

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

112. Jahrg. Nr. 9

S. 3041 – 3292

Darstellung und Eigenschaften von 1,1-Diiod- und 1-Iod-1-x-cyclopropanen

Rolf Mathias und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 22. Dezember 1978

Die Iodcyclopropane **1**–**6** sind nach dem *Makosza*-Verfahren leicht erhältlich. Das 1,1-Diiodcyclopropan **1** reagiert mit Metallorganen weitgehend unter Ringerhalt. So werden mit Lithiumdiorganylcuprat die monosubstituierten Derivate **16a**, **b**, **19**, **21** und **23** erhalten. Die Monoiodcyclopropane **11a** bzw. **b** ergeben mit Lithiumdimethylcuprat unter Retention ausschließlich **26a** bzw. **b**. Mit Metallsalzen wie Silbertosylat und Quecksilberacetat wird **1** geöffnet, und Folgeprodukte des Allyl-Kations **A** oder des Übergangszustands **B** werden isoliert.

Synthesis and Properties of 1,1-Diiodo- and 1-Iodo-1-x-cyclopropanes

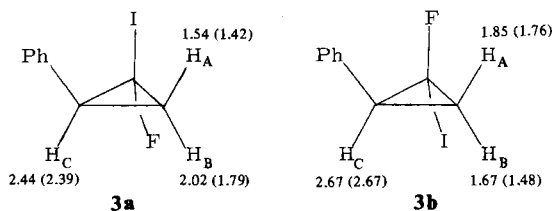
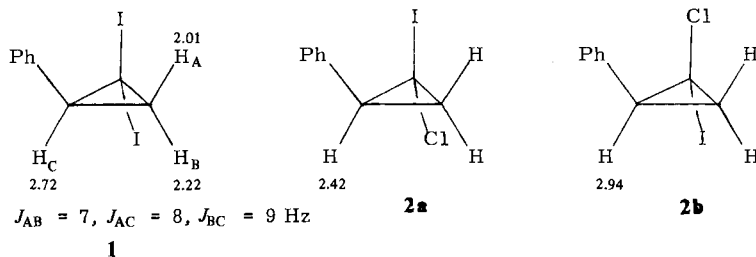
The iodocyclopropanes **1**–**6** are readily obtained by the *Makosza* method. The 1,1-diiodocyclopropane **1** reacts with organometallics preferably without ring cleavage. Thus, with lithium diorganylcuprate the mono-substituted derivatives **16a**, **b**, **19**, **21**, and **23** are obtained. Reactions of the monoiodocyclopropanes **11a** or **b** with lithium dimethylcuprate yield exclusively **26a** and **b**, resp., with retention. With metal salts such as silver tosylate or mercury acetate **1** is cleaved and products arising via allyl cation **A** or via transition state **B** are isolated.

Wie wir in zwei Kurzmitteilungen beschrieben haben, lassen sich 1-Fluor-1-iod-¹⁾ und 1-Chlor-1-iod- bzw. 1,1-Diiodcyclopropane²⁾ nach der *Makosza*-Methode (Phasentransfer-Katalyse)³⁾ entgegen den Erwartungen *Makoszas*⁴⁾ in mäßigen bis guten Ausbeuten darstellen. Besonders die 1,1-Diiodcyclopropane beanspruchen ein stärkeres Interesse, da ihre Darstellung mehrfach vergeblich versucht wurde⁵⁾, und die hohe Reaktionsfähigkeit der Iodatome vielfältige Umsetzungen erwarten ließen. Inzwischen wurden auch von *Baird* einige 1,1-Diiodcyclopropane dargestellt und, entgegen unseren Aussagen²⁾, als thermisch weitgehend stabil beschrieben⁶⁾. Vergleichende Versuche ergaben nun, daß die, besonders für aliphatische 1,1-Diiodcyclopropane, von uns gefundene geringe thermische Stabilität eine Folge der bei der *Makosza*-Reaktion unvermeidlichen

Nebenreaktionen ist. Hierbei gebildetes Hypoiodit bzw. Iodat ⁷⁾ kann als solches und/oder über iodierte Verbindungen auch in Spuren Zersetzung der 1,1-Diiodcyclopropane einleiten. Die von Baird ⁶⁾ angewandte modifizierte Doering-Methode ⁷⁾ vermeidet solche Nebenreaktionen.

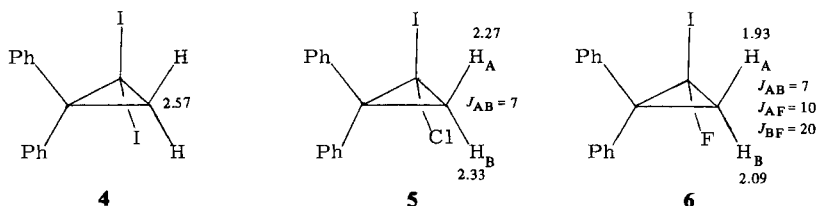
¹H-NMR-Daten

Die Auswertung der 270-MHz-¹H-NMR-Spektren gestattet jetzt nähere Aussagen. In Übereinstimmung mit einer Vielzahl von uns untersuchter Cyclopropane ⁸⁾ werden in **1** zum Phenylring *syn*-ständige Protonen stärker abgeschirmt als *anti*-ständige, wobei die vicinalen Kopplungskonstanten wieder sehr ähnlich sind.



	J_{AB}	J_{AC}	J_{BC}	J_{AF}	J_{BF}	J_{CF}	[Hz]
3a	8	8,5	11	9,5	19	19,5	
b	8	8	11	18,5	11	4	

270-MHz-¹H-NMR-Werte, in CDCl₃ (in Klammern in C₆D₆)

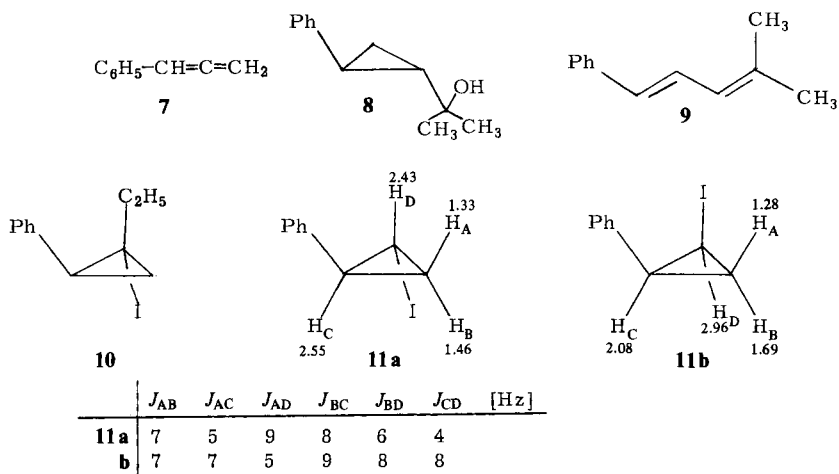


3, das sich durch präparative GC in die beiden Isomeren **a** und **b** trennen ließ, erlaubt durch Hinzuziehen der vicinalen H-F-Kopplungskonstanten ^{8a)} und Aufnahme des Spektrums auch in C₆D₆ eine vollständige Zuordnung. So werden die Signale der Protonen H_A und H_B durch den Wechsel von Iod zu Fluor nach höherem Feld verschoben, und zwar die *syn*-ständigen um 0,2, die *anti*-ständigen etwa um 0,5 ppm. Die benzylständigen Pro-

tonen H_C zeigen dagegen den umgekehrten Effekt. Die unterschiedliche Hochfeldverschiebung der einzelnen Protonen beim Wechsel von $CDCl_3$ zu C_6D_6 als Lösungsmittel beleuchtet die sterische Situation. Das überhaupt keine Verschiebung zeigende H_C in **3b** ist sterisch so gehindert, daß es nicht mehr in den Abschirmungsbereich eines Lösungsmittelmoleküls gelangen kann⁹⁾, H_B in **3a** erfährt die geringste Hinderung und damit die stärkste Verschiebung. Die Analyse von **3a** und **b** gestattet nun auch die Zuordnung der benzyliischen Protonen im nicht trennbaren Isomerengemisch **2a/b**. Die Gegenüberstellung der chemischen Verschiebungen von **4** und **6** bestätigt in einfacher Weise den Effekt der verschiedenen Halogenatome. Die Zuordnung von **5** erfolgt aus Analogiegründen.

Reaktionen unter Erhalt des Cyclopropanringes

Die Reaktion von 1,1-Dibromcyclopropanen mit Magnesium unter Allenbildung ist verschiedentlich beschrieben worden¹⁰⁾. Wir konnten durch Umsetzung von **1** mit Magnesiumspänen in Ether eine Grignard-Lösung herstellen, die nach Versetzen mit Aceton neben Phenylallen (**7**) etwa 30% Alkohol **8** lieferte. Die *anti*-Anordnung folgt aus dem 1H -NMR-Wert für die CH_3 -Gruppen, der mit $\delta = 1.25$ keine Abschirmung durch einen *syn*-ständigen Phenylring zeigt. Offenbar wird, wie dies die folgenden Reaktionen noch bestätigen, zuerst das *syn*-ständige Iodatom vom Magnesium angegriffen. Radikalische Reaktionen unter Mitwirkung des Lösungsmittels¹¹⁾ führen zum Monoiodcyclopropan und dessen Grignard-Reaktion. Bei der Wasserabspaltung mit Säure wird der Dreiring von **8** geöffnet, und es bildet sich das Dien **9**.

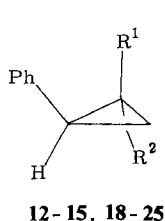


Die übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktion von Grignard-Komplexen mit Alkylhalogeniden¹²⁾ sollte, auf **1** übertragen, 1-Alkyl-1-iodcyclopropane ergeben. Wir erhielten aus Ethylmagnesiumbromid und **1** dagegen nur Spuren von **10**, das wegen des bevorzugten *syn*-Angriffs überwiegend *anti*-konfiguriert sein dürfte. Hauptprodukte waren im Reaktionstemperaturbereich von -45 bis $-110^\circ C$ die isomeren Iodcyclopropane **11a** und **b** (etwa 3:1) neben wenig **7**. Letzteres ist das überwiegende bzw. alleinige

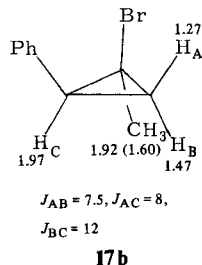
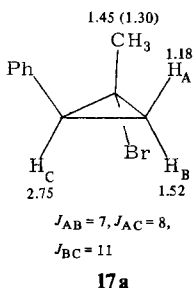
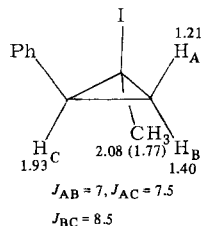
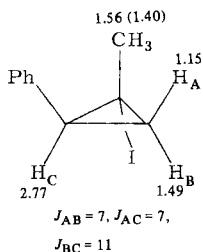
Produkt bei Reaktionstemperaturen oberhalb -30°C . **11a** und **b** sind wiederholt dargestellt worden¹³⁾, die ABCD-Systeme ihrer Cyclopropan-Protonen wurden jedoch nicht analysiert. Das 270-MHz- ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) läßt eine Interpretation nach 1. Ordnung zu. Mit den Ausführungen im vorhergehenden Abschnitt und Lit.^{8a)} ergibt sich die angegebene Zuordnung. Die Produktverteilung zeigt die deutliche Bevorzugung des Angriffs auf das *syn*-ständige Iodatome.

Überraschend war, daß auch **3** (als *a/b*-Gemisch eingesetzt) bei -45°C etwa 40% **11a/b** (3:1) neben vergleichbaren Mengen **7** und 15% nicht umgesetztem **3b** ergab. Diese Verhältnisse ändern sich auch bei tieferen Temperaturen bei vermindertem Gesamtumsatz nicht. Fluorocyclopropane konnten in keinem Fall isoliert werden. Das legt einen Reaktionsablauf nahe, bei dem **3a** mit *syn*-ständigem Iod rascher reagiert als **3b**, wobei aus **3a** bevorzugt **7** neben etwas **11b** entsteht. **3b** ergibt unter Abspaltung des Fluoratoms in langsamer Reaktion **11a**. Dabei wird Retention der Konfiguration¹⁴⁾ vorausgesetzt.

Alkylierungen von 1,1-Dibromcyclopropanen mit Lithium-dialkylcuprat sind verschiedentlich durchgeführt worden. So beschrieb Corey¹⁵⁾ die Reaktion von 7,7-Dibromnorcaran mit Lithium-dimethylcuprat (LiCuMe_2), die bei -15°C in vier Tagen zu 65% 7,7-Dimethylnorcaran führte. Bei Synthesen von Sesquicaren und Sirenin erwähnte Nozaki¹⁶⁾ eine gemischte Dialkylierung. Wir versuchten nun, ausgehend von den reaktionsfähigen 1,1-Diodocyclopropanen Reaktionsbedingungen zu finden, die eine Isolierung der geminalen Alkylidocyclopropane ermöglichten. Umsetzung von **1** mit LiCuMe_2 unter den Corey-Bedingungen¹⁵⁾ ergab neben **7** lediglich das Dimethylierungsprodukt **15**.



	R ¹	R ²
12	Br	Br
13a	Br	F
13b	F	Br
14	Cl	Cl
15	CH ₃	CH ₃
18	n-C ₄ H ₉	H
19	n-C ₄ H ₉	I
20	n-C ₄ H ₉	n-C ₄ H ₉
21a	H ₂ C=CH	I
21b	I	H ₂ C=CH
22	H ₂ C=CH	H ₂ C=CH
23	Ph	H
24	Ph	I
25	Ph	Ph



^1H -NMR-Werte, in CDCl_3 (in Klammern in C_6D_6)

Optimierungsversuche führten zu folgenden Reaktionsbedingungen: Zutropfen von 7.5 mmol einer auf -20°C gekühlten etherischen LiCuMe_2 -Lösung in eine auf $+50^{\circ}\text{C}$ gehaltene Lösung von 10 mmol **1** in DME. Dabei bildeten sich neben etwas unvermeidlichem, leicht abtrennbarem **7** 50% der geminalen Iodmethylcyclopropane **16a/b** (3:1) und 14% **15**. Unter ähnlichen Bedingungen werden aus dem **3a/b**-Gemisch die gleichen Produkte **7** (18%), **15** (16%) und **16a/b** (21%, 2:5) erhalten, wobei 45% unumgesetztes Material, überwiegend **3b**, zurückgewonnen werden kann. Zum Vergleich analog umgesetztes **12**, **13a/b** und **14** ergänzte das Bild. So reagierte **12** unter den für **1** und **3** optimierten Bedingungen wesentlich schlechter, und es konnten neben 77% Ausgangsmaterial das Allen **7** (1%), **15** (3%), **17a** (1%) und **17b** (13%) isoliert werden. Das noch trägere **13a/b**-Gemisch ergab nach vier Tagen bei -20°C als Hauptprodukt **15** (32%) neben **7** (4%), **17a** (7%) und **17b** (5%), wobei etwa 40% reines **13b** unumgesetzt blieben. **14** reagierte selbst bei 50°C und mehrtägiger Reaktionszeit überhaupt nicht.

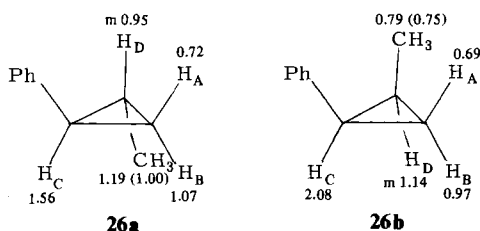
Die Zuordnung von **16** und **17** ergibt sich wieder aus den 270-MHz- ^1H -NMR-Spektren, wobei die oben aufgeführten Regeln zur chemischen Verschiebung, die Kopplungskonstanten und die Differenzen bei Messungen in C_6D_6 herangezogen werden.

Aus den Befunden können nun folgende Schlüsse gezogen werden: Bei **1** wird bevorzugt das *syn*-ständige Iodatomb, bei **12** ganz überwiegend das *anti*-ständige Bromatom angegriffen. Die Reaktionszeiten und Ausbeuten sind drastisch verschieden. **3** reagiert wahrscheinlich auf zweierlei Weise. Einmal wird durch Angriff auf das *syn*-Iodatomb von **3a** über ein thermolabiles Zwischenprodukt bevorzugt **7** und **15** gebildet. Zum anderen führt ein selektiver Angriff auf das *anti*-ständige Fluoratom zu einer stabileren Kupferverbindung¹⁶⁾, die sich zu **16b** und **15** umsetzt. Ähnlich wird beim Isomerengemisch **13a/b** bevorzugt **13a** mit *anti*-ständigem Fluoratom angegriffen. Die Reaktivität der Halogenatome der untersuchten 1,1-Dihalogenocyclopropane gegenüber LiCuMe_2 ist $\text{I} > \text{F} > \text{Br} > \text{Cl}$, wobei die Reaktivität des Fluors, ähnlich wie bei Friedel-Crafts-Reaktionen von 1,1-Dihalogenocyclopropanen¹⁷⁾, in der Festigkeit der Metall-Fluor-Bindung begründet ist.

Die Umsetzungen von **1** mit Lithium-dibutyl-, -divinyl- und -diphenylcuprat liefern vergleichbare Ergebnisse. So konnten aus **1** und Lithium-dibutylcuprat bei 60% Gesamtumsatz wiederum **7** (10%) sowie **19** (27%), **20** (14%) und **18** (3%) isoliert werden. Dabei ergibt sich die Zuordnung von **19** aus dem Wert von $\delta = 2.78$ für H_C analog zu **16a**. Das Multiplett für H_C bei $\delta = 2.05$ von **18** weist, wie ein Vergleich mit **26** zeigt, ebenfalls auf *syn*-Stellung von Phenyl- und Butylrest hin. Aus den Produkten folgt wiederum ein bevorzugter *syn*-Angriff. Lithium-divinylcuprat ergibt in deutlich schlechterer Gesamtausbeute neben **7** ein trennbares Gemisch von **21** (10%) und **22** (6%). Eine Zuordnung von **21**, das nur ein Isomeres darstellt, aus dem Vergleich der ^1H -NMR-Daten mit denen von **22** ist nicht eindeutig. Aus Analogiegründen ist die Struktur **21a** die wahrscheinlichere. Lithium-diphenylcuprat schließlich liefert hauptsächlich unerwünschte Produkte wie Biphenyl, Phenol, **7** und weitere nicht aufgeklärte Verbindungen, jedoch können in geringen Mengen **23** und **24** isoliert werden. In Spuren gebildetes **25** wird massenspektrometrisch nachgewiesen. Für die Zuordnung von **24** spricht der Wert von H_C im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 2.94$.

Alle beschriebenen Alkylierungen von **1** z. B. zu **16a/b** wurden mit einem *syn*-Angriff unter Retention erklärt. Diese Annahme sollte durch Reaktion der Monoiodcyclopropane mit LiCuMe_2 erhärtet werden. Dazu wurde durch Reduktion von **1** mit Tributylstannan

ein chromatographisch leicht trennbares Gemisch von **11a** (47%) und **11b** (44%) dargestellt. Die Umsetzung mit LiCuMe_2 (2 h bei 50°C) ergab in beiden Fällen ein gaschromatographisch einheitliches Produkt. So wurde aus **11a** 85% **26a** und aus **11b** 88% **26b** erhalten. Da von **26a** und **b** bisher nur niederaufgelöste ^1H -NMR-Spektren bekannt sind¹⁸⁾, die naturgemäß keine eindeutige Zuordnung aller Protonen gestatten, haben wir die 270-MHz-Spektren analysiert.



270-MHz- ^1H -NMR-Werte, in CDCl_3 (in Klammern in C_6D_6)

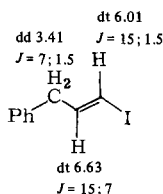
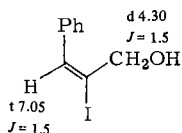
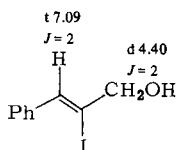
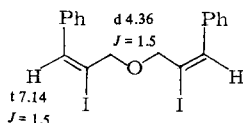
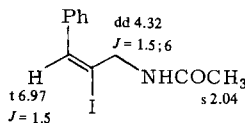
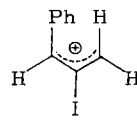
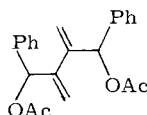
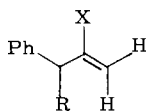
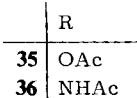
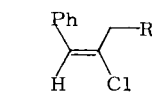
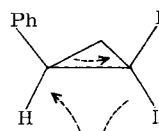
	J_{AB}	J_{AC}	J_{AD}	J_{BC}	J_{BD}	J_{CD}	J_{D,CH_3}	[Hz]
26a	7	4,5	9	9	4	6,5	6	
b	6,5	5	4	8,5	9	8,5	6	

Die Zuordnung ergibt sich zweifelsfrei aus allen Daten. Besonders charakteristisch sind folgende Befunde: Die am tiefsten liegenden Signale sind den Protonen H_C zuzuordnen. Die Abschirmung durch die CH_3 -Gruppe bewirkt bei **26a** eine um 0.5 ppm höhere Lage als bei **b**. Die Abschirmung der CH_3 -Gruppe durch den Phenylring ergibt eine um 0.4 ppm höhere Lage in **26b** gegenüber **a**. In C_6D_6 wird die sterisch weniger gehinderte CH_3 -Gruppe in **26a** viel stärker nach höherem Feld verschoben als in **26b**. Daraus ergibt sich, daß die Substitution des Iodatoms in **11a** bzw. **b** durch die CH_3 -Gruppe zu **26a** bzw. **b** ausschließlich unter Retention verläuft.

Reaktionen unter Ringöffnung

Die metallsalz-katalysierte Ringöffnungsreaktion der Dihalogencyclopropane war von uns schon früher¹⁾ auf das Fluoriodcyclopropan **3** übertragen worden. Analog wurde nun auch **1** mit Silbertosylat in Acetonitril erwärmt. Dabei wurden fünf Hauptprodukte **27–30** getrennt und aufgeklärt.

Neben den Massenspektren sind wieder die ^1H -NMR-Spektren konstitutionsbeweisend. Die Zuordnung von **28a** als *E*- und **b** als *Z*-Isomeres erfolgt aufgrund der größeren cisoiden Allylkopplung¹⁹⁾ und der stärkeren Abschirmung der CH_2 -Gruppe durch den Phenylring in **28a**. Während **28b** nur zu 6% gebildet wird, entsteht **28a** zu 27%. Das bedeutet, daß bevorzugt ein *syn*-Angriff des Ag^+ -Ions stattfindet und über die zu erwartende disrotatorische Ringöffnung das Allyl-Kation **A** gebildet wird. Dessen Reaktion mit Wasser ergibt **28a**, mit Acetonitril nach Hydrolyse **30** und mit schon gebildetem **28a** den Ether **29**. Die **29** und **30** entsprechenden *Z*-Verbindungen werden sicher auch in untergeordnetem Maße gebildet, sie konnten jedoch nicht gefunden werden. Die Verbindung **27** dürfte durch eine zur Ablösung des Iods synchrone 1,2-Wasserstoffverschiebung entstanden sein.

**27****28a****28b****29****30****A****34****35****36****B**

	R	X
31	OAc	I
32	OH	I
33	OAc	Cl

Die Umsetzung von **1** mit Quecksilber(II)-acetat, ebenfalls in Acetonitril, nahm einen etwas anderen Verlauf. Es wurden zwar in Mengen von etwa je 5% **27**, **28b** und **30** erhalten, doch wurden ferner je zu 5–10% die Verbindungen **31**, **32** und **34** gebildet.

Das Dimere **34** zeigt keinen Molekülpeak, jedoch ein intensives Fragment bei $M^+ / 2$. Die Molmasse ergab sich osmometrisch. Neben einer Benzylsubstitution des Kations **A** erscheint zur Erklärung des Produkts **31** ein Synchronmechanismus, der durch den Übergangszustand **B** angedeutet wird, wahrscheinlich. Dafür spricht, daß die Produkte der Benzylsubstitution mit Silbertosylat nicht gefunden werden. **32** entsteht vermutlich durch Hydrolyse bei der Chromatographie, **34** durch radikalische Dimerisierung von **31**.

Zum Vergleich wurde **2a/b**-Gemisch mit Quecksilber(II)-acetat umgesetzt. Neben viel unumgesetztem Ausgangsmaterial werden das zu **30** analoge **36**, das Acetat **35** sowie durch Benzylsubstitution **33** erhalten. Wie zu erwarten, reagierte hierbei ausschließlich das Iodatom, jedoch sehr viel schwerer als in **1**.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: in CCl_4 , Perkin-Elmer 257. – ^1H -NMR-Spektren: Varian A-60 D, EM-390, HA-100, Bruker WH-270 (TMS als innerer Standard). – UV-Spektren: DK-2 A. – Massenspektren: AEI MS-9, 70 eV (niederaufgelöst), MAT 711 (hochaufgelöst). – Elementaranalysen: Mikroanalytische Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. – Schmp.: Mettler FP-1. –

Sdp.: Temp. des Luftbades bei der Kugelrohrdestillation. — Gaschromatographie: Perkin-Elmer F-7 und Varian Aerograph S 1520, Glassäule SE 52, N₂ als Trägergas (analytisch); Varian Auto-prep A 700 (präparativ). — Molmasse: Knauer Dampfdruckosmometer. — Reaktionen mit Metallorganen werden in wasserfreien Lösungsmitteln unter N₂ durchgeführt. Bei allen Aufarbeitungen werden die organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet.

Darstellung der Dihalogencyclopropane 1–6

Die Darstellung von **1**, **2**, **4** und **5** haben wir in Lit.²⁾, die von **3** in Lit.¹⁾ beschrieben.

Isomerentrennung von 3: Durch PGC (Ofentemp. 120°C, 3-m-Glassäule AW-DMCS auf Chromosorb G, 150 ml N₂/min, je 1 µl).

1r-Fluor-1-iod-2t-phenylcyclopropan (3a) als 1. Fraktion.

1r-Fluor-1-iod-2c-phenylcyclopropan (3b) als 2. Fraktion.

1-Fluor-1-iod-2,2-diphenylcyclopropan (6): Aus 1,1-Diphenylethen und CHF₂I nach Lit.¹⁾. Reinigung durch SC an Al₂O₃ (Benzin) und Umkristallisieren aus CCl₄. Farblose Kristalle, Schmp. 84°C, Reinausb. 18%. — MS: *m/e* = kein M⁺, 254 (10%, I₂), 212 (27, M – I), 211 (100, M – HI), 192 (28, M – I, – HF), 173 (83, M – Ph₂C), 143 (49, M – HI, – Ph).

Grignard-Reaktion von 1: Aus 4.9 g (21 mmol) Magnesium, 3.7 g (10 mmol) **1** und 10 ml Ether wird eine Grignard-Lösung hergestellt, in die 1.3 g (22 mmol) Aceton in 3 ml Ether gegeben werden. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß wird wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird an Al₂O₃ chromatographiert (Benzin, steigende Mengen Ether).

Phenylallen (7) als 1. Fraktion, 0.56 g (48%), identisch mit authentischem Material^{8a)}.

1-Methyl-1-(2t-phenyl-1r-cyclopropyl)ethanol (8) als 2. Fraktion, 0.50 g (29%), farbloses Öl. — IR: 3610, 3520–3300 cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR₆₀ (CCl₄): δ = 0.5–2.2 (m; Cyclopropan-H, OH), 1.25 (s; 2 CH₃), 6.9–7.5 (m; Phenyl). — MS: *m/e* = 176 (3%, M⁺), 161 (4, M – CH₃), 158 (10, M – H₂O), 143 (32, M – H₂O, – CH₃), 116 (30, M – C₃H₇OH), 107 (77), 59 (100).

C₁₂H₁₆O (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.92 H 9.09

Wasserabspaltung aus 8: 0.2 g **8** werden mit 20 mg *p*-Toluolsulfonsäure in 30 ml Toluol 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung und SC an Al₂O₃ mit Benzin isoliert man 68 mg (*E*)-4-Methyl-1-phenyl-1,3-pentadien (**9**). — IR: 1640 cm⁻¹ (C=C). — UV (Heptan): λ_{max} = 293 nm (ber.²⁰⁾ 293 nm). — ¹H-NMR₁₀₀ (CCl₄): δ = 1.85 (d, *J* = 1 Hz; 2 CH₃), 6.08 (ddqq, *J* = 11; 1.5; 1; 1 Hz, 3-H), 6.46 (dd, *J* = 16; 1.5 Hz; 1-H), 6.88 (dd, *J* = 16; 11 Hz; 2-H), 7.1–7.3 (m; Phenyl). — MS: *m/e* = 158 (67%, M⁺), 143 (100, M – CH₃), 129 (30), 128 (50).

Kupplungsreaktionen

Mit 1: Zur Mischung von 3.7 g (10 mmol) **1** in 20 ml THF und 0.5 ml einer 0.01 M Lösung von Li₂(CuCl₄) in THF¹²⁾ werden bei –110°C 11 ml 1 M Lösung von Ethylmagnesiumbromid in THF getropft und noch 7 h gerührt. Danach wird mit Eis/NH₄Cl zersetzt und mit Pentan aufgearbeitet. Nach Kugelrohrdestillation werden erhalten:

7, 0.14 g (12%), als 1. Fraktion (bis 60°C/0.1 Torr).

1, 0.30 g (8%), als 3. Fraktion (80–95°C/0.1 Torr).

Die 2. Fraktion (1.5 g, Sdp. 60°C/0.1 Torr) wird an Kieselgel mit Pentan chromatographiert.

1r-Iod-2t-phenylcyclopropan (11a), 1.05 g (43%), als 1. Eluat. — MS: *m/e* = 244 (2%, M⁺), 243 (1), 127 (6, I), 117 (100, M – I), 116 (31, M – HI), 91 (32). — ¹H-NMR₂₇₀ (CDCl₃): s. an der Formel.

C₉H₉I Ber. 243.9748 Gef. 243.9751 (MS)

1r-Iod-2c-phenylcyclopropan (11b), 0.37 g (15%), als 2. Eluat. — MS: übereinstimmend mit dem von **11a**, Gef. 243.9758. — ¹H-NMR₂₇₀: s. an der Formel.

1-Ethyl-1-iod-2-phenylcyclopropan (**10**), 1 mg, als 3. Eluat. — MS: $m/e = 272$ (12%, M^+), 243 (6, $M - C_2H_5$), 145 (100, $M - I$), 144 (32, $M - HI$).

Mit 3: Wie für **1** beschrieben, werden 2.6 g (10 mmol) **3a/b**-Gemisch 4 h bei $-45^\circ C$ umgesetzt. Isoliert werden nach Kugelrohrdestillation und SC 36% **7**, 31% **11a**, 9% **11b** und 14% nicht umgesetztes **3b**.

Reduktion von 1 mit Bu_3SnH : Zu 3.7 g (10 mmol) **1** in 30 ml Ether werden 2.9 g (10 mmol) Tributylstannan getropft. Nach 3 h Rühren und Einengen wird an Kieselgel mit Pentan chromatographiert. **11a**, 0.57 g (47%), als 1. Eluat und **11b**, 0.54 g (44%), als 2. Eluat.

Reaktionen mit Lithium-diorganylcupraten

Allgemeine Vorschrift: Zu 7.5 mmol feingepulvertem trockenem CuI in 15 ml Ether werden bei $-20^\circ C$ unter Rühren 15 mmol Organyllithium in 15 ml Ether getropft. Es wird gerührt, bis eine klare, farblose Lösung entsteht. Dann wird die Lithium-diorganylcuprat-Lösung in einen auf $-20^\circ C$ gekühlten Tropftrichter übergeführt und innerhalb 1.5 h in eine auf $50^\circ C$ erwärmte, gut gerührte Lösung von 10 mmol Dihalogencyclopropan in 20 ml 1,2-Dimethoxyethan (DME) getropft. Danach wird rasch abgekühlt, mit 200 ml kalter, gesättigter NH_4Cl -Lösung zersetzt und ausgeethert. Nach Einengen wird das Rohprodukt an Kieselgel (1:200) mit Pentan chromatographiert.

Reaktionen mit $LiCu(CH_3)_2$

Mit 1: Aus 2.1 g Rohprodukt werden erhalten: 0.36 g (31%) **7** als 1. Eluat.

1,1-Dimethyl-2-phenylcyclopropan (**15**), 0.20 g (14%), als 2. Eluat. Sdp. $60^\circ C/9$ Torr. — 1H -NMR₆₀ (CCl_4): $\delta = 0.78$ (dd, $J = 6.5$; 7 Hz; *syn*-3-H), 0.81 (s; *syn*-CH₃), 1.20 (dd, $J = 7$; 8 Hz; *anti*-3-H), 1.22 (s; *anti*-CH₃), 1.85 (dd, $J = 6.5$; 8 Hz; 2-H), 7.1 (s; Phenyl) [Lit.⁹⁾: 0.77 (s; CH₃), 1.20 (s; CH₃)]. — MS: $m/e = 146$ (47%, M^+), 132 (19), 131 (100, $M - CH_3$), 117 (21), 116 (15), 115 (18), 91 (46).

1r-Iod-1-methyl-2t-phenylcyclopropan (**16a**), 0.98 g (38%), als 3. Eluat. Sdp. $65^\circ C/0.3$ Torr. — 1H -NMR₂₇₀: s. an der Formel. — MS: $m/e = 258$ (3%, M^+), 243 (2, $M - CH_3$), 131 (100, $M - I$), 130 (4, $M - HI$), 116 (21, $M - I, -CH_3$), 115 (29, $M - HI, -CH_3$), 91 (56).

$C_{10}H_{11}I$ Ber. 257.9904 Gef. 257.9901 (MS)

1r-Iod-1-methyl-2c-phenylcyclopropan (**16b**), 0.31 g (12%), als 4. Eluat. — 1H -NMR₂₇₀: s. an der Formel. — MS: übereinstimmend mit dem von **16a**. Gef. 257.9909.

Mit 3: Aus 2.2 g Rohprodukt werden erhalten: 0.20 g (18%) **7** als 1. Eluat, 0.23 g (16%) **15** als 2. Eluat, 1.72 g eines Gemisches als 3. Eluat, das nach GC 15% **3a**, 30% **3b**, 6% **16a** und 15% **16b** enthält.

Mit 12: Aus 2.5 g Rohprodukt werden erhalten: 13 mg (1%) **7** als 1. Eluat, 44 mg (3%) **15** als 2. Eluat.

1r-Brom-1-methyl-2c-phenylcyclopropan (**17b**), 0.19 g (9%), als 3. Eluat. Sdp. $60^\circ C/0.5$ Torr. — 1H -NMR₂₇₀: s. an der Formel. — MS: $m/e = 210/212$ (2%, M^+), 195/197 (1, $M - CH_3$), 131 (100, $M - Br$), 130 (4, $M - HBr$), 117 (62), 116 (27, $M - Br, -CH_3$), 115 (47), 91 (68).

$C_{10}H_{11}^{79}Br$ Ber. 210.0043 Gef. 210.0039 (MS)

Das 4. Eluat enthält nach GC 80% **17b** und 20% *1r-Brom-1-methyl-2t-phenylcyclopropan* (**17a**) (ermittelt aus den 1H -NMR₂₇₀-Daten des Gemischs) [Lit.¹⁶⁾: 1H -NMR: $\delta = 1.43$ (s; CH₃), 1.93 (s; CH₃) für das nicht getrennte **17a/b**-Gemisch].

Mit 13: Nach 4 d bei $-20^\circ C$ in Ether werden 1.7 g Rohprodukt erhalten: 45 mg (4%) **7** als 1. Eluat, 0.47 g (32%) **15** als 2. Eluat, 0.25 g (12%) **17a/b**-Gemisch (nach GC 58% **17a**, 42% **17b**) als 3. Eluat, 0.86 g (40%) **13b** als 4. Eluat (in allen Daten übereinstimmend mit authentischem Material^{8a)}).

Mit **14**: Nach 5 d bei 50 °C werden 1.8 g (98%) unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Mit **11**: Die Rohprodukte aus 245 mg (1.00 mmol) **11a** bzw. **11b** (2 h bei 50 °C in DME/Ether) werden ohne Chromatographie direkt im Kugelrohr destilliert.

Ir-Methyl-2t-phenylcyclopropan (26a): Aus **11a**, 112 mg (85%), Sdp. 65 °C/16 Torr (Lit. ^{18b}) 64 °C/16 Torr). — ¹H-NMR₂₇₀: s. an der Formel (Lit. ^{18a}) $\delta = 1.13$, CH₃). — MS: $m/e = 132$ (38%, M⁺), 131 (10), 118 (28), 117 (100, M – CH₃), 115 (29), 91 (32).

Ir-Methyl-2c-phenylcyclopropan (26b): Aus **11b**, 116 mg (88%), Sdp. 65 °C/16 Torr (Lit. ^{18b}) 64 °C/16 Torr). — ¹H-NMR₂₇₀: s. an der Formel (Lit. ^{18a}) $\delta = 0.8$, CH₃). — MS: $m/e = 132$ (58%, M⁺), 131 (6), 118 (68), 117 (100), 115 (55), 91 (69).

Weitere Reaktionen von **1** mit Lithium-diorganylcupraten

Mit LiCu(C₄H₉)₂: Aus 2.85 g Rohprodukt werden erhalten: 0.11 g (10%) **7** als 1. Eluat.

Ir-Butyl-2c-phenylcyclopropan (18), 55 mg (3%), als 2. Eluat. Sdp. 70 °C/5 Torr. — ¹H-NMR₉₀ (CCl₄): $\delta = 0.4 - 1.7$ (m; 12 H, C₄H₉, 1- und 3-H), 2.05 (m; 2-H), 7.1 (m; Phenyl). — MS: $m/e = 174$ (18%, M⁺), 159 (0.1, M – CH₃), 145 (1, M – C₂H₅), 131 (10, M – C₃H₇), 118 (12, M – C₄H₉), 117 (74, M – C₄H₉), 115 (25), 104 (100), 91 (35).

C₁₃H₁₈ (174.3) Ber. C 89.59 H 10.41 Gef. C 89.50 H 10.30

1,1-Dibutyl-2-phenylcyclopropan (20), 0.32 g (14%), als 3. Eluat. — ¹H-NMR₉₀ (CCl₄): $\delta = 0.5$ bis 1.6 (m, 20 H, C₄H₉ und 3-H), 1.73 (dd, $J = 7.5$; 9 Hz; 2-H), 7.1 (m; Phenyl). — MS: $m/e = 230$ (3%, M⁺), 187 (1, M – C₃H₇), 173 (49, M – C₄H₉), 144 (3, M – C₄H₉, – C₂H₅), 130 (10), 117 (100), 116 (20, M – 2 C₄H₉), 115 (40), 104 (50), 91 (70).

C₁₇H₂₆ (230.4) Ber. C 88.62 H 11.38 Gef. C 88.41 H 11.39

Ir-Butyl-1-iod-2c-phenylcyclopropan (19), 0.81 g (27%), als 4. Eluat. Sdp. 70 °C/0.1 Torr. — ¹H-NMR₆₀ (CCl₄): $\delta = 0.5 - 1.6$ (m; 11 H, C₄H₉ und 3-H), 2.78 (dd, $J = 7$; 9.5 Hz; 2-H), 7.2 (s; Phenyl). — MS: $m/e = 300$ (2%, M⁺), 243 (1, M – C₄H₉), 173 (52, M – I), 130 (12, M – I, – C₃H₇), 129 (27, M – HI, – C₃H₇), 117 (100), 116 (25), 115 (38), 104 (48), 91 (85).

C₁₃H₁₇I Ber. 300.0374 Gef. 300.0389 (MS)

1.48 g (40%) Ausgangsmaterial als 5. Eluat.

Mit LiCu(CH=CH₂)₂: Aus 3.1 g Rohprodukt werden erhalten: 80 mg (7%) **7** als 1. Eluat.

2-Phenyl-1,1-divinylcyclopropan (22), 0.10 g (6%), als 2. Eluat. Sdp. 65 °C/1 Torr. — ¹H-NMR₉₀ (CCl₄): $\delta = 1.2 - 1.7$ (m; 3-H), 2.34 (dd, $J = 7.5$; 9 Hz; 2-H), 4.7–5.2 (m; H₂C=), 5.33 (dd, $J = 10$; 18 Hz, *syn*-HC=), 6.02 (dd, $J = 10$; 17 Hz; *anti*-HC=), 6.9–7.4 (m; Phenyl). — MS: $m/e = 170$ (81%, M⁺), 169 (23, M – 1), 156 (11), 155 (78), 154 (23), 153 (25), 143 (30), 142 (34), 141 (50), 129 (89), 128 (79), 115 (100), 91 (81).

C₁₄H₁₄ Ber. 170.1095 Gef. 170.1087 (MS)

1-Iod-2-phenyl-1-vinylcyclopropan (21), 0.27 g (10%), als 3. Eluat. Rötliches Öl, Sdp. 75 °C/0.3 Torr. — ¹H-NMR₉₀ (CCl₄): $\delta = 1.2 - 1.8$ (m; 3-H), 1.83 (dd, $J = 7.5$; 10 Hz; 2-H), 4.94, 5.17, 5.82 (ABC-Spektrum, $J_{AB} = 1.5$, $J_{AC} = 10$, $J_{BC} = 16.5$ Hz; H₂C=CH_AH_B), 7.0–7.4 (m; Phenyl). — MS: $m/e = 270$ (10%, M⁺), 143 (100, M – I), 142 (20, M – HI), 141 (37, M – H₂I), 128 (87), 115 (54), 91 (32).

C₁₁H₁₁I Ber. 269.9904 Gef. 269.9911 (MS)

2.6 g (70%) Ausgangsmaterial als 4. Eluat.

Mit LiCu(C₆H₅)₂: Aus 4.2 g Rohprodukt werden erhalten: 80 mg (7%) **7** als 1. Eluat, 1.0 g (65%) *Biphenyl* als 2. Eluat.

syn-1,2-Diphenylcyclopropan (**23**), 60 mg (3%), als 3. Eluat. — $^1\text{H-NMR}_{90}$ (CCl_4): $\delta = 1.15 - 1.53$ (m; 3-H), 2.40 (dd, $J = 7.5$; 9 Hz; 1-, 2-H), 6.9–7.3 (m; 2 Phenyl) (Lit.²¹⁾ $\delta = 2.45$, 1-, 2-H; 6.96, Phenyl. — Lit.²²⁾ $\delta = 1.44$, 3-H; 2.5, dd, 1-, 2-H; 6.9–7.2, Phenyl). — MS: $m/e = 194$ (100%, M^+), 193 (71, $\text{M} - 1$), 117 (22, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$), 116 (38), 115 (74), 91 (33).

Das 4. Eluat (30 mg) enthält neben **23** und nachfolgendem **24** nach MS Spuren von 1,1,2-Triphenylcyclopropan (**25**). — MS: $m/e = 270$ (1%, M^+), 269 (2, $\text{M} - 1$), 193 (100, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $\text{M} - \text{I}$ aus **24**).

Ir-1-Iod-1,2-diphenylcyclopropan (**24**), 0.19 g (6%), als 5. Eluat. Sdp. $80^\circ\text{C}/0.01$ Torr. — $^1\text{H-NMR}_{90}$ (CCl_4): $\delta = 1.80$ (d, $J = 9$ Hz; 3-H), 2.94 (dd, $J = 9$; 8.5 Hz; 2-H), 6.9–7.3 (m; Phenyl). — MS: $m/e = 320$ (5%, M^+), 243 (1, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$), 193 (100, $\text{M} - \text{I}$), 192 (33, $\text{M} - \text{HI}$), 117 (12), 116 (25), 115 (83), 91 (35).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{I}$ Ber. 320.0064 Gef. 320.0064 (MS)

Das 6. Eluat (0.40 g) enthält mehrere, nicht trennbare Verbindungen. 2.2 g (60%) Ausgangsmaterial als 7. Eluat, 0.12 g (13%) Phenol als 8. Eluat (mit Ether).

Reaktion von **1** mit Silbertosylat: 5.6 g (20 mmol) Silbertosylat werden mit 3.7 g (10 mmol) **1** in 25 ml Acetonitril 5 h unter Rückfluß gerührt. Nach Filtrieren wird eingeeengt, in 20 ml Acetonitril aufgenommen, wieder filtriert und eingeeengt. 3.5 g Rohprodukt werden an 400 g Al_2O_3 zuerst mit Benzin/steigende Mengen Ether (bis 3. Eluat), dann mit Ether/Methanol (4:1) chromatographiert.

1-Iod-3-phenyl-1-propen (**27**), 73 mg (3%), als 1. Eluat, rötliches, leicht zersetzliches Öl, Sdp. $65^\circ\text{C}/0.5$ Torr. — $^1\text{H-NMR}_{100}$ (CCl_4): s. an der Formel. — MS: $m/e = 244$ (25%, M^+), 117 (100, $\text{M} - \text{I}$), 116 (13, $\text{M} - \text{HI}$), 115 (43), 91 (37).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{I}$ Ber. 243.9805 Gef. 243.9786 (MS)

0.74 g (20%) **1** als 2. Eluat.

Bis(2-iod-3-phenyl-2-propenyl)-ether (**29**), 0.50 g (10%), als 3. Eluat. Gelbliche Kristalle, Schmp. 92°C (aus Ether/Pentan). — UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 257$ nm. — $^1\text{H-NMR}_{100}$ (CCl_4): s. an der Formel. — MS: $m/e = 502$ (1%, M^+), 375 (1, $\text{M} - \text{I}$), 258 (10), 248 (30, $\text{M} - 2 \text{I}$), 218 (19), 131 (8), 117 (76), 116 (100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{O}$ Ber. 501.9316 Gef. 501.9302 (MS)

1.2 g Substanzgemisch als 4. Eluat, 0.73 g (13%) Silbertosylat als 5. Eluat. Das 4. Eluat wird an 150 g Al_2O_3 mit Ether/Benzin (1:1), Ether und Ether/Methanol (100:1) rechromatographiert.

N-(2-Iod-3-phenyl-2-propenyl)acetamid (**30**), 0.21 g (7%) als 1. Fraktion. Farblose Kristalle, Schmp. 78°C (aus Ether/Pentan). — UV (Acetonitril): $\lambda_{\text{max}} = 255$ nm. — IR: 3460 (NH), 3930 (br, NH), 1675 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}_{100}$ (CDCl_3): s. Formel. — MS: $m/e = 301$ (1%, M^+), 286 (2, $\text{M} - \text{CH}_3$), 174 (100, $\text{M} - \text{I}$), 132 (37), 115 (41).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{INO}$ Ber. 300.9962 Gef. 300.9931 (MS)

(*Z*)-2-Iod-3-phenyl-2-propen-1-ol (**28b**), 0.16 g (6%), als 2. Fraktion. Gelbliche Kristalle, Schmp. 47°C (aus Ether/Pentan). — IR: 3420 , br cm^{-1} (OH). — MS: $m/e = 260$ (10%, M^+), 259 (100), 182 (15), 165 (20), 164 (60), 133 (10), 132 (70), 115 (30).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{IO}$ Ber. 259.9708 Gef. 259.9707 (MS)

(*E*)-2-Iod-3-phenyl-2-propen-1-ol (**28a**), 0.71 g (27%), als 3. Fraktion. Gelbliches Öl, Sdp. $70^\circ\text{C}/0.1$ Torr. — IR: 3620 , 3400 , br cm^{-1} (OH). — $^1\text{H-NMR}_{60}$ (CDCl_3): s. Formel. — MS: $m/e = 260$ (20%, M^+), 259 (100), 133 (10), 132 (65).

Gef. 259.9701 (MS)

Reaktionen mit Quecksilber(II)-acetat

Allgemeine Vorschrift: 10 mmol Dihalogencyclopropan in 15 ml Acetonitril werden zu einer Lösung von 10 mmol Hg^{II}-Acetat in 15 ml Acetonitril getropft. Dann wird 4 h unter Rückfluß erhitzt und filtriert. Die Rohprodukte werden an der 100fachen Menge Al₂O₃ mit Benzin/steigende Mengen Ether chromatographiert.

Reaktion mit 1: Aus 2.3 g Rohprodukt werden erhalten: 75 mg **27** (3%), als 1. Eluat, 1.11 g **1** (30%), als 2. Eluat.

3-Acetoxy-2-iod-3-phenyl-1-propen (31), 0.31 g (10%), als 3. Eluat. Farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.01 Torr. — IR: 1750 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR₁₀₀ (CCl₄): δ = 2.07 (s; CH₃), 5.92 (dd, *J* = 2; 1 Hz; Z-1-H), 6.06 (m; 3-H), 6.38 (dd, *J* = 1.5; 1 Hz; E-1-H), 7.28 (s; Phenyl). — MS: *m/e* = kein M⁺, 260 (2%, M - 1, - COCH₃), 244 (8, M - CH₃CO₂H), 175 (13, M - I), 133 (100, M - I, - CH₂CO), 117 (29), 116 (40), 115 (75).

C₁₁H₁₁IO₂ (302.1) Ber. C 43.72 H 3.72 I 42.04 Gef. C 43.39 H 3.72 I 41.85

2,3-Bis(α-acetoxybenzyl)-1,3-butadien (34), 0.27 g (7%), als 4. Eluat. Farbloses Öl, Sdp. 70°C/0.01 Torr. IR: 1750 cm⁻¹ (CO). — UV (Acetonitril): λ_{max} = 255 nm. — ¹H-NMR₁₀₀ (CDCl₃): δ = 2.10 (s; CH₃), 4.88 (m; H₂C=), 7.03 (s; HCOAc), 7.4 (m; Phenyl). — MS: *m/e* = kein M⁺, 260 (1%), 175 (11, M/2), 134 (15), 133 (100, M/2 - CH₂CO), 115 (63).

C₂₂H₂₂O₄ (350.4) Ber. C 75.41 H 6.33 Gef. C 75.39 H 6.16 Molmasse 338 (osmometrisch)

0.43 g Substanzgemisch als 5. Eluat, das an 100 g Al₂O₃ mit Ether rechromatographiert wird. 0.12 g **30** (4%) als 1. Fraktion, 0.13 g **28b** (5%) als 2. Fraktion.

2-Iod-1-phenyl-2-propen-1-ol (32), 0.13 g (5%) als 3. Fraktion. Farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.01 Torr. — IR: 3600, 3400, br, cm⁻¹ (OH). — ¹H-NMR₁₀₀ (CDCl₃): δ = 2.0 (s, br; OH), 4.94 (m; 1-H), 5.91 (dd, *J* = 2; 1 Hz; Z-3-H), 6.48 (dd, *J* = 2; 1.5 Hz; E-3-H), 7.28 (s; Phenyl). — MS: *m/e* = 260 (3%, M⁺), 259 (100), 153 (44), 133 (68, M - I), 115 (30).

C₉H₉IO Ber. 259.9717 Gef. 259.9719 (MS)

Reaktion mit 2: Aus 2.55 g Rohprodukt werden erhalten: **2**, 1.78 g (66%), als 1. Eluat.

(E)-3-Acetoxy-2-chlor-1-phenyl-1-propen (35), 0.17 g (8%), als 2. Eluat. Farblose Kristalle, Schmp. 46°C (aus CHCl₃). — IR (KBr): 1770 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR₁₀₀ (CDCl₃): δ = 2.13 (s; CH₃), 4.29 (d, *J* = 1.5 Hz; CH₂), 6.77 (t, *J* = 1.5 Hz; HC=), 7.2–7.7 (m; Phenyl). — MS: *m/e* = 212/210 (40%, M⁺), 175 (8, M - Cl), 169/167 (35, M - COCH₃), 133 (60), 116 (100, M⁺ - Cl, - OAc).

C₁₁H₁₁³⁵ClO₂ Ber. 210.0430 Gef. 210.0428 (MS)

3-Acetoxy-2-chlor-3-phenyl-1-propen (33), 0.15 g (7%), als 3. Eluat. Farbloses Öl, Sdp. 50°C/0.5 Torr. — IR: 1755 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR₆₀ (CCl₄): δ = 2.05 (s; CH₃), 5.37 (dd, *J* = 2; 1 Hz; Z-1-H), 5.46 (dd, *J* = 2; 1.5 Hz; E-1-H), 6.25 (m; 3-H), 7.3 (s; Phenyl). — MS: *m/e* = 212/210 (10%, M⁺), 175 (13, M - Cl), 170/168 (42, M - CH₂CO), 133 (28, M - Cl, - CH₂CO), 115 (100, M - Cl, - AcOH).

C₁₁H₁₁³⁵ClO₂ Ber. 210.0430 Gef. 210.0400 (MS)

(E)-N-(2-Chlor-3-phenyl-2-propenyl)acetamid (36), 0.31 g (15%), als 4. Eluat. Farblose Kristalle, Schmp. 65°C (aus Ether/Benzin). — IR: 3460, 3340, br (NH), 1675 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR₁₀₀ (CDCl₃): δ = 2.05 (s; CH₃), 4.19 (dd, *J* = 6; 1.5 Hz; CH₂), 6.2 (m, br; NH), 6.69 (m; HC=), 7.1 bis 7.7 (m; Phenyl). — MS: *m/e* = 211/209 (8%, M⁺), 174 (100, M - Cl), 132 (44, M - Cl, - CH₂CO), 130 (25), 115 (44), 103 (10).

C₁₁H₁₂ClNO (209.7) Ber. C 63.01 H 5.77 Gef. C 62.91 H 5.79

Literatur

- ¹⁾ P. Weyerstahl, R. Mathias und G. Blume, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 611.
²⁾ R. Mathias und P. Weyerstahl, *Angew. Chem.* **86**, 42 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 132 (1974).
³⁾ ^{3a)} M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4659. — ^{3b)} E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 170 (1974).
⁴⁾ M. Makosza und B. Serafinowa, *Rocz. Chem.* **39**, 1223 (1965).
⁵⁾ Z. B. J. P. Oliver und U. V. Rao, *J. Org. Chem.* **31**, 2696 (1966).
⁶⁾ M. S. Baird, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 54.
⁷⁾ W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 6162 (1954).
⁸⁾ ^{8a)} Ch. Müller, F. Stier und P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **110**, 124 (1977). — ^{8b)} V. Sander und P. Weyerstahl, ebenda **111**, 3879 (1978).
⁹⁾ G. L. Closs und R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4042 (1964).
¹⁰⁾ ^{10a)} W. v. E. Doering und P. LaFlamme, *Tetrahedron* **2**, 75 (1958). — ^{10b)} T. J. Logan, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 173.
¹¹⁾ D. Seyferth und B. Prokai, *J. Org. Chem.* **31**, 1702 (1966).
¹²⁾ M. Tamura und J. Kochi, *Synthesis* **1971**, 303.
¹³⁾ ^{13a)} R. M. Magid und S. E. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4925. — ^{13b)} T. Aratani, Y. Nakanisi und H. Nozaki, *Tetrahedron* **26**, 1675 (1970). — ^{13c)} C. Kaiser, A. Burger, L. Zirngibl, C. S. Davis und C. L. Zirkle, *J. Org. Chem.* **27**, 771 (1962).
¹⁴⁾ ^{14a)} D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, *J. Org. Chem.* **28**, 703 (1963). — ^{14b)} L. W. Menapace und H. G. Kuivila, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3047 (1964).
¹⁵⁾ E. J. Corey und G. H. Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3911 (1967).
¹⁶⁾ K. Kitatani, T. Hijama und H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2362 (1976).
¹⁷⁾ Ch. Müller und P. Weyerstahl, *Tetrahedron* **31**, 1787 (1975).
¹⁸⁾ ^{18a)} J. P. Freemann, *J. Org. Chem.* **29**, 1379 (1964). — ^{18b)} J. Nishimura, J. Furukawa und N. Kowabata, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **43**, 2195 (1970).
¹⁹⁾ Z. B. L. M. Jackman und R. H. Wiley, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2881.
²⁰⁾ ^{20a)} UV-Atlas organischer Verbindungen, Vol. 1, A₃ und Spec. 010/1, Butterworth, London, und Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1966. — ^{20b)} H. H. Jaffé, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, Wiley, New York 1962.
²¹⁾ C. G. Overberger und J.-P. Anselme, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 658 (1964).
²²⁾ B. G. James und G. Pottenden, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 1204.

[475/78]