

0 °C in Gegenwart starker Alkylierungsmittel wie Triethyloxonium-tetrafluoroborat, während bei 35 °C ebenso **5** entsteht. Die Reaktion **2** → **4b** ist unseres Wissens bisher die einzige Ausnahme vom gewöhnlichen retentiven Verlauf nucleophiler Substitutionen an α-Ferrocenylalkylverbindungen^[11].

Alle Reaktionsprodukte wurden isoliert und durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten (MS, IR, NMR) identifiziert. Das ¹³C-NMR-Signal des „Carbenkohlenstoffatoms“ von **3** hat den vergleichsweise niedrigen δ-Wert 213.36. Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstante $J_{183\text{W}-13\text{C}} = 126.4$ Hz der Carboalkohlenstoffatome von **4** sowie auch der anderen Produkte werden in Bereichen gefunden, die für Carbenkomplexe typisch sind^[11].

Eingegangen am 1. Oktober 1981,
in geänderter Fassung am 10. Juli 1982 [Z 193]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1630–1642

- [1] E. O. Fischer, *Angew. Chem.* 86 (1974) 651.
[6] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5389; L. F. Batelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa, I. Ugi, *ibid.* 95 (1973) 482.
[11] G. Gokel, D. Marquarding, I. Ugi, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 3052.

Neue ringspannungsaktivierte Synthesebausteine: Allgemeiner Zugang zu 2-Chlor-2-cyclopropylidenacetaten**

Von Thomas Liese, Gisela Splettstößer und
Armin de Meijere*

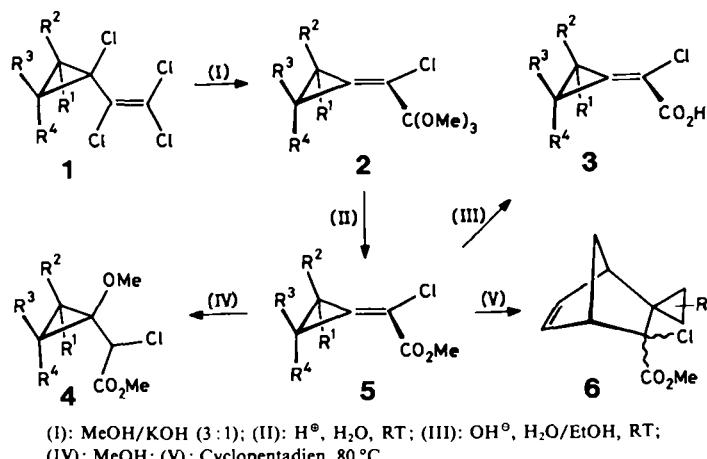
Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Planung organischer Synthesen findet der Cyclopropanring zunehmende Beachtung als funktionelle und/oder reaktivitätssteigernde Gruppe^[1]. Besondere Vielseitigkeit versprechen auch die Ester **5**, für die wir jetzt eine bequeme allgemeine Synthese fanden.

Die aus Olefinen und Tetrachlorcyclopropen leicht zugänglichen 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **1**^[2,3] bilden beim Erhitzen mit Kaliumhydroxid und Methanol in guten Ausbeuten (siehe Tabelle 1) die Orthoester **2**, die säurekatalysiert glatt und quantitativ zu den 2-Chlor-2-cyclopropylidenacetaten **5** hydrolysierten.

Der erste Schritt der überraschenden Umwandlung **1** → **5** ist offenbar eine nucleophile Substitution unter Allylumlagerung (S_N2' -Reaktion) zu einer Zwischenstufe, die durch Methanolat-Ionen sukzessiv zu **2** substituiert wird. Orthoester **2** und Ester **5** lassen sich durch Kugelrohrdestillation reinigen; durch alkalische Verseifung sind aus **5** die Carbonsäuren **3** zugänglich (z. B. **1a** → **3a**, 74%, ohne Isolierung von **5a**).

Die Cyclopropylidenessigsäureester **5** sind vielfältig verwendbare, ringspannungsaktivierte Acrylsäureester. Vor allem die unsubstituierte Verbindung **5g**, ein chloriertes cyclisches Analogon des Seneciosäureesters, zeigt ihre hervorragende Reaktionsfähigkeit in Cycloadditionen und als Michael-Acceptor^[4]. Beim Erhitzen bildet sie unter [2+2]-Cyclodimerisierung den Dichlordiisopropen[2.0.2.2]octandicarbonsäureester, mit 1,3-Dienen Diels-Alder-Addukte (z. B.



(I): MeOH/KOH (3:1); (II): H^+ , H_2O , RT; (III): OH^- , $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, RT;
(IV): MeOH; (V): Cyclopentadien, 80 °C.

Tabelle I. Orthoester **2** und Ester **5** aus Cyclopropanen **1**.

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	t [h]	Ausb. [%]	
					2	5
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	8	65	87
b	H	—(CH ₂) ₄ —	H	8	24 [a]	94
c	CH ₃	H	H	6	51	98
d	CH ₃	H	CH ₃	6	59	92
e	C ₂ H ₅	H	H	4	55	95
f	CH ₃	H	H	4	49	95
g	H	H	H	4	60	94

[a] Nach gaschromatographischer Isolierung.

mit Cyclopentadien **6g**, 91%) und mit Methanol schon bei Raumtemperatur das Michael-Addukt **4g**.

Eingegangen am 22. Februar 1982 [Z 185 a]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1715–1721

- [1] Vgl. A. de Meijere, *Angew. Chem.* 91 (1979) 867; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 809, zit. Lit.
[2] W. Weber, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 92 (1980) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 138.
[3] Th. Liese, W. Weber, G. Splettstößer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1982, im Druck.
[4] Vgl. D. Spitzner, A. Engler, Th. Liese, G. Splettstößer, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 94 (1982) 799; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982), Nr. 10

Reaktivität durch Ringspannung: Spirocyclopropylanellierte tricyclische Gerüste durch Eintopf-Dreistufenreaktion**

Von Dietrich Spitzner*, Anita Engler, Thomas Liese,
Gisela Splettstößer und Armin de Meijere*

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Der modifizierte Acrylsäureester 2-Chlor-2-cyclopropylidenessigsäuremethylester **3**^[1] verdankt seine erhöhte Reaktivität in Cycloadditionen und gegenüber Nucleophilen^[11] den elektronischen Auswirkungen der Ringspannung.

[*] Dr. D. Spitzner, A. Engler
Lehrstuhl für Organische Chemie der Universität Hohenheim
Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70

Prof. Dr. A. de Meijere, T. Liese, G. Splettstößer
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Schering AG und der Hoechst AG unterstützt.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, T. Liese, G. Splettstößer
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der
Hoechst AG unterstützt.