (1965); c) J. Tadanier u. W. Cole, J. org. Chemistry 27, 4610 (1962).

[55] Vgl. auch a) G. L. Closs u. H. B. Klinger, J. Amer. chem. Soc. 87, 3265 (1965); b) J. L. Pierre u. P. Arnaud, Bull. Soc. chim. France 1966, 1690.

[56] D. Craig, J. J. Shipman u. R. B. Fowler, J. Amer. chem. Soc. 83, 2885 (1961), berichten, daß die Geschwindigkeitskonstante 2. Ordnung für die Maleinsäureanhydrid-Addition (bei $25^\circ C$ in Benzol) für 2-Neopentyl-butadien 50-mal so groß ist wie die für Butadien. Vgl. auch a) J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967); b) E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal u. G. A. Morrison: Conformational Analysis. Interscience, New York 1966, S. 21.

gierenden Einfluß der Substituenten in (59) auf den sterischen Verlauf der Cyclopropanring-Öffnung (Tabelle 2).

Tabelle 6. Einfluß der Substituenten auf den Wert $\delta_{\text{trans}} - \delta_{\text{cis}}$ von Vinyl- und Allyl-Protonen in (99).

	R	X	$\delta_{\text{trans}} - \delta_{\text{cis}}$ (Hz)	
			H ¹	H ²
 (99)	CH ₃	H	3,0	10,2
	CH ₃	OAc	2,4	7,8
	n-C ₃ H ₇	H	7,2	—
	n-C ₃ H ₇	OAc	8,4	10,2
	i-C ₃ H ₇	H	17,4	14,4
	i-C ₃ H ₇	OAc	18,6	11,4

7. Thermische Umlagerung der Vinylcyclopropane

Cyclopropane können sich auf drei Arten isomerisieren, man kennt: 1. die *cis-trans*-Isomerisierung^[57], 2. die Umlagerung zu Olefinen^[58] und 3. die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung^[59,60]. Thermodynamisch lassen sich diese Reaktionen aufgrund ihrer Aktivierungsenergie (ΔE) unterscheiden. Sie beträgt 60 bis 65 kcal für die Isomerisierungen 1 und 2^[57d] und etwa 50 kcal für Reaktion 3. Hier soll nur die Reaktion 3 behandelt werden.

Die bisherigen Befunde deuten an, daß Substituenten im Vinylcyclopropan, und zwar sowohl am Ring als auch an der Doppelbindung, die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen und eine entscheidende Rolle für den Verlauf der thermischen Umlagerung zu Cyclopenten spielen. Die Beispiele in Schema 2 (s. S. 602) illustrieren den Effekt.

Vergleichende kinetische Untersuchungen zeigten, daß ein Chloratom an C-2 des Vinylcyclopropan (100) dessen Umlagerungsgeschwindigkeit zum Cyclopenten (101), verglichen mit der der Umwandlung (106) \rightarrow (107), stark erhöht. Die ausschließliche Bildung der Cyclopentene, die den aus (100) bzw. (105) erwarteten Diradikalen entsprechen, weist darauf hin, daß die Umlagerung nicht über eine synchrone Lösung und Bildung der Bindungen abläuft^[64,69]. Die Einführung eines Chloratoms am terminalen C-Atom der Doppelbindung [Verbindungen (110), (111) und (112)] vermindert offensichtlich die Wechselwirkung der π -Elektronen bei der Ringöffnung, so daß andere thermische Ringspaltungen zum Zuge kommen, die höhere Aktivierungsenergien erfordern.

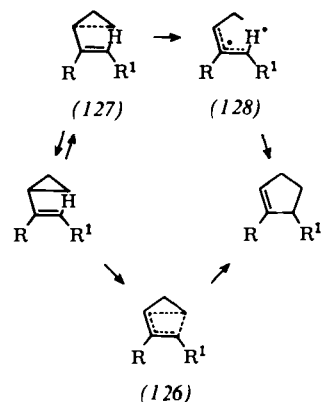
Besonders interessant ist der Effekt der Alkylsubstituenten am terminalen C-Atom der Doppelbindung. Wenn sich eine

Methyl- oder Äthyl-Gruppe in *cis*-Stellung zum Cyclopropanring befindet, z. B. in den Verbindungen (117), (118) und (68) ($R = \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7$), wird die Geschwindigkeit der thermischen Umlagerung beträchtlich herabgesetzt; außerdem entstehen Polymere und/oder Olefine. Steht die Alkylgruppe in *trans*-Stellung zum Cyclopropanring [Beispiele: (106), (115) und (67) ($R = \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7$)], setzt sie die Umlagerungsgeschwindigkeit nicht herab.

Die terminale Vinylgruppe in Verbindung (123) scheint nicht mit dem *cis*-Cyclopropanring in Wechselwirkung zu treten und einen Siebenring zu bilden. Darüberhinaus behindert sie wahrscheinlich die Umlagerung zum Cyclopenten. An der Bildung von (124) ist wahrscheinlich der Cyclopropanring in *trans*-Stellung zur Vinylgruppe beteiligt.

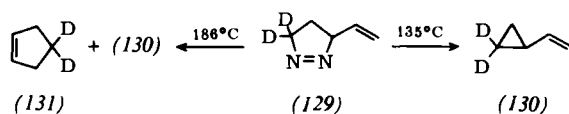
Die kinetischen Daten der Umwandlung (113) \rightarrow (114) zeigen, daß die Geschwindigkeit für alle untersuchten Verbindungen mit Ausnahme des Fluor-Derivats gleich sind. Dies ist ein Zeichen dafür, daß die Vinylcyclopropan-Umlagerung verhältnismäßig unempfindlich gegen polare Effekte ist, zumindest soweit diese über C-1 weitergeleitet werden.

Die Vinylcyclopropan-Umlagerung verläuft möglicherweise nach einem Mechanismus, bei dem im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Cyclopropanring entweder zum Diradikal (128) oder zum „erweiterten Ring“ (127)^[57a,57d] geöffnet wird, worauf sich der neue Ring durch Vereinigen der reaktiven



Enden des Diradikals schließt. Es ist aber auch möglich, den Reaktionsverlauf mit einem Synchronmechanismus zu beschreiben, wobei ein Übergangszustand vom Typ der Cope-Umlagerung (126)^[65] durchlaufen wird.

Kürzlich konnten Wilcott und Cargle^[70] durch NMR-Untersuchungen zeigen, daß bei der Thermolyse von Monodeuterio-vinylcyclopropan sich die Stereochemie am Ort der Deuteriummarkierung im Cyclopropanring mindestens fünfmal schneller ändert als die Umwandlung zum Cyclopenten erfolgt. Damit wird der Diradikal-Mechanismus gestützt. Aus Daten für die Pyrolyse der Verbindung (129) bei mehreren Tempe-



[61] A. D. Ketley, A. J. Berlin, E. Gorman u. L. P. Fisher, J. org. Chemistry 31, 305 (1966).

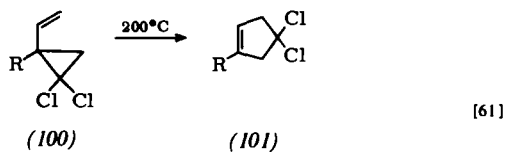
[57] a) B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag u. K. B. Wiberg, J. chem. Physics 28, 504 (1958); b) M. C. Flowers u. H. M. Frey, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 257, 122 (1960); c) H. M. Frey u. D. C. Marshall, J. chem. Soc. (London) 1963, 5717; d) D. W. Sester u. B. S. Rabinovitch, J. Amer. chem. Soc. 86, 564 (1964).

[58] a) Pritchard, Sowden u. A. F. Trotman-Dickenson, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 217, 563 (1953); b) M. C. Flowers u. H. M. Frey, J. chem. Soc. (London) 1962, 1157; c) J. P. Chesick, J. Amer. chem. Soc. 82, 3277 (1960); d) H. M. Frey u. D. C. Marshall, J. chem. Soc. (London) 1962, 3052.

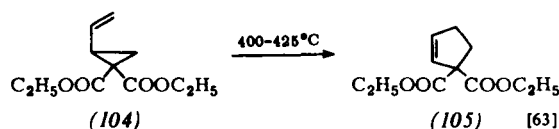
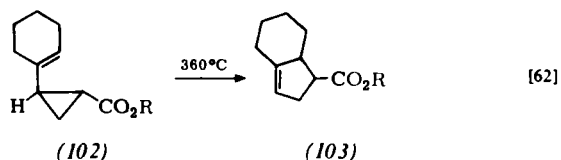
[59] a) C. G. Overberger u. A. E. Borchert, J. Amer. chem. Soc. 82, 1007 (1960); b) M. C. Flowers u. H. M. Frey, J. chem. Soc. (London) 1961, 3547; c) C. A. Wellington, J. phys. Chem. 66, 1671 (1962); d) R. J. Ellis u. H. M. Frey, J. chem. Soc. (London) 1964, 4188; e) C. J. Elliot u. H. M. Frey, ibid. 1965, 345; f) C. J. Elliot u. H. M. Frey, ibid. A 1966, 553.

[60] a) W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Angew. Chem. 75, 27 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 115 (1963); b) Tetrahedron 19, 715 (1963); c) W. v. E. Doering u. J. B. Lambert, ibid. 19, 1989 (1963).

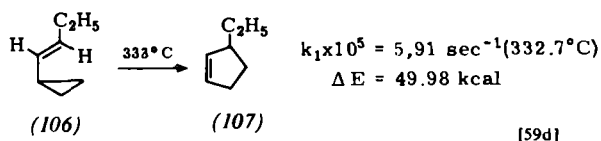
Substitution am Ring:



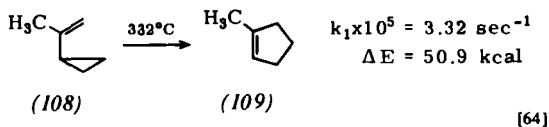
$R = CH_3$, $k_1 \times 10^5 = 6.5 \text{ sec}^{-1} (200^\circ\text{C})$
 $\Delta E = 50.2 \text{ kcal} (234^\circ\text{C})$
 $R = H, CH_3$



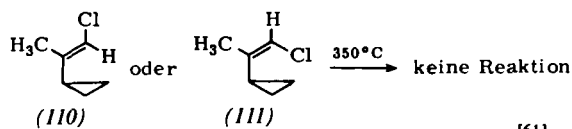
Substitution an der Doppelbindung:



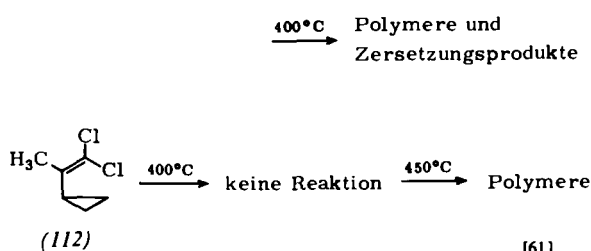
[59d]



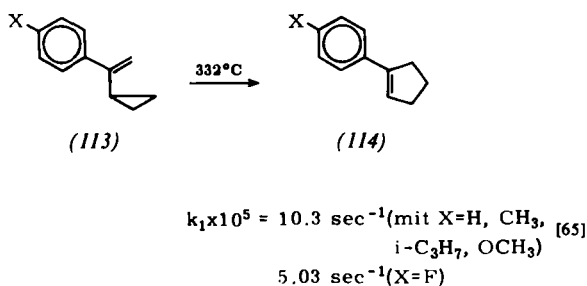
[64]



[61]



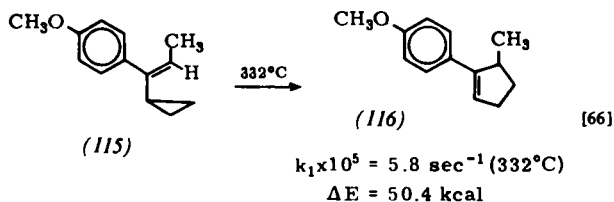
[61]



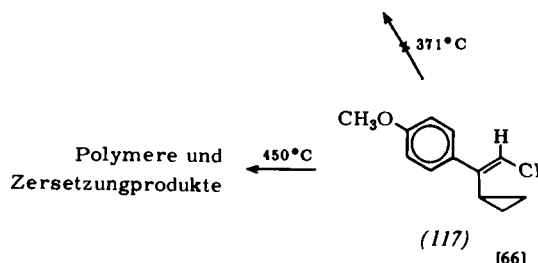
$k_1 \times 10^5 = 10.3 \text{ sec}^{-1}$ (mit $X = H, CH_3$,
 $i-C_3H_7, OCH_3$) [65]
 $5.03 \text{ sec}^{-1} (X = F)$

[62] G. Stork, Vortrag auf dem 19. National Organic Chemistry Symposium, Amer. chem. Soc., Phoenix, Arizona, 1965.

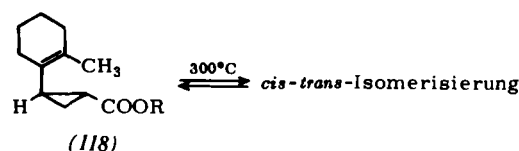
[63] G. H. Schmid u. A. W. Wolkoff, J. org. Chemistry 32, 254 (1967).



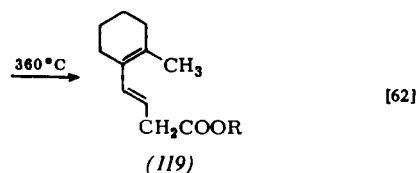
$k_1 \times 10^5 = 5.8 \text{ sec}^{-1} (332^\circ\text{C})$
 $\Delta E = 50.4 \text{ kcal}$



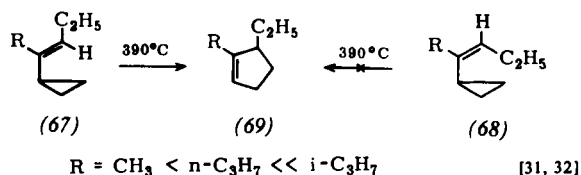
[66]



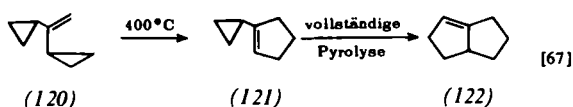
[66]



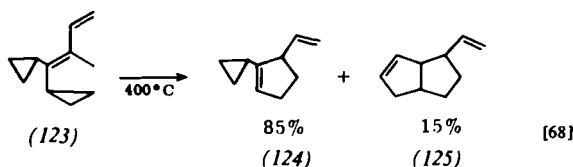
[62]



[31, 32]



[67]



[68]

Schema 2

[64] H. M. Frey u. D. C. Marshall, J. chem. Soc. (London) 1962, 3981.

[65] A. D. Ketley u. J. L. McClanahan, J. org. Chemistry 30, 942 (1965).

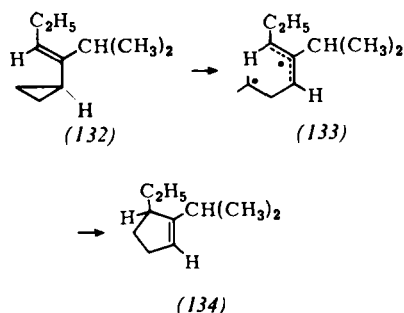
[66] A. J. Berlin, L. P. Fisher u. A. D. Ketley, Chem. and Ind. 1965, 509.

[67] A. D. Ketley u. J. L. McClanahan, J. org. Chemistry 30, 940 (1965); vgl. auch E. Vogel u. R. Erb, Angew. Chem. 74, 76 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 53 (1962).

[68] A. D. Ketley, J. L. McClanahan u. L. P. Fisher, J. org. Chemistry 30, 1659 (1965).

[69] a) B. Grzybowska, J. H. Know u. A. F. Trotman-Dickenson, J. chem. Soc. (London) 1961, 4402; b) H. M. Frey, Trans. Faraday Soc. 58, 1, 516 (1962); c) R. J. Ellis u. H. M. Frey, J. chem. Soc. (London) 1964, 959; d) K. W. Egger, D. M. Golden u. S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. 86, 5420 (1964).

[70] M. R. Wilcott u. V. H. Cargle, J. Amer. chem. Soc. 89, 723 (1967).



raturen leiteten Crawford und Cameron^[71] ab, daß der Ringschluß der angenommenen diradikalischen Zwi-

schensstufe sehr viel rascher zu (130) als zum Cyclopenten führt.

Daß die thermische Umlagerung von (132) schneller abläuft als die von (67) ($R=CH_3$, $n-C_3H_7$), kann man mit Konformationseffekten erklären. Die Umwandlung (132) \rightarrow (134) erfordert offensichtlich nur geringe konformelle Änderungen, da die Konformation von (132) im Grundzustand fast die gleiche ist wie im Übergangszustand (133).

Eingegangen am 5. Februar 1968 [A 646]
Übersetzt von Dr. Barbara Schröder, Heidelberg

[71] R. J. Crawford u. D. M. Cameron, Canad. J. Chem. 45, 691 (1967).

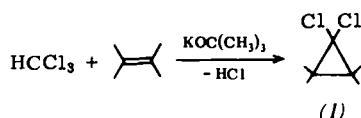
Synthese von Cyclopropyläthern und Cyclopropanolen durch Carben-Übertragung – Acetolyse von Cyclopropyltosylaten^[**]

VON U. SCHÖLLKOPF^[*]

Durch Umsetzung von Chlormethylphenyläther mit Butyllithium in Olefinen erhält man Phenoxycyclopropane. Auf ähnlichem Wege sind, wenngleich in bescheidenen Ausbeuten, 1-Chlor-1-phenoxycyclopropane darstellbar. Alkoxycyclopropane entstehen, wenn man in Gegenwart von Olefinen Dichlormethylalkyläther mit Methyllithium-Lithiumjodid behandelt. (β -Chloräthoxy)cyclopropane lassen sich mit Butyl- oder Äthyllithium oder mit Basen in guten Ausbeuten in Cyclopropanole umwandeln. – Wie Acetolyseversuche mit sterisch definierten Cyclopropyltosylaten ergaben, vollzieht sich die Umwandlung eines Cyclopropylderivates in ein Allylkation in Übereinstimmung mit den von Woodward und Hoffmann sowie DePuy formulierten Regeln. Für die Solvolyse von exo-Bicyclo[n.1.0]-alkyltosylaten werden „halbgeöffnete“ Zwischenstufen postuliert, die eine Mittelstellung zwischen einem Allylkation und einem Cyclopropylkation einnehmen.

1. Einleitung

Angeregt durch kinetische Studien Hines^[1] über den Mechanismus der basischen Halogenoform-Hydrolyse ließen Doering und Hoffmann^[2] Chloroform in Olefinen mit Kalium-tert.-butanolat reagieren und erhielten glatt Dichlorcyclopropane (1).



Damit war der Startschuß zur stürmischen Entwicklung der Carben-Chemie gefallen; zugleich war ein vielfältig abwandelbares Syntheseprinzip erschlossen,

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[**] Nach einem Plenarvortrag auf dem Symposium über die Chemie kleiner Ringe (Louvain, Belgien, vom 12.–15. September 1967).

[1] J. Hine, J. Amer. chem. Soc. 72, 2438 (1950), und spätere Arbeiten.

[2] W. v. E. Doering u. A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 76, 6162 (1954).

die „Carben-Übertragung“, die einen einfachen Zugang zu zahlreichen heterosubstituierten Cyclopropanen^[3] und Cyclopropenen^[3] öffnete und damit der Forschung auf dem Gebiet der kleinen Ringe kräftige Impulse verlieh^[3].

Wenn wir das Verfahren unverbindlich als „Carben-Übertragung“ bezeichnen, so deshalb, weil in den meisten Fällen unklar ist, wie sich der Dreiring bildet. Zwar steht fest, daß intermediär α -Metall- α -halogen-Verbindungen auftreten, doch ist umstritten, ob diese unmittelbar, d.h. carbenoid^[4], mit der Doppelbindung reagieren oder mittelbar über ein Carben (vgl. etwa Schema 1).

[3] Zusammenfassungen: B. Jerosch-Herold u. P. P. Gaspar, Fortschr. chem. Forsch. 5, 89 (1965); E. Chinoporos, Chem. Reviews 63, 235 (1963); W. Kirmse, Angew. Chem. 71, 537 (1959); 73, 161 (1961); H. Kloosterziel, Chem. Weekbl. 59, 77 (1963); W. E. Parham u. E. E. Schweizer, Org. Reactions 13, 55 (1963); W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, London, New York 1964; speziell zur Synthese von Cyclopropenen s. A. W. Krebs, Angew. Chem. 77, 10 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 10 (1965); G. L. Closs in H. Hart u. G. J. Karabatsos: Advances in Alicyclic Chemistry. Academic Press, New York, London 1966, Bd. 1, S. 53.

[4] Zur Definition s. G. L. Closs u. R. A. Moss, J. Amer. chem. Soc. 86, 4042 (1964); vgl. ferner W. Kirmse, Angew. Chem. 77, 1 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 1 (1965); G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 41 (1967).