

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 Metallorganiken weitgehend unter Ringerhalt. So werden mit Lithiumdiorganylcuprat die monosubstituierten Derivate **16a**, **b**, **19**, **21** und **23** erhalten. Die Monoiodcyclopropane **11a** bzw. **b** ergeben mit Lithium-dimethylcuprat 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-Diido- and 1-Iodo-1-x-cyclopropanes

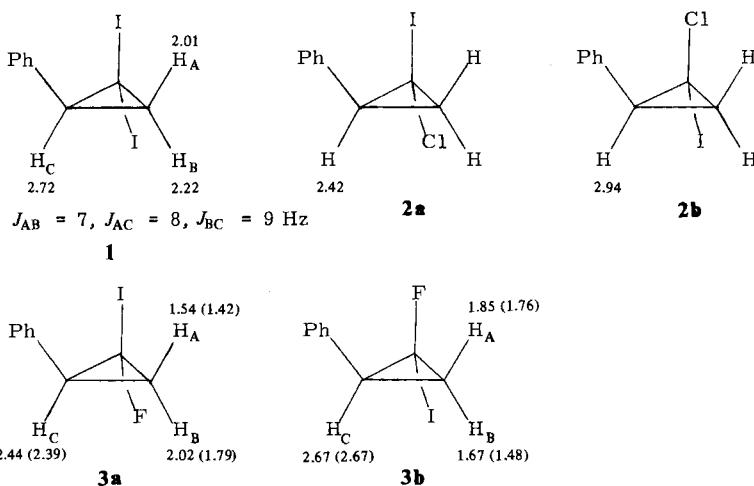
The iodocyclopropanes **1–6** are readily obtained by the *Makosza* method. The 1,1-diiodocyclopropane **1** reacts with organometallics preferably without ring cleavage. Thus, with lithium diorganylcuprate the mono-substituted derivatives **16a**, **b**, **19**, **21**, and **23** are obtained. Reactions 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. Iodat⁷⁾ kann als solches und/oder über iodierte Verbindungen auch in Spuren Zersetzung der 1,1-Diiodcyclopropane einleiten. Die von *Baird*⁶⁾ angewandte modifizierte *Doering*-Methode⁷⁾ vermeidet solche Nebenreaktionen.

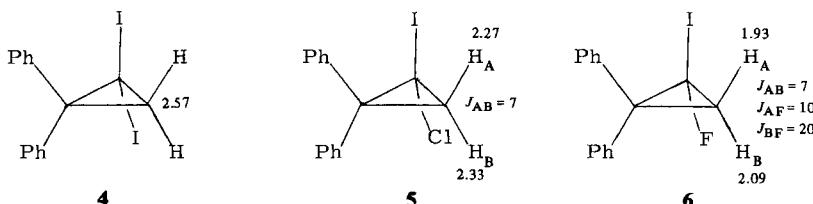
¹H-NMR-Daten

Die Auswertung der 270-MHz-¹H-NMR-Spektren gestattet jetzt nähere Aussagen. In Übereinstimmung mit einer Vielzahl von uns untersuchter Cyclopropane⁸⁾ werden in **1** zum Phenylring *syn*-ständige Protonen stärker abgeschirmt als *anti*-ständige, wobei die vicinalen Kopplungskonstanten wieder sehr ähnlich sind.



	<i>J</i> _{AB}	<i>J</i> _{AC}	<i>J</i> _{BC}	<i>J</i> _{AF}	<i>J</i> _{BF}	<i>J</i> _{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)

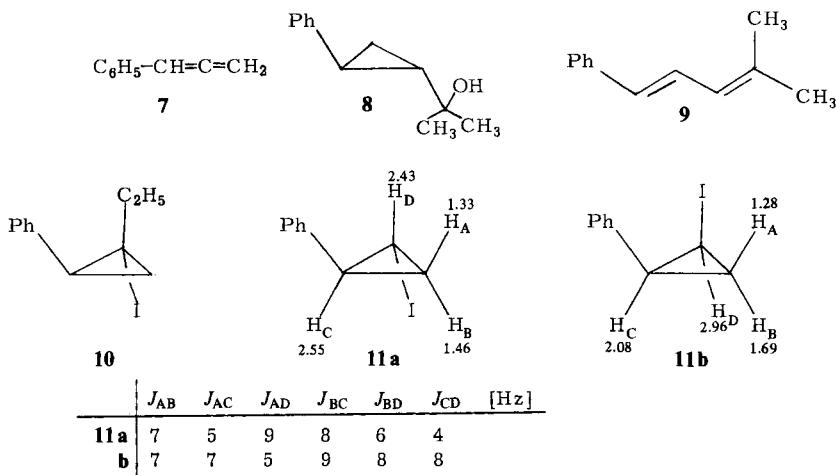


3, das sich durch präparative GC in die beiden Isomeren **a** und **b** trennen ließ, erlaubt durch Hinzuziehen der vicinalen H-F-Kopplungskonstanten^{8a)} und Aufnahme des Spektrums auch in C₆D₆ eine vollständige Zuordnung. So werden die Signale der Protonen H_A und H_B durch den Wechsel von Iod zu 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 benzyllischen 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**.

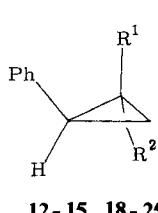


Die übergangsmetall-katalysierte Kupplungsreaktion von Grignard-Komplexen mit Alkylhalogeniden¹²⁾ sollte, auf **1** übertragen, 1-Alkyl-1-iodcyclopropane ergeben. Wir erhielten aus Ethylmagnesiumbromid und **1** dagegen nur Spuren von **10**, das wegen des bevorzugten *syn*-Angriffs überwiegend *anti*-konfiguriert 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

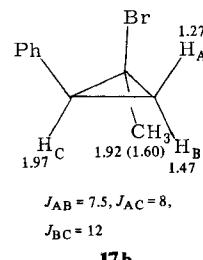
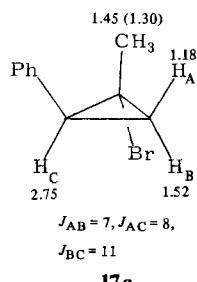
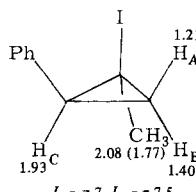
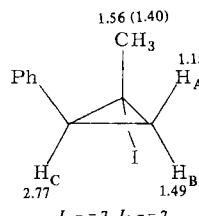
Produkt bei Reaktionstemperaturen oberhalb -30°C . **11a** und **b** sind wiederholt dargestellt worden¹³⁾, die ABCD-Systeme ihrer Cyclopropan-Protonen wurden jedoch nicht analysiert. Das 270-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) läßt eine Interpretation nach 1. Ordnung zu. Mit den Ausführungen im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

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 verminderter 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 Sesquicarene und Sirenen erwähnte Nozaki¹⁶⁾ eine gemischte Dialkylierung. Wir versuchten nun, ausgehend von den reaktionsfähigen 1,1-Diodocyclopropanen Reaktionsbedingungen zu finden, die eine Isolierung der geminalen Alkyliodcyclopropane ermöglichen. Umsetzung von **1** mit LiCuMe_2 unter den Corey-Bedingungen¹⁵⁾ ergab neben **7** lediglich das Dimethylierungsprodukt **15**.



	R¹	R²
12	Br	Br
13a	Br	F
13b	F	Br
14	C1	C1
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



$^1\text{H-NMR}$ -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 LiCuMe₂-Lösung in eine auf +50°C gehaltene Lösung von 10 mmol **1** in DME. Dabei bildeten sich neben etwas unvermeidlichem, leicht abtrennbarem 7 50% der geminalen Iodomethylcyclopropane **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 trágere **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.

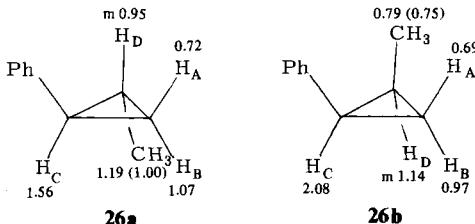
Die Zuordnung von **16** und **17** ergibt sich wieder aus den 270-MHz-¹H-NMR-Spektren, wobei die oben aufgeführten Regeln zur chemischen Verschiebung, die Kopplungskonstanten und die Differenzen bei Messungen in C₆D₆ herangezogen werden.

Aus den Befunden können nun folgende Schlüsse gezogen werden: Bei **1** wird bevorzugt das *syn*-ständige Iodatom, 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*-Iodatom 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-Dihalogencyclopropane gegenüber LiCuMe₂ ist I > F > Br > Cl, wobei die Reaktivität des Fluors, ähnlich wie bei Friedel-Crafts-Reaktionen von 1,1-Dihalogencyclopropanen¹⁷⁾, 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 δ = 2.78 für H_c analog zu **16a**. Das Multiplett für H_c bei δ = 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 δ = 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 LiCuMe₂ 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 LiCuMe₂ (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 CDCl₃(in Klammern in C₆D₆)

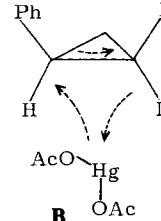
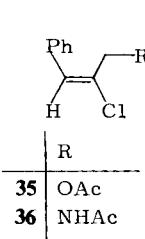
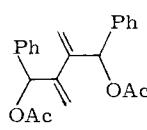
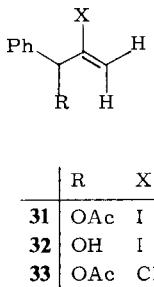
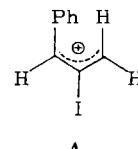
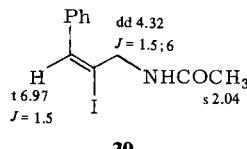
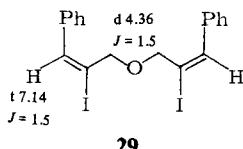
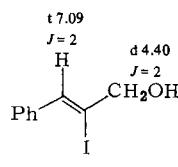
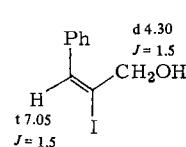
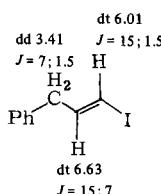
	<i>J</i> _{AB}	<i>J</i> _{AC}	<i>J</i> _{AD}	<i>J</i> _{BC}	<i>J</i> _{BD}	<i>J</i> _{CD}	<i>J</i> _{D,CH₃}	[Hz]
26a	7	4.5	9	9	4	6.5	6	
b	6.5	5	4	8.5	9	8.5	6	

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 CH₃-Gruppe bewirkt bei **26a** eine um 0.5 ppm höhere Lage als bei **b**. Die Abschirmung der CH₃-Gruppe durch den Phenylring ergibt eine um 0.4 ppm höhere Lage in **26b** gegenüber **a**. In C₆D₆ wird die sterisch weniger gehinderte CH₃-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 CH₃-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 CH₂-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.



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. –

Sdpp.: 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 Metallorganiken 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).

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

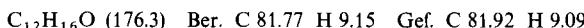
*Ir-Fluor-1-iod-2*c*-phenylcyclopropan (3b)* als 2. Fraktion.

1-Fluor-1-iod-2,2-diphenylcyclopropan (6): Aus 1,1-Diphenylethen und CHFI₂ 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).

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

*1-Methyl-1-(2*t*-phenyl-Ir-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).



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 Benzин 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 geführt. 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.

*Ir-Iod-2*t*-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.



*Ir-Iod-2*c*-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°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°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°C gekühlten Tropftrichter übergeführt und innerhalb 1.5 h in eine auf 50°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 ausgeetherert. Nach Einengen wird das Rohprodukt an Kieselgel (1:200) mit Pentan chromatographiert.

Reaktionen mit $\text{LiCu(CH}_3)_2$

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. $60^\circ\text{C}/9$ Torr. — ${}^1\text{H-NMR}_{60}$ (CCl_4): $\delta = 0.78$ (dd, $J = 6.5, 7$ Hz; *syn*-3-H), 0.81 (s; *syn*- CH_3), 1.20 (dd, $J = 7, 8$ Hz; *anti*-3-H), 1.22 (s; *anti*- CH_3), 1.85 (dd, $J = 6.5, 8$ Hz; 2-H), 7.1 (s; Phenyl) [Lit.⁹⁾: 0.77 (s; CH_3), 1.20 (s; CH_3)]. — MS: $m/e = 146$ (47%, M^+), 132 (19), 131 (100, $M - \text{CH}_3$), 117 (21), 116 (15), 115 (18), 91 (46).

Ir-Iod-1-methyl-2t-phenylcyclopropan (16a), 0.98 g (38%), als 3. Eluat. Sdp. $65^\circ\text{C}/0.3$ Torr. — ${}^1\text{H-NMR}_{270}$: s. an der Formel. — MS: $m/e = 258$ (3%, M^+), 243 (2, $M - \text{CH}_3$), 131 (100, $M - I$), 130 (4, $M - HI$), 116 (21, $M - I, - \text{CH}_3$), 115 (29, $M - HI, - \text{CH}_3$), 91 (56).

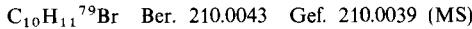


Ir-Iod-1-methyl-2c-phenylcyclopropan (16b), 0.31 g (12%), als 4. Eluat. — ${}^1\text{H-NMR}_{270}$: s. an der Formel. — MS: übereinstimmend mit dem von 16a. Gef. 257.9909.

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.

Ir-Brom-1-methyl-2c-phenylcyclopropan (17b), 0.19 g (9%), als 3. Eluat. Sdp. $60^\circ\text{C}/0.5$ Torr. — ${}^1\text{H-NMR}_{270}$: s. an der Formel. — MS: $m/e = 210/212$ (2%, M^+), 195/197 (1, $M - \text{CH}_3$), 131 (100, $M - Br$), 130 (4, $M - HBr$), 117 (62), 116 (27, $M - Br, - \text{CH}_3$), 115 (47), 91 (68).



Das 4. Eluat enthält nach GC 80% 17b und 20% *Ir-Brom-1-methyl-2t-phenylcyclopropan (17a)* (ermittelt aus den ${}^1\text{H-NMR}_{270}$ -Daten des Gemisches) [Lit.¹⁶⁾: ${}^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.43$ (s; CH_3), 1.93 (s; CH_3) für das nicht getrennte 17a/b-Gemisch].

Mit 13: Nach 4 d bei -20°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.

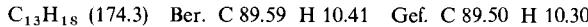
1*-Methyl-2*t*-phenylcyclopropan (26a):* Aus **11a**, 112 mg (85%), Sdp. 65 °C/16 Torr (Lit.^{18b} 64 °C/16 Torr). – ¹H-NMR₂₇₀: s. an der Formel (Lit.^{18a}) δ = 1.13, CH₃. – MS: m/e = 132 (38%, M⁺), 131 (10), 118 (28), 117 (100, M – CH₃), 115 (29), 91 (32).

1*-Methyl-2*c*-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}) δ = 0.8, CH₃. – MS: m/e = 132 (58%, M⁺), 131 (6), 118 (68), 117 (100), 115 (55), 91 (69).

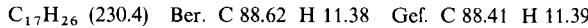
Weitere Reaktionen von 1 mit Lithium-diorganylcupraten

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

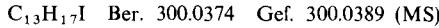
1*-Butyl-2*c*-phenylcyclopropan (18),* 55 mg (3%), als 2. Eluat. Sdp. 70 °C/5 Torr. – ¹H-NMR₉₀(CCl₄): δ = 0.4 – 1.7 (m; 12 H, C₄H₉, 1- und 3-H), 2.05 (m; 2-H), 7.1 (m; Phenyl). – MS: m/e = 174 (18%, M⁺), 159 (0.1, M – CH₃), 145 (1, M – C₂H₅), 131 (10, M – C₃H₇), 118 (12, M – C₄H₈), 117 (74, M – C₄H₉), 115 (25), 104 (100), 91 (35).



1,1-Dibutyl-2-phenylcyclopropan (20), 0.32 g (14%), als 3. Eluat. – ¹H-NMR₉₀(CCl₄): δ = 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).



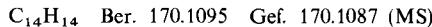
1*-Butyl-1-iod-2*c*-phenylcyclopropan (19),* 0.81 g (27%), als 4. Eluat. Sdp. 70 °C/0.1 Torr. – ¹H-NMR₆₀(CCl₄): δ = 0.5 – 1.6 (m; 11 H, C₄H₉ und 3-H), 2.78 (dd, J = 7; 9.5 Hz; 2-H), 7.2 (s; Phenyl). – MS: m/e = 300 (2%, M⁺), 243 (1, M – C₄H₉), 173 (52, M – I), 130 (12, M – I, – C₃H₇), 129 (27, M – HI,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



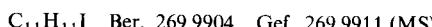
1.48 g (40%) Ausgangsmaterial als 5. Eluat.

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): δ = 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).



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): δ = 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; H_CC=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).



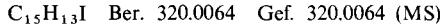
2.6 g (70%) Ausgangsmaterial als 4. Eluat.

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**).

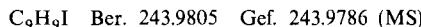
1r-Iod-1,2t-diphenylcyclopropan (**24**), 0.19 g (6%), als 5. Eluat. Sdp. $80^\circ\text{C}/0.01$ Torr. — $^1\text{H-NMR}_{90}$ (CCl_4): $\delta = 1.80$ (d, $J = 9$ Hz; 3-H), 2.94 (dd, $J = 9; 8.5$ Hz; 2-H), 6.9 – 7.3 (m; Phenyl). — MS: $m/e = 320$ (5%, M^+), 243 (1, $\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5$),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



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).

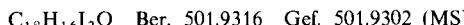
Reaktion von 1 mit Silbertosylat: 5.6 g (20 mmol) Silbertosylat werden mit 3.7 g (10 mmol) **1** in 25 ml Acetonitril 5 h unter Rückfluß gerührt. Nach Filtrieren wird eingeengt, in 20 ml Acetonitril aufgenommen, wieder filtriert und eingeengt. 3.5 g Rohprodukt werden an 400 g Al_2O_3 zuerst mit Benzin/steigende 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).



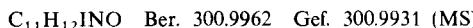
0.74 g (20%) **1** als 2. Eluat.

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): $\lambda_{\max} = 257$ 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).

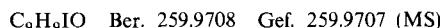


1.2 g Substanzgemisch als 4. Eluat, 0.73 g (13%) Silbertosylat als 5. Eluat. Das 4. Eluat wird an 150 g Al_2O_3 mit Ether/Benzin (1:1), Ether und Ether/Methanol (100:1) rechromatographiert.

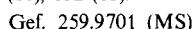
N-(2-Iod-3-phenyl-2-propenyl)acetamid (**30**), 0.21 g (7%) als 1. Fraktion. Farblose Kristalle, Schmp. 78°C (aus Ether/Pentan). — UV (Acetonitril): $\lambda_{\max} = 255$ nm. — IR: 3460 (NH), 3930 (br, NH), 1675 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}_{100}$ (CDCl_3): s. Formel. — MS: $m/e = 301$ (1%, M^+),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



(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).



(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).

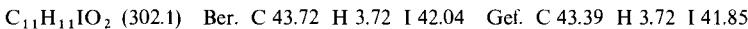


Reaktionen mit Quecksilber(II)-acetat

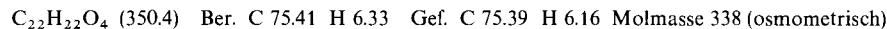
Allgemeine Vorschrift: 10 mmol Dihalogencyclopropan in 15 ml Acetonitril werden zu einer Lösung von 10 mmol Hg^{II}-Acetat in 15 ml Acetonitril getropft. Dann wird 4 h unter Rückfluß erhitzt und filtriert. Die Rohprodukte werden an der 100fachen Menge Al₂O₃ mit Benzin/steigende Mengen Ether chromatographiert.

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).

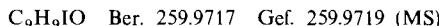


2,3-Bis(α-acetoxybenzyl)-1,3-butadien (**34**), 0.27 g (7%), als 4. Eluat. Farbloses Öl, Sdp. 70 °C/0.01 Torr. IR: 1750 cm⁻¹ (CO). – UV (Acetonitril): λ_{max} = 255 nm. – ¹H-NMR₁₀₀ (CDCl₃): δ = 2.10 (s; CH₃), 4.88 (m; H₂C=), 7.03 (s; HCOAc), 7.4 (m; Phenyl). – MS: m/e = kein M⁺, 260 (1%), 175 (11, M/2),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



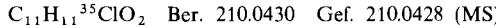
0.43 g Substanzgemisch als 5. Eluat, das an 100 g Al₂O₃ mit Ether rechromatographiert wird. 0.12 g **30** (4%) als 1. Fraktion, 0.13 g **28b** (5%) als 2. Fraktion.

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).

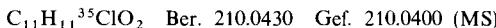


Reaktion mit 2: Aus 2.55 g Rohprodukt werden erhalten: **2**, 1.78 g (66%), als 1. Eluat.

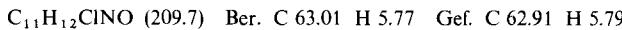
(E)-3-Acetoxy-2-chlor-1-phenyl-1-propen (**35**), 0.17 g (8%), als 2. Eluat. Farblose Kristalle, Schmp. 46 °C (aus CHCl₃). – IR (KBr): 1770 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR₁₀₀ (CDCl₃): δ = 2.13 (s; CH₃), 4.29 (d, J = 1.5 Hz; CH₂), 6.77 (t, J = 1.5 Hz; HC=), 7.2–7.7 (m; Phenyl). – MS: m/e = 212/210 (40%, M⁺), 175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



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).



(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).



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) a)} 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, Roczn. 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. I **1976**, 54.
- ⁷⁾ W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **76**, 6162 (1954).
- ^{8) a)} 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) a)} 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) a)} R. M. Magid und S. E. Wilson, Tetrahedron Lett. **1969**, 4925. — ^{13b)} T. Aratani, Y. Nakanishi 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) a)} D. Seyferth, H. Yamamazaki und D. L. Alleson, 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) a)} 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) a)} 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. I **1972**, 1204.

[475/78]