

Thermische Umlagerungen von 1-Aryl-2-vinylcyclopropanen

Gerhard Maas

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,
Pfaffenbergrgstr. 95, D-6750 Kaiserslautern

Ein eingegangen am 18. Januar 1979

Die 1-Aryl-2-isopropenylcyclopropane **6a – n** und **7a – n**, die 1-Aryl-2-vinylcyclopropane **8/9a, h, k, l** sowie **10** und **11** werden durch Cycloaddition der Carbene **5a – n** an die entsprechenden 1,3-Butadiene synthetisiert. Bei Temperaturen von 100 – 200°C tritt neben der *cis/trans*-Isomerisierung am Dreiring Umlagerung zu den Cyclopentenen **13a – m** oder zu den Benzocycloheptenen **16a – j** ein. Für **6/7a, g, k, l** und **8/9h** laufen beide Umlagerungen nebeneinander ab, wobei außer im Fall von **6/7l** der Anteil an Benzocyclohepten durch Übergang zu Lösungsmitteln größerer Polarität erhöht werden kann. Mechanistische Aspekte der 1-Aryl-2-vinylcyclopropan → Benzocyclohepten-Umlagerung werden diskutiert. Außer der Umlagerung zum Cyclopenten wird für **6/7i** und **n** auch Isomerisierung zu den Pentadienen **25** und **24** beobachtet.

Thermal Rearrangements of 1-Aryl-2-vinylcyclopropanes

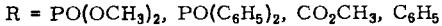
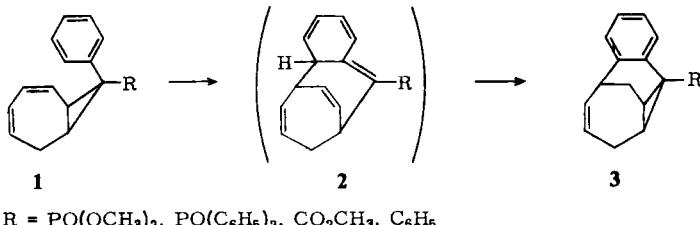
The 1-aryl-2-isopropenylcyclopropanes **6a – n** and **7a – n**, the 1-aryl-2-vinylcyclopropanes **8/9a, h, k, l** as well as **10** and **11** are prepared by cycloaddition of the carbenes **5a – n** to suitable 1,3-butadienes. At temperatures of 100 – 200°C, rearrangement to cyclopentenes **13a – m** or to benzocycloheptenes **16a – j** occurs in addition to *cis/trans*-isomerization of the three-membered ring. Both rearrangements take place competitively with **6/7a, g, k, l** and **8/9h**; except for **6/7l**, the amount of benzocycloheptenes can be augmented by more polar solvents. Mechanistic aspects of the 1-aryl-2-vinylcyclopropane → benzocycloheptene rearrangement are discussed. For **6/7i** and **n**, isomerization to the pentadienes **25** and **24** is observed besides the rearrangement to cyclopentenes.

Bei thermischer Belastung gehen Vinylcyclopropane bevorzugt zwei Isomerisierungen ein, nämlich die Diastereomerisierung bzw. Enantiomerisierung am Dreiring sowie die Vinylcyclopropan/Cyclopenten-Umlagerung¹⁾. In den letzten zwei Jahrzehnten waren diese Reaktionen Gegenstand zahlreicher mechanistischer Untersuchungen, die insbesondere den Fragen nachgingen, ob beide Reaktionswege unabhängige Prozesse sind und ob die Ringerweiterung einen synchronen Verlauf nimmt oder stufenweise über ein intermediäres Diradikal zu formulieren ist²⁾. Detaillierte Untersuchungen der stereochemischen Verhältnisse bei der thermischen Enantiomerisierung, Diastereomerisierung und Ringerweiterung von *cis*- und *trans*-1-Cyan-2-isopropenylcyclopropan haben *Doering* und *Sachdev*³⁾ zum Konzept des „kontinuierlichen Diradikals“ als Übergangszustand dieser Reaktionen geführt, das damit an die Stelle des üblicherweise formulierten frei rotierenden 1,3-Diradikals tritt.

Neben dem mechanistischen beansprucht die Ringerweiterung der i. allg. leicht zugänglichen Vinylcyclopropane auch präparatives Interesse, stellt sie doch einen einfachen und meist in guten Ausbeuten verlaufenden Zugang zum Fünfringsystem dar, dessen Anwendungsbreite nur durch sterische Verhältnisse im Edukt^{1a)} sowie durch die teils recht hohen Aktivierungsenergien in Ein-

zelfällen beschränkt wird. E_a beträgt für die Ringerweiterung des Vinylcyclopropans selbst 49.7 kcal mol⁻¹⁴⁾ und liegt auch für zahlreiche an der Doppelbindung oder im Dreiring alkylsubstituierte Vinylcyclopropane im Bereich von 48.7 bis 56.6 kcal mol⁻¹⁵⁾. Radikalstabilisierende Substituenten können die Aktivierungsenergie jedoch drastisch erniedrigen^{1a)}; als besonders markante Beispiele seien hier nur *trans*-2-Dimethylamino-1-vinylcyclopropan⁶⁾ (E_a = 31.2 kcal mol⁻¹) und *trans*-2-Methoxy-1-vinylcyclopropan⁷⁾ (E_a = 38.7 kcal mol⁻¹) genannt.

Mit der thermischen Isomerisierung von 8-*endo*-Phenylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dienen **1** zu den Tricyclen **3** haben wir kürzlich eine neue Reaktion des Vinylcyclopropan-Systems beschrieben⁸⁾, die unter überraschend milden Bedingungen verläuft ($E_a \approx 29 - 30$ kcal mol⁻¹ für **1**, R = PO(OCH₃)₂). Sie kann – ungeachtet des vermutlich radikalischen Reaktionsablaufs – im Ergebnis als eine aromatische Cope-Umlagerung („Carbo-Claisen-Umlagerung“) zum nicht faßbaren **2** gedeutet werden, das sich durch 1,5-Homodienyl-Wasserstoff-Verschiebung zu **3** stabilisiert.

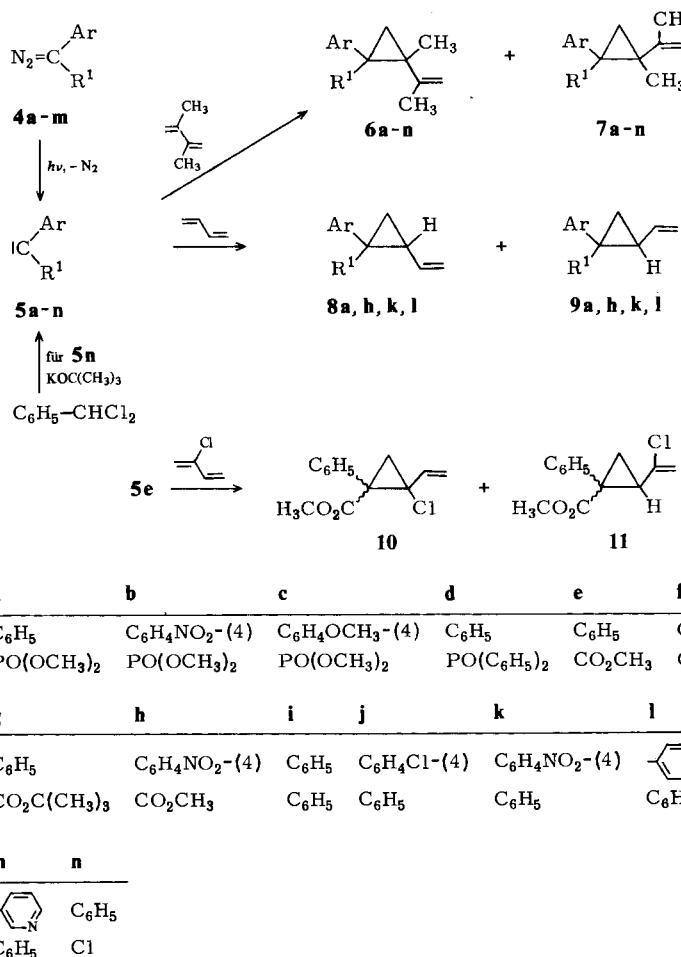


Reduziert man das Reaktionsgeschehen in **1** auf den unmittelbar betroffenen Molekülteil, so liegt die Frage nahe, ob 1-Aryl-2-vinylcyclopropane selbst ebenfalls zur Carbo-Claisen-Umlagerung befähigt sind. *Cope* hat bereits nach einer solchen Isomerisierung eines 1,5-Hexadiens, dessen eine Doppelbindung einem aromatischen System angehört, ohne Erfolg gesucht⁹⁾. Für 4-Phenylbuten¹⁰⁾ und *cis*-2-Phenyl-vinylcyclopropan¹¹⁾ konnte eine derartige Umlagerung plausibel gemacht werden, die allerdings erst durch Basenzusatz sichtbar wird. Im folgenden wird über das thermische Verhalten einer Reihe von 1-Aryl-2-vinylcyclopropanen berichtet.

Synthese und Konfigurationszuordnung der Vinylcyclopropane

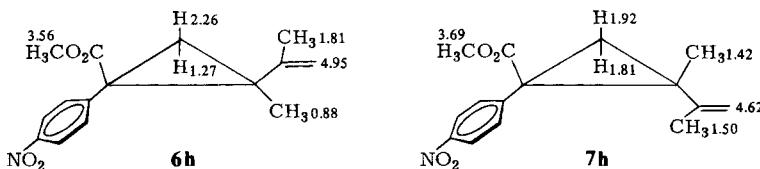
Carbene, die im Fall von **5a – m** durch photolytische ($\lambda > 280$ nm) N₂-Eliminierung aus den Diazoalkanen **4a – m**, im Fall von **5n** durch basenkatalysierte α -Eliminierung aus Benzalchlorid¹²⁾ erzeugt wurden, addieren sich bereitwillig an 1,3-Diene unter Bildung *cis/trans*-isomerer Vinylcyclopropane. 2,3-Dimethylbutadien und Chloropren dienten dabei sowohl als Additionspartner wie als Lösungsmittel, Butadien selbst wurde bei –10°C in etherischer Lösung eingesetzt. Die Diazoalkane **4a – f, h – l** sind bekannt¹³⁾. **4g** wurde durch entformylierende Diazogruppen-Übertragung^{13,14)} ausgehend von Phenylsäure-*tert*-butylester, **4m** durch Dehydrierung des Hydrazons mittels Silberoxid dargestellt.

Das Gemisch der (*E*),(*Z*)-isomeren Vinylcyclopropane **6** und **7** bzw. **8** und **9** kann in den meisten Fällen durch Säulenchromatographie an Kieselgel ganz oder zumindest teilweise aufgetrennt werden (s. Tab. 1 und 2). 2-Chlorbutadien kann vom Carben **5e** an jeder der beiden Doppelbindungen cyclopropaniert werden, wobei jedoch die Addition an der Cl-substituierten Doppelbindung bei weitem überwiegt. Von den vier möglichen Vinylcyclopropanen konnten hier jedoch nur die beiden konstitutionsisomeren Fraktionen **10** und **11** säulenchromatographisch getrennt werden. Das Vinylcyclopropan **6i** (\equiv **7i**) ist bereits bekannt¹⁵⁾.



Zur Konfigurationszuordnung der 1-Aryl-2-isopropenylcyclopropane **6** und **7** eignet sich das ¹H-NMR-Spektrum (s. Tab. 1), wobei insbesondere die Methylgruppen die Rolle von stereochemischen Sonden übernehmen.

Wie Abb. 1 für ein typisches Beispiel zeigt, liegt die zum Arylrest *cis*-ständige Methylgruppe am Dreiring im diamagnetischen Anisotropiebereich des Aromaten und erfährt gegenüber der *trans*-Anordnung eine drastische Hochfeldverschiebung. Ganz analog werden auch die olefinischen Protonen sowie das Methylsignal der Isopropenylgruppe nach höherem Feld verschoben¹⁶⁾, wenn diese *cis*-ständig zum Arylrest angeordnet ist. Diese Überlegungen setzen voraus, daß eine etwa orthogonale Anordnung des aromatischen π -Systems bezüglich der Ebene des Dreirings die bevorzugte Konformation ist. An den Spektren der Vinylcyclopropane **6b**/**7b** und **6c**/**7c** wird deutlich, daß es eine bevorzugte Konformation geben muß. Für den aromatischen Kern findet man

Abb. 1. Vergleich der ^1H -NMR-Daten von **6h** und **7h** (δ -Werte)

sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -Spektrum Multipletts mit verbreiterten Linien, die eben bei etwa +90 und -25 °C die erwartete Form annehmen^{16a)}. Zweifellos begegnet man hier einem Fall von behinderter Rotation, der wohl durch die Raumbeanspruchung der benachbarten Phosphonester-Gruppierung hervorgerufen wird; die Vinylcyclopropan-carbonsäureester **6h** und **7h** zeigen nämlich dieses Phänomen bei Raumtemperatur nicht. Auch für die beiden geminalen Cyclopropan-Protonen in **6**, **7a**–**h** kann die Regel gelten, daß das zum Arylrest *cis*-ständige Proton bei höherem Feld in Resonanz tritt als das *trans*-ständige. Dies folgt aus der Analyse des ABX-Systems für diese Protonen in **6b**, **7b** und **6d**, **7d**, wobei der Phosphorkern den X-Partner darstellt. Neben der $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplung von 5.1–5.4 Hz, die für geminale Protonen am Dreiring charakteristisch ist¹⁷⁾, beobachtet man $^3J_{\text{P,H}} = 9.99$ und 15.18 Hz. Wie der Vergleich mit einer detailliert untersuchten Modellsystem¹⁸⁾ zeigt, ist am Dreiring $^3J_{\text{P,Heis}} > ^3J_{\text{P,Htrans}}$, und somit ist über die Kopplungskonstante auch die Zuordnung der Cyclopropan-Signale möglich (vgl. Tab. 1). Die $^3J_{\text{P,Htrans}}$ -Kopplung ist in diesen Systemen ungewöhnlich groß. Zwar entspricht der gefundene Wert dem theoretischen von ≈ 10 Hz, wie er sich für einen Torsionswinkel von 120° ergibt¹⁹⁾, jedoch überschreitet die vicinale *trans*-Kopplung in den bisher untersuchten Cyclopropan-phosphonaten 5 Hz nicht^{18,19)}.

Für das Vinylcyclopropan **9h** kommt man bei Betrachtung des durch die drei Ringprotonen gebildeten ABX-Systems zum selben Schluß. Für das Proton bei $\delta = 1.1$ wird $^3J_{\text{H,H}} = 4.6$ Hz, für das bei $\delta = 2.01$ $^3J_{\text{H,H}} = 9.4$ Hz gefunden. Mit $^3J_{\text{H,Heis}} = 9.99$ und $^3J_{\text{H,Htrans}} = 15.18$ Hz kann wiederum das Signal bei höherem Feld als *cis*-ständig zum Arylrest erkannt werden. Erwähnenswert ist schließlich, daß die (*E*)-Isomeren der phosphor substituierten Isopropenylcyclopropane, **7a**–**7d**, eine schwache $^4J_{\text{P,Heis}}$ -Kopplung von ≤ 0.5 Hz aufweisen, die in den (*Z*)-Isomeren nicht beobachtet wird.

Für die Vinylcyclopropane **8**, **9a** und **h** gelten bezüglich der Konfigurationszuordnung ganz ähnliche Überlegungen wie die soeben skizzierten (vgl. Tab. 2). Auch hier fahren das allylische sowie die olefinischen Protonen eine Hochfeldverschiebung, wenn sie zum Arylrest *cis*-ständig sind. Für die diaryl-substituierten Isopropenylcyclopropane **6**, **7k**–**m** sowie die Vinylcyclopropane **8**, **9k** und **8,9l** hingegen versagen die bisherigen Kriterien. Soweit eine Konfigurationszuordnung vorgenommen wurde, stützt sich auf die Schnelligkeit der Umlagerung zum Benzocyclohepten, die bei einer *cis*-Orientierung der Vinylgruppe und des beteiligten Aromaten am größten ist (s. nächster Abschnitt). Damit kann für **6l**, **7l** und **8l/9l** eine sichere Zuordnung getroffen werden. Durch Vergleich ihrer Multiplettstruktur für die Cyclopropyl- und olefinischen Protonen mit denen von **8k/9k** ergibt sich auch für dieses Diastereomerienpaar eine Zuordnung, und schließlich wird die angegebene Konfiguration für **6k/7k** durch die Analogie zu den Resonanzen von **6l/7l** hergeleitet.

Tab. 1. Isomerenverhältnisse, $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der Isopropenylcyclopropane **6** und **7**

| rein iso- liert | Verhält- nis 6:7 | CH ₃ - Cyclopropyl | CH ₃ - allyl ^{a)} | $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl ₃ , δ, <i>J</i> in Hz) CH ₂ - Cyclopropyl olefin. ^{e)} | Sonstige (Aufspaltung) | IR (cm ⁻¹) ^{f)} |
|-----------------------|-------------------------------|----------------------------------|--|---|--|---|
| 6a | - | 0.85 ^{b)} | 2.00 | c) | 5.04 3.44, 3.54 (jeweils d, $^3J_{\text{p},\text{H}}$ = 10.4, OCH ₃) | - |
| 7a | + | 50:50 | 1.53 ^{b)} | 1.70 1.60 – 2.05 (m) ^{d)} | 4.57 3.54, 3.66 (jeweils d, $^3J_{\text{p},\text{H}}$ = 11.2, OCH ₃), 7.28 (m, 5H) | 3090, 3068, 2960, 1645, 1608; 1244 (PO); 1068, 1052, 1042 (POC), 1018, 905 cm ⁻¹ |
| 6b | + | | 0.82 | 1.97 1.29 (dd, 5.4, 9.9) 2.10 (dd, 5.4, 18) | 5.03 3.54, 3.61 (jeweils d, <i>J</i> = 9.6 und 10.6), 7.3 – 8.3 (4H) | 3090, 2985, 2960, 1656, 1604; 1518, 1357 (NO ₂); 1278, 1268, 1248 (PO), 1022 (breit, POC), 906, 881 cm ⁻¹ |
| 7b | - | 1.50 ^{b)} | 1.71 | c) | 4.59 | - |
| 6c | - | 0.82 | 1.97 1.5 – 2.11 ^{d)} | 1.17 (dd, 5.0, 9.9) 6.65 – 7.50 (4H) ^{f)} | 5.00 3.40 – 3.76 (POCH ₃ und OCH ₃) ⁱ⁾ | 3080, 3030, 3000, 2955, 1647, 1612, 1517, 1250 (PO), 1070 – 1025 (POC, breit), 893 |
| 7c | - | 1.49 ^{b)} | 1.66 | | 4.58 | |
| 6d | + | 0.80 | 1.88 | 1.45 (dd, 5.1, 9.0) 2.25 (dd, 5.1, 15.0) | 4.51 6.8 – 7.9 (m, 15H) | 3100, 3065, 1647, 1603, 1445 (P-Phenyl), 1190, 1182 (PO), 898, 884 |
| 7d | + | 1.52 ^{b)} | 1.81 | 1.80 (dd) ^{d)} 2.06 (dd, 5.1, 15.0) | 4.63 6.8 – 8.0 (m, 15H) | 3080, 3055, 2925, 1633, 1596, 1439 (P-Phenyl), 1190, 1179, (PO), 906, 890 |
| 6e | - | 44:56 | 0.90 | 1.82 1.16, 2.13 (5.1) ^{g)} | 4.90 3.49 (s, OCH ₃) | 3090, 3064, 3030, 2956, 1727 (CO), 1212, 893 |
| 7e | - | 1.38 | 1.49 | 1.66, 1.80 (6.0) ^{d,g)} | 4.57 1.13 (t, <i>J</i> = 7.4, –CH ₂ –CH ₃) | 3083, 3060, 3027, 2978, |
| 6f | + | 0.90 | 1.84 | 1.20, 2.17 (5.2) ^{g)} | 4.90 3.99 (m, prochirale Ester-CH ₂), 7.20 – 7.50 (m, 5H) | 1725 (CO), 898 |
| 7f | + | 1.39 | 1.50 | 1.67, 1.80 (5.5) ^{g)} | 4.60 1.21 (t, <i>J</i> = 7.0, –CH ₂ –CH ₃), 4.12 (q, mit ≈ 1.5 Hz weiter aufgespalten, CH ₂ -Ester), 7.12 – 7.50 (m, 5H) | 3086, 3060, 3025, 2980, 1721 (CO), 893 |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| rein iso- liert | Verhält- nis 6:7 | CH ₃ - Cyclopropyl | CH ₃ - allyl. ^{a)} | ¹ H-NMR (90 MHz, CDCl ₃ , δ, J in Hz) | Sonstige (Aufspaltung) | IR (cm ⁻¹). ^{b)} | |
|-----------------------|------------------------|----------------------------------|---|---|---|---|--|
| 6g | + | 0.87 | 1.86 | 1.13, 2.08 (5.2) ^{b)} | 4.91 (CH ₂ - Cyclopropyl olefin, ε) | 1.29 (s, 9H), 7.10 – 7.45 (m, 5H) 3092, 3063, 3035, 3015, 2985, 2938, 1722 (CO), 902 | |
| 7g | + | 37:63 | 1.28 | 1.48 | 4.56 (CH ₂ - Cyclopropyl olefin, ε) | 1.39 (s, 9H), 7.10 – 7.45 (m, 5H) 3088, 3060, 3010, 2985, 1724 (CO), 896 | |
| 6h | + | 0.88 | 1.81 | 1.27, 2.26 (5.0) ^{b)} | 4.95 (AA'BB', J = 9.0) | 3.56 (s, OCH ₃), 7.53 und 8.20 (AA'BB', J = 9.0) 3080, 2965, 1724 (CO), 1647, 1608, 1601, 1523 (NO ₂), 1491, 1362, 1354 (NO ₂), 1305, 1225, 912, 895 | |
| 7h | + | 43:57 | 1.42 | 1.50 | 1.81, 1.92 (6.0) ^{b)} (AA'BB', J = 9.0) | 4.62 (AA'BB', J = 9.0) | 3.69 (s, OCH ₃), 7.55 und 8.10 (AA'BB', J = 9.0) 3090, 2963, 1715 (CO), 1646, 1606, 1598, 1520 (NO ₂), 1435, 1352 (NO ₂), 1266, 1213, 905 890 |
| 6j/7j | – | ? | 1.12 | 1.53 | 1.20, 1.93 ^{b)} | 4.73 (CH ₂ - Cyclopropyl olefin, ε) | 7.0 – 7.45 (m, 9H) 3085, 3030, 2977, 1647, 1604, 1497, 1451, 1097, 1015, 812 |
| 6k | + | 1.09 | 1.57 | 1.26, 2.05 (5.4) ^{b)} | 4.75 (AA'BB', J = 9.0) | 7.05 – 7.30 (m, 5H), 7.56 und 8.13 (AA'BB', J = 9.0) 3080, 2970, 1643, 1605, 1599, 1516 (NO ₂), 1360 (NO ₂), 895, 888 | |
| 7k | (+) | 42:58 | 1.13 | 1.55 | 1.37, 2.05 (5.4) ^{b)} | 4.80 (AA'BB', J = 9.0) | 7.31 (m, 5H), 7.39 und 7.99 (AA'BB', J = 9.0) |

Tab. 1 (Fortsetzung)

| rein iso- liert | Verhält- nis 6:7 | CH ₃ - Cyclopropyl | CH ₃ - allyl. ^{a)} | ¹ H-NMR (90 MHz, CDCl ₃ , δ, J in Hz) CH ₂ - Cyclopropyl | IR (cm ⁻¹) ^{k)} |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|---|---|---|
| 6i^{j)} | — | 1.08 | 1.52 od. 1.55 | 1.24, 1.88 (5.5) ^{g)} 1.33, 2.01 | 4.70 7.0 – 7.4 (m, 7H) 8.33 (breites d, J = 5.5, 2H) |
| 7i^{j)} | — | 50:50 | 1.10 | 1.55 od. 1.52 | 4.79 |
| 6m/ 7m^{j)} | — | 50:50 | 1.10 | 1.20, 1.26, 1.99, 2.05 (jeweils d, 5.5) | 4.75 6.95 – 7.80 (m, 7H), 8.31 und 8.45 (jeweils dd, J = 4.8, ≈ 2.0, 1H), 8.54, 8.74 (jeweils d, J ≈ 2.0, 1H) |
| 6n | — | 62:38 | 0.88 | 2.02 c) | 4.96 7.1 – 7.5 (m, 5H) |
| 7n | — | 62:38 | 1.46 | 1.59 c) | 4.58 |

a) Durch Allylkopplung schwach verbreitetes Singulett.

b) Durch ⁴J_{P,H}-Kopplung verbreitetes Singulett.

c) Im Spektrum des (E)/(Z)-Gemisches nicht genau zu bestimmen.

d) Teilweise verdeckt.

e) Angegeben ist das Zentrum eines Multiplets.

f) Überlagerung der Isomerenspektren.

g) AB-Muster.

h) Ineinandergeschobenes System der Cyclopropenprotonen beider Isomeren, ²J ≈ 5 Hz.

i) Isomerenzuordnung aufgrund des themischen Verhaltens, (E)/(Z)-Verhältnis geschätzt.

j) Isomerenzuordnung unklar, (E)/(Z)-Verhältnis aus dem NMR-Spektrum geschätzt.

k) KBr-Preßlinge von Feststoffen, Filme von Ölen und Flüssigkeiten.

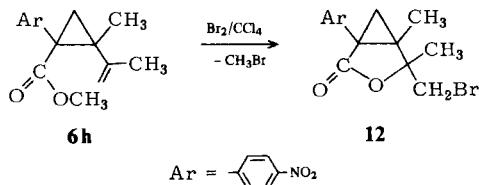
Tab. 2. Isomerenverhältnisse, $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der Vinylcyclopropane **8** und **9**

| rein Verhält- nis- 8:9 | CH ₂ - Cyclopropyl | $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl ₃ , δ , J in Hz) | IR [cm ⁻¹] |
|--|--|---|---|
| Verhält- nis- 8:9 | CH ₂ - Cyclopropyl | CH- Allyl | Sonstige Signale |
| 8a + | | 1.42 – 2.22 (m) | 3.69 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 11.2$, OCH ₃) |
| | | 5.03 – 5.38 (m, 2H) 6.00 – 6.41 (m, 1H) | (Chloroform) 3085, 3063, 3025, 298, 2956, 2853, 1635, 1602, 1250 (PO, breit), 1075 – 1030 |
| 9a + | 1.10 – 1.37 (m, 1H) 1.70 – 2.04 (m, 1H) | 2.22 – 2.67 (m, 1H) 4.61 – 5.40 (m, 3H) | (POC, sehr breit), 914, 877 3.65 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 10.1$) 3.69 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 10.5$) |
| | | 5.08 – 5.41 (m, 2H) 5.62 – 6.01 (m, 1H) | (Film) 3082, 3056, 3024, 3003, 2982, 2952, 2850, 1637, 1602, 1252 (PO, breit), 1070 – 1020 |
| 8b + | 1.45 – 1.60 (m, 1H) 1.90 – 2.34 (m, 2H) | 7.49 und 8.15 ^e | (POC, sehr breit), 912, 856 |
| | | 4.57 – 5.35 (m, 3H) | (KBr) 3123, 3085, 3000, 2960, 1722 (CO), 1630, 1602, 1513 |
| 28:72 | 1.42, 2.01 ^a) | 2.60 ^b) | (NO ₂), 1358 (NO ₂), 1310, 1202, 1176, 921, 891, 880 |
| 9b + | | 7.44 und 8.19 ^e | (KBr) 3110, 3085, 3020, 2960, 1726 (CO), 1638, 1608, 1523, |
| | | 4.57 – 5.35 (m, 3H) | 1514 (NO ₂), 1363 (NO ₂), 1343, 1266, 960, 930, 900, 882 |
| 8k^c + | 1.51 – 1.74 ^d) | 2.20 – 2.47 (m) | (KBr) 3065, 3090, 1635, 1603, 1596, 1516, 1348, 914, 899 |
| | | 4.80 – 5.23 (m, 3H) | und 8.04 ^e) |
| 9k^c + | 72:28 | 2.26 – 2.54 (m) | 7.21 (m, 5H), 7.49 und 8.16 ^e) |
| | | 4.84 – 5.33 (m, 3H) | |
| 8l^d – | 1.53 – 1.72 (m) | 2.12 – 2.45 (m) | 6.87 (d, $J = 7.0$), 7.29 (m, 5H), 8.38 (ver- breiterter d, $J \approx 5.5$, 2H) – |
| 9l^d + | ? | 1.49 – 1.70 (m) | 7.1 – 7.3 (m, 7H), 8.53 (verbreiterter d, $J \approx 5.5$, 2H) $J \approx 5.5$, 2H) |
| | | 4.8 – 5.36 (m, 3H) | (Film) 3080, 3035, 1640, 1603, 1500, 1415, 1002, 912 |

a) AB-Teil eines ABX-Systems: $^3J_{\text{cis}} = 9.4$, $^3J_{\text{trans}} = 4.6$ Hz. – b) Verbreitertes Quartett. – c) Zur Konfigurationszuordnung vergleiche die Diskussion im Text. – d) Etwa AB-System, $J \approx 6$ Hz. – e) AA'BB'-System, $J \approx 9$ Hz. – f) Isomerenzuordnung aufgrund des thermischen Verhaltens, s. Text

Der Befund, daß die Cyclopropylmethyl-Protonen, die sich im diamagnetischen Anisotropiebereich einer 4-Nitrophenylgruppe (**6k**) oder eines Pyridylrestes (**6l**) befinden, bei etwas höherem Feld erscheinen als jene im Anisotropiebereich des Phenylkerns selbst (**7k** bzw. **7l**), deckt sich mit den Ergebnissen einer kürzlich erschienenen NMR-Studie²⁰⁾ an Biphenylderivaten.

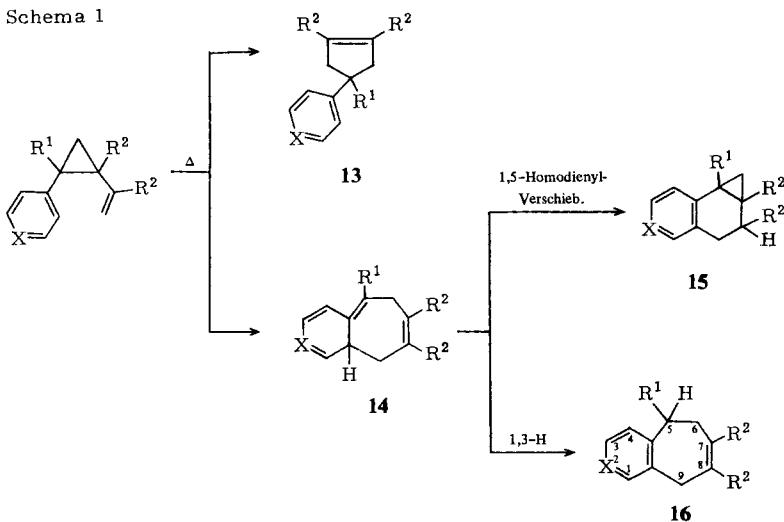
Für **6h** gibt es auch einen chemischen Hinweis auf die (*Z*)-Konfiguration am Dreiring. Die Bromierung im neutralen Medium führt zum bicyclischen Lacton **12**, dessen Konstitution durch IR-Spektrum ($\gamma_{CO} = 1773 \text{ cm}^{-1}$), Massenspektrum (Basispeak: $M^+ - \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2\text{Br}$) sowie das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum belegt wird. Das typische AB-System der geminalen Dreiringprotonen ($|^2J| = 5.5 \text{ Hz}$) wird allerdings erst in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ sichtbar ($\delta = 0.64$ und 0.75), weil in CDCl_3 offenbar beide Protonen identische Resonanzfrequenzen haben und somit nur ein Singulett ergeben. Bei der Bromierung von **7h** hingegen erhält man unter Aufnahme von 1 Äquivalent Br_2 ein Gemisch mehrerer Verbindungen, das säulen- und schichtchromatographisch nicht aufgetrennt werden konnte.



Thermische Isomerisierung der 1-Aryl-2-vinylcyclopropane

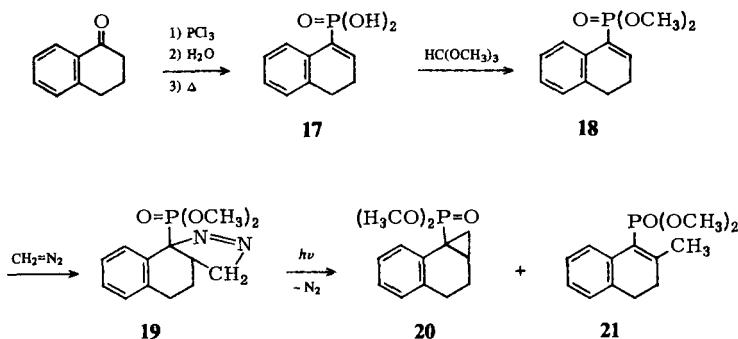
Entsprechend dem eingangs Gesagten ist für die 1-Aryl-2-vinylcyclopropane mit zwei thermischen Gerüstumlagerungen zu rechnen: a) mit der Umlagerung zu Cyclopentenen **13** sowie mit der aromatischen Cope-Umlagerung einer 1,5-Hexadien-Einheit, deren eine Doppelbindung einem aromatischen System angehört, zu **14**. Dieses hat außer

Schema 1



der Rückreaktion zwei Möglichkeiten zur Rückgewinnung des aromatischen Zustandes, nämlich die 1,5-Homodienylverschiebung zu **15**, wie dies auch bei den 8-Arylbicyclo[5.1.0]octa-2,4-dienen der Fall ist⁸⁾, sowie die thermisch verbotene 1,3-Wasserstoff-Verschiebung zu **16** (Schema 1).

Erhitzt man das Isopropenylcyclopropan **7a** in siedendem Benzonitril (196 °C), so erhält man ein Produkt, das im ¹H-NMR-Spektrum nur noch vier aromatische sowie keine olefinischen Protonen mehr aufweist. Da zudem zwei Methylsignale registriert werden, scheidet die symmetrische Cyclopentenstruktur **13** mit Sicherheit aus. Um eine Unterscheidung zwischen den möglichen Konstitutionen **15** und **16** ($R^1 = \text{PO}(\text{OCH}_3)_2$, $R^2 = \text{CH}_3$) zu treffen, wurde das Benzonorcaren **20** auf unabhängigem Wege dargestellt. Ausgehend von α -Tetralon und Phosphortrichlorid gelingt dies über die Reaktionsfolge **17** → **18** → **19** → **20** + **21**.



Ungeachtet der fehlenden Methylgruppen zeigt das NMR-Spektrum von **20** (s. exp. Teil) auch sonst wenig Gemeinsamkeit mit dem Umlagerungsprodukt von **7a**. Dessen Identifizierung als Benzocyclohepten **16** wird erhärtet durch das 270-MHz-NMR-Spektrum in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ des analog erhaltenen Isomerisierungsproduktes von **7b**. Dort erscheint nämlich ein einzelnes Proton als X-Teil eines ABX-Systems in Form eines Quartetts, das mit 25.2 Hz verdoppelt ist ($\delta = 3.90$ und 3.99). Die Interpretation dieser Aufspaltung als $^2J_{\text{P},\text{H}}$ -Kopplung legt dieses Proton dann als das benzyliche an C-5 fest. Ein verbreitertes AB-System bei $\delta = 3.53$ und 3.68 mit $|^2J_{\text{H},\text{H}}| = 15.0$ Hz kann dann den beiden Protonen an C-9 zugeordnet werden. Auch die Diastereotopie der Phosphonester-Methylgruppen – sie erscheinen als doppeltes Dublett bei $\delta = 3.70$ und 3.71 mit $^3J_{\text{P},\text{H}} = 10.4$ Hz – ist mit der Formel **16** vereinbar.

Wie ein Blick auf Tab. 3 zeigt, lagern sich beim Erhitzen in Benzonitril die Isopropenylcyclopropane **7a, b, d, g, h, k** und **l** sowie die Vinylcyclopropane **9h** und **l** in die entsprechenden Benzocycloheptene (spektroskopische Daten siehe Tab. 4) um. In allen anderen Fällen beobachtet man Ringerweiterung zu den Cyclopentenen **13**. In Benzonitril laufen nur im Falle von **7g, k** und **l** sowie **9h** beide Umlagerungen nebeneinander ab. Durch Übergang zu unpolaren Lösungsmitteln wie Decalin und Mesitylen kann außer in diesen auch in anderen Fällen (vgl. **7a, 7k**) der Anteil an Cyclopenten stark erhöht werden.

Tab. 3. Produkte^{a)} und Bedingungen der thermischen Isomerisierung der Vinylcyclopropane **7**, **9** und **10**

| | Ar | R ¹ | R ² , R ³ | Bedingungen | Lösungsmittel | relatives Verhältnis (%) Cyclopenten (CP) zu Benzocyclohepten (BC) | |
|------------------------|---|--|--|--|----------------------------------|--|--|
| | | | | | | CP | BC |
| 7a | C ₆ H ₅ | PO(OCH ₃) ₂ | CH ₃ | 191 °C/ 4.0h 192 °C/36.0h | Benzonitril Decalin | 0 85 | 100 15 |
| 9a | C ₆ H ₅ | PO(OCH ₃) ₂ | H | 220 °C/ 8.0h | Benzonitril | Zersetzung | |
| 7b | C ₆ H ₄ NO ₂ -(4) | PO(OCH ₃) ₂ | CH ₃ | 169 °C/30min 109 °C/12.0h | Benzonitril Benzonitril | 0 0 | 100 100 |
| 7c | C ₆ H ₄ OCH ₃ -(4) | PO(OCH ₃) ₂ | CH ₃ | 191 °C/ 4.0h | Benzonitril | 100 | 0 |
| 7d | C ₆ H ₅ | PO(C ₆ H ₅) ₂ | CH ₃ | 191 °C/ 6.0h | Benzonitril | 0 | 100 |
| 7e | C ₆ H ₅ | CO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 191 °C/ 5.5h | Benzonitril | 100 | 0 |
| 10 | C ₆ H ₅ | CO ₂ CH ₃ | R ² =Cl, R ³ =H | 170 °C/50min | Benzonitril | 100 | 0 |
| 7f | C ₆ H ₅ | CO ₂ C ₂ H ₅ | CH ₃ | 191 °C/ 4.5h | Benzonitril | 100 | 0 |
| 7g^{b)} | C ₆ H ₅ | CO ₂ C(CH ₃) ₃ | CH ₃ | 165 °C/16.5h | Benzonitril | 93 | 7 |
| 7h | C ₆ H ₄ NO ₂ -(4) | CO ₂ CH ₃ | CH ₃ | 172 °C/30min | Benzonitril | 0 | 100 |
| 9h | C ₆ H ₄ NO ₂ -(4) | CO ₂ CH ₃ | H | 191 °C/34.0h | Benzonitril | 40 | 60 |
| 7i | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 175 °C/ 1.5h | Benzonitril | 100 | 0 |
| 7j | C ₆ H ₄ Cl-(4) | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 175 °C/ 1.5h | Benzonitril | 100 | 0 |
| 7k | C ₆ H ₄ NO ₂ -(4) | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 146 °C/ 3.5h 160 °C/ 2.5h 164 °C/ 3.0h | DMFA Benzonitril Mesitylen | <19 49 95 | >81 ^{c)} 51 ^{c)} 5 ^{c)} |
| 9k | C ₆ H ₄ NO ₂ -(4) | C ₆ H ₅ | H | 191 °C/17.0h | Benzonitril | 100 | 0 |
| 7l | 4-Pyridyl | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 135 °C/17.0h 164 °C/ 4.5h | Benzonitril Mesitylen | 8 8 | 92 ^{c)} 92 ^{c)} |
| 9l | 4-Pyridyl | C ₆ H ₅ | H | 165 °C/ 3.0h | Benzonitril | 0 | 100 |
| 7m | 3-Pyridyl | C ₆ H ₅ | CH ₃ | 165 °C/ 4.5h | Benzonitril | | ^{d)} |

^{a)} Bezuglich in Einzelfällen entstehender weiterer Produkte siehe Text.

^{b)} Produktverhältnis wahrscheinlich nicht aussagekräftig, da mit Ausbeuteverlusten während der Aufarbeitung gerechnet werden muß.

^{c)} Durch ¹H-NMR-spektroskopische Integration ermittelt.

^{d)} Untrennbares Produktgemisch; im NMR-Spektrum fehlen – soweit erkennbar – die für das Benzocyclohepten erwarteten Signale.

Die Cyclopentene geben sich durch ihr linienarmes NMR-Spektrum zu erkennen (siehe Tab. 5), wie man es aufgrund ihrer Symmetrie auch erwarten würde. Außer dem einzelnen Signal für zwei Methylgruppen bei $\delta = 1.59 - 1.65$ (in den methylfreien Cyclopentenen tritt stattdessen ein breites Singulett für zwei olefinische Protonen auf) ist das verbreiterte AB-System der symmetrisch äquivalenten Ring-Methylenprotonen ($|^2J_{H,H}| = 14 - 16.5$ Hz) für sie charakteristisch.

Die *cis/trans*-Isomerisierung am Dreiring ist normalerweise die schnellste thermische Isomerisierungsreaktion der Vinylcyclopropane. Beispielsweise ist sie im Stammsystem

Tab. 4. ^1H -NMR- und IR-Daten der Benzocycloheptene **16**

| 16 | R^1 | R^2 | X | 1-H – 4-H | 5-H ^a | $^1\text{H-NMR}$ (CDCl ₃ , 90 MHz, δ) 6-H ^b) 7,8-H ^b) | 9-H | CH ₃ ^c | Sonstige | IR [KBr; cm ⁻¹] |
|-----------|--|-----------------|---------------------|--|---|---|----------------------|--|---------------|---|
| a | PO(OCH ₃) ₂ | CH ₃ | CH | 7.0 – 7.6 (4H) | 3.5 – 4.0 ^e | 2.4 – 2.9 | – | 3.41 („s“) (15.0) ^e | 1.61, 1.73 | 3.70, 3.71 (fewels d, $J_{\text{p},\text{H}} = 10.5$, POCH ₃) |
| b | PO(OCH ₃) ₂ | CH ₃ | C(NO ₂) | 7.56 – 8.08 (3H) | 3.5 – 4.0 ^{e,f} | 2.41 – 3.06 | – | 3.41, 3.56 ^d (15.0) ^e | 1.64, 1.75 | 3.74 (d, $J_{\text{p},\text{H}} = 11.2$, POCH ₃) |
| c | PO(C ₆ H ₅) ₂ | CH ₃ | CH | 6.75 – 8.0 (14H) | 4.20 (dq, $J_{\text{p},\text{H}} \approx$ 12.0) | 2.14 – 3.05 | – | 3.20, 3.58 ^d (15.5) | 1.50, 1.74 | 3.060, 2930, 2885, 1443 (P-Phenyl), 1187, 1178 (PO) |
| d | CO ₂ CH ₃ | CH ₃ | C(NO ₂) | 7.23 (d, $J \approx 7$, H ⁴) | 4.12 | 2.3 – 3.0 | – | 3.39, 3.59 ^d (15.5) | 1.62, 1.79 | 3.77 (s, OCH ₃) |
| e | CO ₂ CH ₃ | H | C(NO ₂) | 7.25 (d, $J \approx 8$, H ⁴), 7.91 – 8.08 (2H) | 4.19 – 4.33 | 2.53 – 2.78 | 5.35 bis 5.87 (m) | 3.16 – 3.67 | – | 3.77 (s, OCH ₃) |
| f | CO ₂ C(CH ₃) ₃ | CH ₃ | CH | 7.09 (m, 4H) | 4.06 | 2.42 – 2.67 | – | 3.15 – 3.65 ^d (15.9) | 1.59, 1.75 | 1.45 (s, 9H) 1728 (CO) |

Tab. 4 (Fortsetzung)

| 16 | R ¹ | R ² | X | 1-H – 4-H | 5-H ^a | ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 90 MHz, δ) 6-H ^b , 7,8-H ^b | 9-H | CH ₃ ^c | Sonstige | IR [KB; cm ⁻¹] |
|----|-------------------------------|-----------------|---------------------|--|------------------|---|------------------|--|---------------|--|
| g | CO ₂ H | CH ₃ | CH | 7.06 – 7.25 (4H) | 4.16 | 2.4 – 3.0 | – | 3.42 (breites s) | 1.62, 1.77 | 3600 – 2250 (OH), 1702 (CO, breit), 1603 |
| h | C ₆ H ₅ | CH ₃ | C(NO ₂) | 6.84 (d, 8.5, H ^d), 7.82 (dd, J = 8.5 und 2, H ^e), 7.92 (d, J = 2, H ^f) | 4.52 | 2.6 – 2.8 | – | 3.38, 3.75 ^d (15.5) | 1.56, 1.80 | 7.0 – 7.4 (5H-aromat.) |
| i | C ₆ H ₅ | CH ₃ | N | 6.64 (d, J = 5.5, H ^d), 8.24 (d, J = 5.5, H ^e), 8.32 (s, H ^f) | 4.37 | 2.47 – 3.00 | – | 3.42 – 3.56 ^d (15.5) | 1.53, 1.80 | 7.03 – 7.41 (5H-aromat.) |
| j | C ₆ H ₅ | H | N | 6.64 (d, J = 5.5, H ^d), 8.32 (m, H ^e , H ^f) | 4.65 | 2.65 – 2.87 | 5.50 bis 5.96 | 3.12 ^g , 3.76 ^h | – | 7.15 – 7.52 (5H-aromat.) |

a) X-Teil eines ABX-Systems bzw. Multiplett im Fall der Kopplung mit dem geminalen P-Kern sowie für R² = H.
 b) Multiplett.
 c) Je zwei verbreiterte Singulets.

d) Verbreitetes AB-System; in Klammern ²J_{H,H} [Hz].
 e) Teilweise verdeckt.

f) Im 270-MHz-Spektrum, [D₃]Aceton: doppelter X-Teil eines ABX-Systems, ²J_{P,H} = 25.2 Hz.
 g) Einwa dd; ²J_{H,H} = 16.5 Hz; ²J_{H,H} ≈ 6.5 Hz sowie eine weitere kleine Aufspaltung.
 h) Stark verbreitetes d mit ²J_{H,H} = 16.5 Hz.

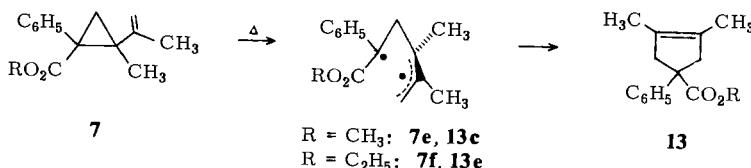
Tab. 5. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten der Cyclopentene 13

| 13 | R ¹ | R ² | X | CH ₃ ^{a)} | CH ₂ | $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl ₃ , δ) CH-olefin. CH-aromat. | Sonstige | IR [cm ⁻¹] |
|----------|--|-----------------|----------------------|-------------------------------|------------------------------------|---|---|---|
| a | PO(OCH ₃) ₂ | CH ₃ | CH | 1.60 | 2.7 – 3.5 | – | 7.1 – 7.5 (5H) | 3.51 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} =$ (POC-Bereich, breit) (KBr) 1601, 1248 (PO), 1070 – 1025 |
| b | PO(OCH ₃) ₂ | CH ₃ | C(OCH ₃) | 1.59 | 2.60 – 3.50 | – | 6.76 – 7.39 (4H) | 10.5, POCH ₃) 3.54 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} =$ (POC-Bereich, breit) (KBr) 1608, 1409; 1235, 1243, 1237 (PO-Bereich; 1056, 1040 – 1015 |
| c | CO ₂ CH ₃ | CH ₃ | CH | 1.61 | 2.73, 3.30 ^{b)} (15) | – | 7.26 (5H) | 10.2, POCH ₃) 3.76 (s, OCH ₃) (KBr) 1726 (CO) |
| d | CO ₂ CH ₃ | CH ₃ | C(NO ₂) | 1.63 | 2.70, 3.34 ^{b)} (16) | – | 7.41, 8.14 ^{e)} (14) | 3.64 (s, OCH ₃) 3.61 (s, OCH ₃) (KBr) 1738 (CO), 1597, 1516 (NO ₂), 1352 (NO ₂) (KBr) 1726 (CO) |
| e | CO ₂ C ₂ H ₅ | CH ₃ | CH | 1.62 | 2.72, 3.30 ^{b)} (14) | – | 7.26 (5H) | 1.12 (t, J = 7), 4.10 (q, J = 7) (KBr) 1722 (CO), 1604 |
| f | CO ₂ C(CH ₃) ₃ | CH ₃ | CH | 1.63 | 2.67, 3.23 ^{b)} (15) | – | 7.25 (5H) | 1.32 (s, 9H) (Film) 1725 (CO), 1602 |
| g | CO ₂ H | CH ₃ | CH | 1.59 | 2.71, 3.28 ^{b)} (15) | – | 7.27 (5H) | 10.2 – 11.7 (1H, CO ₂ H) (KBr) 3600 – 2300 (OH), 1688, 1602 |
| h | CO ₂ CH ₃ | H | C(NO ₂) | – | 2.78, 3.46 ^{c)} (15) | 5.77 ^{d)} | 7.50, 8.20 ^{e)} (15) | 3.68 (s, OCH ₃) (KBr) 1727 (CO), 1598, 1520 (NO ₂), 1354 (NO ₂) (Film) 1602, 1583 |
| i | C ₆ H ₅ | CH ₃ | CH | 1.65 | 3.01 (breites s) | – | 7.17 (10H) | – (Film) 1602, 1495 |
| j | C ₆ H ₅ | CH ₃ | C(Cl) | 1.64 | 2.98 (breites s) | – | 7.1 – 7.3 (9H) | – (Film) 1602, 1495 |
| k | C ₆ H ₅ | CH ₃ | C(NO ₂) | 1.64 | 2.95, 3.08 ^{b)} (14) | – | 7.15 (5H) 7.25, 8.01 ^{e)} (16) | – (KBr) 1603, 1589, 1513 (NO ₂), 1492, 1444, 1344 (NO ₂) (KBr) 1596, 1516 (NO ₂), 1348 (NO ₂) (Film) 1596 |
| l | C ₆ H ₅ | H | C(NO ₂) | – | 3.11 ^{b)} (16.5) | 5.82 7.23 (5H) | 7.35, 8.07 ^{e)} (15.5) | – (KBr) 1596, 1516 (NO ₂), 1348 (NO ₂) (Film) 1596 |
| m | C ₆ H ₅ | CH ₃ | N | 1.66 | 2.93, 3.06 ^{b)} (15.5) | – | 7.0 – 7.4 (7H) 7.44 (m, 2H) | – (KBr) 1596, 1516 (NO ₂), 1348 (NO ₂) (Film) 1596 |

a) Schwach verbreitetes Singulett, 6H. – b) Verbreitetes AB-Spektrum, $^2J_{\text{H},\text{H}}$ [Hz] in Klammern. – c) Verbreitetes AB-System mit weiterer sehr kleiner Aufspaltung. – d) Verbreitetes Singulett, 2H. – e) AA'BB', $J = 9$ Hz.

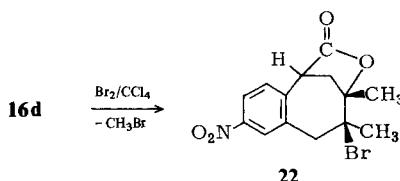
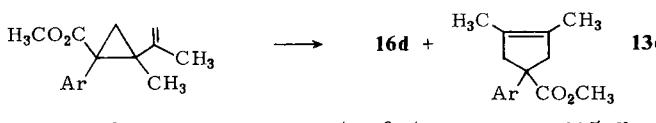
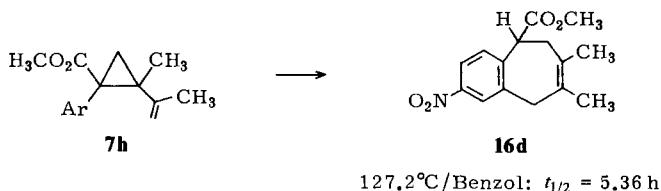
etwa fünfmal^{2a)} und im *trans*-2-Phenyl-1-vinylcyclopropan bei 238°C etwa hundertmal⁷⁾ schneller als die Umwandlung zum Cyclopenten. In unseren Beispielen gibt es Fälle, in denen sie den Ringerweiterungsreaktionen deutlich vorgeschaltet ist (**7a, g, k, 9k**), sowie solche, in denen sie mit vergleichbarer oder etwas langsamere Geschwindigkeit abläuft als jene (**7d, 9h**)²¹⁾. In allen diesen Fällen reagieren darum auch die Vinylcyclopropane **6** analog ihren Diastereomeren **7** zu Benzocycloheptenen bzw. Cyclopentenen.

In den Isopropenylcyclopropanen **6e/7e** und **6f/7f** ist zu beobachten, daß bei 176°C vorwiegend die (*E*)-Isomeren **7e** bzw. **7f** zu den Cyclopentenen **13c** bzw. **13e** umlagern. In Einklang mit früheren Untersuchungen⁷⁾ kann man dies so deuten, daß sich die zur Umlagerung in **13** erforderliche *s*-cisoide Konformation von Cyclopropyl- und Vinylgruppe in **7** besser erreichen läßt als in **6**. Für diese Vorstellung spricht auch die Tatsache, daß **7e** bzw. **7f** – wohl wegen der geringeren Gruppenhäufung – bereits bei der Synthese mit 56:44 bzw. 61:39 gegenüber dem jeweiligen Diastereomeren **6e** bzw. **6f** begünstigt sind.

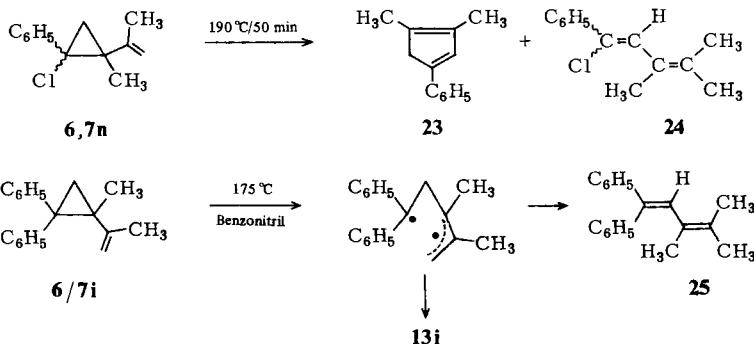


Die *cis/trans*-Isomerisierung am Dreiring läuft in einigen unserer Beispiele sogar bedeutend langsamer als die Ringerweiterung ab, d.h. die Umlagerungstemperaturen der Isomeren **6** liegen höher als die von **7**. So beobachtet man für die Reaktionen **6b** (bzw. **7b**) → **16b** in Benzonitril für die Abnahme an **6b** bei 184°C $k = 2.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 44 \text{ min}$), für **7b** dagegen schon bei 109°C $k = 9.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ($t_{1/2} = 119 \text{ min}$). **6l** isomerisiert bei 110.9°C etwa zehnmal langsamer zum Benzocyclohepten **16l** als **7l**, und für **9l** ist die Umlagerung zu **16j** 4.6mal schneller als die *cis/trans*-Isomerisierung. Während jedoch in diesen drei Fällen trotz erhöhter Umlagerungstemperatur das Reaktionsprodukt mit dem des diastereomeren Vinylpropans übereinstimmt, reagiert **6h** – außer zum Benzocyclohepten **16d** – nun auch zum Cyclopenten **13d**, wobei wiederum der Anteil an **13d** durch ein unpolares Reaktionsmedium gesteigert werden kann.

Für das Benzocyclohepten **16d** gelingt wiederum die Bromlactonisierung zu **22**. Wie schon in **12**, so gibt sich auch hier das Lacton durch IR- ($\nu_{\text{CO}} = 1775 \text{ cm}^{-1}$) und Massenspektrum (70 eV: M⁺ – Br, CO₂, NO₂ = 100%; M⁺ – Br, CO₂ = 65%) zu erkennen. Während die beiden Protonen an C-6 in den Benzocycloheptenen **16** durchweg als unstrukturierte Multipletts erscheinen, tritt in **22** als Folge des Verschwindens der homoallylischen Fernkopplungen ein klares ABX-System auf, in dem das Proton an C-5 den X-Teil darstellt. Die Kopplungen $|J_{\text{A},\text{B}}| = 14$, $J_{\text{A}\text{X}} = 10.3$ und $J_{\text{B}\text{X}} = -0.3 \text{ Hz}$ entsprechen der Erwartung.

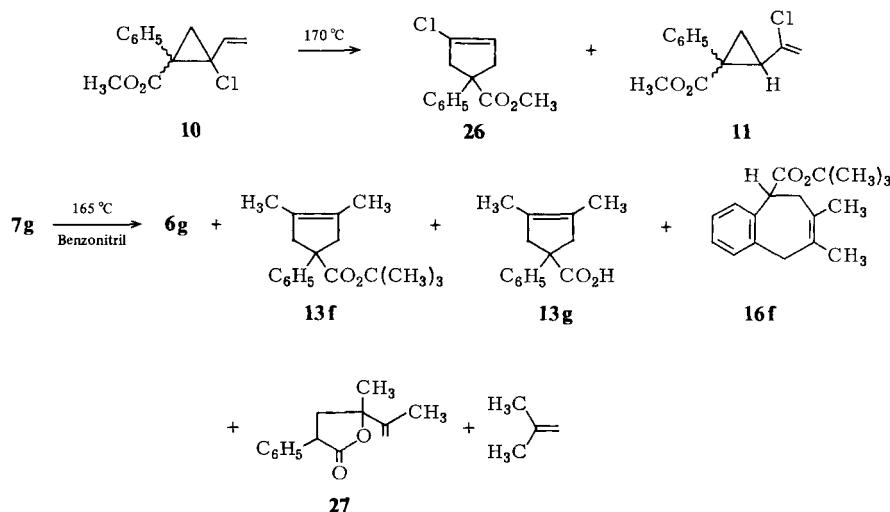


Außer den Benzocycloheptenen und Cyclopentenen werden nur in wenigen Fällen andere Umlagerungsprodukte beobachtet. Aus dem Isomerengemisch **6n/7n** entsteht das halogenfreie Cyclopentadien **23**, das durch HCl-Abspaltung aus dem „normalen“ Cyclopenten entstanden sein dürfte²²⁾, sowie ein halogenhaltiges Konstitutionsisomeres, bei dem es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um das Pentadien **24** handelt.



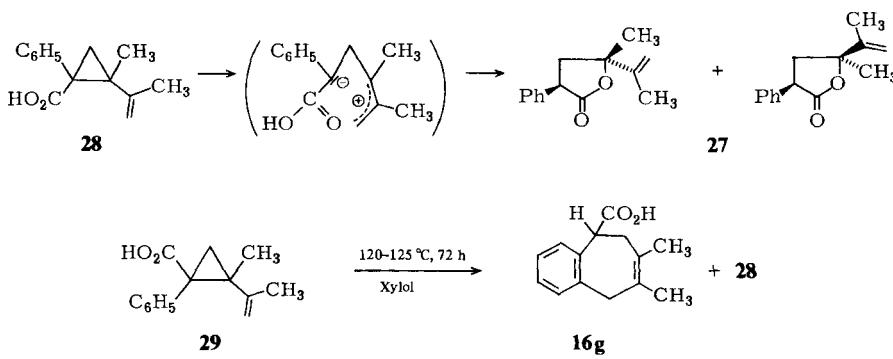
Ein analoges Dien **25** entsteht aus dem Vinylcyclopropan **6/7i** in geringer Ausbeute neben dem bereits von Jones und Mitarb.¹⁵⁾ aufgefundenen Cyclopenten **13i**. Ebenso wie für **24**, kann seine Bildung am einfachsten durch eine γ -H-Abstraktion durch das terminale C-Atom im Allylteil des intermediären 1,3-Diradikals erklärt werden. Bisher sind erst sehr wenige Beispiele dieser Vinylcyclopropan → Pentadien-Isomerisierung bekannt geworden^{4,23)}.

Erwähnenswert ist schließlich noch das Vinylcyclopropan **10**. Nach fünfstündigem Erhitzen in Benzonitril auf 170°C findet man neben dem Cyclopenten **26** auch das Konstitutionsisomere **11**, wie sich NMR-spektroskopisch nachweisen lässt. Es ist unklar, auf welchem Weg **11** hier entstanden sein kann.



Ein komplexes Produktgemisch entsteht beim Erhitzen des Vinylcyclopropancarbonsäure-*tert*-butylesterns **7g** auf 165°C in Benzonitril. Durch präparative Dünnschichtchromatographie können neben dem Diastereomeren **6g** der Cyclopentencarbonsäure-*tert*-butylester **13f**, die zugehörige Carbonsäure **13g**, das Benzocyclohepten **16f** sowie das γ -Lacton **27** isoliert werden.

Die bekannte Eigenschaft von Carbonsäure-*tert*-butylestern, bei genügender thermischer Belastung unter Abspaltung von Isobuten in die entsprechende Carbonsäure überzugehen, berechtigt zur Annahme, daß **13g** aus **13f** entsteht, zumal Isobuten tatsächlich nachgewiesen werden kann. **13g** wird durch Vergleich mit der durch Verseifung von **13e** entstandenen Säure identifiziert. Da weiterhin bekannt ist, daß γ -Lactone aus 2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuren entstehen können²⁴⁾, kann man annehmen, daß bereits der Carbonester **7g** teilweise zur Säure fragmentiert und diese sich in **27** um-



lagert. Zur Stützung dieser Annahme wurden die diastereomeren 2-Vinylcyclopropan-1-carbonsäuren **28** und **29** durch Verseifung der Ester **6f** und **7f** synthetisiert und ihr thermisches Verhalten untersucht.

28 liefert unter den Bedingungen der Thermolyse des *tert*-Butylesters **7g** wiederum das Lacton **27**, das hier wie dort als Diastereomerengemisch anfällt, wie man dem ¹H-NMR-Spektrum entnehmen kann. Es scheint plausibel, als Intermediat ein Zwitterion anzunehmen, in dem die positive Ladung von der Allylgruppe übernommen und das negative Zentrum durch Phenyl- und Carboxylgruppe stabilisiert wird.

Im Gegensatz zu **28** bevorzugt das (*E*)-Isomere **29** – bereits bei tieferer Temperatur – die Ringerweiterung zum Benzocyclohepten **16g**, begleitet von der *cis/trans*-Isomerisierung am Dreiring. Da auch im System **6g/7g** diese Isomerisierung bereits vor den übrigen Umlagerungen einsetzt²⁵⁾, ist anzunehmen, daß **27** hier über die Reaktionsfolge **7g** → **6g** (bzw. **7g** → **29**) → **28** → **27** gebildet wird.

Zum Mechanismus der 1-Aryl-2-vinylcyclopropan → Benzocyclohepten-Umlagerung

Die Bildung der Benzocycloheptene **16** überrascht zunächst etwas. Setzt man das Carbo-Claisen-Produkt **14** als Zwischenstufe der Reaktion voraus, so ist die synchrone thermische 1,3- bzw. 1,7-Wasserstoffverschiebung verboten²⁶⁾, und es sei daran erinnert, daß die Isomerisierung von 4-Phenyl-1-buten zu *o*-Allyltoluol sehr drastische Bedingungen erfordert (350 °C, Kalium-*tert*-butylat), wobei die zugesetzte Base vermutlich über einen Carbanion-Mechanismus die Isomerisierung des zu **14** analogen Primärproduktes der aromatischen Cope-Umlagerung ermöglicht¹⁰⁾.

Die Substituenten- und Lösungsmittelabhängigkeit der Umlagerung (vgl. Tab. 3) deutet jedoch einen anderen Mechanismus an: Die Reaktion findet um so leichter statt, je besser die am benzylichen Dreiringkohlenstoff stehenden Substituenten eine negative und je besser die am allylischen C-Atom stehenden eine positive Ladung stabilisieren können. So erhält man aus **7c** nur das Cyclopenten **13b**, aus **7a** und **7b** mit zunehmender Leichtigkeit die Benzocycloheptene **16a** bzw. **16b**, entsprechend der zunehmenden Fähigkeit des Arylrestes, eine auftretende negative Ladung in der Benzylposition zu übernehmen²⁷⁾. Eine analoge Betrachtung gilt für die Reihe **7i, j, k, l** sowie für das Paar **7e** und **7h**. Lediglich die ausschließliche Umlagerung der Carbonsäure-methylester und -ethylester **7e** und **7f** zu den Cyclopentenen fällt aus diesem Schema.

Die Stabilisierung einer positiven Ladung am allylischen Dreiring-Kohlenstoff allein durch die Allylresonanz reicht in **9a** und **9k** nicht mehr zu einem heteropolaren Bindungsbruch im Dreiring aus, da schon die durch eine zusätzliche Methylgruppe am kationischen Zentrum begünstigten Vinylcyclopropane **7a** bzw. **7k** nur noch schwer auf diese Weise reagierten. In **9h** kommt es bei gegenüber **7h** verschärften Reaktionsbedingungen immerhin noch zu einer Konkurrenz zwischen den Umlagerungen zu **16e** bzw. **13h**.

Bezüglich der Lösungsmittelabhängigkeit seien hier die Vinylcyclopropane **6k/7k** erwähnt, die bei 158 °C aus dem vorgelagerten Isomerengleichgewicht reagieren und deren Parallelreaktionen zu **13k** bzw. **16h** sich NMR-spektroskopisch verfolgen lassen. Wie Tab. 6 zeigt, nimmt die Geschwindigkeit der Benzocyclohepten-Umlagerung **6k/7k** → **16h** beim Übergang zu polareren Reaktionsmedien zu ($k_{\text{Benzol}} : k_{\text{Benzonitril}} :$

$k_{\text{Acetonitril}} = 1:4:8.6$), während die Geschwindigkeitskonstante der Cyclopenten-Umlagerung **6k/7k** → **13k** unabhängig vom Lösungsmittel bleibt.

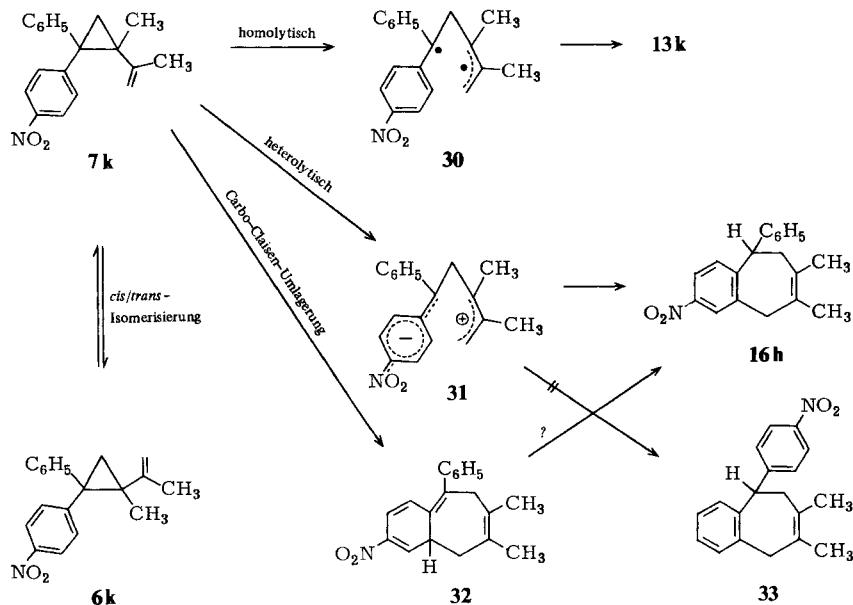
Tab. 6. Geschwindigkeitskonstanten^{a)} [10^4 s^{-1}] der Umlagerungen **6k/7k** → **13k** und **6k/7k** → **16h** in verschiedenen Lösungsmitteln bei 158°C

| | 6k/7k → 13k | 6k/7k → 16h |
|------------------------------|---------------------------|---------------------------|
| [D ₆]Benzol | 2.6 | 0.7 |
| [D ₅]Benzonitril | 2.6 | 2.8 |
| [D ₃]Acetonitril | 2.2 | 6.0 |

a) Reaktionen 1. Ordnung.

Die thermische Isomerisierung der hier untersuchten Vinylcyclopropane könnte somit den für **6k/7k** im Schema 2 skizzierten Verlauf nehmen.

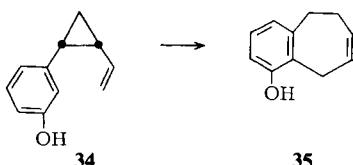
Schema 2



Neben der homolytischen Öffnung des Dreirings, die über das Diradikal **30** zum Cyclopenten **13k** führt, ist auch die heterolytische Öffnung zum Dipol **31** möglich. Die bevorzugte Delokalisierung der negativen Ladung in den Nitroaromaten kompensiert dessen Elektronenarmut im Grundzustand und ermöglicht den elektrophilen Angriff des Allylkations, der direkt zum Benzocyclohepten **16h** führt, während das Isomere **33** nicht gebildet wird.

Einige Punkte sprechen gegen den intermediären Dipol **31**. Erstens ist es für **7h** und **7l** nicht gelungen, ihn etwa durch Zugabe von Methanol abzufangen, wie dies beispielsweise bei geeignet substituierten Cyclopropanen möglich war, für deren thermische Racemisierung bzw. Diastereomerisierung eine heterolytische Ringöffnung angenommen

werden kann²⁸⁾. Auch die Lösungsmittel Acetonitril und Benzonitril wären denkbare Additionspartner für **31**²⁹⁾. Zweitens ist nicht einzusehen, warum die Cyclopentene ausschließlich über einen Radikalmechanismus entstehen sollten, da auch aus **31** der Ringschluß zu **13k** möglich erscheint. Drittens wurde kürzlich die Benzocyclohepten-Umlagerung **34** → **35** bekannt³⁰⁾, die unter ähnlichen Bedingungen verläuft (121 °C/ 20 h: 26% Ausbeute) wie die in dieser Arbeit beschriebenen, aber sicherlich nicht in das Konzept eines substituentenstabilisierten Dipols **31** paßt.



Als Alternative muß darum auch die direkte Carbo-Claisen-Umlagerung von **7k** zu **32** in Betracht gezogen werden, wobei die entscheidende Frage lautet, wie die Isomerisierung **32** → **16h** erfolgt. Detaillierte Studien über die Abhängigkeit der Benzocyclohepten-Umlagerung von Polarität, Basizität und evtl. Nucleophilie des Reaktionsmediums sind erforderlich, um hierüber Klarheit zu bekommen.

Ich danke Frau *M. Alester* für die Anfertigung von IR-Spektren und Elementaranalysen, Herrn *G. Haage* für die Aufnahme der Massenspektren.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die angegebenen Siedetemperaturen der Kugelrohrdestillation sind Ofentemperaturen. Die NMR-Spektren wurden auf dem Vairan NV 14 (60 MHz) und dem Varian EM 390 (90 MHz) aufgenommen (δ -Werte, TMS als interner Standard), die IR-Spektren auf den Geräten Beckman IR 20 A und Perkin-Elmer IR-Spektrometer 394 und die Massenspektren auf dem Varian MAT 311. Die Elementaranalysen wurden mit dem Perkin-Elmer 240 Elemental Analyzer durchgeführt. Für die Photolyse diente eine Philips HPK-125-W-Hochdrucklampe. Die flüssigen Diene wurden vor Benutzung jeweils frisch destilliert. Die säulenchromatographischen Trennungen wurden an Kieselgel Woelm 0.063 – 0.2 mm vorgenommen, die präp. Dünnschichtchromatographie an Kieselgel Merck PF 254. Als Petrolether wird eine bei 30 – 75 °C siedende Fraktion bezeichnet.

Diazoverbindungen

*α-(Hydroxymethylen)phenylessigsäure-*tert*-butylester:* Zu einer Suspension von 20 g Kalium-*tert*-butylat in 150 ml absol. Ether tropft man unter mechanischem Rühren ein Gemisch von 31.4 g (166 mmol) Phenylessigsäure-*tert*-butylester und 17 g (166 mmol) Ameisensäure-*tert*-butylester. Nach 1 h wird das Eisbad entfernt und weitere 30 h bei Raumtemp. gerührt. Dann gießt man in 250 ml Eiswasser, verwirft die Etherphase und schüttelt erneut mit 100 ml Ether aus. Die wäßrige alkalische Phase wird mit 5proz. Schwefelsäure angesäuert und das abgeschiedene Öl in Ether aufgenommen. Trocknen über Natriumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels und Tieftemperaturkristallisation aus 30 ml Ether/Petrolether (1:4) liefert 6.6 g (18%) der Methylenverbindung vom Schmp. 56 °C. – IR (KBr): 3600 – 3300 (breit, OH), 2985, 1653 (CO), 1158 cm⁻¹ (breit). – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 1.49 (s, 9 H), 7.24 (d, J = 12.4 Hz, H-olefin.), 7.25 (m, 5H-aromat.), 12.6 (d, J = 12.4 Hz, H-Enol).

C₁₃H₁₆O₃ (220.3) Ber. C 70.89 H 7.32 Gef. C 70.7 H 7.27

α -Diazophenylsäure-*tert*-butylester (4g): Analog der allgemeinen Vorschrift¹⁴⁾ wird die Lösung von 6.0 g (27.3 mmol) α -(Hydroxymethylen)phenylsäure-*tert*-butylester und 4.9 g Triethylamin in 20 ml Methylchlorid unter Röhren und Eiskühlung tropfenweise mit 4.9 g (24.9 mmol) *p*-Toluolsulfonsäureazid versetzt, wobei die Reaktionstemp. ca. 5 °C betragen soll. Danach läßt man noch 24 h bei Raumtemp. röhren, wäscht das Reaktionsgemisch mit 2.5 g Kaliumhydroxid in 60 ml Wasser, dann mit 60 ml Wasser, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab, überschüssiges Triethylamin zuletzt i. Hochvak. Es verbleiben 4.5 g einer orangefarbenen Flüssigkeit. Sie wird zweimal mit je 20 ml Petrolether extrahiert. Die dekantierten Petroletherphasen werden vom Lösungsmittel befreit; es verbleiben 3.0 g (50%) orangefarbenes Öl **4g**. – IR (Film): 2045 (CN₂), 1704 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (CDCl₃, 60 MHz): δ = 1.55 (s, 9H), 7.0 – 7.6 (m, 5H).

$C_{12}H_{14}N_2O_2$ (218.2) Ber. C 66.04 H 6.47 N 12.38 Gef. C 66.3 H 6.47 N 12.5

3-(α -Diazobenzyl)pyridin (4m): 6.66 g (38 mmol) 3-Benzoylpyridin-hydrazon³¹⁾ werden in 150 ml Pentan suspendiert und nach Zugabe von 8.3 g Magnesiumsulfat und 8.3 g Silberoxid 1 h intensiv gerührt. Nach Filtrieren und Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 6.21 g (95%) **4m** als rotviolette Flüssigkeit. – IR (Film): 2060 cm⁻¹ (CN₂).

$C_{12}H_9N_3$ (195.2) Ber. C 73.83 H 4.65 N 21.53 Gef. C 74.0 H 4.70 N 20.8

Synthesen der Vinylcyclopropane

Photolyse von 4a in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 6.74 g (30 mmol) **4a**¹⁸⁾ werden 4.5 h in 50 ml Dien bestrahlt. Das Dien wird bei 14 Torr abdestilliert. Aus dem Rückstand erhält man mit Ether/Petrolether (1:1) 1.39 g (17%) farblosen (*E*)-2-Isopropenyl-2-methyl-1-phenyl-1-cyclopropanphosphonsäure-dimethylester (**7a**) vom Schmp. 70 – 71 °C. – MS (70 eV): *m/e* = 280 (M⁺, 2%), 213 (8), 170 (100), 155 (42), 77 (11).

Die Mutterlauge wird an 130 g Kieselgel mit 300 ml Chloroform und 550 ml Chloroform/Ether (6:4) aufgetrennt: 5.02 g (60%, insgesamt 77% Cyclopropanierung) öliges Isomerengemisch **6a/7a** im Verhältnis 16:9 (NMR-spektroskopisch).

$C_{15}H_{21}O_3P$ (280.3) Ber. C 64.28 H 7.55 **7a**: Gef. C 64.2 H 7.55

6a/7a: Gef. C 63.8 H 7.52

Photolyse von 4b in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 5.0 g (18.4 mmol) **4b**¹⁸⁾ in 50 ml Dien werden 4.5 h bestrahlt. Der Kühlfinger verklebt während der Photolyse und muß gereinigt werden. Das Dien wird bei 14 Torr entfernt und der Rückstand an 310 g Kieselgel mit 2000 ml Essigester aufgetrennt. Man erhält ein zähes gelbes Öl, aus dem in Ether/Petrolether (1:1) 0.64 g (11%) farbloser (*Z*)-2-Isopropenyl-2-methyl-1-(4-nitrophenyl)-1-cyclopropanphosphonsäure-dimethylester (**6b**) vom Schmp. 88 °C kristallisieren (verunreinigt mit ≈ 14% **7b**).

Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und liefert 1.78 g (32%) zähes gelbes Öl, ein Gemisch der Diastereomeren **6b** und **7b** im Verhältnis 1:2.8 (NMR-spektroskopisch).

$C_{15}H_{20}NO_3P$ (325.3) Ber. C 55.39 H 6.20 N 4.30 **6b**: Gef. C 55.5 H 6.29 N 4.2

6b/7b: Gef. C 55.4 H 6.35 N 4.3

Photolyse von 4c in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 11.3 g (44 mmol) **4c**¹⁸⁾ werden in 50 ml Dien 16 h bestrahlt. Man destilliert das Dien bei Normaldruck und trennt das verbleibende Öl an 310 g Kieselgel mit 2000 ml Chloroform/Ether (7:3) auf: 11.1 g (81%) zähes, hellgelbes Öl vom Sdp. 156 °C/0.04 Torr (Kugelrohr), ein Gemisch von (*Z*)- und (*E*)-2-Isopropenyl-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-cyclopropanphosphonsäure-dimethylester (**6c/7c**) im Verhältnis 59:41 (NMR-spektroskopisch).

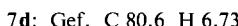
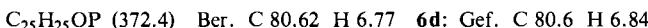
$C_{16}H_{23}O_4P$ (310.3) Ber. C 61.93 H 7.47 Gef. C 61.0 H 7.47

Photolyse von 4d in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 12.7 g (40 mmol) **4d**³²⁾ werden in 100 ml Dien suspendiert und bei 50°C 20 h bestrahlt. Das Dien wird bei Normaldruck abdestilliert. Säulenchromatographie an 320 g Kieselgel mit 1700 ml Chloroform/Ether (6:4) liefert:

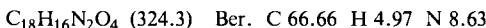
a) 5.4 g (36%) öliges Isomerengemisch **6d/7d**. Nach Aufnehmen in Ether erhält man daraus 1.35 g (9.1%) farbloses (*Z*)-*1-Diphenylphosphoryl-2-isopropenyl-2-methyl-1-phenylcyclopropan* (**6d**), Schmp. 169°C. – MS (70 eV): 372 (M⁺, 5%), 305 (8), 201 (24), 170 (100).

Das Filtrat kann in Petrolether zur teilweisen Kristallisation gebracht werden, wobei 1.9 g Gemisch **6d/7d** entstehen.

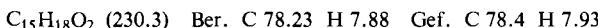
b) 0.11 g (0.7%) farbloses (*E*)-*1-Diphenylphosphoryl-2-isopropenyl-2-methyl-1-phenylcyclopropan* (**7d**) vom Schmp. 133°C (Petrolether).



Photolyse von 4e in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 10.26 g (58.3 mmol) **4e**³³⁾ in 50 ml Dien werden 9.5 h bestrahlt. Nach Abdestillieren des Diens bei 14 Torr wird das verbleibende Öl in Petrolether aufgenommen. Bei 0°C kristallisieren 0.64 g (7%) gelbes Methoxycarbonyl-phenylketonazin vom Schmp. 132°C (Ether). – IR (KBr): 1750, 1742 (CO), 1612 cm⁻¹.



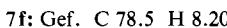
Das Filtrat wird eingeeckt und an 230 g Kieselgel mit 900 ml Chloroform eluiert. Als erste Fraktion erhält man 8.3 g (62%) schwach gelben (*Z*)/(*E*)-*2-Isopropenyl-2-methyl-1-phenyl-1-cyclopropancarbonsäure-methylester* (**6e/7e**) vom Sdp. 78°C/0.005 Torr im Verhältnis 44:56 (NMR-spektroskopisch).



Photolyse von 4f in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 14.19 g (75 mmol) **4f**¹⁴⁾ in 190 ml Dien werden 7 h bestrahlt. Das Dien wird bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand liefert nach zweimaliger Säulenchromatographie an 380 g Kieselgel mit 2800 ml Benzol/Petrolether (6:4, bzw. 7:3 beim zweiten Mal) die Vinylcyclopropane als erste und zweite Fraktion:

a) 6.13 g (34%) (*E*)-*2-Isopropenyl-2-methyl-1-phenyl-1-cyclopropancarbonsäure-ethylester* (**7f**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 73°C/0.001 Torr.

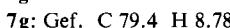
b) 3.95 g (22%) (*Z*)-*2-Isopropenyl-2-methyl-1-phenyl-1-cyclopropancarbonsäure-ethylester* (**6f**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 71°C/0.001 Torr.



Photolyse von 4g in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 2.1 g (9.6 mmol) **4g** in 50 ml Dien werden 2 h 45 min bestrahlt. Das Dien wird abdestilliert. Der Rückstand liefert nach Kugelrohrdestillation (125–130°C, 0.35 Torr) 1.9 g des Isomerengemisches **6g/7g** im Verhältnis 37:63 (NMR-spektroskopisch ermittelt). Chromatographie an 180 g Kieselgel mit 800 ml Benzol ergibt:

a) 0.80 g (31%) (*E*)-*2-Isopropenyl-2-methyl-1-phenyl-1-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester* (**7g**) vom Sdp. 123°C/0.05 Torr (Kugelrohr).

b) 0.22 g (8%) (*Z*)-*2-Isopropenyl-2-methyl-1-phenyl-1-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester* (**6g**) vom Sdp. 123°C/0.07 Torr (Kugelrohr).



Photolyse von 4h in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 5.52 g (25 mmol) **4h**³⁴⁾ werden in 50 ml Dien suspendiert und bei 40°C 4 h bestrahlt. Das überschüssige Dien wird bei 14 Torr abdestilliert. Zweimalige Säulenchromatographie des Rückstandes an 380 g Kieselgel mit 1900 ml Chloroform liefert:

a) 2.17 g (32%) (*E*)-2-*Isopropenyl*-2-methyl-1-(4-nitrophenyl)-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (**7h**) vom Schmp. 73°C (Petrolether).

b) 1.72 g (25%) **6h/7h** im Verhältnis 78:22 (NMR-spektroskopisch).

c) 0.64 g (9.3%) (*Z*)-2-*Isopropenyl*-2-methyl-1-(4-nitrophenyl)-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (**6h**) vom Schmp. 56°C (Pentan).

$C_{15}H_{17}NO_4$ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09 **6h**: Gef. C 65.9 H 6.30 N 4.9
7h: Gef. C 65.6 H 6.31 N 4.9

Photolyse von 4j in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 8.5 g (37 mmol) **4j**³⁵ in 170 ml Dien werden 6 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand an 290 g Kieselgel mit 600 ml Benzol aufgetrennt. Als erste Fraktion erhält man nach Kugelrohrdestillation (158°C/0.07 Torr) 4.0 g (38%) (*E*)/(*Z*)-1-(4-Chlorphenyl)-2-isopropenyl-2-methyl-1-phenylcyclopropan (**6j/7j**) als blaßgelbes Öl.

$C_{19}H_{19}Cl$ (282.8) Ber. C 80.69 H 6.77 Gef. C 80.5 H 6.75

Photolyse von 4k in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 11.95 g (50 mmol) **4k**³⁶ in 170 ml Dien werden bis zum Ende der N₂-Entwicklung bestrahlt (7 h). Der Gefäßeinsatz verklebt während der Photolyse und muß mehrmals gereinigt werden. Das Dien wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand mit Pentan versetzt: 3.3 g farbloses (*E*)-1-*Isopropenyl*-1-methyl-2-(4-nitrophenyl)-2-phenylcyclopropan (**7k**) vom Schmp. 136°C (Ether/Petrolether (2:1)).

Das Filtrat wird eingeeignet und an 290 g Kieselgel mit 900 ml Benzol aufgetrennt. Man erhält ein gelbes Öl, aus dem bei Zugabe von Pentan weitere 2.0 g **7k** (insgesamt 5.3 g, 36%) kristallisieren.

Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit: 4.5 g (31%) zähes gelbes Öl, das zu >90% aus (*Z*)-1-*Isopropenyl*-1-methyl-2-(4-nitrophenyl)-2-phenylcyclopropan (**6k**) und <10% **7k** besteht (Verhältnis NMR-spektroskopisch ermittelt).

$C_{19}H_{19}NO_2$ (293.4) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77 **6k**: Gef. C 77.9 H 6.80 N 4.5
7k: Gef. C 78.0 H 6.60 N 4.7

Photolyse von 4l in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 6.5 g (33 mmol) **4l**³⁷ in 210 ml Dien werden 3 h bestrahlt. Der Einsatz des Bestrahlungsgefäßes beschlägt sich dabei und wird jede Stunde gereinigt. Das Lösungsmittel wird bei 14 Torr abdestilliert und der Rückstand an 380 g Kieselgel mit 2000 ml Chloroform/Ether (6:4) aufgetrennt. Die erste Fraktion wird im Kugelrohr sehr schnell destilliert (140°C/0.05 Torr): 6.0 g (72%) (*E*)/(*Z*)-1-*Isopropenyl*-1-methyl-2-phenyl-2-(4-pyridyl)cyclopropan (**6l/7l**) im ungefähren Verhältnis 1:1 (NMR-spektroskopisch geschätzt).

$C_{18}H_{19}N$ (249.4) Ber. C 86.70 H 7.68 N 5.61 Gef. C 85.9 H 7.57 N 5.61

Photolyse von 4m in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 9.5 g (49 mmol) **4m** in 180 ml Dien werden 7 h bestrahlt. Der Gefäßeinsatz beschlägt sich und wird zweimal gereinigt. Das Dien wird abdestilliert und der Rückstand an 290 g Kieselgel mit 1400 ml Chloroform/Ether (6:4) chromatographiert. Kugelrohrdestillation der ersten Fraktion bei 134°C/0.003 Torr liefert 7.65 g (63%) (*E*)/(*Z*)-1-*Isopropenyl*-1-methyl-2-phenyl-2-(3-pyridyl)cyclopropan (**6m/7m**) im ungefähren Verhältnis 1:1 (NMR-spektroskopisch geschätzt).

$C_{18}H_{19}N$ (249.4) Ber. C 86.70 H 7.68 N 5.61 Gef. C 86.40 H 7.69 N 5.5

(*Z*)/(*E*)-1-Chlor-2-isopropenyl-2-methyl-1-phenylcyclopropan (**6n/7n**): Nach der allgemeinen Vorschrift¹²⁾ erhält man aus 50 ml 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 8.05 g Benzalchlorid und 16.8 g Kalium-*tert*-butylat 3.0 g (29%) **6n/7n** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 105°C/0.6 Torr (Kugelrohr).

$C_{13}H_{15}Cl$ (206.7) Ber. C 75.53 H 7.31 Gef. C 76.8 H 7.46

Photolyse von 4a in 1,3-Butadien/Ether: 11.3 g (50 mmol) **4a**¹⁸ werden in einer Lösung von 50 ml Butadien in 150 ml absol. Ether bei -30°C 10 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungs-

mittels und des Diens i. Vak. wird zweimal an 380 g Kieselgel mit je 2500 ml Essigester und 500 ml Essigester/Methanol (8:2) chromatographiert.

a) 3.20 g (25%) (*Z*)-*1-Phenyl-2-vinyl-1-cyclopropanphosphonsäure-dimethylester* (**8a**). Das im Kugelrohr bei 127 °C/0.04 Torr destillierte Öl kristallisiert nach einiger Zeit, Schmp. 49 °C.

b) 3.09 (24%) (*E*)-*1-Phenyl-2-vinyl-1-cyclopropanphosphonsäure-dimethylester* (**9a**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 107 °C/0.001 Torr.

$C_{13}H_{17}O_3P$ (252.3) Ber. C 61.9 H 6.79 **8a**: Gef. C 61.7 H 6.92
9a: Gef. C 60.7 H 6.84

*Photolyse von 4h in 1,3-Butadien/Ether*³⁸: 10.3 g (47 mmol) **4h**³⁴ werden in 50 ml Butadien und 150 ml absolut. Ether bei –30 °C 12 h bestrahlt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und des Diens i. Vak. wird das verbleibende Öl an 335 g Kieselgel mit 3000 ml Benzol aufgetrennt, wobei man nacheinander erhält:

a) 2.6 g eines ölichen Gemisches von **8h**/**9h**. Mit 20 ml Petrolether kristallisiert bei –70 °C 0.3 g (3%) (*Z*)-*1-(4-Nitrophenyl)-2-vinyl-1-cyclopropancarbonsäure-methylester* (**8h**) als farblose Kristalle vom Schmp. 60 °C. Das Filtrat liefert bei –70 °C 2.3 g (20%) **8h**/**9h** im Verhältnis 31:69 (NMR-spektroskopisch bestimmt).

b) 1.7 g (15%) (*E*)-*1-(4-Nitrophenyl)-2-vinyl-1-cyclopropancarbonsäure-methylester* (**9h**); aus Petrolether blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 58 °C.

$C_{13}H_{13}NO_4$ (247.4) Ber. C 63.1 H 5.29 N 5.6 **8h**: Gef. C 63.0 H 5.29 N 5.6
9h: Gef. C 63.0 H 5.30 N 5.5

Photolyse von 4k in 1,3-Butadien/Ether: 4.0 g (16.7 mmol) **4k**³⁶ in 50 ml Butadien und 150 ml absolut. Ether werden bei –30 °C 1.5 h bestrahlt. Nach Entfernen des Dien und des Ethers i. Vak. wird der Rückstand an 380 g Kieselgel mit 1400 ml Benzol aufgetrennt:

a) ein Gemisch von **8k**/**9k**. Durch fraktionierende Tieftemperaturkristallisation aus Petrolether und wenig Ether erhält man:

α) 0.39 g (9%) (*Z*)-*1-(4-Nitrophenyl)-1-phenyl-2-vinylcyclopropan* (**9k**) als farblose Kristalle vom Schmp. 96 °C;

β) 1.02 g (23%) (*E*)-*1-(4-Nitrophenyl)-1-phenyl-2-vinylcyclopropan* (**8k**) vom Schmp. 63 °C.

$C_{17}H_{15}NO_2$ (265.3) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28 **8k**: Gef. C 77.2 H 5.82 N 5.2
9k: Gef. C 77.0 H 5.78 N 5.2

b) 0.15 g (4%) *1,2-Bis(4-nitrophenyl)stilben*; gelbe Kristalle vom Schmp. 173–175 °C (Petrolether). – IR (KBr): 1595, 1518, 1345 cm^{-1} .

$C_{26}H_{18}N_2O_4$ (422.4) Ber. C 73.92 H 4.30 N 6.63 Gef. C 72.8 H 4.75 N 6.3

c) 0.20 g (5%) *4-Nitrobenzophenon*, identifiziert durch IR- und DC-Vergleich sowie Misch-Schmelzpunkt mit einer authentischen Probe³⁹.

*Photolyse von 4l in 1,3-Butadien/Ether*⁴⁰: 5.8 g (29.8 mmol) **4l**³⁹ werden in 50 ml Butadien und 150 ml absolut. Ether bei –30 °C 9 h bestrahlt. Man entfernt Dien und Ether i. Vak. und trennt den Rückstand an 380 g Kieselgel mit 1800 ml Chloroform/Ether (6:4) auf.

a) 0.60 g (9%) (*Z*)-*1-Phenyl-1-(4-pyridyl)-2-vinylcyclopropan* (**9l**) vom Sdp. 130 °C/0.05 Torr (Kugelrohr).

b) 3.25 g (50%) öliges Gemisch **8l**/**9l** vom Sdp. 138 °C/0.1 Torr (Kugelrohr).

$C_{16}H_{15}N$ (221.3) Ber. C 86.84 H 6.83 N 6.33 **9l**: Gef. C 86.4 H 6.85 N 6.2
8l/9l: Gef. C 86.4 H 6.82 N 6.2

Photolyse von 4e in 2-Chlor-1,3-butadien: 5.9 g (33 mmol) **4e**³³ in 50 ml destilliertem Dien werden 8 h bestrahlt. Das Dien wird bei 14 Torr weitgehend abdestilliert und der Rückstand zur

Abtrennung polymerer Anteile mit 400 ml Benzol extrahiert. Der Extrakt wird eingeeengt und an 240 g Kieselgel mit 800 ml Chloroform aufgetrennt:

a) 2.59 g eines viskosen Öls. Nach Kugelrohrdestillation (122 °C/0.07 Torr) erhält man 1.45 g (18%) einer farblosen Flüssigkeit, die durch Tieftemperaturkristallisation aus Ether/Petrolether (1:3) weiter gereinigt werden kann: *(E)/(Z)-2-Chlor-1-phenyl-2-vinyl-1-cyclopropancarbonsäure-methylester* (**10**). – IR (Film): 3088, 3060, 3025, 2954, 1738, 1730, 985, 924 cm⁻¹. – ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.89 und 2.45 (AB-System, |²J| = 6.8 Hz, CH-Cyclopropan), 3.62 (s, OCH₃), 4.98 – 6.23 (3H-Olefin.), 7.16 – 7.53 (m, 5H-aromat.). Das zweite Isomere ist im Gemisch zu 33% vertreten und liefert folgende diskrete Signale: δ = 1.82 und 2.50 (AB-System, |²J| = 6.8 Hz), 3.69 (s, OCH₃).

b) 0.24 g (3%) eines farblosen Öls. Aus Ether/Petrolether (1:3) farblose Kristalle vom Schmp. 48 °C: *2-(1-Chlorvinyl)-1-phenyl-1-cyclopropancarbonsäure-methylester* (**11**). – IR (Film): 3070, 3040, 2960, 1735, 1718, 884 cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.66 – 1.96 (AB-Teil eines ABX-Systems, 2H, CH-Cyclopropan), 2.80 (X-Teil eines ABX-Systems, CH-allyl.), 3.63 (s, OCH₃), 4.87 und 5.01 (jeweils m, CH-Olefin.), 7.28 (m, 5H-aromat.).

C₁₃H₁₃ClO₂ (236.7) Ber. C 65.97 H 5.54 **10**: Gef. C 66.8 H 5.70

11: Gef. C 66.0 H 5.54

Bromierung von 6h: 130 mg **6h** in 10 ml Ether werden mit Br₂ in CCl₄ versetzt, bis die Farbe bestehen bleibt. Bei –70 °C kristallisieren 120 mg (75%) *4-Brommethyl-4,5-dimethyl-1-(4-nitrophenyl)-3-oxabicyclo[3.1.0]hexan-2-on* (**12**) vom Schmp. 185 °C. – IR (KBr): 1773 (CO), 1613, 1605, 1522 (NO₂), 1350 cm⁻¹ (NO₂). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (s, 3H), 1.67 (s, 2H-Cyclopropan), 1.70 (s, 3H), 3.55 (s, 2H), 7.44 und 8.27 (AA'BB', J = 9 Hz). – In C₆D₆: δ = 0.43 (s, 3H), 0.64 und 0.75 (AB, J ≈ 5.5 Hz, 2H-Cyclopropan), 1.18 (s, 3H), 2.91 (s, 2H), 6.65 und 7.79 (AA'BB', J = 9 Hz). – MS (70 eV): m/e = 339 (2%, M⁺ – 1), 311 (3%), 296 (2%, M⁺ – CO₂), 260 (6%), 246 (8%, M⁺ – CH₂Br), 232 (20%), 218 (27%), 203 (100%), M⁺ – CH₂Br, CO, CH₃.

Synthese von 20

3,4-Dihydro-1-naphthalinphosphonsäure (**17**): Die Synthese erfolgt analog zu der von 1-Phenyl-vinylphosphonsäure⁴¹). Aus 15 g Phosphortrichlorid und 12 g α-Tetralon erhält man 7.0 g (40%) **17** vom Schmp. 241 °C (Wasser). – IR (KBr): 3500 – 2000 (breite OH-Absorption), 1612, 1236, 1218, 1204 cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.1 – 2.9 (m, 4H), 6.86 (doppeltes t, ³J_{P,H} = 20.4 Hz, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, CH-Olefin.). 7.1 – 7.9 (4H-aromat.), 7.30 (s, 2-OH, verschwindet beim Behandeln mit D₂O).

C₁₀H₁₁O₃P (210.2) Ber. C 57.15 H 5.28 Gef. C 56.6 H 5.32

3,4-Dihydro-1-naphthalinphosphonsäure-dimethylester (**18**): 6.4 g (30 mmol) **17** werden mit 21 g Orthoameisensäure-trimethylester 2 h unter Rückfluß erhitzt. Methanol, Ameisensäure-methylester und überschüssiger Orthoester werden bei Normaldruck abdestilliert, dann wird i. Vak. fraktioniert. Bei 129 – 138 °C/0.04 Torr erhält man 4.8 g (67%) schwach gelbliches **18**. – IR (Film): 2953, 1600, 1255 (PO), 1060, 1030 cm⁻¹ (sehr breit, POC). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.23 – 2.57 (m, 2H), 2.69 – 2.93 (m, 2H), 3.73 (d, ³J_{P,H} = 11 Hz), 7.01 – 7.72 (m, 5H).

C₁₂H₁₅O₃P (238.2) Ber. C 60.50 H 6.34 Gef. C 59.9 H 6.36

9b-Dimethoxyphosphoryl-3a,4,5,9b-tetrahydro-3H-benz[fg]indazol (**19**): 3.51 g (15 mmol) **18** werden 3 d bei Raumtemp. in einer Lösung von Diazoalkan (aus 3.1 g *N*-Methyl-*N*-nitrosoharnstoff) in 30 ml Ether belassen. Man filtriert, engt i. Vak. ein und erhält bei –20 °C 3.0 g (71%) **19** als blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 99 °C (Ether). – IR (KBr): 2953, 1544, 1262,

1253 (PO), 1067, 1035 cm^{-1} (breit, POC). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.6 – 1.1$ (m, 1 H), 1.84 – 2.14 (m, 1 H), 2.43 – 3.20 (m, 3 H), 3.62 und 3.65 (je d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 10.5$ Hz, POCH_3), 4.40 – 5.02 (m, 2 H), 7.0 – 7.5 (m, 3 H), 8.26 – 8.44 (m, 1 H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (280.2) Ber. C 55.72 H 6.11 N 9.99 Gef. C 56.0 H 6.26 N 10.0

Photolyse von 19: 2.70 g (9.6 mmol) **19** in 50 ml absol. Benzol werden 2.5 h bestrahlt. Man entfernt das Benzol und trennt an 320 g Kieselgel mit 3000 ml Essigester auf:

a) 0.40 g (16%) *2-Methyl-3,4-dihydro-1-naphthalinphosphonsäure-dimethylester* (**21**) als farbloses Öl (Kugelrohr: 171 °C/0.12 Torr). – IR (Film): 2954, 1600, 1267, 1252, 1237 (PO-Bereich), 1058, 1026 cm^{-1} (POC-Bereich). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.1 – 2.4$ (m, 2 H), 2.40 (d, $J \approx 3.3$ Hz, CH_3), 2.6 – 2.8 (m, 2 H), 3.72 (d, $^3J_{\text{P},\text{H}} = 10.5$ Hz, POCH_3), 7.1 – 7.8 (m, 4 H).

b) 0.30 g einer Mischfraktion.

c) 1.34 g (55%) *2,3-Benzo-2-norcarene-1-phosphonsäure-dimethylester* (**20**); aus Petrolether farblose Kristalle, Schmp. 73 °C. – IR (KBr): 2948, 1255, 1233, 1076 – 1026 cm^{-1} (POC-Bereich, mehrere Banden). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90 – 1.12$ (m, 1 H, Cyclopropan- H^{endo}), 1.44 – 2.93 (m, 6 H), 3.64 und 3.78 (je d, $J = 10.2$ Hz, diastereotope POCH_3), 7.0 – 7.9 (m, 4 H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{P}$ (252.3) Ber. C 61.90 H 6.79 **20**: Gef. C 61.9 H 6.88
21: Gef. C 61.5 H 6.73

Thermische Isomerisierungen

7,8-Dimethyl-6,9-dihydro-5H-benzocyclohepten-5-phosphonsäure-dimethylester (**16a**): 1.0 g **7a** in 5 ml Benzonitril werden 4 h zum Rückfluß erhitzt. Man destilliert das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an 140 g Kieselgel mit 800 ml Essigester: 0.58 g öliges **16a**, das in Ether bei –70 °C zur Kristallisation gebracht werden kann, Schmp. 64 °C. – MS (70 eV): $m/e = 280$ (11%), 170 (99), 155 (100), 77 (4.6).

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ (280.3) Ber. C 64.28 H 7.55 Gef. C 63.3 H 7.38

3,4-Dimethyl-1-phenyl-3-cyclopenten-1-phosphonsäure-dimethylester (**13a**): 1.80 g **7a** (oder Isomerengemisch **6a**/**7a**) in 5 ml Decalin werden 36 h auf 191 – 192 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 155 °C/0.04 Torr gehen 1.21 g eines Öls über, aus dem nach dreimaliger Kristallisation in Petrolether 0.48 g (27%) **16a** erhalten werden. Kugelrohrdestillation der vereinigten Filtrate bei 180 – 90 °C/0.07 Torr liefert 0.26 g (14%) hellgelbes **13a**, das noch mit ca. 15% **16a** verunreinigt ist.

$\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$ (280.3) Ber. C 64.28 H 7.55 Gef. C 64.2 H 7.57

7,8-Dimethyl-2-nitro-6,9-dihydro-5H-benzocyclohepten-5-phosphonsäure-dimethylester (**16b**): a) 2.2 g Isomerengemisch **6b**/**7b** (48:52) werden im laufenden Kugelrohr bei 0.1 Torr 30 min auf 169 °C erhitzt. Dabei geht ein sehr zähes gelbes Öl über, aus dem in Ether/Petrolether (1:2) 1.0 g (45%) blaßgelbe Kristalle von **16b** erhalten werden. Schmp. 98 °C.

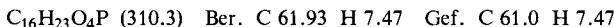
$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NO}_3\text{P}$ (305.1) Ber. C 55.39 H 6.20 N 4.30 Gef. C 55.5 H 6.40 N 4.2

Das Filtrat wird eingedampft und aus Ether/Petrolether (1:3) umkristallisiert: 0.60 g (27%) **6b**.

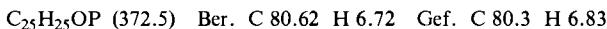
b) 0.5 g **6b** in 5 ml Benzonitril werden unter Stickstoff 4 h zum Rückfluß erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel und kristallisiert aus Ether/Petrolether (1:3) um: 0.09 g (18%) **16b**.

3,4-Dimethyl-1-(4-methoxyphenyl)-3-cyclopenten-1-phosphonsäure-dimethylester (**13b**): 2.0 g **6c**/**7c** in 5 ml Benzonitril werden unter Stickstoff 4 h auf 121 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Bei 192 °C/0.06 Torr geht ein zähes gel-

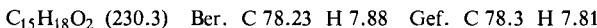
bes Öl über, aus dem in Ether/Petrolether (1:2) bei -25°C 0.74 g (36%) farbloses **13b** vom Schmp. 79°C kristallisiert.



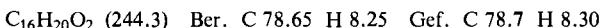
5-Diphenylphosphoryl-7,8-dimethyl-6,9-dihydro-5H-benzocyclohepten (16c): 0.50 g **6d** werden in 5 ml Benzonitril unter Stickstoff 6 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert: 0.37 g (74%) farblose Kristalle von **16c**, Schmp. 250°C . – MS (70 eV): $m/e = 372$ (7%, M^+), 203 (52), 202 (52), 201 (18), 171 (16), 170 (81), 155 (100%, $\text{M}^+ - \text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2, \text{H, CH}_3$).



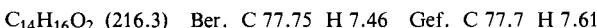
3,4-Dimethyl-1-phenyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (13c): 1.0 g **6e/7e** werden in 5 ml Benzonitril unter Stickstoff 5.5 h auf 191°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Kugelrohr erhält man anschließend bei $130^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr 0.66 g (66%) farblose Flüssigkeit; in Petrolether bei -70°C farbloses **13c**, Schmp. 38°C .



3,4-Dimethyl-1-phenyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-ethylester (13e): Eine zu **13c** analoge Behandlung von **7f** liefert 77% **13e** vom Schmp. 54°C (Pentan).



0.50 g **13e** werden mit 150 mg KOH in 20 ml Ethanol/Wasser (1:1) 11 h zum Rückfluß erhitzt. Man dampft ein, versetzt mit 50 ml Wasser und ethert aus. Die wäßrige Phase wird angesäuert und mit Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels erhält man 0.26 g (59%) *3,4-Dimethyl-1-phenyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure 13g* vom Schmp. $141 - 142^{\circ}\text{C}$ (Petrolether).

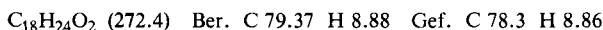


Thermische Isomerisierung von 7g: 0.57 g **7g** in 2 ml Benzonitril werden unter Stickstoff 16.5 h auf 165°C erhitzt. In einer angeschlossenen Kühlzelle (-196°C) kondensiert *Isobuten*, das NMR-spektroskopisch identifiziert wird.

Das Lösungsmittel wird bei 14 Torr entfernt; die anschließende Kugelrohrdestillation bei $105 - 110^{\circ}\text{C}/0.15$ Torr liefert 0.29 g einer farblosen Flüssigkeit. Präp. DC (dreimaliges Entwickeln mit Benzol) liefert:

a) 70 mg eines Gemisches, das durch erneute präp. DC mit Benzol/Petrolether (1:1) (zweimaliges Entwickeln) aufgetrennt wird:

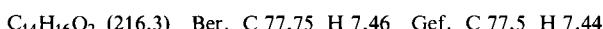
a) 40 mg (7%) *3,4-Dimethyl-1-phenyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-tert-butylester (13f)* als farbloses Öl, das nicht zur Kristallisation zu bringen war.



β) 3 mg (0.5%) *7,8-Dimethyl-6,9-dihydro-5H-benzocyclohepten-5-carbonsäure-tert-butylester (16f)*. Wegen der geringen Menge wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

γ) 11 mg (2%) **6g**.

b) 50 mg (11%) *5-Isopropenyl-5-methyl-3-phenyl-tetrahydrofuran-2-on (27)* als Diastereomerengemisch, farblose Flüssigkeit vom Sdp. $135 - 145^{\circ}\text{C}/0.03$ Torr (Kugelrohr). – IR (Film): 1773 und 1744 (breite Banden, CO-Lacton), 1647, 1604 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.56$ und 1.58 (je s, CH_3 an C-5 in beiden Isomeren), 1.84 (s, CH_3 -Isopropenyl), 2.03 – 2.95 (2H, H an C-4 beider Isomeren), 3.84 und 4.02 (X-Teil eines ABX-Systems, 3-H), 4.84 – 5.16 (m, 2H-olefin.), 7.29 (5H). – MS (70 eV): $m/e = 216$ (4%, M^+), 172 (23%, $\text{M}^+ - \text{CO}_2$), 171 (23), 157 (100).



c) 30 mg (7%) **13g**, IR- und DC-Vergleich mit einer authentischen Probe (s. o.).

7,8-Dimethyl-2-nitro-6,9-dihydro-5H-benzocyclohepten-5-carbonsäure-methylester (16d) und 3,4-Dimethyl-1-(4-nitrophenyl)-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (13d)

a) 2.0 g **7h** werden in 4 ml Benzonitril 30 min auf 172 °C erhitzt⁴²⁾. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Petrolether/Ether (4:1) versetzt: 1.50 g (75%) blaßgelbes **16d** vom Schmp. 87 °C.

$C_{15}H_{17}NO_4$ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09 Gef. C 65.4 H 6.30 N 4.9

b) 0.14 g **6h** werden in 4 ml Decalin 20 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand durch präp. DC (viermaliges Entwickeln mit Benzol/Petrolether (1:1)) aufgetrennt:

α) 13 mg (9%) **13d** vom Schmp. 77 – 78 °C (Petrolether).

$C_{15}H_{17}NO_4$ (275.3) Ber. C 65.44 H 6.22 N 5.09 Gef. C 65.6 H 6.36 N 4.7

β) 11 mg (8%) **16d**.

Bromierung von 16d: 0.50 g **16d** in 10 ml Chloroform werden mit Br_2 in Tetrachlorkohlenstoff versetzt, bis die Farbe bestehen bleibt. Man dampft ein und kristallisiert aus Essigester um: 0.49 g (79%) *8-Brom-7-hydroxy-7,8-dimethyl-2-nitro-6,7,8,9-tetrahydro-5H-benzocyclohepten-5-carbonsäure-lacton* (**22**), farblose Kristalle vom Schmp. 198 – 200 °C. – IR (KBr): 1775 (CO-Lacton), 1530, 1359 cm^{-1} (NO₂). – ¹H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.72 (s, 3H), 1.99 (s, 3H), 2.47, 2.93 und 3.88 (ABX-System mit $J_{AX} = 10.3$, $J_{BX} = -0.3$ und $|J_{AB}| = 14$ Hz), 3.22 und 3.70 (AB-System mit $|J_{H,H}| = 17$ Hz), 7.34 (d, $J = 9$ Hz, 1H), 8.05 – 8.18 (m, 2H-aromat.). – MS (70 eV): $m/e = 340$ (1.3%, M^+), 308 (3), 260 (56), 242 (33), 216 (65, $M^+ - Br$, CO_2), 170 (100%, $M^+ - Br$, $-CO_2$, NO_2).

Thermische Isomerisierung von 7i: 1.02 g **7i**¹⁵⁾ werden in Benzonitril 1.5 h auf 175 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wird entfernt; der Rückstand liefert nach zweimaligem Umkristallisieren aus Hexan 0.29 g (28%) *1,2-Dimethyl-4,4-diphenyl-1-cyclopenten* (**13i**) vom Schmp. 107 °C.

Das Filtrat wird an 170 g Kieselgel mit 1100 ml Petrolether chromatographiert: 0.18 g (18%) farbloses *3,4-Dimethyl-1,1-diphenyl-1,3-pentadien* (**25**), Sdp. 185 °C/0.05 Torr (Kugelrohr). – IR (Film): 3094, 3074, 3040, 3000, 2930, 2870, 1663, 1653, 1596 cm^{-1} . – ¹H-NMR (90 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.43 (verbreitertes s, 3H), 1.62 (s, 6H), 6.62 (breites s, 1H), 7.23 (m, 10H).

$C_{19}H_{20}$ (248.4) Ber. C 91.88 H 8.12 **13i**: Gef. C 91.6 H 8.11

25: Gef. C 90.6 H 8.08

4-(4-Chlorphenyl)-1,2-dimethyl-4-phenyl-1-cyclopenten (**13j**): 1.36 g **4j** in 5 ml Benzonitril werden 1.5 h auf 175 °C erhitzt. Kugelrohrdestillation liefert bei 156 °C/0.15 Torr 0.97 g (71%) **13j**.

$C_{19}H_{19}Cl$ (282.8) Ber. C 80.69 H 6.77 Gef. C 80.2 H 6.71

4-(4-Nitrophenyl)-1,2-dimethyl-4-phenyl-1-cyclopenten (**13k**) und *7,8-Dimethyl-2-nitro-5-phenyl-6,9-dihydro-5H-benzocyclohepten* (**16h**)

a) 0.20 g **6k** werden in 5 ml absol. Mesitylen unter Stickstoff 3 h zum Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Das verbleibende Öl besteht laut NMR-Spektrum zu ca. 92% aus **13k**. Aus Petrolether bei – 70 °C 0.06 g (30%) Kristalle von **13k** mit schwachem Gelbstich, Schmp. 64 – 65 °C.

b) 0.47 g **7k** in 5 ml Dimethylformamid werden 3.5 h auf 145 °C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand durch präp. DC (Kieselgel Merck PF₂₅₄, Benzol/Petrolether (1:1)) aufgetrennt. Eine gelbe Fraktion liefert beim Stehenlassen in Petrolether 0.16 g gelbe Kristalle. Deren Filtrat wird etwas eingeengt und ergibt bei – 70 °C 0.15 g (32%) gelbe Kristalle vom

Schmp. 58 – 64°C, die hauptsächlich **16h**, daneben aber zu $\approx 14\%$ eine unbekannte, wahrscheinlich isomere Verbindung enthalten.

$C_{19}H_{19}NO_2$ (293.4) Ber. C 77.79 H 6.53 N 4.77 **13k**: Gef. C 77.1 H 6.59 N 4.8
16h: Gef. C 77.5 H 6.57 N 4.7

7,8-Dimethyl-5-phenyl-6,9-dihydro-5H-cyclohepta[c]pyridin (16i) und 4-(3,4-Dimethyl-1-phenyl-3-cyclopenten-1-yl)pyridin (13m): 3.44 g **6l/7l** werden in 5 ml Benzonitril 7 h auf 135 – 140°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird an 390 g Kieselgel mit 2000 ml Chloroform/Ether (6:4) chromatographiert. Aus der ölichen Hauptfraktion kristallisieren in Ether/Petrolether (1:4) bei – 70°C 1.85 g (54%) farbloses **16i** vom Schmp. 75°C. Das Filtrat stellt im wesentlichen ein Gemisch aus **16i** und **13m** dar. Durch präp. Gaschromatographie (10% Silicongummi: SE 30 auf Chromosorb W 80 – 100 mesh, Säule 180 \times 0.45 cm, Säulentemp. 215°C) kann eine kleine Menge **13m** erhalten werden (keine Elementaranalyse).

Erhitzt man 0.65 g **6l/7l** in 6 ml absol. Methanol 6 h auf 130 – 135°C (Bombenrohr), so ändert sich laut NMR-Spektrum das Produktbild nicht.

Thermische Isomerisierung von 6m/7m: 2.80 g **6m/7m** werden in 5 ml Benzonitril 4.5 h auf 165°C erhitzt. Das entstandene Produktgemisch kann weder durch Säulen- noch durch präp. Dünnschichtchromatographie aufgetrennt werden.

Thermische Isomerisierung von 6n/7n: 1.32 g **6n/7n** werden 50 min auf 190°C erhitzt. Nach dem Abkühlen nimmt man in Pentan/Ether (1:1) auf und erhält bei – 70°C 60 mg (6%) *1,2-Dimethyl-4-phenyl-1,3-cyclopentadien* (**23**) als gelbliche Blättchen vom Schmp. 87°C. – IR (KBr): 1642, 1604, 1582, 892 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.88 und 1.96 (je breites s, 3 H), 3.38 (verbreitertes s, 2 H-allyl.), 6.63 (verbreitertes s, 1 H), 7.0 – 7.6 (m, 5 H).

$C_{13}H_{14}$ (170.3) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.9 H 8.32

Säulentrennung des Filtrats an 140 g Kieselgel mit 850 ml Petrolether liefert 0.25 g farbloses *1-Chlor-3,4-dimethyl-1-phenyl-1,3-pentadien* (**24**) vom Sdp. 125°C/0.05 Torr (Kugelrohr). – IR (KBr): 1679, 1630, 1610, 1506, 1460 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.72, 1.73 (s, 6 H), 1.87 (breites s, koppelt mit δ = 6.71, 3 H), 6.71 (breites s, 1 H), 7.2 – 7.7 (m, 5 H).

$C_{13}H_{15}Cl$ (206.7) Ber. C 75.53 H 7.31 Gef. C 75.0 H 7.40

Thermisches Verhalten von 9a: Bis 220°C in Benzonitril (geschlossenes NMR-Röhrchen) tritt keine Veränderung der Substanz ein, auch keine Isomerisierung **9a** \rightleftharpoons **8a**. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt Zersetzung.

*2-Nitro-6,9-dihydro-5H-benzocyclohepten-5-carbonsäure-methylester (16e) und 1-(4-Nitrophenyl)-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (13h)*³⁸: 1 g **9b** in 10 ml Benzonitril wird 34 h unter Stickstoff auf 191°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand an 160 g Kieselgel mit 1800 ml Benzol aufgetrennt:

a) 0.20 g (20%) **13h**; aus Petrolether blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 82°C.

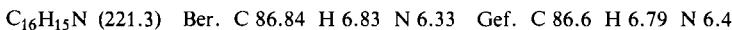
b) 0.49 g (49%) **16e**; aus Petrolether/Ether (2:1) blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 63°C.

$C_{13}H_{13}NO_4$ (247.4) Ber. C 63.1 H 5.29 N 5.6 **13h**: Gef. C 62.8 H 5.32 N 5.5
16e: Gef. C 62.8 H 5.28 N 5.6

*4-(4-Nitrophenyl)-4-phenyl-1-cyclopenten (13l)*⁴⁰: 1.0 g **8k** (oder **9k**; die *cis/trans*-Isomerisierung erfolgt bei ca. 180°C) in 20 ml Benzonitril wird unter Stickstoff 17 h auf 191°C erhitzt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und erhält aus dem Rückstand mit Petrolether bei – 70°C 0.61 g (61%) gelbliches **13l** vom Schmp. 99 – 100°C.

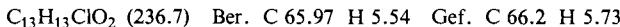
$C_{17}H_{15}NO_2$ (265.3) Ber. C 76.96 H 5.70 N 5.28 Gef. C 76.5 H 5.78 N 5.4

5-Phenyl-6,9-dihydro-5H-cyclohepta[c]pyridin (16j)^{40):} 2.0 g Gemisch **8I/9I** in 5 ml Benzonitril werden unter Stickstoff 3 h auf 165°C erhitzt. Die Aufarbeitung wie vorstehend liefert 1.1 g (55%) farbloses **16j** vom Schmp. 134 – 135°C (Ether).



Thermische Isomerisierung von 10: 0.50 g **10** in 5 ml Benzonitril werden 50 min auf 170°C erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird an 140 g Kieselgel mit 500 ml Benzol aufgetrennt:

a) 0.30 g (60%) *3-Chlor-1-phenyl-3-cyclopenten-1-carbonsäure-methylester (26)* als farbloses Öl vom Sdp. 145°C/0.05 Torr (Kugelrohr). – IR (Film): 3105, 3077, 3043, 2964, 1737 (CO), 1636 cm⁻¹. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 2.64 – 3.60 (m, 4H), 3.64 (s, OCH₃), 5.64 (m, CH-olefin.), 7.31 (5 H-aromat.).

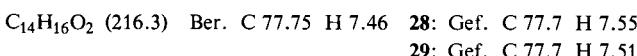


b) Eine Fraktion mit mehreren Komponenten, in der NMR-spektroskopisch die Anwesenheit von **11** festgestellt werden kann.

Vinylcyclopropancarbonsäuren

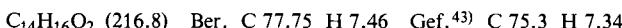
(Z)-2-Isopropenyl-2-methyl-1-phenyl-1-cyclopropancarbonsäure (28) wird analog zur Synthese von **13g** (s. S. 3267) durch Verseifung des Ethylesters **6f** dargestellt; Ausb. 77%, farblose Kristalle vom Schmp. 102°C (Petrolether).

(E)-2-Isopropenyl-2-methyl-1-phenyl-1-cyclopropancarbonsäure (29) wird durch Verseifung des Ethylesters **7f** dargestellt; Ausb. 54%, farblose Kristalle vom Schmp. 109°C (Petrolether).



Thermische Isomerisierung von 28: 50 mg **28** in 0.5 ml [D₅]Benzonitril werden im NMR-Röhrchen 11.5 h auf 175°C erhitzt. Dabei tritt quantitative Umwandlung in **27** ein.

Thermische Isomerisierung von 29: 0.47 g **29** in 5 ml Xylool werden unter Stickstoff 72 h auf 120 – 125°C erhitzt. Nach Entfernen des Xylools i. Vak. verbleibt ein Öl, das in Petrolether aufgenommen wird: 0.09 g (19%) farblose Kristalle von *7,8-Dimethyl-6,9-dihydro-5H-benzocyclohepten-5-carbonsäure (16g)*, Schmp. 138°C.



Kugelrohrdestillation des Filtrats liefert 0.23 g zähes Öl, das nach Aussage des NMR-Spektrums vorwiegend aus unumgesetzter Säure **29** und ihrem Isomeren **28** im Verhältnis ≈ 3:1 besteht.

Kinetik der Isomerisierung 6/7k → 13k + 16h: Jeweils 80 mg **6/7k** in 0.5 ml [D₆]Benzol, [D₅]-Benzonitril und [D₃]Acetonitril werden im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen in einem thermostatisierten Ölbad auf 158.0 ± 0.2°C erhitzt. Die Umlagerungen gehorchen Zeitgesetzen 1. Ordnung. Der Fortgang der Reaktion wird durch Integration geeigneter Signale und Vergleich mit dem als internem Standard zugesetzten 1,1,3,3,5,5-Hexakis(trideuteriomethyl)-1,3,5-trisilacyclohexan („Cyclosilan“) verfolgt. Da die zu integrierenden Signale entweder breit oder Isomeren signale nicht vollständig separiert sind, ist mit relativ großen Fehlern zu rechnen; für die gefundenen *k*-Werte wird ein Fehler von ca. 10% geschätzt.

Literatur

- 1) Übersichtsartikel: ^{1a)} *J. Yovell* und *M. Sarel-Imber*, Angew. Chem. **80**, 592 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 577 (1968). – ^{1b)} *C. D. Gutsche* und *D. Redmore*, Carbocyclic Ring Expansion Reactions, 1. Aufl., S. 163, Academic Press, New York 1968. – Zahlreiche weitere Beispiele für Vinylcyclopropan-Umlagerungen sind zitiert in ^{1c)} *W. v. E. Doering* und *E. K. G. Schmidt*, Tetrahedron **27**, 2005 (1971).
- 2) ^{2a)} *M. R. Willcott III* und *V. H. Cargle*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 723 (1967); **91**, 4310 (1969). – ^{2b)} *P. H. Mazzocchi* und *H. J. Tamburin*, ebenda **92**, 7220 (1970). – ^{2c)} *M. J. S. Dewar*, *G. J. Fonken*, *S. Kirschner* und *D. E. Winter*, ebenda **97**, 6750 (1975).
- 3) *W. v. E. Doering* und *K. Sachdev*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1168 (1974); **97**, 5512 (1975).
- 4) *C. A. Wellington*, J. Phys. Chem. **66**, 1671 (1962).
- 5) *M. R. Willcott*, *R. L. Cargill* und *A. B. Sears*, Progr. Phys. Org. Chem. **9**, 25 (1972).
- 6) *H. G. Richey jr.* und *D. W. Shull*, Tetrahedron Lett. **1976**, 575.
- 7) *J. M. Simpson* und *H. G. Richey jr.*, Tetrahedron Lett. **1973**, 2545.
- 8a) *G. Maas* und *M. Regitz*, Angew. Chem. **89**, 763 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 711 (1977). – ^{8b)} *G. Maas* und *M. Regitz*, Chem. Ber. **111**, 1733 (1978).
- 9) *A. C. Cope*, *L. Field*, *D. W. H. MacDowell* und *M. R. Wright*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2547 (1956); *A. C. Cope*, *J. E. Meili* und *D. W. H. MacDowell*, ebenda **78**, 2551 (1956).
- 10) *W. v. E. Doering* und *R. A. Bragole*, Tetrahedron **22**, 385 (1966).
- 11) *E. N. Marvell* und *C. Lin*, Tetrahedron Lett. **1973**, 2679.
- 12) *G. L. Closs* und *J. J. Coyle*, J. Org. Chem. **31**, 2759 (1966).
- 13) Neueste Zusammenfassung: *M. Regitz*, Diazoalkane, 1. Aufl., Thieme, Stuttgart 1977.
- 14) *M. Regitz* und *F. Menz*, Chem. Ber. **101**, 2622 (1968).
- 15) *M. Jones*, *W. Ando*, *M. Ettendrick*, *A. Kulczycki*, *P. M. Howley*, *K. F. Hummel* und *D. S. Malament*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7469 (1972).
- 16) Eine Ausnahme machen hier lediglich die olefinischen Protonen in **6d**, bei denen die *cis*-ständige Diphenylphosphorylgruppe eine größere Abschirmung bewirkt als der *cis*-ständige Phenylring in **7d**. – ^{16a)} Zum Beispiel ergeben die 2,6-ständigen aromatischen Protonen von **6b** bei ca. 35 °C ein breites unstrukturiertes Multiplett. Bei +90°C bilden sie mit den beiden anderen aromatischen Protonen das erwartete AA'BB'-Muster mit einer zusätzlichen ⁴J_{P,H}-Kopplung von ≈ 2 Hz. Bei –30°C tritt dagegen für jedes der beiden Protonen ein Dublett (*J* = 6 Hz) auf, das durch weitere kleinere Kopplungen verbreitert ist.
- 17) *H. Günther*, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 373, Thieme, Stuttgart 1973.
- 18) Am *trans*-1,2-Diphenyl-3-cyclopropanphosphonsäure-dimethylester wurde ³J_{P,Hcis} = 13.87 und ³J_{P,Htrans} = 1.58 Hz gefunden: *H. Scherer*, *A. Hartmann*, *M. Regitz*, *B. D. Tunggal* und *H. Günther*, Chem. Ber. **105**, 3357 (1972).
- 19) Für die Abhängigkeit der ³J_{P,H}-Kopplung vom Torsionswinkel soll eine der Karplus-Conroy-Kurve ähnliche Beziehung bestehen: *C. Benezra*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6890 (1973).
- 20) *G. Höfleinger*, *F. Hack* und *G. Westermayer*, Chem. Ber. **111**, 1323 (1978).
- 21) Auch die nur als Isomerengemische erhaltenen Vinylcyclopropane **6/7c, e, j, m** dürften einer der beiden Kategorien angehören.
- 22) Die Pyrolyse von 1,1-Dichlor-2-vinylcyclopropan ist ein analoger Fall. Dort konnte das „normale“ Cyclopenten isoliert und die mögliche HCl-Abspaltung zum 1-Chlor-1,3-cyclopentadien wahrscheinlich gemacht werden: *N. P. Neureiter*, J. Org. Chem. **24**, 2044 (1959).
- 23) *C. S. Elliot* und *H. M. Frey*, J. Chem. Soc. **1965**, 345.
- 24a) *L. Crombie* und *S. H. Harper*, J. Chem. Soc. **1954**, 470. – ^{24b)} *S. F. Birch*, *R. A. Dean* und *N. J. Hunter*, J. Org. Chem. **23**, 1390 (1958).
- 25) Bei 142 °C/5h stellt sich ein Isomerengleichgewicht von 72:28 zugunsten von **7g** ein.
- 26) *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie, 1. Aufl., S. 114f., Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- 27) In derselben Reihenfolge – 4-CH₃OC₆H₄, C₆H₅, 4-NO₂C₆H₄ – sinkt die Bereitschaft des Arylrestes, ein benzylisches Radikalzentrum zu stabilisieren. So zeigt die radikalische Chlorierung *p*-substituierter Toluole eine lineare Korrelation mit den Hammettschen σ -Werten (ρ = –0.76). – *C. J. M. Stirling*, Radicals in Organic Chemistry, S. 49, Oldbourne Press, London 1965.
- 28a) *E. W. Yankee*, *F. D. Badea*, *N. E. Howe* und *D. J. Cram*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 4210 (1973). – ^{28b)} *N. E. Howe*, *E. W. Yankee* und *D. J. Cram*, ebenda **95**, 4230 (1973).
- 29) Erinnert sei hier an die Abspaltreaktionen der aus Vinyloxiranen gebildeten intermediären Dipole mit Maleinsäureanhydrid: *W. Eberbach* und *B. Burchardt*, Chem. Ber. **111**, 3665 (1978).
- 30) *E. N. Marvell* und *C. Lin*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 877 (1978).
- 31) *H. H. Szmant* und *C. M. Hartmuth*, J. Chem. Soc. **81**, 962 (1959).

- 32) *M. Regitz* und *W. Anschütz*, Chem. Ber. **102**, 2216 (1969). — Höhere Ausbeuten nach: *H. Eckes*, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1974.
- 33) Lit.¹⁴⁾; Synthese analog dem dort beschriebenen Ethylester.
- 34) *E. Ciganek*, J. Org. Chem. **35**, 862 (1970).
- 35) *W. Schröder* und *L. Katz*, J. Org. Chem. **19**, 718 (1954).
- 36) *R. Hüttel*, *J. Riedl*, *H. Martin* und *K. Franke*, Chem. Ber. **93**, 1425 (1960).
- 37) *H. Reimlinger*, Chem. Ber. **97**, 3493 (1964).
- 38) Aus der Fortgeschrittenenarbeit von cand.-chem. *J. Kettenring*.
- 39) *G. Schroeter*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 3360 (1909).
- 40) Aus der Fortgeschrittenenarbeit von cand.-chem. *D. Nikolaus*.
- 41) *J. B. Conant*, *A. D. MacDonald* und *A. McB. Kinney*, J. Am. Chem. Soc. **43**, 1928 (1921).
- 42) Erhitzt man **7h** in absol. Methanol 6 h auf 120–125 °C (zugeschmolzene Glasampulle), so ändert sich das Produktbild nicht.
- 43) Trotz mehrfachen Umkristallisierens verbesserte sich der gefundene C-Wert nicht.

[13/79]