

# Deprotonierung und diastereoselektive Alkylierung von Cyclopropancarbonsäure-methylestern

Ingrid Reichelt und Hans-Ulrich Reißig \*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

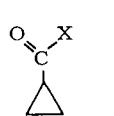
Eingegangen am 11. März 1983

Anhand von Modellen wird gezeigt und erklärt, in welchen Fällen bei der Deprotonierung von Cyclopropancarbonsäure-methylestern Esterkondensation eintritt und in welchen Alkylierung des Esterenolats möglich ist. Unter bestimmten strukturellen Voraussetzungen (sterische und elektronische Effekte) sind die entsprechenden 1-alkylierten Derivate in hoher Ausbeute und mit mäßiger bis guter Diastereoselektivität zugänglich. Die Isomerenverhältnisse werden bei 2-alkyl- und 2-arylsubstituierten Cyclopropancarbonestern hauptsächlich von den sterischen Gegebenheiten bestimmt, während 2-Alkoxycyclopropane, wie von uns bereits für Siloxycyclopropane beschrieben, teilweise kontrasterisch alkyliert werden. Der Einfluß von Elektrophil und Reaktionsbedingungen auf die Diastereoselektivität wird geprüft und diskutiert.

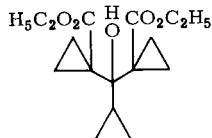
## Deprotonation and Diastereoselective Alkylation of Methyl Cyclopropanecarboxylates

Using model compounds it is demonstrated when deprotonation of methyl cyclopropanecarboxylates leads to ester condensation products and when alkylation of the ester enolate can be performed. Under certain structural conditions (steric and electronic effects) the corresponding 1-alkylated derivatives are obtainable in high yield and with moderate to good diastereoselectivity. For 2-alkyl- or 2-aryl-substituted methyl cyclopropanecarboxylates the ratio of isomers is governed mainly by steric effects, while 2-alkoxycyclopropanes are in part alkylated conterasterically, as we have already described for the siloxy-substituted case. The influence of electrophile and reaction conditions on the diastereoselectivity is investigated and discussed.

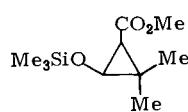
Obwohl die Alkylierung von Carbonsäureestern über ihre Enolate inzwischen zu den Standardreaktionen in der organischen Synthese gehört<sup>1)</sup>, war die Ausdehnung auf Cyclopropanerivate nicht bekannt. Zwar existieren einige wenige Beispiele, wo das Lithiumenolat des *Thio*esters **1** mit reaktiven Elektrophilen umgesetzt wurde<sup>2,3)</sup>, doch die entsprechenden Versuche mit dem Ethylester **2** waren negativ verlaufen. Hier wurde von zwei Arbeitsgruppen die Bildung des Esterkondensationsproduktes **3** be-



1: X = S-*t*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  
2: X = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



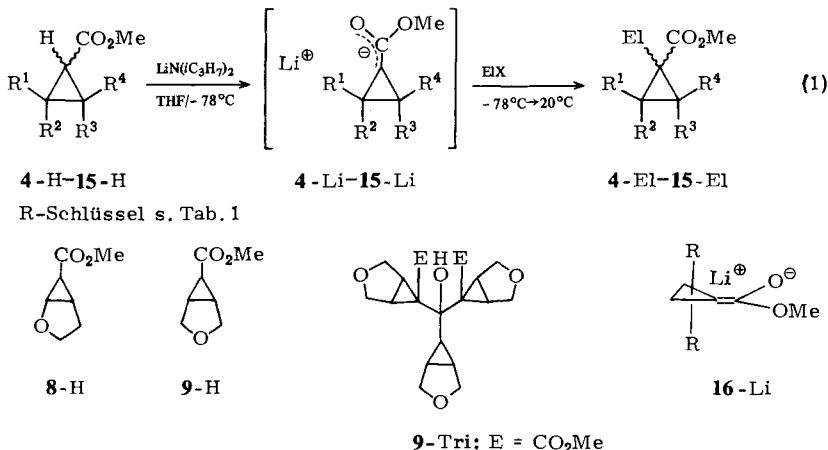
3



4

schrieben<sup>4,5)</sup>. Dagegen gelangen uns kürzlich mit siloxysubstituierten Estern wie **4** die ersten erfolgreichen Deprotonierungen und Alkylierungen von Cyclopropancarbonestern<sup>6)</sup>.

Um die vermeintlichen Diskrepanzen zwischen unseren Ergebnissen mit **4** und den Literaturbefunden mit **2** aufzuklären, erweiterten wir unsere Untersuchungen auf die Cyclopropancarbonester **5 – 15**. Damit sollten systematisch die strukturellen Voraussetzungen erarbeitet werden, die zur erfolgreichen Deprotonierungs-Alkylierungs-



Tab. 1. Ausbeuten und Diastereomerenverhältnisse der gemäß Gl. (1) erhaltenen 1-alkylierten Cyclopropancarbonsäure-methylester

Edukt	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	El – X	Produkt	cis : trans <sup>a)</sup>	Ausb. [%]
4-H	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiO	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> – I CH <sub>2</sub> = CH – CH <sub>2</sub> – I	4-Me <sup>6b)</sup> 4-All <sup>6b)</sup>	10 : 90 28 : 72	87 76
5-H	CH <sub>3</sub> O	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> – I	5-Me	25 : 75	72
6-H	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> – I CH <sub>2</sub> = CH – CH <sub>2</sub> – I CH <sub>2</sub> = CH – CH <sub>2</sub> – Br	6-Me 6-All 6-All	19 : 81 17 : 83 14 : 86	74 76 76
7-H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	H	H	H	CH <sub>3</sub> – I CH <sub>2</sub> = CH – CH <sub>2</sub> – Br	7-Me 7-All	15 : 85 30 : 70	43 53
8-H	H	–OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –	H	CH <sub>3</sub> – I		8-Me	>95 : <5	51
9-H	H	–CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> –	H	(CH <sub>3</sub> – I)		9-Tri	–	43
10-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> – I	10-Me	79 : 21	95
11-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub> – I CH <sub>2</sub> = CH – CH <sub>2</sub> – I	11-Me 11-All	87 : 13 91 : 9	70 82
12-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> – I	–	–	–
13-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	CH <sub>3</sub> – I	–	–	–
14-H	tert-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub> – I	14-Me	85 : 15	96
15-H	H	–[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> –	H	CH <sub>3</sub> – I	–	–	–	–

<sup>a)</sup> *cis/trans* bezieht sich auch auf die Stellung von CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> und R<sup>1</sup>; das Verhältnis wurde <sup>1</sup>H- und/oder <sup>13</sup>C-spektroskopisch ermittelt (geschätzter Fehler  $\pm 3\%$ ); innerhalb der Fehlergrenze kein Unterschied zwischen Roh- und Reinprodukt.

Sequenz bei dieser Verbindungsklasse notwendig sind. Außerdem sollte anhand der Diastereoselektivität der Alkylierung geprüft werden, ob das bei 4 gefundene kontrastrische Verhalten<sup>6b,c)</sup> auch bei den alkyl- und phenylsubstituierten Cyclopropancarbonestern auftritt. Hieraus könnten weitere Rückschlüsse auf die Struktur der Enolat-Anionen abgeleitet werden. Neben diesen mechanistischen Aspekten kommt dem Aufbau hochsubstituierter Cyclopropancarbonester auch zunehmend präparative Bedeutung zu, wie einige in jüngster Zeit publizierte Ringöffnungsreaktionen<sup>7a-d)</sup> und eigene Befunde<sup>7e)</sup> belegen.

### A. Darstellung der Cyclopropancarbonester 5-H – 15-H

Um eine möglichst genaue NMR-spektroskopische Analyse zu gewährleisten, wurden grundsätzlich nur Methylester untersucht. Die für diese Untersuchung benötigten Ester synthetisierten wir durch Kupfer(II)-acetylacetat-katalysierte Cyclopropanierung der entsprechenden Olefine mit Diazoessigsäure-methylester in guten Ausbeuten (Tab. 6). Die *cis/trans*-Isomerenverhältnisse wurden <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch bestimmt; die zur Zuordnung herangezogenen Kriterien werden zusammen mit den spektroskopischen Eigenschaften der alkylierten Derivate diskutiert (s.u.). Das *cis/trans*-Verhältnis scheint im wesentlichen von sterischen Effekten bestimmt zu werden<sup>8)</sup>. Für die folgenden Versuche wurden die *cis/trans*-Gemische eingesetzt.

### B. Deprotonierungs-Alkylierungsversuche

Erwartungsgemäß traten beim Übergang vom trimethylsiloxy-substituierten Ester 4-H zu den 2-Alkoxy-cyclopropancarbonsäureestern 5-H bis 8-H keine wesentlichen Veränderungen im reaktiven Verhalten ein. Diese Derivate lassen sich ebenso wie 4-H in Tetrahydrofuran (THF) bei –78 °C mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) glatt in 2 Stunden deprotonieren und zu 5-Me bis 8-Me alkylieren [Gl. (1) und Tab. 1]. Bei 7-H und 8-H deuten wir die signifikant geringeren Ausbeuten mit konkurrierender Esterkondensation. Beim Ester 9-H – ein Strukturisomeres von 8-H – wurde dagegen unter den Standardbedingungen kein methyliertes Produkt 9-Me erhalten. Hier faßt man in mäßiger Ausbeute das kristalline Trimerisationsprodukt 9-Tri.

Tab. 2. Ausbeuten und Diastereomerenverhältnisse der aus 10-H mit verschiedenen Elektrophilen El – X erhaltenen 1-alkylierten Cyclopropancarbonsäure-methylester 10-El ( $R^1 = C_6H_5$ ,  $R^2 = CH_3$ ,  $R^3 = R^4 = H$ )

El – X	Produkt	<i>cis:trans</i> <sup>a)</sup>	Ausb. [%]
CH <sub>3</sub> – I	10-Me	79:21	95
CH <sub>2</sub> = CH – CH <sub>2</sub> – I	10-All	83:17	96
CH <sub>2</sub> = CH – CH <sub>2</sub> – Br	10-All	86:14	74
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> – I	10-Bu	87:13	92
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> – CH <sub>2</sub> – Br	10-Benz	88:12	87
CH <sub>3</sub> S – SCH <sub>3</sub>	10-SMe	94:6	87
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH – I <sup>b)</sup>	10- <i>i</i> Prop	60:40	58

<sup>a)</sup> Siehe Fußnote<sup>a)</sup> Tab. 1. – <sup>b)</sup> Bei diesem Versuch wurde bei 0 °C gearbeitet (siehe Text).

Auch die 2-phenylsubstituierten Ester **10-H** und **11-H** kann man unter den erwähnten Standardbedingungen glatt substituieren. Anhand des Systems **10** wurde gezeigt (Tab. 2), daß nicht nur sehr reaktive Alkylhalogenide wie Methyliodid, Benzylbromid und Allylbromid bzw. -iodid als Elektrophile in Frage kommen; auch *n*-Butyliodid und ein sek. Alkylhalogenid wie Isopropyliodid konnten erfolgreich eingesetzt werden. Im letzten Fall erhielten wir allerdings erst bei einer Alkylierungstemperatur von 0 °C (16 h) eine vernünftige, verglichen mit den anderen Elektrophilen deutlich geringere Ausbeute an **10-i**Prop. Mit *tert*-Butyliodid trat erwartungsgemäß selbst unter diesen Bedingungen keine Alkylierung ein. Die Synthese von **10-SMe** aus dem Enolat **10-Li** und Dimethyl-disulfid zeigt, daß auch Heteroelektrophile verwendet werden können; deren systematische Untersuchung, sowie die von Carbonyladdukten steht allerdings noch aus.

Eine erfolgreiche Deprotonierung/Alkylierung mißlang dagegen bei **12-H**, dem Strukturisomeren von **10-H** und **11-H**, sowie bei 2-Phenylcyclopropancarbonsäuremethylester (**13-H**). Hier wurden unter den normalen Reaktionsbedingungen nur Spuren destillierbaren Materials (meist Edukt) isoliert. Die harzigen Destillationsrückstände lieferten keine definierten Produkte und zeigen komplexe NMR-Spektren. Wir nehmen an, daß es sich um Esterkondensationsprodukte handelt.

Der bei den phenylsubstituierten Derivaten gefundene Trend zeigt sich auch bei den alkylsubstituierten Cyclopropancarbonsäureestern **14-H** und **15-H**. **14-H** lässt sich mit LDA vollständig deprotonieren; allerdings sind hier wesentlich längere Zeiten (24 h) und größerer LDA-Überschuß (3 Äquivalente) notwendig. So erhielten wir aus **14-Li** den methylierten Ester **14-Me** in ausgezeichneter Ausbeute. Kürzere Deprotonierungszeiten oder geringerer Basengehalt lieferten diese Verbindung mit einem beträchtlichen Anteil an Ausgangsmaterial **14-H**.

Mißerfolg war uns dagegen wiederum mit dem Norcaranester **15-H** beschieden. Standardbedingungen der Deprotonierung (2 h, -78 °C) lieferten als destillierbare Bestandteile nur Edukt **15-H** in 54% zurück. Wurden dagegen die für **14-H** notwendigen Lithierungsbedingungen auf **15-H** angewandt, so erhielten wir wie bei **12-H** und **13-H** nur geringe Mengen destillierbaren Materials, das hauptsächlich aus **15-H** besteht. Auch hier scheint also praktisch ausschließlich Esterkondensation abzulaufen.

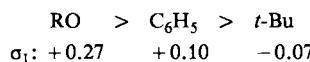
### C. Diskussion der Ergebnisse

Unsere Versuche zeigen, daß unter geeigneten Bedingungen *alle* Cyclopropancarbonester deprotoniert werden können. Die gebildeten Enolate sind jedoch aus Spannungsgründen energiereicher als normale Esterenolate<sup>9)</sup>. Ob sie zu den gewünschten Alkylierungsprodukten abgefangen werden können oder ob sie Selbstaddition an noch nicht deprotonierten Ester eingehen, hängt – wie unsere Ergebnisse belegen – von den Cyclopropansubstituenten ab.

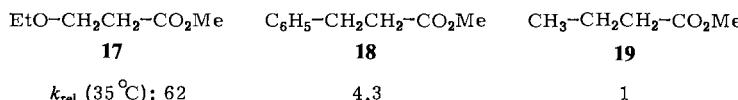
Wenn das gebildete Enolat auf jeder Seite der Cyclopropanringebene mindestens einen Substituenten trägt (vgl. **16-Li**), wird während der Deprotonierungsphase die Selbstaddition weitgehend vermieden. Der Ester wird vollständig deprotoniert<sup>10)</sup> und in hohen Ausbeuten alkyliert. Diesen Effekt demonstrieren die drei strukturisomeren Ester **10-H**, **11-H**, **12-H** besonders eindrucksvoll: während die ersten beiden glatt sub-

stituiert werden können, findet man bei **12-H**, wo Phenyl- und Methylgruppen *cis*-ständig sind, keine Alkylierung.

Ähnliche Verhältnisse treffen für das Paar **14-H** und **15-H** zu: **14-H** ist alkylierbar, während der 7-Norcaranester **15-H** keine definierten Produkte lieferte. Hier macht sich ein zusätzlicher Effekt bemerkbar. **14-H** wird offenbar wesentlich langsamer deprotoniert als z. B. der phenylsubstituierte Ester **10-H**. Vollständige Alkylierung von **14-H** erhält man nur, wenn größerer Basenüberschüß und längere Reaktionszeiten angewandt werden. Daß auch die acidifizierende Wirkung der Substituenten an C-2 bzw. C-3 des Cyclopropanrings wichtig ist, zeigt auch der Vergleich **7-H** mit **13-H**. Beide sollten nach dem oben Besprochenen nicht alkylierbar sein. Dies trifft für den Phenylcyclopropan-carbonester **13-H** auch zu – doch das alkoxysubstituierte Derivat **7-H** liefert unter den Standardbedingungen in mäßigen Ausbeuten die alkylierten Ester **7-Me** und **7-All**. Dies bedeutet entweder, daß **7-H** wesentlich rascher als **13-H** deprotoniert wird (kinetische Acidität), oder daß das Enolat **7-Li** stabiler ist als **13-Li** (thermodynamischer Effekt). Ersteres könnte durch den – I-Effekt der Alkoxygruppe verursacht werden. Unter Einbeziehung des Paares **10-H/14-H** ergäbe dies für den Einfluß des 2-Substituenten auf die Acidität des Wasserstoffs an C-1 folgende Reihe:



Diese Ordnung lassen sowohl die induktiven Substituentenkonstanten  $\sigma_1^{11)}$  als auch die basenkatalysierten H/D-Austauschgeschwindigkeiten<sup>12)</sup> am  $\alpha$ -C in den  $\beta$ -substituierten Carbonsäureestern **17** bis **19** erwarten:

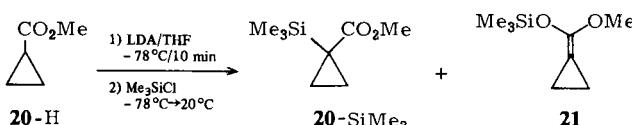


Die gefundene Substituentenabhängigkeit ließe sich jedoch auch zwangslässig als thermodynamisches Phänomen deuten, da Phenyl-<sup>13)</sup> und insbesondere Alkoxygruppen<sup>14)</sup> durch Chelatisierung lithiumorganische Verbindungen stabilisieren können. Dieser Effekt sollte jedoch auch bei **9-H** zum Tragen kommen, da auch für **9-Li** eine Stabilisierung durch intramolekulare Kationenkomplexierung ähnlich wie in **8-Li** denkbar erscheint. Der mißlungene Alkylierungsversuch mit **9-H** deutet jedoch darauf hin, daß die Steigerung der kinetischen Acidität wichtiger ist: Verglichen mit **8-H** ist im Ester **9-H** der Sauerstoff von  $\beta$ - in  $\gamma$ -Stellung gerückt und wird deshalb elektronisch weniger wirksam ( $\sigma_1(\text{OH}) = +0.25$ ,  $\sigma_1(\text{CH}_2\text{OH}) = +0.10$ )<sup>11)</sup>.

Die vorgestellte Interpretation unserer Ergebnisse legte nahe, die bei Estern wie **13-H** erfolglosen Alkylierungsexperimente mit „schnelleren“ Basen als LDA zu wiederholen. Unsere Hoffnung, dann raschere Deprotonierung (verglichen mit Selbstaddition) zu bewirken, wurde jedoch bisher nicht erfüllt: mit den Basensystemen Lithiumtetramethylpiperidid, LDA/Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) und Phenyllithium/HMPT fielen nur nichtdestillierbare Produktgemische (Selbstadditionsprodukte?) oder geringe Mengen an Ausgangsmaterial **13-H** an. *Gleichzeitiges* Zutropfen von **13-H** und Methyljodid zur LDA-Lösung bei  $-78^\circ\text{C}$  ergab an destillierbaren Verbindungen ein Gemisch, das aus **13-H** (26% bezogen auf eingesetztes Edukt) und

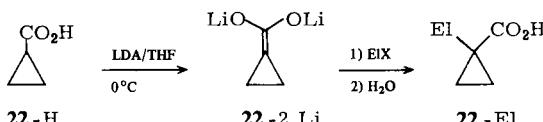
13-Me (14%) bestand. Selbst unter diesen Bedingungen ist also nur ein kleiner Teil an 13-Li gezielt abfangbar. Auf weitere Optimierungsversuche wurde verzichtet.

Ähnliche Verhältnisse herrschen vermutlich bei der von Ainsworth beschriebenen *Silylierung* von Cyclopropancarbonsäure-methylester (20-H)<sup>15</sup>. Bereits nach kurzer Deprotonierungszeit wurde Chlortrimethylsilan zugesetzt, so daß nach unserer Erfahrung die Enolatbildung noch nicht weit vorangeschritten sein kann (keine aciditätssteigernden Substituenten!). Neu erzeugtes 20-Li kann vom anwesenden Chlorsilan zumindest teilweise in situ abgefangen werden und liefert die silylierten Produkte 20-SiMe<sub>3</sub> (40%) und 21 (10%). Da die *O*-Silylierung „normaler“ Ester gewöhnlich quantitativ erfolgt, dürften die fehlenden 50% in der Materialbilanz bei 20-H auf das zu 3 analogen Esterkondensationsprodukt zurückgehen.



Mit unserer Deutung der Substituenteneffekte sind auch die andere Cyclopropancarbonsäure-derivate betreffenden Literaturbefunde vereinbar. Bei dem Thioester 1 ist die kinetische Acidität<sup>16)</sup> höher als z. B. in 2, wodurch die notwendige rasche Deprotonierung<sup>2,3)</sup> gewährleistet ist.

Daß auch elektrostatische Abstoßung die Selbstaddition verhindern kann, zeigt die kürzlich publizierte Arbeit<sup>17)</sup> über zweifach lithiierte Cyclopropancarbonsäure 22-2 Li. Hier wurden bei schlechtem Umsatz die substituierten Carbonsäuren 22-EI gebildet.



## D. Diskussion der Diastereoselektivitäten

Die unter mechanistischen und synthetischen Gesichtspunkten interessanten Diastereoselektivitäten bewegen sich zwischen 60 und >95% (Tab. 1 und 2). Bei den alkoxysubstituierten Derivaten 5 – 7 tritt das Elektrophil mit starker Bevorzugung auf der Seite des Alkoxysubstituenten R<sup>1</sup> ein (*trans*-Produkte), gleichgültig ob R<sup>1</sup> kleiner oder größer als R<sup>2</sup> ist. Dieses sterische Effekte weitgehend überspielende Verhalten<sup>18)</sup> wurde bereits bei trimethylsiloxysubstituierten Estern wie 4 gefunden<sup>6b,c)</sup>. Erst beim starren bicyclischen Ester 8 überwiegt offenbar die sterische Hinderung (zwei Substituenten auf einer Seite), und es kommt zur ausschließlichen Bildung von *cis*-8-Me.

Die aryl- und alkylsubstituierten Cyclopropancarbonester 10, 11 und 14 verhalten sich dagegen „normal“; d. h. von den Substituenten des Cyclopropans gehen offenbar nur sterische Effekte aus, die zusammen mit der Art des Elektrophils die Diastereoselektivität der Alkylierung steuern. Wie für einen frühen Übergangszustand zu erwarten, wird durch „steric approach control“, die im starren Cyclopropangerüst besonders wirksam wird (1 – 2-Induktion), das thermodynamisch ungünstigere *cis*-Diastereomere bevorzugt gebildet. Von den Alkylhalogeniden ist das kleine Methyliodid am wenigsten seitendifferenzierend, während das sterisch anspruchsvolle Benzylbromid am selektivsten reagiert (vgl. Tab. 1 und 2), Allylhalogenide und *n*-Butyliodid nehmen eine Mittel-

stellung ein. Bei **4-Li** findet man genau die umgekehrten Verhältnisse (Tab. 1)<sup>6b,c)</sup>! Dieser Unterschied unterstreicht die Sonderrolle der Sauerstoffsubstituenten und die Besonderheiten bei Cyclopropancarbonester-enolaten. Zur Erklärung dieser bemerkenswerten „*syn*-oxyphilen“ Selektivität postulierten wir eine pyramidale Struktur der Cyclopropancarbonester-enolate<sup>6b)</sup>; eine ausführliche Diskussion soll jedoch erst erfolgen, wenn experimentelle Information vorliegt, die direkten Einblick in die strukturellen Verhältnisse ermöglicht (Röntgenstruktur<sup>19)</sup>, NMR-Untersuchung<sup>20)</sup> der Lithium-enolate).

Ein interessantes Phänomen fördert der Selektivitätsvergleich von **10-Li**/**11-Li** zutage. Das Enolat **11-Li** reagiert eindeutig unter höherem *cis*-Vorzug mit Methyl- bzw. Allyliodid als **10-Li**, obwohl in beiden Carbanionen jeweils eine Seite durch die Phenyl-, die andere durch die Methylgruppe abgeschirmt wird, also auf den ersten Blick ähnliche sterische Verhältnisse vorliegen sollten. Wir nehmen an, daß in **10** der Phenylrest von der geminalen Methylgruppe aus der normalerweise energetisch günstigeren bisektischen Konformation<sup>21)</sup> herausgedrängt wird und vermutlich eine annähernd parallele Lage einnimmt. Diese Drehung um 90° macht den C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Substituenten wie auch bei Alkenen<sup>22)</sup> „kleiner“ und der Angriff des Elektrophils auf dieser Seite des Cyclopropan-enolats **10-Li** ist weniger ungünstig als in **11-Li**. Die Einbeziehung von **14-Li** zeigt, daß die bisektische Phenylgruppe in **11-Li** sogar etwas stärker abschirmt als die *tert*-Butylgruppe; allerdings können vom Aromaten ausgehende elektronische Effekte<sup>13)</sup> nicht völlig ausgeschlossen werden.

## E. Beeinflussung der Diastereoselektivität durch die Reaktionsbedingungen

Da eine Steuerung des Diastereomerieverhältnisses synthetisch bedeutsam sein könnte, haben wir diese Möglichkeit durch Veränderung der Reaktionsbedingungen mit dem bei **10-Li** am wenigsten selektiven Methyliodid als Elektrophil geprüft. Tab. 3 zeigt jedoch, daß nur begrenzte Selektivitätsverschiebungen eintreten. Interessanterweise ergibt Pentan als Solvens eine verringerte *cis*-Selektivität. Da unter diesen Bedingungen vermutlich [10-Li]<sub>n</sub>-Aggregate vorliegen (blaßgelber Niederschlag), die die Verhältnisse unübersichtlich machen, und die Reaktion wahrscheinlich erst bei höherer Temperatur abläuft, sei auf eine weitere Interpretation dieses Effekts verzichtet.

Tab. 3. Ausbeuten und Diastereomerenverhältnisse bei der Methylierung von **10-H** zu **10-Me** bei Variation der Reaktionsbedingungen

Solvans	Temperatur	<i>cis</i> - <b>10-Me</b> : <i>trans</i> - <b>10-Me</b> <sup>a)</sup>	Ausb. [%]
<i>n</i> -Pantan	– 78 °C <sup>b)</sup>	69:31	39
Diethylether	– 78 °C <sup>b)</sup>	80:20	58
Tetrahydrofuran	– 78 °C <sup>b)</sup>	79:21	95
1,2-Dimethoxyethan	– 78 °C <sup>b)</sup>	75:25	84
Tetrahydrofuran + 1 Äquiv. 12-Krone-4	– 78 °C <sup>c)</sup>	73:27	74
Tetrahydrofuran + 4 Äquivv. HMPT	– 78 °C <sup>b)</sup>	52:48	57
Tetrahydrofuran	0 °C <sup>d)</sup>	60:40	83

<sup>a)</sup> Siehe Fußnote<sup>a)</sup> in Tab. 1. – <sup>b)</sup> 8 h – 78 °C, dann innerhalb von 12–14 h auf Raumtemp. erwärmen. – <sup>c)</sup> Zur Temperaturführung siehe Experimentalteil. – <sup>d)</sup> 8 h 0 °C, dann innerhalb von 12 h auf Raumtemp. erwärmen.

Bei etherischen Lösungsmitteln findet man mit zunehmender Donorqualität (bessere Kationensolvatation) einen höheren *trans*-10-Me-Anteil. Eine plausible Erklärung wäre, daß beim Übergang von Kontaktionenpaaren zu solvensgetrennten Ionenpaaren bzw. den „freien“ Enolat-Anionen die Reaktivität steigt und deshalb die Selektivität gegenüber Elektrophilen sinkt. Wie in anderen Fällen<sup>23)</sup> komplexiert auch bei 10-Li der für Lithium „passende“ Kronenether 12-Krone-4 wesentlich schwächer als HMPT (Hexamethylphosphorsäuretriamid).

## F. Konfigurationszuordnung mit $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Spektren stehen in allen Fällen in vollem Einklang mit den postulierten Strukturen; bei den durch Alkylierung gewonnenen Derivaten wird zudem anhand der Spektren ein Alkylierungsgrad von mindestens 95% nachgewiesen. In Tab. 4 und 5 sind die Daten charakteristischer Vertreter erfaßt, während die restlichen Verbindungen im experimentellen Teil spektroskopisch beschrieben werden.

Die Bestimmung der Isomerenverhältnisse sowohl der Edukte als auch der Produkte der Alkylierungsreaktionen bereitet keine Schwierigkeiten. In den Protonen- wie in den Kohlenstoffkernresonanzspektren kann man immer einige korrespondierende Signale für das betreffende Isomerenpaar auffinden, aus deren Höhe sich der Diastereomeranteil errechnet. Meist liefern beide Spektren sehr ähnliche Verhältnisse, wobei es sich bei den  $^{13}\text{C}$ -Signalen empfiehlt, Durchschnittswerte für mehrere Kohlenstoffpaare zu bilden. Bei größeren Abweichungen wurde den  $^1\text{H}$ -NMR-Werten (meist in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{H}_6$  bestimmt) der Vorzug gegeben. Den Fehler dieser Methode schätzen wir auf  $\pm 3\%$ .

Weniger trivial ist in vielen Fällen die Isomerenzuordnung. Man findet jedoch in allen Fällen mindestens ein Kriterium, das die zweifelsfreie Konfigurationsbestimmung erlaubt. Am einfachsten gelingt dies bei den phenylsubstituierten Estern 10–13. In Übereinstimmung mit der Literatur<sup>24)</sup> ist hier die zum Arylrest *cis*-ständige Methoxycarbonylgruppe um 0.2–0.6 ppm zu höherem Feld verschoben; Entsprechendes gilt für *cis*-Alkylsubstituenten (Hochfeldshift  $\approx 0.5$  ppm).

Bei den alkoxysubstituierten Derivaten wurden ähnliche Effekte wie bei den Siloxycyclopropancarbonestern gefunden<sup>6c)</sup>. Im Falle von 5-H beweist die vicinale Kopplung die relative Stereochemie ( $J_{cis} = 6.0$  Hz,  $J_{trans} = 3.0$  Hz)<sup>24–26)</sup>. Die Substituenten dieses Isomerenpaares weisen die erwarteten Unterschiede<sup>24)</sup> der chemischen Verschiebungen auf (Tab. 4). Besonders charakteristisch ist, daß  $\text{R}^2 = \text{H}$  im *trans*-Isomeren durch die *cis*-ständige Methoxycarbonylgruppe um 0.25 ppm (in  $\text{CDCl}_3$ ) bzw. 0.67 ppm (in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) gegenüber dem entsprechenden Proton des *cis*-Isomeren verschoben ist. Dieser Effekt gestattet auch die Zuordnung beim methylierten Produkt 5-Me.

Das 400-MHz-Protonenspektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) des Estergemisches *cis*- und *trans*-6-H erlaubt eine vollständige Analyse und eindeutige Konfigurationsbestimmung. Die in Tab. 4 angeführten Werte wurden durch Spektrensimulation und Parameteroptimierung mit dem Programm LAOCOON III von *Castellano* und *Bothner-By* erhalten. Sie zeigen, daß sowohl die Methoxy- als auch die Methoxycarbonylfunktion *cis*-ständige Protonen, verglichen mit *trans*-ständigen zu tieferem Feld verschiebt. Deshalb absorbiert im *trans*-Isomeren das Proton an C-1 mit 1.74 ppm tiefer als das entsprechende im *cis*-Isomeren mit 1.55 ppm. Aus diesem Grunde sind die chemischen Verschiebungen für die geminalen Protonen an C-3 bei *trans*-6-H recht ähnlich (1.05 bzw. 1.18 ppm), während sie sich in *cis*-6-H um fast 0.7 ppm unterscheiden (0.84 bzw. 1.52 ppm). Das jeweils zur 2-Methyl-Gruppe *trans*-ständige der geminalen Protonen (W-Anordnung)<sup>26)</sup> tritt infolge einer long-range-Kopplung etwas verbreitert auf. Bei *cis*-6-Me beweist insbesondere die große Verschie-

Tab. 4.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten (90 MHz bzw. 400 MHz) von Cyclopropancarbonsäure-methylestern in  $\text{CDCl}_3$  (Werte in Klammern:  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) als Solvens

	$\text{CO}_2\text{CH}_3$ s	Chemische Verschiebung $\delta$ und Multiplizität der Cyclopropansubstituenten	$\text{R}^4$	$\text{H}$ bzw. El	Kopplungskonstanten in Hz <sup>b</sup>
	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$		
<i>cis</i> -5-H	3.51 (3.54)	3.21 (3.24)	3.08 (2.97)	0.93 (0.90)	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.16) $\text{d}$
<i>trans</i> -5-H	3.51 (3.52)	3.21 (3.16)	3.33 (3.64)	1.09 (1.32) $\text{d}$	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.04) $\text{d}$
<i>cis</i> -5-Me	3.68 (3.46)	3.42 (3.33)	2.80 (2.59)	0.92 $\approx 1.1^{\text{c}}$ $\text{s}$	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.04) $\text{d}$
<i>trans</i> -5-Me	3.68 (3.44)	3.34 (3.09)	3.49 (3.64)	1.13 (1.11) $\text{s}$	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.05) $\text{s}$
<i>cis</i> -6-H	3.54 <sup>a)</sup> (3.52)	3.13 (3.12)	1.32 (1.14)	0.84 <sup>d,e)</sup> (0.58)	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.52) $\text{d,e,f}$
<i>trans</i> -6-H	3.56 <sup>a)</sup> (3.46)	3.17 (3.06)	1.36 (1.49)	1.05 ( $\approx 1.2^{\text{c}}$ )	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.18) $\text{dd,e}$
<i>cis</i> -6-Me	3.55 (3.52)	3.05 (3.11)	1.16 (1.21)	0.30 (0.19)	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.66) $\text{d}$
<i>trans</i> -6-Me	3.55 (3.42)	3.18 (3.11)	1.28 (1.48)	1.27 (1.42)	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.24) $\text{d}$
<i>cis</i> -7-Me	3.61 <sup>a)</sup> (3.51)	1.06 <sup>t,b)</sup> (3.33, 1.09)	3.17 (3.03)	0.76 (0.56)	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.66) $\text{dd}$
<i>trans</i> -7-Me	3.56 <sup>a)</sup> (3.45)	1.13 <sup>t,b)</sup> (3.33, 1.06)	3.51 (3.71)	1.34 (1.48)	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.73) $\text{dd}$
<i>trans</i> -9-H	3.57 <sup>a)</sup> (3.51)	3.80 <sup>c)</sup> (3.72, 3.44 <sup>b)</sup>	2.06 (1.94)	$\equiv \text{R}^2$ $\text{mc}$	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.51) $\text{t}$
<i>cis</i> -10-H	3.39 <sup>a)</sup> (3.18 <sup>a,i)</sup>	7.4-7.1 (7.4-7.1)	1.44 (1.20)	1.13 <sup>dd,e)</sup> (0.83) <sup>d,e)</sup>	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.80) <sup>d,e,f)</sup>
<i>trans</i> -10-H	3.70 <sup>a)</sup> (3.47 <sup>a,i)</sup>	7.4-7.1 (7.4-7.1)	1.52 (1.52)	1.54 <sup>d,e)</sup> (1.41) $\text{dd}$	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.51) <sup>d,e)</sup>
<i>cis</i> -10-Me	3.20 (3.23)	7.25 <sup>c)</sup> (3.23)	1.51 (1.48)	0.75 (0.53)	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (2.07) $\text{d,f}$
<i>trans</i> -10-Me	3.75 (3.55)	7.30 <sup>c)</sup> (3.54)	1.26 (1.73)	1.61 (1.16)	$\approx 1.1^{\text{c}}$ (1.46) $\text{d}$

Tab. 4 (Fortsetzung)

	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> s	Chemische Verschiebung δ und Multiplicität der Cyclopropansubstituenten R <sup>1</sup> R <sup>2</sup> R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	H bzw. El	Kopplungskonstanten in Hz <sup>b</sup>		
cis-10-SMe	3.28 (3.07)	7.20 m	1.72 (1.68) s	1.18 (1.02) d	2.35 (2.36) d	2.36 (2.33) s	J <sub>g</sub> = -5.4
trans-10-SMe	3.83 (3.55)	7.26 m	1.45 (1.43) s	1.58 (1.42) d	1.87 (1.92) d	2.00 (1.88) s	J <sub>g</sub> = -5.4
cis-11-H	3.38 <sup>a)</sup>	7.3 - 7.0 m	2.31 dd <sup>e</sup>	1.24 d <sup>e</sup>	2.06 ddq <sup>e</sup>	1.81 dd <sup>e</sup>	J <sub>h3</sub> = 5.0, J <sub>h23</sub> = 7.0, J <sub>c</sub> = 9.2, J <sub>v</sub> = 6.0 <sup>e</sup>
trans-11-H	3.64 <sup>a)</sup>	7.3 - 7.0 m	2.40 dd <sup>e</sup>	1.34 d <sup>e</sup>	1.65 ddq <sup>e</sup>	2.01 dd <sup>e</sup>	J <sub>h12</sub> = 5.0, J <sub>h23</sub> = 6.5, J <sub>c</sub> = 9.3, J <sub>v</sub> = 6.0 <sup>e</sup>
cis-11-Me	3.33 (3.17)	7.2 m	1.97 (1.79) d	1.27 (1.08) d	2.28 (2.37) dq	1.47 (1.44) s	J <sub>l</sub> = 7.2, J <sub>v</sub> = 6.3
trans-11-Me	3.73 (3.53)	7.2 m	2.80 d (- <sup>c</sup> )	1.31 d (- <sup>c</sup> )	- <sup>c</sup>	1.00 (1.09)	J <sub>l</sub> = 6.6, J <sub>v</sub> = 6.0
cis-12-H	3.56 <sup>a)</sup>	7.35 - 7.0 m	2.60 t <sup>e,f</sup>	1.71 ddq <sup>e</sup>	1.25 d <sup>e</sup>	2.06 t <sup>e</sup>	J <sub>cl3</sub> = 8.7, J <sub>c23</sub> = 8.9,
trans-12-H	3.67 <sup>a)</sup>	7.35 - 7.0 m	2.76 dd <sup>e</sup>	1.79 ddq <sup>e</sup>	0.87 d <sup>e</sup>	1.84 t <sup>e</sup>	J <sub>cl2</sub> = 9.2, J <sub>v</sub> = 6.4 <sup>e</sup> J <sub>h12</sub> = 4.7, J <sub>h13</sub> = 4.7, J <sub>c23</sub> = 9.6, J <sub>v</sub> = 6.4 <sup>e</sup>
cis-14-H	3.57 <sup>a)</sup> (3.50)	0.86 (0.99) s	1.02 (0.89) s	0.61 d <sup>e</sup> (0.53) dd	1.33 d <sup>e</sup> (1.5 - 0.8) e	1.36 d <sup>e</sup> (1.5 - 0.8) e	J <sub>g</sub> = -5.1, J <sub>l</sub> = 6.2, J <sub>c</sub> = 8.3, J <sub>w</sub> ≈ 0.7 <sup>e</sup>
trans-14-H	3.58 <sup>a)</sup> (3.50)	0.80 (0.78) s	1.06 (1.24) s	0.84 dd <sup>e</sup> (1.5 - 0.8) e	0.97 dd <sup>e</sup> (1.78) dd	1.66 dd <sup>e</sup> (1.78) dd	J <sub>g</sub> = -4.9, J <sub>l</sub> = 5.9, J <sub>c</sub> = 8.3, J <sub>w</sub> ≈ 0.7 <sup>e</sup>
cis-14-Me	3.60 (3.47)	0.82 (1.01) s	1.04 (1.05) s	0.12 (0.19) d	1.31 (1.59) d	1.27 (1.36) s	J <sub>g</sub> = -5.4
trans-14-Me	3.60 (3.50)	0.95 (1.05) s	0.88 (1.12) s	≈ 1.0 <sup>e</sup> (~0.9) e	0.68 (0.74) d	1.43 (1.51) s	J <sub>g</sub> = -5.4 J <sub>v</sub> = 0.7 <sup>e</sup>

<sup>a)</sup> 400-MHz-Spektrum. — <sup>b)</sup> g = geminal, t = trans, c = cis, v = vicinal (Kopplung mit 3-CH<sub>3</sub>), w = W-Kopplung<sup>26)</sup>; die in C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> als Solvens bestimmten Kopplungskonstanten weichen von den in CDCl<sub>3</sub> erhaltenen nicht wesentlich ab. — <sup>c)</sup> Signatalberlagerung. — <sup>d)</sup> ABX-System. — <sup>e)</sup> Daten durch Spektrensimulation und Parameteroptimierung erhalten. — <sup>f)</sup> Durch W-Kopplung verbreitertes Signal. — <sup>g)</sup> J = 7.0 Hz, die Methylenprotonen erscheinen als Multiplett zwischen 3.55 - 3.3 ppm. — <sup>h)</sup> Verbreiterte Signale. — <sup>i)</sup> In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>.

Tab. 5.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten einiger Cyclopropancarbonsäure-methylester in  $\text{CDCl}_3$  als Solvens

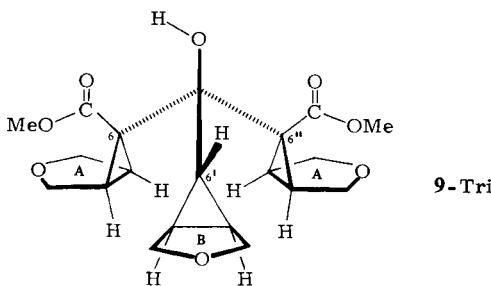
	C-1	C-2	C-3	Chemische Verschiebung $\delta$ und Multiplicität der Kohlenstoffatome	$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	$\text{R}^3$	$\text{R}^4$	EI
<i>cis</i> -6-H	27.4 d	64.2 s	20.0 t	169.9	51.1	54.1 q	19.9 q	-	-
<i>trans</i> -6-H	26.2 d	64.7 s	21.1 t	171.4	51.0	53.5 q	13.5 q	-	-
<i>cis</i> -7-H	20.3 d	58.5 d	12.7 t	170.2	51.3	66.4 t	14.6 q	-	-
<i>trans</i> -7-H	20.7 d	60.1 d	15.3 t	172.6	51.3	66.3 t	14.7 q	-	-
<i>cis</i> -7-Me	25.6 s	65.6 d	20.2 t	172.1	51.4	66.3 t	14.7 q	-	18.7 q
<i>trans</i> -7-Me	24.1 s	63.7 d	21.6 t	174.5	51.4	66.5 t	14.7 q	-	11.9 q
<i>cis</i> -7-All	28.8 s	64.2 d	18.4 dd	171.3	51.4	66.5 t	14.7 q	-	36.9 t, 116.2 t, 134.5 d
<i>trans</i> -7-All	28.8 s	64.2 d	19.8 dd	173.7	51.4	66.7 t	14.7 q	-	30.2 t, 115.5 t, 136.1 d
<i>cis</i> -8-H	27.2 d	64.2 d	24.3 d	169.8	50.7	-	-	-	-
<i>trans</i> -8-H	25.2 d	65.3 d	23.2 d	171.1	51.0	-	74.2 t und 24.7 t	-	-
<i>cis</i> -8-Me	29.4 s	70.3 d	32.1 d	171.7	51.3	-	66.3 t und 27.1 t	-	-
<i>cis</i> -10-H	28.3 d	31.8 s	19.4 dd	171.3	51.0	141.7 s <sup>a)</sup>	28.3 q	-	-
<i>trans</i> -10-H	27.5 d	30.5 s	20.7 t	172.3	51.4	145.7 s <sup>a)</sup>	19.8 q	-	-
<i>cis</i> -10-Me	29.7 s <sup>b)</sup>	33.6 s <sup>b)</sup>	24.5 dd	173.1	50.6	143.9 s <sup>a)</sup>	23.1 q <sup>c)</sup>	-	15.8 q <sup>c)</sup>
<i>trans</i> -10-Me	29.5 s <sup>b)</sup>	33.8 s <sup>b)</sup>	24.2 t	173.9	51.2	142.7 s <sup>a)</sup>	22.3 q <sup>c)</sup>	-	18.4 q <sup>c)</sup>
<i>cis</i> -10-Benz	34.3 s <sup>b)</sup>	36.8 s <sup>b)</sup>	23.6 dd	172.4	51.0	144.0 s <sup>a,b)</sup>	24.0 q	-	35.7 dd, 140.3 s <sup>a,b)</sup>
<i>trans</i> -10-Benz	33.9 s <sup>b)</sup>	36.6 s <sup>b)</sup>	23.1 dd	173.3	51.6	143.2 s <sup>a,b)</sup>	23.1 q	-	38.8 dd, 140.1 s <sup>a,b)</sup>
<i>cis</i> -10-SMe	38.3 s <sup>b)</sup>	39.2 s <sup>b)</sup>	26.2 dd	171.0	51.6	141.9 s <sup>a)</sup>	24.0 q	-	16.2 q
<i>cis</i> -10-iProp	33.0 s <sup>b)</sup>	40.8 s <sup>b)</sup>	24.1 dd	172.0	50.4	144.3 s <sup>a)</sup>	24.2 q	-	-
<i>trans</i> -10-iProp	34.8 s <sup>b)</sup>	41.8 s <sup>b)</sup>	22.4 t	172.6	51.1	142.1 s <sup>a)</sup>	23.4 q	-	32.7 d <sup>{</sup> 20.6 q 19.8 q 32.3 d <sup>{</sup> 19.1 q
<i>cis</i> -11-H	29.7 d	33.9 d	19.4 d	170.4	50.6	136.5 s <sup>a)</sup>	-	17.2 q	-
<i>trans</i> -11-H	28.7 d	32.2 d	24.8 d	171.3	50.9	140.2 s <sup>a)</sup>	-	11.6 q	-
<i>cis</i> -12-H	22.8 d	28.0 d	19.1 d	170.6	50.5	134.6 s <sup>a)</sup>	-	-	-
<i>trans</i> -12-H	26.0 d	31.4 d	22.0 d	173.6	51.2	135.9 s <sup>a)</sup>	-	9.0 q	-
<i>cis</i> -14-H	22.5 d	32.6 s <sup>b)</sup>	16.4 dd	172.3	51.0	33.8 s <sup>b)</sup> , 27.9 q	24.4 q	-	12.0 q
<i>trans</i> -14-H	28.3 d	32.9 s <sup>b)</sup>	17.3 t	172.9	50.9	32.7 s <sup>b)</sup> , 26.6 q	14.0 q	-	-
<i>cis</i> -14-Me	29.6 s <sup>b)</sup>	34.0 s <sup>b)</sup>	21.1 dd	175.8	51.5	33.6 s <sup>b)</sup> , 27.7 q	17.8 q <sup>c)</sup>	-	20.2 q <sup>c)</sup>
<i>trans</i> -14-Me	33.9 s <sup>b)</sup>	32.4 s <sup>b)</sup>	21.4 dd	175.8	51.5	33.6 s <sup>b)</sup> , 29.1 q	18.1 q <sup>c)</sup>	-	18.8 q <sup>c)</sup>

<sup>a)</sup> Außerdem 3 d zwischen 125 und 130 ppm für *o*, *m*, *p*-Phenyl-C. – <sup>b)</sup> Zuordnung wahrscheinlich aber nicht eindeutig: Vertauschung mit den in der Zeile ebenfalls mit <sup>b)</sup> gekennzeichneten Signalen möglich. – <sup>c)</sup> Analog <sup>b)</sup>.

bungsdifferenz von 1.36 ppm ( $\text{CDCl}_3$ ) der geminalen Protonen die getroffene Zuordnung; im *trans*-Isomeren fällt dieser Unterschied mit 0.61 ppm signifikant geringer aus.

Ganz ähnlich lassen sich auch alle anderen Isomerenpaare konfigurativ zuordnen (Tab. 4), wobei häufig die  $^{13}\text{C}$ -Daten zur Bestätigung dienen (Tab. 5). Bei 7-H zeigt sich die zu erwartende *trans*-Konfiguration des Hauptproduktes in der Tieffeldlage des Carbonylkohlenstoffs (172.6 ppm) verglichen mit dem Signal des *cis*-Isomeren (170.2 ppm). Ganz analog wird mit diesem Argument auch die Konfigurationszuordnung in 7-Me und 7-All möglich, wo außerdem die 1-Methyl- bzw. 1-Methylengruppe im jeweiligen Hauptisomeren signifikant bei höherem Feld erscheint. Die Ursache für die Hochfeldverschiebung von zur Ethoxygruppe *cis*-ständigen Substituenten ist im wohldokumentierten  $\gamma$ -Effekt zu suchen<sup>27)</sup>. Auch im Falle von 8-Me erlaubt die Lage der 1-Methylgruppe bei tiefem Feld (19.2 ppm) den Beweis der *cis*-Konfiguration. Eine eingehende Analyse und Diskussion der Kernresonanzeffekte (u.a. auch ASIS-Effekte<sup>28)</sup>) soll unter Einbeziehung weiterer Daten an anderer Stelle erfolgen.

Die zu 3<sup>4,5)</sup> analoge Konstitution des Kondensationsproduktes 9-Tri folgt eindeutig aus den analytischen und spektroskopischen Daten. Im IR-Spektrum ( $\text{CCl}_4$ ) fallen *drei* etwa gleichintensive  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingungen bei 1735, 1725 und 1695  $\text{cm}^{-1}$  auf, die für eine Verbrückung der Hydroxygruppe mit der Methoxycarbonylfunktion sprechen ( $\text{CH}_3\text{O}^-$  und  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe als Aczeptoren<sup>29)</sup>.



Die in der Formel 9-Tri angedeutete Stereochemie folgt aus dem linienarmen  $^{13}\text{C}$ -Spektrum, das die Spiegelsymmetrie des Adduktes beweist, sowie aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei 400 MHz. Letzteres zeigt u.a. ein Triplet (verbreitert) bei 0.66 ppm mit einer für Cyclopropane typischen *trans*-Kopplung von 4.0 Hz. Dieses Signal wird dem *endo*-ständigen Cyclopropanproton (6'-H) im Bicyclus B zugeordnet. Die *endo*-Stellung der Methoxycarbonylgruppen in den Teilen A ist aus mechanistischen Gründen sehr wahrscheinlich: das sterisch 9-Li vermutlich sehr ähnliche 8-Li nimmt Methyliodid nur in die *exo*-Position auf (Tab. 1), so daß auch 9-Li derart mit Elektrophilen – in diesem Fall 9-H – reagieren sollte. Diese Annahme erhält durch die  $^{13}\text{C}$ -Linie des Carbonylkohlenstoffs bei relativ hohem Feld (170.3 ppm) eine Stütze.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die gewährte großzügige Unterstützung sowie Prof. Dr. S. Hünig für ideelle und materielle Förderung unserer Arbeiten.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: In  $\text{CCl}_4$ , Perkin-Elmer 157 G und Beckman Acculab 4. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian T 60, Varian EM 390, Bruker WH 400 [innerer Standard in  $\text{CDCl}_3$ : TMS = 0.00 ppm,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  = 5.33 ppm oder  $\text{CHCl}_3$  = 7.25 ppm; in  $\text{C}_6\text{H}_6$ :  $\text{C}_6\text{H}_6$  = 7.26 ppm]. –  $^{13}\text{C}$ -NMR: Bru-

ker WH 90 und Bruker WH 400 [innerer Standard  $\text{CDCl}_3 = 77.0$  ppm]. – Massenspektren: Varian CH 7, 70 eV. – Tetrahydrofuran und 1,2-Dimethoxyethan wurden kurz vor Einsatz in den Metallierungsreaktionen von K/Benzophenon, Diethylether von NaH und *n*-Pantan von  $\text{CaH}_2$  abdestilliert. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) wurde über  $\text{CaH}_2$  getrocknet und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. *n*-Butyllithium (Metallgesellschaft AG) wurde nach der Diphenylessigsäuremethode standardisiert<sup>30)</sup>. – Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Heiztischmikroskop der Fa. Reichert bestimmt und sind korrigiert.

**A. Darstellung der Cyclopropancarbonsäure-methylester 5-H – 15-H aus den entsprechenden Olefinen**

**Allgemeine Arbeitsvorschrift:** Eine Suspension von 0.02 Äquiv. Kupfer(II)-pentandionat in dem betreffenden Olefin (0.5 – 2.0 Äquiv.; siehe einzelne Versuche) wird auf 90 – 100°C erwärmt. Dazu tropft man durch einen Rückflußkühler innerhalb von 2 – 3 h eine Lösung von 1 Äquiv. Diazoessigsäure-methylester in wasserfreiem Benzol (10 ml pro 10 mmol Diazoessigester). Die Stickstoffentwicklung wird mit einem Blasenzähler kontrolliert. Nach dem Abkühlen und Abziehen des Lösungsmittels wird in niedrigsiedendem Petrolether aufgenommen und durch eine mit Aluminiumoxid (10 g pro 10 mmol Diazoessigester, neutral, Akt.-Stufe III) gefüllte Säule filtriert. Man engt das Eluat ein und erhält nach Destillation i. Vak. die Ester 5-H – 15-H (Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 6).

**c-2-Methoxy-3,3-dimethyl- (*cis*-5-H) und *t*-2-Methoxy-3,3-dimethyl-*r*-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (*trans*-5-H):** Aus 5.00 g (58.1 mmol) 1-Methoxy-2-methyl-1-propen und 5.32 g (52.3 mmol) Diazoessigsäure-methylester erhält man 4.04 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 71 – 73°C/18 Torr 2.42 g (29%).

**c-2-Methoxy-*t*-2-methyl- (*cis*-6-H) und *t*-2-Methoxy-*c*-2-methyl-*r*-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (*trans*-6-H):** Aus 10.0 g (138 mmol) 2-Methoxy-1-propen und 16.6 g (166 mmol) Diazoessigsäure-methylester erhält man 15.7 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 63 – 65°C/16 Torr 10.3 g (52%).

**c-2-Ethoxy- (*cis*-7-H) und *t*-2-Ethoxy-*r*-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (*trans*-7-H):** Aus 7.2 g (100 mmol) 1-Ethoxyethen und 5.0 g (50 mmol) Diazoessigsäure-methylester erhält man 7.02 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 98 – 103°C/18 Torr (Lit.<sup>31)</sup> 70 – 71°C/18 Torr) 5.99 g (83%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.57$  und 3.53 (2 s,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.6 – 3.1 (m,  $\text{OCH}_2$ , OCH), 1.8 – 1.25 (m, Cyclopropan-H), 1.05 und 1.02 (2 t,  $J = 7$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.25 – 0.6 (m, Cyclopropan-H).

**endo- und exo-2-Oxabicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-methylester (*cis*-8-H und *trans*-8-H):** Aus 14.0 g (200 mmol) 2,3-Dihydrofuran und 10.0 g (100 mmol) Diazoessigester erhält man 11.8 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 100 – 102°C/20 Torr (Lit.<sup>32)</sup> 50°C/0.05 Torr) 7.27 g (51%). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.1$  – 3.9 (2 m, 2 H, 3-H), 3.57 (s, 0.6 H, *endo*- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.52 (s, 2.4 H, *exo*- $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.4 – 3.3 (m, 1 H, 1-H), 2.4 – 1.85 (m, 3 H, 4-H, 5-H), 1.79 (dd,  $J_1 = 2.0$  Hz,  $J_2 = 3.5$  Hz, 0.8 H, 6-H, *exo*-Isomeres), 1.42 (dd,  $J_1 = 5.5$  Hz,  $J_2 = 6.3$  Hz, 0.2 H, 6-H, *endo*-Isomeres).

**exo-3-Oxabicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-methylester (*trans*-9-H):** Aus 14.0 g (200 mmol) 2,5-Dihydrofuran und 24.0 g (240 mmol) Diazoessigester (kein Lösungsmittel!) erhält man 15.6 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 84 – 85°C/20 Torr (Lit.<sup>32)</sup> 40°C/0.01 Torr) 7.26 g (26%). Die Probe enthält noch eine geringe Menge einer nicht identifizierten Verunreinigung. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.4$  (s, CO), 68.6 (t, C-2, C-4), 51.0 (q,  $\text{OCH}_3$ ), 26.5 (d, C-1, C-5), 21.4 (d, C-6).

***t*-2-Methyl-*c*-2-phenyl- (*cis*-10-H) und *c*-2-Methyl-*t*-2-phenyl-*r*-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (*trans*-10-H):** Aus 30.0 g (254 mmol) 2-Phenyl-1-propen und 21.2 g (212 mmol) Di-

azoessigester erhält man 37.0 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 78–80°C/0.3 Torr 27.0 g (67%). – MS (70 eV):  $m/e$  = 190 (10%,  $M^+$ ), 131 (100,  $M - CO_2CH_3$ ).

*t*-3-Methyl-*c*-2-phenyl- (*cis*-11-H) und *c*-3-Methyl-*t*-2-phenyl-*r*-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (*trans*-11-H): Aus 8.00 g (67.8 mmol) *trans*-1-Phenyl-1-propen und 4.50 g (45.2 mmol) Diazoessigester erhält man 9.30 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 77°C/0.3 Torr 5.10 g (59%). – MS (70 eV):  $m/e$  = 190 (10%,  $M^+$ ), 131 (100%,  $M - CO_2CH_3$ ).

*c*-3-Methyl-*c*-2-phenyl- (*cis*-12-H) und *t*-3-Methyl-*t*-2-phenyl-*r*-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (*trans*-12-H): Aus 2.00 g (16.9 mmol) *cis*-1-Phenyl-1-propen<sup>33)</sup> und 3.38 g (33.8 mmol) Diazoessigester erhält man 2.30 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 80°C (Badtemp.)/0.3 Torr 2.20 g (68%). –  $^1H$ -NMR ( $C_6H_6$ ):  $\delta$  = 3.52 und 3.41 (2 s, 3 H,  $CO_2CH_3$ ), 2.88 (dd,  $J_1$  = 9 Hz,  $J_2$  = 5.4 Hz, 0.7 H, 2-H, *trans*-Isomeres), 2.5–1.5 und 1.33 (m und mc, 2.3 H, Cyclopropan-H), 0.73 (d,  $J$  = 6 Hz, 3 H, 3-CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e$  = 190 (26%,  $M^+$ ), 131 (100,  $M - CO_2CH_3$ ).

*c*-2-Phenyl- (*cis*-13-H) und *t*-2-Phenyl-*r*-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (*trans*-13-H): Aus 5.20 g (50.0 mmol) Styrol und 6.00 g (60.0 mmol) Diazoessigester erhält man 6.38 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 85°C/0.5 Torr (Lit.<sup>34)</sup> 88–96°C/0.7 Torr) 4.59 g (52%). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.5–6.8 (m, 5 H,  $C_6H_5$ ), 3.68 und 3.40 (2 s, 3 H,  $CO_2CH_3$ ), 2.8–1.0 (m, 4 H, Cyclopropan-H). –  $^1H$ -NMR ( $C_6H_6$ ):  $\delta$  = 3.49 und 3.23 (2 s, 3 H,  $CO_2CH_3$ ), 2.9–0.7 (3 m, 4 H, Cyclopropan-H).

*c*-2-*tert*-Butyl-*t*-2-methyl- (*cis*-14-H) und *t*-2-*tert*-Butyl-*c*-2-methyl-*r*-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (*trans*-14-H): Aus 9.80 g (100 mmol) 2,3,3-Trimethyl-1-buten<sup>35)</sup> und 5.00 g (50.0 mmol) Diazoessigester erhält man 6.68 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 77–79°C/20 Torr 5.29 g (62%). –  $^1H$ -NMR ( $C_6H_6$ ):  $\delta$  = 3.50 (s, 3 H,  $CO_2CH_3$ ), 1.78 (dd,  $J_1$  = 8.1 Hz,  $J_2$  = 5.5 Hz, 0.7 H, 1-H, *trans*-Isomeres), 1.6–0.7 (m, 2 H, Cyclopropan-H), 1.24 und 0.89 (2 s, 4 H, Cyclopropan-H).

Tab. 6. Ausbeuten und analytische Daten der Cyclopropancarbonsäure-methylester 5-H–15-H

	Ausb. [%] a)	<i>cis</i> : <i>trans</i> b)	IR ( $CO_2CH_3$ ) [ $cm^{-1}$ , $CCl_4$ ]	Summen- formel (Molmasse)	Elementar- analyse C      H
5-H	29	30:70	1730	$C_8H_{14}O_3$ (158.2)	Ber. 60.74 8.92 Gef. 60.84 8.67
6-H	52	35:65	1730	$C_7H_{12}O_3$ (144.2)	Ber. 58.32 8.39 Gef. 58.25 8.56
7-H	83	37:63	1730	Lit. <sup>31)</sup>	
8-H	51	19:81	1728	Lit. <sup>32)</sup>	
9-H	26	<5: >95	1730	Lit. <sup>32)</sup>	
10-H	67	40:60	1730	$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2)	Ber. 75.76 7.42 Gef. 75.09 7.37
11-H	59	40:60	1730	$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2)	Ber. 75.76 7.42 Gef. 75.85 7.43
12-H	68	34:66	1730	$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2)	Ber. 75.76 7.42 Gef. 76.02 7.68
13-H	52	31:69	1730	Lit. <sup>34)</sup>	
14-H	62	33:67	1735	$C_{10}H_{18}O_2$ (170.3)	Ber. 70.55 10.66 Gef. 70.59 10.94
15-H	62	– c)	1732	Lit. <sup>36)</sup>	

a) Nicht optimiert. – b)  $^1H$ - und/oder  $^{13}C$ -NMR-spektroskopisch ermittelt (geschätzter Fehler  $\pm 3\%$ ). – c) Nicht bestimmt.

3 H, *c*-2- und *t*-2-CH<sub>3</sub>), 0.99 und 0.78 (2 s, 9 H, *c*-2- und *t*-2-*tert*-Butyl), 0.53 (dd, *J*<sub>1</sub> = -4.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 7.2 Hz, 0.3 H, 2-H, *cis*-Isomeres).

*endo- und exo-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-carbonsäure-methylester (cis-15-H und trans-15-H):* Aus 3.42 g (41.6 mmol) Cyclohexen und 5.00 g (50.0 mmol) Diazoessigester erhält man 4.25 g Rohprodukt. Nach Destillation bei 80°C/0.01 Torr (Lit.<sup>36</sup> 95°C/15 Torr) 3.98 g (62%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.55 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.3–0.9 (m, 11 H, CH<sub>2</sub>, CH).

### B. Deprotonierung/Alkylierung der Cyclopropancarbonsäure-methylester

Soweit nicht anders angegeben, wird nach der folgenden Vorschrift verfahren.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift:* Zu einer Lösung von 6 mmol Lithiumdiisopropylamin in 15 ml absol. Tetrahydrofuran (*in situ* aus 6 mmol *n*-Butyllithium in Hexan und 6 mmol Diisopropylamin) tropft man unter leichtem Stickstoffüberdruck bei -78°C 4 mmol des jeweiligen Cyclopropancarbonsäure-methylesters. Nach 2 h bei dieser Temp. werden 10 mmol des Alkylhalogenids zugegeben. Man führt 8 h bei -78°C und lässt dann innerhalb von 12–14 h auf Raumtemp. erwärmen. Die Reaktionsmischung wird mit 10 ml Diethylether verdünnt und mit 10 ml gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wird zweimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert, und die gesammelten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Verjagen der Lösungsmittel i. Vak. überprüft man das erhaltene Rohprodukt <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch und destilliert anschließend im Kugelrohrrofen mit der angegebenen Luftbadtemperatur bei verminderter Druck. Die Ausbeuten und analytischen Daten der so erhaltenen substituierten Cyclopropancarbonsäure-methylester finden sich in den Tab. 1, 2, 4, 5 und 7.

*c-2-Methoxy-1,3,3-trimethyl- (cis-5-Me) und t-2-Methoxy-1,3,3-trimethyl-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (trans-5-Me):* 495 mg (72%) vom Sdp. 90–100°C/18 Torr.

*c-2-Methoxy-1, t-2-dimethyl- (cis-6-Me) und t-2-Methoxy-1, c-2-dimethyl-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (trans-6-Me):* 468 mg (74%) vom Sdp. 85–95°C/18 Torr.

*1-Allyl-c-2-methoxy-t-2-methyl- (cis-6-All) und 1-Allyl-t-2-methoxy-c-2-methyl-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (trans-6-All):* Aus 6-Li und Allyliodid 559 mg (76%), aus 6-Li und Allylbromid 563 mg (76%) vom Sdp. 120°C/16 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.15–5.45 und 5.25–4.75 (2 m, 1 H und 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.66 (s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.27 und 3.22 (2 s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.3–2.7 und 2.4–1.7 (2 m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.67 (verbr. d, *J* = -5.7 Hz, 0.2 H, 3-H, *cis*-Isomeres), 1.41 und 1.39 (2 s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.40 und 0.88 (2 d, *J* = -5.7 Hz, je 0.8 H, 3-H, *trans*-Isomeres), 0.50 (d, *J* = -5.7 Hz, 0.2 H, 3-H, *cis*-Isomeres). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 6.3–5.7 und 5.4–4.9 (2 m, 1 H und 2 H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.51 und 3.47 (2 s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.09 und 3.08 (2 s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.4–3.0 und 2.5–2.0 (2 m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 2.11 (verbr. d, *J* = -5.7 Hz, 0.2 H, 3-H, *cis*-Isomeres), 1.49 (dd, *J*<sub>1</sub> = -5.7 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.5 Hz, 0.8 H, 3-H, *trans*-Isomeres), 1.40 und 1.21 (2 s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 0.89 (d, *J* = -5.7 Hz, 0.8 H, 3-H, *trans*-Isomeres), 0.29 (d, *J* = -5.7 Hz, 0.2 H, 3-H, *cis*-Isomeres).

*c-2-Ethoxy-1-methyl- (cis-7-Me) und t-2-Ethoxy-1-methyl-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (trans-7-Me):* 270 mg (43%) vom Sdp. 100–110°C/16 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.60 und 3.56 (2 s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.55–3.4 (m, OCH<sub>2</sub>, OCH), 3.15 (dd, *J*<sub>1</sub> = 6.6 Hz, *J*<sub>2</sub> = 4.8 Hz, 0.15 H, 2-H, *cis*-Isomeres), 1.21 und 1.12 (2 s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.65–0.6 (m, Cyclopropan-H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *cis*-Isomeres), 1.06 (t, *J* = 7 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, *trans*-Isomeres). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 3.66 (dd, *J*<sub>1</sub> = 7.8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 4.5 Hz, 0.85 H, 2-H, *trans*-Isomeres), 3.51 und 3.44 (2 s, 3 H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.33 (q, *J* = 7 Hz, 2 H, OCH<sub>2</sub>), 3.01 (dd, *J*<sub>1</sub> = 6 Hz, *J*<sub>2</sub> = 4.5 Hz, 0.15 H, 2-H, *cis*-Isomeres), 1.9–0.7 (m, Cyclopropan-H), 1.44 und 1.17 (2 s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (t, *J* = 7 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

*1-Allyl-c-2-ethoxy- (cis-7-All) und 1-Allyl-t-2-ethoxy-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (trans-7-All):* 391 mg (53%) vom Sdp. 100°C/14 Torr. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 6.2 – 5.6 und 5.2 – 4.9 (2 m, 1 H und 2 H,  $\text{CH} = \text{CH}_2$ ), 3.71 und 3.66 (2 s, 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.7 – 3.2 (m,  $\text{OCH}_2$ ,

Tab. 7. Analytische Daten der alkylierten Cyclopropancarbonsäure-methylester 5-Me – 14-Me

	IR [cm $^{-1}$ , $\text{CCl}_4$ ]	MS (70 eV) $m/e$	Summenformel (Molmasse)	Elementar- analyse C H
5-Me	1725 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )	172 (14%, $\text{M}^+$ ), 113 (100%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ )	$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3$ (172.2)	Ber. 62.77 9.36 Gef. 62.52 9.50
6-Me	1725 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )	158 (5%, $\text{M}^+$ ), 111 (100%), 99 (42%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ )	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ (158.2)	Ber. 60.74 8.92 Gef. 60.38 8.77
6-All	3080 (=CH – H) 1730 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1645 (C=C)	184 (4%, $\text{M}^+$ ), 43 (100%)	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (184.2)	Ber. 65.19 8.75 Gef. 65.19 8.83
7-Me	1720 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )	–	$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ (158.2)	Ber. 60.74 8.92 Gef. 60.75 9.13
7-All	3080 (=C – H) 1725 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1645 (C=C)	–	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (184.2)	Ber. 65.19 8.75 Gef. 65.23 8.18
8-Me	1735 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )	–	$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ (156.2)	Ber. 61.52 7.74 Gef. 61.29 7.83
10-Me	1720 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1595 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 1490	204 (6%, $\text{M}^+$ ), 145 (100%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ )	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (204.3)	Ber. 76.44 7.90 Gef. 76.51 8.05
10-All	3090 (=C – H) 1730 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1645 (C=C) 1605 1500 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )	230 (26%, $\text{M}^+$ ), 129 (100%)	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3)	Ber. 78.23 7.88 Gef. 78.10 7.84
10-Bu	1725 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1605 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 1500	246 (19%, $\text{M}^+$ ), 187 (100%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$ )	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (246.3)	Ber. 78.01 9.00 Gef. 77.99 9.30
10-Benz	1730 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1605 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 1500	–	$\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (280.4)	Ber. 81.40 7.19 Gef. 80.91 7.36
10-SMe	1725 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1600 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 1495	–	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (236.3)	Ber. 66.07 6.82 <sup>a)</sup> Gef. 66.68 6.95
10-iProp	1725 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1605 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 1495	232 (25%, $\text{M}^+$ ), 129 (100%)	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (232.3)	Ber. 77.55 8.68 Gef. 77.45 9.04
11-Me	1730 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1605 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 1500	–	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (204.3)	Ber. 76.44 7.90 Gef. 76.75 7.94
11-All	1725 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ) 1645 (C=C) 1605 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ) 1500	–	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (230.3)	Ber. 78.23 7.88 Gef. 78.19 7.86
14-Me	1730 ( $\text{CO}_2\text{CH}_3$ )	184 (0.1%, $\text{M}^+$ ), 84 (100%, $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184.3)	Ber. 71.70 10.94 Gef. 71.81 11.09

<sup>a)</sup> S: Ber. 13.57%, Gef. 14.03%.

OCH), 3.0 – 2.6 und 2.2 – 1.6 (2 m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5 – 0.8 (m, Cyclopropan-H), 1.20 und 1.14 (2 t, *J* = 7 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.4 – 5.6 und 5.4 – 4.9 (2 m, 1H und 2H, CH = CH<sub>2</sub>), 3.67 (dd, *J*<sub>1</sub> = 7.5 Hz, *J*<sub>2</sub> = 4.5 Hz, 0.7H, 2-H, *trans*-Isomeres), 3.49 und 3.41 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.4 – 1.5 (m, OCH<sub>2</sub>, OCH, CH<sub>2</sub>, Cyclopropan-H), 1.06 und 1.03 (2 t, *J* = 7 Hz, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.1 – 0.6 (m, Cyclopropan-H).

*endo*-6-Methyl-2-oxabicyclo[3.1.0]hexan-6-carbonsäure-methylester (*cis*-8-Me): 320 mg (51%) vom Sdp. 70°C/2 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.0 und 3.8 (2 mc, 2H, 3-H), 3.69 (verbr. d, *J* = 5.5 Hz, 1H, 1-H), 3.57 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.25 und 2.05 (2 mc, 2H, 4-H), 1.63 (ddd; *J*<sub>1</sub> = 7.3 Hz, *J*<sub>2</sub> = 5.5 Hz, *J*<sub>3</sub> ≈ 1 Hz, 1H, 5-H), 0.96 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.1 (mc, 2H, 3-H), 3.67 (d, *J* = 5.4 Hz, 1H, 1-H), 3.46 (s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.5, 1.8 und 1.3 (3 mc, je 1H, 4-H und 5-H), 0.92 (s, 3H, 6-CH<sub>3</sub>).

6,6',6''-(Hydroxymethylidin)tris(3-oxabicyclo[3.1.0]hexan)-6,6''-dicarbonsäure-dimethylester (**9-Tri**): In einem Methylierungsversuch mit 569 mg (4.00 mmol) **9-H** erhält man nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 226 mg (43%) farbloser Kristalle vom Schmp. 178 – 188°C. Umkristallisation aus Methanol oder Sublimation erhöht den Schmelzpunkt auf 195 – 197°C. – IR (CCl<sub>4</sub>): 3470 (breit, O – H, verbrückt, konzentrationsunabhängig), 3050 (Cyclopropan-C – H), 3000 – 2800 (C – H), 1735, 1725 und 1695 cm<sup>-1</sup> (CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 394 (1%, M<sup>+</sup>), 324 (2.5%, M – 70), 253 (37%), 221 (100%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 4.07, 3.88 und 3.82 (3 d, je 2H, *J* = 8.0, 8.5 und 8.3 Hz), 3.8 – 3.65 (m, 6H), 3.69 (s, 6H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.41 (d, *J* = 1.4 Hz, OH), 1.95 und 1.97 (AB-System, *J* = 7.3 Hz, weitere Kopplung mit *J* = 2.8 Hz, 4H), 1.81 (mc, 2H), 0.66 (verbr. t, *J* = 4 Hz). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 170.3 (s, C = O), 71.0 (s, C – OH), 69.5, 68.2 und 68.0 (3 d, OCH<sub>2</sub>), 51.8 (q, OCH<sub>3</sub>), 37.7 (s, C – CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.3, 25.0 und 20.7 (3 d, C – H), 24.1 (d, C-6').

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> (394.4) Ber. C 60.90 H 6.64 Gef. C 61.14 H 6.87

1,1-t-2-Dimethyl-c-2-phenyl- (*cis*-**10-Me**) und 1,c-2-Dimethyl-t-2-phenyl-r-1-cyclopropancarbon-säure-methylester (*trans*-**10-Me**): 775 mg (95%) vom Sdp. 100°C/0.3 Torr.

1-Allyl-t-2-methyl-c-2-phenyl- (*cis*-**10-All**) und 1-Allyl-c-2-methyl-t-2-phenyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (*trans*-**10-All**): Aus **10-Li** und Allyliodid 883 mg (96%), aus **10-Li** und Allylbromid 680 mg (74%) vom Sdp. 100 – 110°C/0.05 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.27 (mc, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.2 – 5.7 und 5.3 – 4.8 (2 m, 1H und 2H, CH = CH<sub>2</sub>), 3.74 und 3.18 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.09 (verbr. dd, *J*<sub>1</sub> = 15.3 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.17 (verbr. dd, *J*<sub>1</sub> = 15.3 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.09 (verbr. d, *J* = – 5.1 Hz, 0.85H, 3-H, *cis*-Isomeres), 1.63 (dd, *J*<sub>1</sub> = – 5.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.3 Hz, 0.15H, 3-H, *trans*-Isomeres), 1.48 und 1.39 (2 s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>), 1.16 (d, *J* = – 5.0 Hz, 0.15H, 3-H, *trans*-Isomeres), 0.79 (d, *J* = – 5.1 Hz, 0.85H, 3-H, *cis*-Isomeres). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.2 – 5.8 und 5.4 – 4.9 (2 m, 3H, CH = CH<sub>2</sub>), 3.53 und 3.05 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.14 (verbr. dd, *J*<sub>1</sub> = 15.3 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.18 (verbr. d, *J* = – 5.1 Hz, 0.85H, 3-H, *cis*-Isomeres), 2.08 (verbr. dd, *J*<sub>1</sub> = 15.3 Hz, *J*<sub>2</sub> = 6.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.72 (dd, *J*<sub>1</sub> = – 5.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.4 Hz, 0.15H, 3-H, *trans*-Isomeres), 1.46 und 1.31 (2 s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>), 1.09 (d, *J* = – 5.0 Hz, 0.15H, 3-H, *trans*-Isomeres), 0.62 (d, *J* = – 5.1 Hz, 0.85H, 3-H, *cis*-Isomeres).

1-Butyl-t-2-methyl-c-2-phenyl- (*cis*-**10-Bu**) und 1-Butyl-c-2-methyl-t-2-phenyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (*trans*-**10-Bu**): 906 mg (92%) vom Sdp. 100 – 115°C/0.01 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.3 und 7.27 (2 mc, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.77 und 3.20 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.6 – 2.0 und 1.9 – 0.6 (m, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und 3-H, *trans*-Isomeres), 2.04 und 0.71 (2 d, *J* = – 5 Hz, 3-H, *cis*-Isomeres), 1.46 und 1.36 (2 s, 2-CH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>):  $\delta$  = 3.55 und 3.04 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.6 – 2.0 und 1.9 – 0.5 (2 m, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> und 3-H, *trans*-Isomeres), 2.17 und 0.57 (2 d, *J* = – 5 Hz, 3-H, *cis*-Isomeres), 1.46 und 1.35 (2 s, 2-CH<sub>3</sub>).

*1-Benzyl-t-2-methyl-c-2-phenyl- (cis-10-Benz) und 1-Benzyl-c-2-methyl-t-2-phenyl-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (trans-10-Benz):* Das Verfahren weicht in folgenden Punkten von der allgemeinen Arbeitsvorschrift ab: 4.4 mmol LDA zur Deprotonierung und 4.4 mmol Benzylbromid. Damit wird die Bildung des schwer abzutrennenden 1-Brom-1,2-diphenylethans<sup>37)</sup> praktisch völlig vermieden. 979 mg (87%) vom Sdp. 150–160°C/0.01 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.3 (mc, 10H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.85 und 3.03 (2 d, J = 15 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.63 und 3.08 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.04 und 0.98 (2 d, J = –5.5 Hz, je 0.9H, 3-H, *cis*-Isomeres), 1.73 und 1.40 (2 d, J = –5.5 Hz, je 0.1H, 3-H, *trans*-Isomeres), 1.57 und 1.42 (2 s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 3.96 und 2.59 (2 d, J = 15 Hz, 1.8H, CH<sub>2</sub>, *cis*-Isomeres), 3.24 (s, 0.2H, CH<sub>2</sub>, *trans*-Isomeres), 3.44 und 2.93 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.26 und 0.82 (2 d, J = –5.5 Hz, je 0.9H, 3-H, *cis*-Isomeres), 1.86 und 1.68 (2 d, J = –5.5 Hz, je 0.1H, 3-H, *trans*-Isomeres), 1.51 und 1.38 (2 s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>).

*t-2-Methyl-1-(methylthio)-c-2-phenyl- (cis-10-SMe) und c-2-Methyl-1-(methylthio)-t-2-phenyl-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (trans-10-SMe):* 807 mg (87%) vom Sdp. 100°C/0.1 Torr.

*1-Isopropyl-t-2-methyl-c-2-phenyl- (cis-10-iProp) und 1-Isopropyl-c-2-methyl-t-2-phenyl-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (trans-10-iProp):* In Abweichung von der allgemeinen Arbeitsvorschrift wird **10**-Li auf 0°C gebracht, Isopropylidod zugegeben und innerhalb von 16 h langsam auf Raumtemp. erwärmt. Normale Aufarbeitung liefert 538 mg (58%) vom Sdp. 110–130°C/0.01 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.5–7.1 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.75 und 3.13 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.04 und 0.65 (2 d, J = –5 Hz, 1.2H, 3-H, *cis*-Isomeres), 1.52 und 1.38 (2 s, 3H, 2-CH<sub>3</sub>), 1.10 (d, J = 7 Hz, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *cis*-Isomeres), 0.90 (s, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *trans*-Isomeres), 1.5–0.9 (3-H, *trans*-Isomeres und CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, *cis*-Isomeres, durch Signalüberlagerung nicht genau zuzuordnen). – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 3.51 und 2.99 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.14 und 0.47 (2 d, J = –5 Hz, 1.2H, 3-H, *cis*-Isomeres), 1.44 und 1.39 (2 s, 2-CH<sub>3</sub>), 1.7–0.7 (m, 3-H, *trans*-Isomeres und CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

*1,t-3-Dimethyl-c-2-phenyl- (cis-11-Me) und 1,c-3-Dimethyl-t-2-phenyl-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (trans-11-Me):* 573 mg (70%) vom Sdp. 80°C/0.3 Torr.

*1-Allyl-t-3-methyl-c-2-phenyl- (cis-11-All) und 1-Allyl-c-3-methyl-t-2-phenyl-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (trans-11-All):* 757 mg (82%) vom Sdp. 80°C/0.03 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.23 (mc, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6.4–5.7 und 5.3–5.0 (2 m, 1H und 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.73 und 3.32 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.91 und 2.25 (2 verbr. dd, J<sub>1</sub> = 16.5 Hz, J<sub>2</sub> = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.36 (dq, J<sub>1</sub> = 7.2 Hz, J<sub>2</sub> = 6.6 Hz, 0.9H, 3-H, *cis*-Isomeres), 2.01 (d, J = 7.2 Hz, 0.9H, 2-H, *cis*-Isomeres), 1.30 (d, J = 6.6 Hz, 3H, 3-CH<sub>3</sub>), weitere Signale des *trans*-Isomeren sind wegen Signalüberlagerungen nicht genau zuzuordnen. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 6.6–5.9 und 5.4–5.1 (2 m, 1H und 2H, CH=CH<sub>2</sub>), 3.51 und 3.13 (2 s, 3H, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.97 und 2.20 (2 verbr. dd, J<sub>1</sub> = 16.5 Hz, J<sub>2</sub> = 7.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.48 (dq, J<sub>1</sub> = 7.0 Hz, J<sub>2</sub> = 6.6 Hz, 0.9H, 3-H, *cis*-Isomeres), 1.82 (d, J = 7.0 Hz, 0.9H, 2-H, *cis*-Isomeres), 1.10 (d, J = 6.6 Hz, 2.7H, 3-CH<sub>3</sub>), 1.36 (mc, ≈0.4H, 3-CH<sub>3</sub> und 3-H des *trans*-Isomeren), weitere Signale des *trans*-Isomeren sind wegen Signalüberlagerungen nicht genau zuzuordnen.

*1-Methyl-c-2-phenyl-r-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (cis-13-Me):* Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift tropft man zu 12 mmol LDA in 15 ml wasserfreiem THF langsam eine Mischung von 704 mg (4.00 mmol) **13**-H und 1.70 g (12.0 mmol) Methyliodid. Die Mischung wird innerhalb von 16 h auf Raumtemp. erwärmt und wie üblich aufgearbeitet. Destillation bei 100–150°C/0.01 Torr liefert 289 mg eines farblosen Öls, das nach <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zu ≈65% aus Edukt **13**-H (*trans*:*cis* ≈ 66:33) und ≈35% aus *cis*-**13**-Me besteht. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): Neben den Signalen von *cis*- und *trans*-**13**-H δ = 3.27 (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 1-CH<sub>3</sub>)

[Lit.<sup>38)</sup> (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 3.17$  (s, CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.42 (s, 1-CH<sub>3</sub>)]. **trans-13-Me** kann nicht nachgewiesen werden.

**c-2-tert-Butyl-1,t-2-dimethyl- (cis-14-Me) und t-2-tert-Butyl-1,c-2-dimethyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (trans-14-Me):** Abweichend von der allgemeinen Arbeitsvorschrift werden 683 mg (4.00 mmol) **14-H** in 24 h mit 12.0 mmol LDA deprotoniert und dann mit 2.84 g (20 mmol) Methyliodid versetzt. Dann wird wie üblich weiterverfahren. 708 mg (96%) vom Sdp. 110 – 130°C/20 Torr.

### C. Deprotonierung und Methylierung von **10-H** unter Variation der Reaktionsbedingungen

Die folgenden Umsetzungen werden im wesentlichen analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift B. ausgeführt. Abweichungen sind bei den einzelnen Versuchen erwähnt, die Ausbeuten und die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelten Diastereomerenverhältnisse finden sich in Tab. 3.

**n-Pentan** (10 ml): 322 mg (39%) **10-Me**.

**Diethylether** (15 ml): 470 mg (58%) **10-Me**.

**Tetrahydrofuran** (15 ml): 775 mg (95%) **10-Me**.

**1,2-Dimethoxyethan** (15 ml): 641 mg (84%) **10-Me**.

**Tetrahydrofuran/12-Krone-4:** Nach der normalen Deprotonierung mit LDA gibt man bei – 78°C 6 mmol 12-Krone-4 zu, erwärmt anschließend zur Komplexierung 1 h auf 0°C, kühlt wieder auf – 78°C ab und tropft Methyliodid zu. Man führt 8 h bei – 78°C und lässt dann innerhalb von 14 h auf Raumtemp. kommen. Die Reaktionsmischung wird mit 20 ml Diethylether verdünnt und dreimal mit je 20 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und wie üblich weiterbehandelt. 604 mg (74%) **10-Me**.

**Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid:** Nach der normalen Deprotonierung mit LDA gibt man bei – 78°C 24 mmol HMPT zu, führt 30 min bei dieser Temp. nach und versetzt schließlich mit Methyliodid. Dann wird wie bei 12-Krone-4 weiterverfahren. 465 mg (57%) **10-Me**.

**Tetrahydrofuran, 0°C:** Nach der normalen Deprotonierung mit LDA wird auf 0°C aufgewärmt und bei dieser Temp. mit Methyliodid versetzt. Dann wird wie üblich weiterverfahren. 680 mg (83%) **10-Me**.

- 1) *M. W. Rathke und A. Lindert, J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2318 (1971); Übersicht: *N. Petragnani und M. Yonashira, Synthesis* **1982**, 521.
- 2) *J. Wemple, Tetrahedron Lett.* **1975**, 3255.
- 3) *P. Knochel und D. Seebach, Nouv. Jour. De Chim.* **5**, 75 (1981); sowie unveröffentlichte Versuche. Wir danken Herrn Prof. D. Seebach für die Mitteilung dieser Ergebnisse.
- 4) *H. W. Pinnick, Y.-H. Chang, S. C. Foster und M. Govindan, J. Org. Chem.* **45**, 4505 (1980).
- 5) *Y. Kai, P. Knochel, S. Kwiatkowski, J. D. Dunitz, J. F. M. Oth, D. Seebach und H.-O. Kalinowski, Helv. Chim. Acta* **65**, 137 (1982).
- 6) <sup>a</sup> *I. Böhm, E. Hirsch und H.-U. Reiβig, Angew. Chem.* **93**, 593 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 574 (1981). – <sup>b</sup> *H.-U. Reiβig und I. Böhm, J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1735 (1982). – <sup>c</sup> *I. Reichelt und H.-U. Reiβig, Liebigs Ann. Chem.*, eingereicht.
- 7) <sup>a</sup> *T. Hiyama, H. Saimoto, K. Nishio, M. Shinoda, H. Yamamoto und H. Nozaki, Tetrahedron Lett.* **1979**, 2043. – <sup>b</sup> *M. P. Doyle und D. van Leusen, J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5917 (1981). – <sup>c</sup> *S. P. Brown, B. S. Bal und H. W. Pinnick, Tetrahedron Lett.* **22**, 4891 (1981). – <sup>d</sup> Übersichtsartikel: *R. V. Stevens, Acc. Chem. Res.* **10**, 193 (1977); *D. Tunemoto und K. Kondo, J. Synth. Org. Chem. Jpn.* **35**, 1070 (1977); *S. Danishefsky, Acc. Chem. Res.* **12**, 66 (1979); *E. Wenkert, Acc. Chem. Res.* **13**, 27 (1980); *D. Seebach, Angew. Chem.* **91**, 259 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 239 (1979); *A. De Meijere, Angew. Chem.* **91**, 867 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 809 (1979). – <sup>e</sup> *I. Reichelt und H.-U. Reiβig, unveröffentlichte Versuche.*

- 8) *V. Dave und E. W. Warnhoff*, *Org. React.* **18**, 217 (1970); *W. Kirmse*, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., S. 288, Academic Press, New York 1971; *D. S. Wulfman, G. Linstrumelle und C. F. Cooper*, in „*The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*“ (S. *Patai*), S. 821, John Wiley & Sons, New York 1978.
- 9) Vgl. *H.-U. Wagner und G. Boche*, *Z. Naturforsch.*, Teil B **37**, 1339 (1982), und dort zit. Lit.
- 10) Dies könnte auch die bei einer Cyclopropylanion-Allylanion-Isomerisierung beobachteten Effekte erklären: *W. T. Ford und M. Newcomb*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6277 (1973).
- 11) *J. Hine*, *Structural Effects on Equilibria in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1975.
- 12) *J. Hine, L. G. Mahone und C. L. Liotta*, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5911 (1967).
- 13) *K. Kitatani, T. Hiyama und H. Nozaki*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **50**, 3288 (1977); *D. Seyerth, R. L. Lambert und M. Massol*, *J. Organomet. Chem.* **88**, 255 (1975). Vergleiche in diesem Zusammenhang auch *G. H. Posner und C. M. Lenz*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 934 (1979).
- 14) *K. G. Taylor, W. E. Hobbs und M. Saquet*, *J. Org. Chem.* **36**, 369 (1971); *K. G. Taylor und J. Chaney*, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 4158 (1976); *T. Hiyama, A. Kanakura, H. Yamamoto und H. Nozaki*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3047; Übersicht: *K. G. Taylor*, *Tetrahedron* **38**, 2772 (1982).
- 15) *C. Ainsworth, F. Chen und Y.-N. Kuo*, *J. Organomet. Chem.* **46**, 59 (1972).
- 16) 16a) *L. Wessely und F. Lynen*, *Federation Proc.* **12**, 685 (1953). – 16b) *M. W. Cronyn, M. Pin Chang und R. A. Wall*, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3031 (1955).
- 17) *P. M. Warner und D. Le*, *J. Org. Chem.* **47**, 893 (1982).
- 18) 18a) *R. Naeff und D. Seebach*, *Angew. Chem.* **93**, 1113 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 1030 (1981). – 18b) *W. Ladner*, *Angew. Chem.* **94**, 459 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 449 (1982).
- 19) *R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach und J. D. Dunitz*, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2617 (1981).
- 20) *L. M. Jackman und B. C. Lange*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 4494 (1981).
- 21) *L. V. Vilkov und N. I. Sadova*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **162**, 565 (1965) [Chem. Abstr. **63**, 9788 (1965)].
- 22) *R. Knorr*, *Chem. Ber.* **113**, 2441 (1980).
- 23) 23a) *E. Hirsch, S. Hüning und H.-U. Reißig*, *Chem. Ber.* **115**, 3687 (1982). – 23b) *J. Mulzer, M. Zippel, G. Brüntrup, J. Segner und J. Finke*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1108.
- 24) *H. Booth*, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Vol. 5, S. 149, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 25) *A. A. Bothner-By*, *Advances in Magnetic Resonance (J. S. Wangh)*, Vol. 1, S. 195, Academic Press, New York, London 1965.
- 26) *L. M. Jackman und S. Sternhell*, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2. Aufl., Pergamon Press, Oxford 1969.
- 27) *K. Seidman und G. E. Maciel*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 659 (1977), und zit. Lit.
- 28) *J. Ronayne und D. H. Williams*, *Annual Review of NMR Spectroscopy (E. F. Mooney)*, Vol. 2, S. 83, Academic Press, London, New York 1969.
- 29) *H. S. Aaron*, *Topics in Stereochemistry (N. L. Allinger und E. L. Eliel)*, Vol. 11, S. 1, John Wiley & Sons, New York 1979.
- 30) *W. G. Kofron und L. M. Baclawski*, *J. Org. Chem.* **41**, 1879 (1976).
- 31) *R. Raumband, M. Brini-Fritz und S. Durif*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 681.
- 32) *G. O. Schenk und R. Steinmetz*, *Liebigs Ann. Chem.* **668**, 19 (1963).
- 33) *H. J. Bestmann, I. Kantardjiew, P. Rösel, W. Stransky und O. Vostrowsky*, *Chem. Ber.* **111**, 248 (1978).
- 34) *C. H. DePuy, G. M. Dappen, K. L. Eilers und R. A. Klein*, *J. Org. Chem.* **29**, 2813 (1964).
- 35) *G. Edgar, G. Calingaert und R. E. Marker*, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1483 (1929).
- 36) *J. D. Woodyard, P. R. Morris und R. G. Brown*, *J. Org. Chem.* **37**, 4473 (1972).
- 37) *E. Wenkert, P. Bakuzis, J. N. Dynak und C. S. Swindell*, *Synth. Commun.* **9**, 11 (1979).
- 38) *P. H. Mazzocchi und R. S. Lustig*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3707 (1975).

[86/83]