

Reaktionen von Cyclopropylsulfonaten mit Nucleophilen: S_N2 -Reaktionen an Cyclopropanen unter Inversion

Klaus Banert

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1¹⁾

Eingegangen am 11. April 1984

Die Umsetzung von Cyclopropyl-trifluormethansulfonat (**3**) mit Tributylhexadecylphosphoniumazid (QN_3) in aprotischen Lösungsmitteln lieferte nahezu quantitativ in einer Reaktion 2. Ordnung Cyclopropylazid (**6**). Nucleophile Substitutionen unter Ringerhaltung gelangen auch mit QCN und QBr. Die analogen Reaktionen der epimeren 2-Methylcyclopropyl-trifluormethansulfonate (**16**, **17**) mit QN_3 ergaben neben den allylischen Aziden **27**, **28** und **29** die 2-Methylcyclopropylazide (**24**, **25**) streng stereospezifisch unter Inversion. Der Produktanteil cyclischer Azide nahm in der Reihenfolge **3** > **16** > **17** mit steigender sterischer Hinderung ab. Die experimentellen Ergebnisse belegen, daß die S_N2 -Reaktion am Cyclopropan-Kohlenstoffatom nur unter Inversion abläuft.

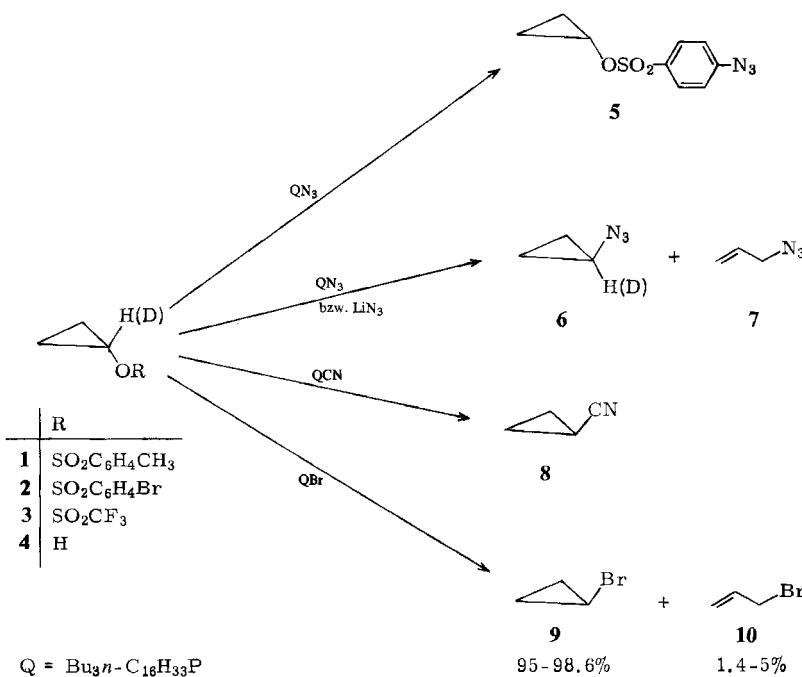
Reactions of Cyclopropyl Sulfonates with Nucleophiles: S_N2 Displacements at Cyclopropanes with Inversion

Treatment of cyclopropyl trifluoromethanesulfonate (**3**) with tributylhexadecylphosphonium azide (QN_3) in aprotic solvents almost quantitatively afforded cyclopropyl azide (**6**) in a second-order reaction. Nucleophilic displacements with ring preservation were also achieved using QCN or QBr. The analogous reactions of the epimeric 2-methylcyclopropyl trifluoromethanesulfonates (**16**, **17**) with QN_3 highly stereospecifically yielded the 2-methylcyclopropyl azides (**24**, **25**) with inversion in addition to the allylic azides **27**, **28**, and **29**. The product fraction of cyclic azides decreased with growing steric hindrance in the order **3** > **16** > **17**. The experimental results show that S_N2 displacements take place with clean inversion at the cyclopropane carbon atom.

S_N2 -Reaktionen an Cyclopropanen erwecken besonderes Interesse, seitdem MO-Berechnungen auf die Möglichkeit einer retentiven Substitution an kleinen Ringen hinweisen²⁾. Die experimentelle Überprüfung wird zum einen durch die geringe Reaktivität von Cyclopropylverbindungen³⁾ ("i-strain"⁴⁾) erschwert; zum anderen muß die S_N2 -Reaktion mit der disrotativen, synchronen⁵⁾ Ringöffnung zum Allylkation konkurrieren^{6,7)}. Untersuchungen für Cyclopropylhalogenide liegen bisher nur für intramolekulare S_N2 -Reaktionen an Bicyclen und Propellanen vor^{8,9)}. Die hierbei beobachtete Inversion widerlegt aber keinesfalls das Konzept der retentiven S_N2 -Reaktion. Durch das starre Gerüst der Substrate wird die Angriffsrichtung des intramolekularen Nucleophils festgelegt. Seine Annäherung in der Dreiringebene unter retentiver Substitution ist ausgeschlossen. In der vorliegenden Arbeit werden reaktivere (monocyclische) Cyclopropylsulfonate mit Nucleophilen umgesetzt. Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen sollte die Ringöffnung zu allylischen Produkten zurückgedrängt werden, so daß die Stereochemie der S_N2 -Reaktion an Cyclopropanen untersucht werden kann.

Reaktionen von Cyclopropylsulfonaten

Bei der Umsetzung der Cyclopropylsulfonate **1** und **2** mit Tributylhexadecylphosphoniumazid (QN_3)^{10,11)} konnte kein Alkylazid (**6**, **7**) nachgewiesen werden. **1** erwies sich als zu reaktionsträge, **2** reagierte unter nucleophiler Substitution zum aromatischen Azid **5**¹²⁾. Dagegen ergab Triflat **3** mit QN_3 in Cyclopentan nahezu quantitativ Cyclopropylazid (**6**). Die Reaktion verlief mit einer Kinetik 2. Ordnung. Ausgehend von [1-D]-**3** erhielt man nur [1-D]-**6**. Dieses Resultat schließt für die Bildung von **6** einen Eliminierungs-Additionsmechanismus über Cyclopropen sowie einen Reaktionsweg über ein Carben aus¹³⁾. Die Umsetzung von **3** mit QN_3 in den aprotischen Lösungsmitteln Cyclohexan, Toluol oder Tetrahydrofuran lieferte ebenfalls **6** als einziges Produkt. Die Reaktionsgeschwindigkeit war nur geringfügig vom Lösungsmittel abhängig. Dagegen beobachtete man im protischen Methanol eine erheblich langsamere Reaktion, wobei **6** und **7** im Verhältnis 1:30 entstanden. Die Umsetzung von **3** in Tetrahydrofuran erfolgte mit Lithiumazid weitaus langsamer als mit QN_3 und führte zu **6** und **7** im Verhältnis 18:82. In Methanol ergaben **3** und Lithiumazid nur **7**.

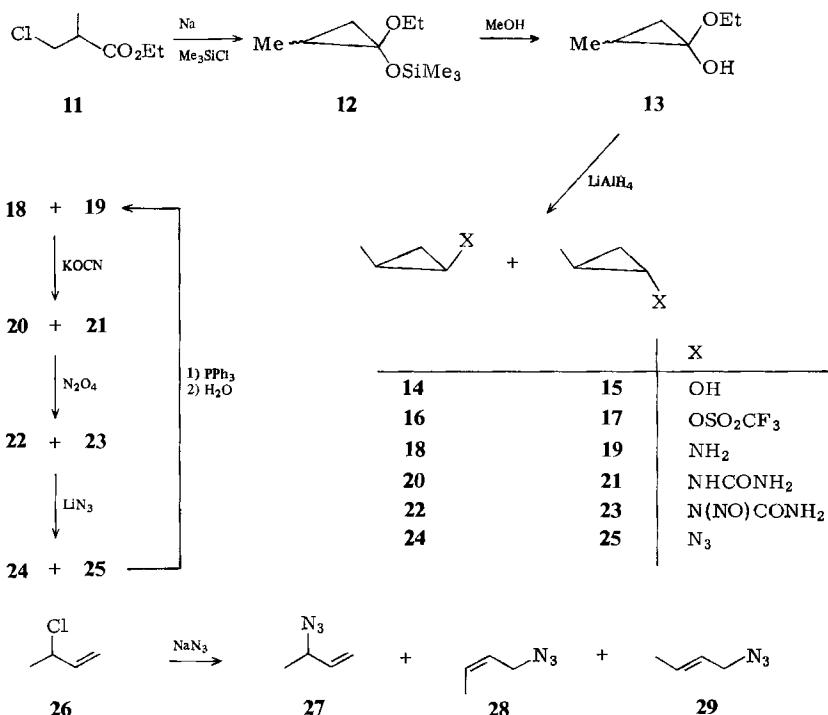


Unter geeigneten Bedingungen reagieren auch andere Nucleophile mit **3** zu Cyclopropylprodukten. Mit $\text{QCN}^{10})$ in Cyclopentan erhielt man nur Cyclopropylcyanid (**8**). Dagegen lieferte **3** mit QBr in Cyclopentan neben **9** auch (abhängig von den Reaktionsbedingungen) 1.4–5% Allylbromid (**10**). Die Reaktion verläuft mit dem schwächeren Nucleophil Bromid etwa 40mal langsamer als mit Azid.

Die Umsetzungen von **3** unter Ringerhaltung weisen auf eine S_N2 -Reaktion am Dreiring. Mit starken Nucleophilen in Form von Phosphoniumsalzen in aprotischen Lösungsmitteln lässt sich die Ringöffnung zum Allylkation vollständig zurückdrängen.

Reaktionen von 2-Methylcyclopropylsulfonaten

Die bekannte Darstellung von Cyclopropanol aus 1-Ethoxycyclopropanol¹⁴⁾ wurde auf die Synthese der 2-Methylcyclopropanole (**14**, **15**) übertragen. Die Cyclisierung des β -Chloresters **11**¹⁵⁾ mit Natrium-Sand und Chlortrimethylsilan in Ether lieferte **12** (80% Ausb.), dessen Spaltung in Methanol zu **13** führte (78% Ausb.). Die Behandlung mit Lithiumalanat in Ether ergab die Alkohole **14** und **15** (79:21), die durch Hochdruck-Flüssigkeitssch chromatographie getrennt und mit Hilfe ihrer NMR-Spektren eindeutig zugeordnet werden konnten. Die Triflate **16** und **17** waren nach Standardmethoden⁷⁾ zugänglich. Aus den bereits beschriebenen Aminen **18**^{9,16,17)} und **19**^{9,16,17)} erhielt man mit Kaliumcyanat die Harnstoffe **20**¹⁷⁾ und **21**^{17,18)} (88% Ausb.), die durch Nitrosierung mit Distickstofftetroxid und Natriumacetat in Ether in die Nitrosoharnstoffe **22**¹⁷⁾ und **23**^{17,18)} übergeführt wurden (89% Ausb.). Deren Desaminierung lieferte neben **27**, **28** und **29** als Hauptprodukte die Azide **24** und **25**. Zum Strukturbeweis wurden **24** und **25** durch Behandlung mit Triphenylphosphan und anschließende Hydrolyse stereospezifisch zu den Aminen reduziert¹⁹⁾. Aus **24** erhielt man **18**, **25** ergab **19**. Die Azide **27**, **28** und **29** wurden aus dem Chlorid **26** und Natriumazid in wäßrigem Ethanol synthetisiert²⁰⁾ (siehe auch Tab. 1, Zeile 11).



Tab. 1. Produktverteilung (%) aus der Umsetzung von **16** und **17** mit QN_3 und zum Vergleich: Bildung von Aziden aus **26** ($\text{Q} = \text{Bu}_3^n\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{P}$)

| Zeile | Substrat | Bedingungen | 24 | 25 | 27 | 28 | 29 |
|-------|--------------------------------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 16 ^{a)} | Cyclopantan, 25 °C ^{b)} | — | 98.7 | 0.6 | Spur | 0.7 |
| 2 | 16 ^{a)} | Cyclopantan, 50 °C ^{b)} | — | 97.2 | 1.2 | 0.3 | 1.3 |
| 3 | 16 ^{c)} | Cyclopantan, 70 °C ^{d)} | — | 86.6 | 6.1 | 1.2 | 6.1 |
| 4 | 16 ^{a)} | Cyclopantan, 50 °C ^{b,e)} | — | 94.6 | 2.2 | 0.6 | 2.6 |
| 5 | 16 ^{a)} | Cyclopantan, 50 °C ^{b,f)} | — | 88.3 | 4.6 | 1.5 | 5.6 |
| 6 | 16 — ^{g)} , | 50 °C | — | 93.2 | 2.7 | 0.8 | 3.3 |
| 7 | 17 ^{a)} | Cyclopantan, 50 °C ^{b)} | 11.3 | — | 39.4 | 3.7 | 45.6 |
| 8 | 17 ^{a)} | Cyclohexan, 70 °C ^{b)} | 7 | — | 39 | 8 | 46 |
| 9 | 17 ^{a)} | Cyclopantan, 50 °C ^{h)} | 10.3 | — | 37.0 | 6.4 | 46.3 |
| 10 | 17 — ^{g)} , | 50 °C | 2.8 | — | 34.8 | 11.0 | 51.4 |
| 11 | 26 ⁱ⁾ | $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, 90 °C ^{j)} | — | — | 41 | 10 | 49 |

^{a)} Substrat 0.02 M. — ^{b)} QN_3 0.025 M. — ^{c)} Substrat 0.22 M. — ^{d)} QN_3 0.22 M. — ^{e)} QOMs zugefügt (0.05 M). — ^{f)} QOMs zugefügt (0.1 M). — ^{g)} Kein Lösungsmittel, 1.25facher Überschuß an QN_3 . — ^{h)} QN_3 0.075 M. — ⁱ⁾ Substrat 2.6 M. — ^{j)} NaN_3 3.1 M.

Die Stereochemie der nucleophilen Substitution an Cyclopropanen wurde mit Hilfe der Triflate **16** und **17** untersucht. Diese wurden unter verschiedenen Bedingungen mit QN_3 umgesetzt. Die Ergebnisse (Tab. 1) lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Cyclopropylazide **24** und **25** entstehen nur unter Inversion der Konfiguration (> 99.8% für **25** aus **16**, > 99.5% für **24** aus **17**).
2. Im Gegensatz zu **3** ergeben **16** und besonders **17** zusätzlich allylische Azide. Diese stehen schon bei Raumtemperatur miteinander im Gleichgewicht²⁰⁾. Daher findet man ähnliche Verhältnisse **27/28/29** aus **16**, **17** und **26**.
3. Konkurrenzversuche zeigen, daß QN_3 erheblich schneller mit **3** reagiert als mit **16** oder **17**, die sich in ihrer Reaktivität nur unerheblich unterscheiden. Aus dieser Aussage und den Produktverteilungen läßt sich ableiten, daß die Geschwindigkeit der Substitution unter Ringerhaltung ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion) in der Reihenfolge **3** > **16** > **17** abnimmt. Wachsende sterische Hinderung (bei **16** beim Austritt der Sulfonatgruppe, bei **17** beim Eintritt des Nucleophils) sollte dafür verantwortlich sein²¹⁾. Andererseits lassen bekannte Solvolysedaten⁷⁾ den Schluß zu, daß die Geschwindigkeit der Substitution unter Ringöffnung ($\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion) in der Reihenfolge **3** < **16** < **17** zunimmt. Die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse stehen damit im Einklang.
4. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil cyclischer Azide aus **16** und **17** ab (Tab. 1, Zeile 1 und 2 sowie 7 und 8). Erhöht man die Nucleophilkonzentration oder arbeitet ohne Lösungsmittel, so vergrößert sich die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich. Gleichzeitig steigt die Ausbeute allylischer Azide (Zeile 1 und 6 sowie 7, 9 und 10). Offensichtlich fördern die höheren Konzentrationen in stärkerem Ausmaß die $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion als die Direktsubstitution. Dies kann auf den Salzeffekt des QN_3 , der in schwach solvatisierenden Lösungsmitteln ausgeprägt sein sollte, zurückgeführt werden. Einen Hinweis darauf gibt der vergrößerte Anteil an **27**, **28** und **29** bei der Zugabe an QOMs (Zeile 1, 4 und 5).

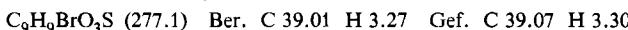
Diskussion

Wie die Versuche zeigen, entstehen aus reaktiveren Cyclopropylsulfonaten mit starken Nucleophilen ungewöhnlich große Anteile an ringerhaltenen Substitutionsprodukten. Diese resultieren aus S_N2-Reaktionen am Cyclopropan-Kohlenstoffatom, die erfolgreich mit der Ringöffnung zu allylischen Carbokationen konkurrieren können. Die Bedeutung der beiden Reaktionswege wird durch die Wahl des Nucleophils und die Reaktionsbedingungen bestimmt. Substitutionen unter Ringerhaltung laufen streng stereospezifisch unter Inversion ab. Die S_N2-Reaktion am Cyclopropan-Kohlenstoffatom erfolgt demnach mit Walden-Umkehr, wie sie stets bei nucleophilen Direktsubstitutionen gefunden wurde.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse, Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum, danke ich für wertvolle Anregungen bei der Durchführung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Cyclopropyl-4-brombenzolsulfonat (2): Cyclopropanol (**4**)¹⁴⁾ wurde ähnlich wie für Cyclopropyl-4-methylbenzolsulfonat (**1**) beschrieben⁷⁾ mit 4-Brombenzolsulfonylchlorid in Pyridin umgesetzt. Man erhielt **2** mit 81% Ausb., Schmp. 51 °C (aus Pentan). – IR (CCl₄): 3100, 3030, 1585, 1480, 1395, 1385, 1365, 1280, 1210, 1195, 1180, 1140, 1095, 1070, 1050, 1025, 1015, 955, 850, 715 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.55 – 0.8 m (4H), 4.02 m (1-H), 7.75 m (4H).



[1-D]Cyclopropanol ([1-D]-4): 1-Ethoxycyclopropanol²²⁾ wurde ähnlich wie in der Literatur beschrieben¹⁴⁾ mit Lithiumaluminiumdeuterid behandelt. Präparative GC (1-m-Säule mit 20% Marlophen auf Chromosorb P, Raumtemp.) lieferte [1-D]-4 mit 26% Ausb. und einer Reinheit von 99.7% (GC). – IR (CCl₄): 3630, 3320, 3100, 3020, 2260, 1450, 1270, 1150, 1020, 970, 930 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.45 – 0.6 m (4H), 1.95 s (OH). Deuterierungsgrad nach NMR > 95%.

3-Chlor-2-methylpropansäure-ethylester (11): Die Addition von Chlorwasserstoff an Methacrylsäure-ethylester ergab in Anlehnung an Lit.²³⁾ **11**, Sdp. 74 – 76 °C/25 Torr (Lit.¹⁵⁾ Sdp. 60 – 63 °C/11 – 12 Torr), Reinheit 97.8% (GC). – IR (Film): 2980, 2940, 2900, 1725, 1465, 1380, 1370, 1340, 1310, 1270, 1250, 1210, 1180, 1115, 1100, 1080, 1050, 1030, 945, 870, 855, 765, 735 cm⁻¹. – Die NMR-Daten stimmten mit der Lit.²⁴⁾ überein.

1-Ethoxy-2-methyl-1-(trimethylsilyloxy)cyclopropan (12): Durch Einwirkung von Natrium-Sand und Chlortrimethylsilan auf **11** erhielt man analog einem Literaturverfahren²⁵⁾ die beiden epimeren Cyclopropane **12**, Sdp. 61 – 63 °C/20 Torr, Ausb. 80%. – IR (Film): 3080, 2970, 2920, 2880, 1450, 1360, 1280, 1250, 1200, 1160, 1125, 1110, 1090, 1055, 1015, 1000, 980, 955, 910, 880, 845, 760 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.18 s (Si(CH₃)₃), 0.20 s (Si(CH₃)₃), 0.3 – 0.48 m (1H), 0.78 – 1.3 m (8H), darin 1.17 t (J = 7 Hz, OCH₂CH₃), 1.20 t (J = 7 Hz, OCH₂CH₃), 3.46 – 3.82 m (OCH₂). Laut NMR-Spektrum beträgt das Epimerenverhältnis 3 : 2.

1-Ethoxy-2-methylcyclopropanol (13): **12** wurde ähnlich wie in der Lit. beschrieben²²⁾ mit Methanol umgesetzt. Man erhielt die beiden epimeren Cyclopropanole **13** mit 78% Ausb., Sdp. 56 °C/12 Torr. – IR (Film): 3360 (OH), 3080, 2970, 2930, 2880, 1470, 1450, 1390, 1360, 1270, 1210, 1160, 1110, 1080, 1050, 1000, 960, 935, 890, 860 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.5 m (1H), 0.9 – 1.45 m, 3.77 q (J = 7 Hz, OCH₂), 4.4 s, br (OH, Lage konzentrationsabhängig).

2-Methylcyclopropanole (14, 15): Die Umsetzung von 13 mit Lithiummalanat lieferte in Anlehnung an Lit.¹⁴⁾ 14 und 15 im Verhältnis 3.7:1 (GC). Die Alkohole wurden durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (Säule 25 × 2.5 cm, Si60/5 μ , Laufmittel Ether/Pentan 1:1, 4 ml/min) getrennt. Unter diesen Bedingungen besaß 15 und bei GC-Analysen (Kapillarsäulen, belegt mit Carbowax oder Polypropylenglycol) 14 die größere Retentionszeit. Die eingeengten Fraktionen der Flüssigkeitschromatographie konnten direkt zur Synthese der entsprechenden Trifluormethansulfonate eingesetzt werden. Zur spektroskopischen Untersuchung wurden 14 und 15 durch präparative GC (1-m-Säule mit 20% Marlophen auf Chromosorb P, 30 °C) gereinigt.

14: IR (CCl₄): 3600, 3300, 3070, 3000, 2950, 2880, 1445, 1330, 1265, 1210, 1150, 1040, 1005, 965, 905, 850 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃)⁷⁾: δ = 0.1 – 1.15 m (3 H), 1.24 d, br (J = 4 – 5 Hz, CH₃), 2.38 s (OH), 3.51 td (J = 5 – 6 und 3 Hz, 1-H). Zusatz von Eu(fod)₃ ergab folgende (relative) LIS-Werte: 1-H 1.00, CH₃ 0.5, OH 4.

15: IR (CCl₄): 3600, 3280, 3070, 2990, 2950, 2870, 1450, 1370, 1305, 1265, 1205, 1150, 1090, 1055, 1035, 1005, 925, 890, 880 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃)^{7,26)}: δ = 0.1 – 1.25 m (6 H), darin 1.05 d, br (CH₃), 2.7 s (OH), 3.19 m (1-H). Zusatz von Eu(fod)₃ ergab folgende (relative) LIS-Werte: 1-H 1.00, CH₃ 0.2, OH 4.

Trifluormethansulfonate: Folgendes Verfahren ermöglichte es, die Trifluormethansulfonate 3, [1-D]-3, 16 und 17 mit der erforderlichen Reinheit zu synthetisieren: Eine Lösung von 12 mmol des Alkohols (4, [1-D]-4, 14, 15) in 20 ml wasserfreiem Pyridin wurde bei –5 °C innerhalb von 30 min mit 5.0 g (20 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid²⁷⁾ versetzt. Man ließ 1 h bei 0 °C und 3 h bei 5 °C röhren, versetzte portionsweise bei –5 °C mit 50 g Eiswasser und extrahierte 3 mal mit je 50 ml Ether. Die vereinigten Etherauszüge wurden 2 mal mit verd. Salzsäure (auf –35 °C vorgekühlt), mit kalter gesätt. NaHCO₃-Lösung und mit Eiswasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und durch Destillation über eine Vigreux-Kolonne eingeengt. Nach einer Kurzwegdestillation i. Vak. wurde das Sulfonat durch präparative GC (0.5-m-Säule mit 20% Siliconöl SE 30 auf Chromosorb P, 20 °C) gereinigt.

3: Ausb. 52%; GC-Reinheit > 99%; n_D^{20} = 1.3655. – IR (CCl₄)⁷⁾: 1425, 1250, 1215, 1150, 1035, 950, 865 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃)⁷⁾: δ = 0.7 – 1.4 m (4 H), 4.53 (sept, 1-H).

[1-D]-3: IR (CCl₄): 1430, 1240, 1215, 1155, 1140, 1035, 970, 945, 840, 700 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7 – 1.35 m. Deuterierungsgrad nach NMR > 97%.

16: Ausb. ca. 35%; GC-Reinheit 99.7% (Anteil 17 < 0.1%). – IR (CCl₄): 1420, 1250, 1210, 1150, 1045, 960, 920, 870 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.65 – 1.45 m (6 H), 4.50 m (1-H).

17: Ausb. ca. 33%; GC-Reinheit 99.6% (Anteil 16 < 0.1%). – IR (CCl₄): 1420, 1245, 1210, 1150, 1045, 985, 905 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.58 – 0.9 m (1 H), 1.10 d, br (J = 6 Hz, CH₃), 1.17 – 1.65 m (2 H), 4.18 dt (J = 6.5 und 2.4 Hz, 1-H).

17 ist in Reinsubstanz bei Raumtemp. nur kurze Zeit stabil, zeigt aber in unpolaren Lösungsmitteln eine größere Beständigkeit. Auf einer 35-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl OV 101, 30 °C, betragen die Retentionszeiten (min): 3 12.4, 16 20.1, 17 17.1.

Azidocyclopropan (6): Aus *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff wurde wie in der Lit.²⁸⁾ beschrieben 6 synthetisiert und durch präparative GC (3-m-Säule mit 15% Fluorsiliconöl QF 1 auf Chromosorb P, 20 °C) isoliert, Reinheit > 98%. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.65 s (2 H), 0.72 m (2 H), 2.94 m (1 H). Zusatz von Eu(fod)₃ bewirkte nur geringe Tieffeldverschiebungen der Signale. Die folgenden (relativen) LIS-Werte sind daher nur Überschlagswerte: 0.3, 0.8, 1.0 (1-H).

3-Azidopropen (7): Allylchlorid wurde ähnlich wie in der Lit.²⁹⁾ angegeben mit Natriumazid umgesetzt. Die Reinigung erfolgte nicht durch Destillation bei Normaldruck, sondern durch Umkondensieren bei 10^{–3} Torr und präparative GC (3-m-Säule mit Siliconöl OV 101 auf Chromosorb P, 30 °C), Reinheit > 99%. – IR (CCl₄): 2100, 1440, 1420, 1250, 1215, 990, 935, 875 cm⁻¹. –

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.79 d, br (J = 5.8 Hz, CH₂N₃), 5.15 – 5.5 m (C=CH₂), 5.90 tdd (J = 5.8, 9.4 und 17.4 Hz, CH=C).

N-(2-Methylcyclopropyl)harnstoffe (20, 21): Die Umsetzung der Aminhydrochloride von **18**^{16,17)} und **19**¹⁶⁾ mit Kaliumcyanat in wäßriger Lösung (1 h unter Rückfluß) ergab mit 88% Ausb. die Harnstoffe **20**¹⁷⁾ und **21**¹⁸⁾.

N-(2-Methylcyclopropyl)-N-nitrosoharnstoffe (22, 23): Die Nitrosierung von **20** und **21** mit Distickstofftetroxid in Ether lieferte analog einem Literaturverfahren²⁸⁾ die Nitrosoharnstoffe **22**¹⁷⁾ und **23**¹⁸⁾ mit 89% Ausb.

1-Azido-2-methylcyclopropane (24, 25): Durch Zersetzung von **22** und **23** in methanolischer Lithiumazid-Lösung erhielt man in Anlehnung an Lit.²⁸⁾ neben den Butenylaziden **27**, **28** und **29** als Hauptprodukte **24** und **25**, die durch präparative GC (zunächst 3-m-Säule mit 20% Squalan auf Chromosorb P, dann 3-m-Säule mit 15% Fluorsiliconöl QF 1 auf Chromosorb P, 20 °C) abgetrennt wurden.

24: Reinheit > 98%. – IR (CCl₄): 3070, 3000, 2960, 2920, 2870, 2100, 1440, 1370, 1330, 1270, 1195 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.18 – 0.48 m (*cis*-3-H), 0.7 – 1.3 m (5 H), darin 1.15 d, br (CH₃), 3.00 td, br (J = ca. 7 und 4 Hz, 1-H). Zusatz von Eu(fod)₃ führte zu folgenden Überschlagswerten für LIS_{rel.} (vgl. Anmerkungen zu Werten von **6**): 0.6 (*cis*-3-H), 0.3 (CH₃), 1.0 (1-H).

25: Reinheit > 99%. – IR (CCl₄): 3070, 3000, 2960, 2930, 2870, 2100, 1445, 1395, 1380, 1300, 1270, 1205 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.38 – 0.62 m (1 H), 0.68 – 1.15 m (5 H), darin 1.06 d, br (CH₃), 2.60 m (1-H). Nach Zusatz von Eu(fod)₃ fand man folgende Überschlagswerte für LIS_{rel.}: 0.15 (CH₃), 1.00 (1-H).

Zum Strukturbeweis wurden **24** und **25** zu den bekannten Cyclopropylaminen^{16,17)} reduziert¹⁹⁾: 25 µl **24** oder **25** und 130 mg Triphenylphosphoran in 1 ml Pentan wurden 20 h bei Raumtemp. gerührt. Man ließ 1 h mit dem gleichen Volumen stark verdünnter Salzsäure röhren, versetzte bei 0 °C mit einem Überschuß an Natriumhydroxid, trocknete die abgetrennte Pentanphase über Kaliumcarbonat und analysierte gaschromatographisch (144-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 60 °C; Ret.-Zeiten **18** 22.6 min, **19** 21.8 min). **24** ergab nur **18**, **25** ausschließlich **19**. Das gleiche Ergebnis lieferten die Azide bei der katalytischen Hydrierung mit Platindioxid oder Palladium/Kohle, wobei allerdings zahlreiche weitere Produkte gebildet wurden.

Azidobutene 27, 28 und 29: 3-Chlor-1-butene (**26**) ließ sich in Anlehnung an ein Literaturverfahren²⁹⁾ mit Natriumazid umsetzen (Produktzusammensetzung siehe Tab. 1, Zeile 11). Nach Umkondensieren bei 10⁻³ Torr wurden die Produkte durch präparative GC (3-m-Säule mit 15% Fluorsiliconöl QF 1 auf Chromosorb P, 20 °C) getrennt. Da sich **27**, **28** und **29** schon bei Raumtemperatur ineinander umwandeln²⁰⁾, war es sinnvoll, die Azide im Tiefkühlschrank oder bei Trockeneistemperatur aufzubewahren.

3-Azido-1-butene (27): Reinheit > 98%. – IR (CCl₄): 3080, 2970, 2930, 2870, 2100, 1450, 1420, 1375, 1310, 1245, 1045, 990, 935, 885, 710 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40 d (J = 7 Hz, CH₃), 4.04 t, br (J = 7 Hz, CH₂N₃), 5.07 – 5.46 m (C=CH₂), 5.55 – 6.15 m (CH=C).

(Z)-1-Azido-2-butene (28): Reinheit > 97%. – IR (CCl₄): 3020, 2970, 2920, 2100, 1445, 1405, 1375, 1300, 1260, 1240, 1210, 975, 875, 720 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.77 d (J = 6 Hz, CH₃), 3.85 d, br (J = 6 Hz, CH₂N₃), 5.72 m (CH=C).

(E)-1-Azido-2-butene (29): Reinheit 93.6%. – IR (CCl₄): 3010, 2960, 2940, 2920, 2850, 2100, 1440, 1380, 1345, 1235, 965, 880 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.86 d, br (J = 5 Hz, CH₃), 3.76 d, br (J = 5 Hz, CH₂N₃), 5.27 – 6.15 (CH=C).

Tributylhexadecylphosphoniumazid¹⁰⁾ (QN₃): Eine Lösung von 25.1 g (49.4 mmol) Tributylhexadecylphosphoniumbromid (QBr) in 500 ml Ether wurde 7mal mit 900 ml einer 4.4 M, wäßri-

gen Natriumazid-Lösung ausgeschüttelt. Die abgetrennte Etherphase wurde zunächst im Rotationsverdampfer und dann bei 10^{-3} Torr (4 h, 70 °C) vom Lösungsmittel befreit. Ausb. 21.8 g (94%) hellbrauner, wachsartiger Feststoff. – IR (Film): 3300, 2960, 2920, 2850, 2000, 1470, 1100, 720 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.99 t, br (ca. 12H, CH₃), 1.33 m, br (ca. 40H, C – CH₂ – C), 2.15 – 2.8 m, br (ca. 8H, CH₂P).

Zur Überprüfung der Reinheit wurde QN₃ in Toluol mit einem Überschuß an Cyclopentyltosylat 18 h bei 50 °C gerührt. Die Reaktionslösung wurde umkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Cyclopentylazid und Cyclopentylbromid waren im Verhältnis 99.25 : 0.75 entstanden. Demnach war in dem eingesetzten Phosphoniumsalz zu 99.25% Bromid gegen Azid ausgetauscht worden.

QN₃ ließ sich auch durch eine analoge Austauschreaktion ausgehend von Tributylhexadecylphosphonium-methansulfonat (QOMs) herstellen, wobei ein geringerer Natriumazid-Überschuß ausreichte.

Tributylhexadecylphosphonium-methansulfonat (QOMs): Eine Lösung von 7.50 g (68.1 mmol) Methyl-methansulfonat und 34.57 g (68.1 mmol) QBr in 2 l Ether wurde 32 h bei Raumtemp. und 9 h unter Rückfluß gerührt. Danach entfernte man das Lösungsmittel zunächst im Rotationsverdampfer und dann bei 10^{-3} Torr (2 h/100 °C). Ausb. 35.6 g (100%) hellbrauner, wachsartiger Feststoff. – IR (Film): 3000, 2950, 2920, 2850, 1465, 1415, 1380, 1350, 1315, 1300, 1200, 1100, 1040, 1005, 920, 810, 760, 720 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.8 – 1.8 m, br (ca. 52H), 2.1 – 2.8 m, br (ca. 11H), darin 2.41 s (SCH₃).

Tributylhexadecylphosphonium-cyanid¹⁰⁾ (QCN): Eine Lösung von 13 g (25 mmol) QOMs in 50 ml Ether wurde 2mal mit 35 ml einer 6.6 M, wäßrigen Kaliumcyanid-Lösung ausgeschüttelt. Die abgetrennte Etherphase wurde zunächst im Rotationsverdampfer und dann bei 10^{-3} Torr (2 h/80 °C) vom Lösungsmittel befreit. Ausb. 10.8 g (96%) hellbrauner, wachsartiger Feststoff. – IR (Film): 2930, 2860, 2060, 1470, 1425, 1385, 1350, 1320, 1290, 1235, 1100, 1010, 975, 920, 830, 725 cm⁻¹. – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.75 – 1.15 t, br (CH₃), 1.15 – 1.8 m, br (C – CH₂ – C), 2.15 – 2.85 m, br (CH₂P).

Umsetzung von Cyclopropylsulfonaten mit Phosphoniumsalzen

Methode A (Umsetzung in Lösung): Lösungen des Sulfonats (**1**, **3**, [1-D]-**3**, **16**, **17**) und des Phosphoniumsalzes QX (X = N₃, Br, CN, OMs) in Cyclohexan, Cyclopantan, Toluol oder wasserfreiem THF wurden in geschlossenen Kolben oder Ampullen erwärmt. Für X = N₃ konnte der Reaktionsverlauf mit Hilfe IR-Spektren entnommener Proben verfolgt werden (Intensitätsabnahme der QN₃-Bande bei 2000, Zunahme der Alkylazidbande bei 2100 cm⁻¹). Die Reaktionsgeschwindigkeiten in verschiedenen Lösungsmitteln konnten auf diese Weise durch Parallelversuche verglichen werden. Die Reaktionslösungen wurden bei 10^{-3} Torr umkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Für die vollständige Umsetzung von **3**, **16** und **17** mit QN₃ wurde die Ausbeute mit Hilfe eines inneren Standards (7, 4-Azido-1-buten³⁰⁾, Cyclohexan) bestimmt. In allen Fällen entstanden die Alkylazide nahezu quantitativ. Die Produkte **6**, [1-D]-**6**, **8**, **9** und **25** wurden durch präparative GC abgetrennt und zusätzlich durch ihre IR- und NMR-Spektren identifiziert.

Die unterschiedliche Reaktivität von **3**, **16** und **17** gegenüber QN₃ wurde durch Konkurrenzversuche abgeschätzt: Mischungen von **3** und **16** bzw. **16** und **17** wurden nach unvollständigem Umsatz mit QN₃ in Cyclopantan umkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Aus den veränderten Eduktverhältnissen und den Produktzusammensetzungen ließen sich die relativen Reaktivitäten abschätzen. **3** reagierte erheblich schneller als **16** (Einzelversuche weisen auf einen Faktor von 5 – 6); **17** setzte sich nur geringfügig schneller als **16** um.

Methode B (Umsetzung ohne Lösungsmittel): Eine Mischung des Sulfonats (**1**, **2**, **16**, **17**) mit QN₃ wurde in Ampullen erwärmt. Die Schmelze wurde in wenig Ether gelöst, umkondensiert und gaschromatographisch analysiert.

Reaktion von 1 mit QN₃: Lösungen von **1** (0.01 M) und QN₃ (0.025 M) in Toluol wurden 20 h bei 150°C bzw. 19 h bei 180°C umgesetzt. **6** konnte weder durch analytische GC noch im IR-Spektrum nachgewiesen werden. Methode B lieferte ähnliche Ergebnisse.

Reaktion von 2 mit QN₃: 300 mg (1.1 mmol) **2** und 650 mg (1.4 mmol) QN₃ wurden 4 h bei 100°C gerührt. Aus der Etherlösung der Schmelze wurde **5** durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (Säule 25 × 2.5 cm, Si 60/5μ, Laufmittel Ether/Hexan 1:1, 6 ml/min) isoliert, Ausb. 207 mg (80%), Schmp. 76°C (aus Pentan). – IR (CCl₄): 2140, 2130, 2100, 1595, 1495, 1385, 1305, 1290, 1195, 1180, 1140, 1130, 1095, 1025, 955, 850, 835 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.55 – 0.8 m (CH₂), 4.03 m (CHO), 7.18 dt (*J* = 9 und ca. 2 Hz, 2 H), 7.93 dt (*J* = 9 und ca. 2 Hz, 2 H). Versuchte man **5** nicht durch HPLC, sondern durch Umkondensieren bei 10⁻³ Torr zu isolieren, so erhielt man eine andere Substanz: IR (Film): 3500, 3400, 3240, 2940, 2870, 1635, 1600, 1510, 1340, 1195, 1170, 1140, 1095, 1025, 955, 850, 780, 730, 675 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.5 – 0.8 m (4 H), 3.94 m (1 H), 4.22 br (2 H, mit D₂O austauschbar), 6.70 dt (*J* = 9 und ca. 2 Hz, 2 H), 7.69 dt (*J* = 9 und ca. 2 Hz, 2 H). Wahrscheinlich handelt es sich um 4-Aminobenzolsulfonsäure-cyclopropylester. Die Umsetzung von **2** mit QN₃ lieferte weder **6** noch **7** (analytische GC). Wurde die Reaktionslösung kurzwegdestilliert, so ließ sich im Rückstand QBr nachweisen.

Reaktion von 3 und [1-D]-3 mit QN₃: Die Umsetzung von **3** mit QN₃ in Cyclohexan, Cyclopentan, Toluol oder wasserfreiem THF ergab als einziges Alkylazid **6** (*7* < 0.5%). Für präparative Zwecke ließ man **3** (0.3 M) mit QN₃ (0.4 M) in Cyclopentan reagieren (66 h/50°C). Analog wurde [1-D]-**6** aus [1-D]-**3** synthetisiert: Reinheit > 99% (nach präparativer GC). – IR (CCl₄): 3100, 3020, 2500, 2430, 2120, 2090, 1290, 1220, 1140, 1025, 900 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.67 m (CH₂), Deuterierungsgrad für 1-D ≥ 98%.

Für kinetische Untersuchungen wurde **3** mit QN₃ in Cyclopentan bei 50°C (Ampullen im Thermostaten) umgesetzt. Nach Umkondensieren (Temp. < 0°C) wurde die Abnahme von **3** gegenüber Toluol als innerer Standard gaschromatographisch gemessen. Man erhielt *k* = (3.2 ± 0.2) · 10⁻³ 1 mol⁻¹ s⁻¹ für [3]₀ = 0.01940 mol l⁻¹, [QN₃]₀ = 0.02617 mol l⁻¹ und *k* = (2.9 ± 0.3) · 10⁻³ 1 mol⁻¹ s⁻¹ für [3]₀ = 0.03982 mol l⁻¹, [QN₃]₀ = 0.02465 mol l⁻¹.

3 (0.02 M) wurde mit QN₃ (0.025 M) in Methanol umgesetzt (45 h/50°C). Man verdünnte mit Wasser, versetzte mit Natriumchlorid und extrahierte 3 mal mit Pentan. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, umkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Es waren ca. 10% **3** umgesetzt worden, wobei **7** und **6** im Verhältnis 30:1 entstanden waren.

Reaktion von 3 mit LiN₃: **3** (0.02 M) wurde mit LiN₃ (0.025 M) in wasserfreiem THF behandelt (22 h/50°C, danach 92 h/70°C). Es wurde umkondensiert und gaschromatographisch analysiert: ca. 60% **3** waren zu **6** und **7** (18:82) umgesetzt worden.

3 (0.02 M) wurde mit LiN₃ (1.8 M) in Methanol erhitzt (5 h/60°C, danach 18 h/90°C). Man versetzte mit Eiswasser und extrahierte 5 mal mit Pentan. Die organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und gaschromatographisch analysiert: Es war nur **7** entstanden (*6* < 3%).

Reaktion von 3 mit QBr: **3** (0.02 M) wurde mit QBr (0.025 M) in Cyclopentan behandelt (87 h/50°C). Nach Umkondensieren zeigte die GC-Analyse: ca. 60% **3** waren zu **10** und **9** (1.4:98.6) umgesetzt worden. Für präparative Zwecke wurde die Lösung von **3** (0.2 M) und QBr (0.25 M) in Cyclopentan 59 h auf 70°C gebracht. Nach einer Kurzwegdestillation wurde gaschromatographisch analysiert. **10** und **9** waren im Verhältnis 5:95 entstanden (98% Umsatz).

Reaktion von 3 mit QCN: **3** (0.02 M) wurde mit QCN (0.025 M) in Cyclopentan 18 h auf 50°C gebracht. GC-Analyse zeigte nach Umkondensieren, daß **8** als einziges Produkt (Allylcyanid < 0.1%) entstanden war (Umsatz ca. 30%). Für präparative Zwecke setzte man die Edukte in

10facher Konzentration um (22 h/50 °C, danach 14 h/70 °C). **8** trat als alleiniges Produkt auf (98.8% Umsatz).

*Reaktion von **16** mit QN_3 :* **16** (0.02 M) wurde mit QN_3 (0.025 M) in Cyclopentan bei 25 bzw. 50 °C umgesetzt. Nach Umkondensieren wurde gaschromatographisch analysiert. Auf einer 35-m-Kapillarsäule, belegt mit Siliconöl OV 101, 25 °C, betrugen die Retentionszeiten (min): **24** 10.9, **25** 9.7, **27** 7.2, **28** 12.7, **29** 11.8 (Produktzusammensetzung siehe Tab. 1, Zeile 1 und 2). Der Umsatz an **16** belief sich auf 30% (163 h/25 °C) bzw. 56% (20 h/50 °C).

Für präparative Zwecke wurde die Lösung von **16** (0.22 M) und QN_3 (0.22 M) in Cyclopentan 89 h auf 70 °C gebracht (Produkte siehe Tab. 1, Zeile 3).

Die Reaktion von **16** (0.02 M) mit QN_3 (0.025 M) in Cyclopentan (19 h/50 °C) wurde auch in Gegenwart von QOMs (0.05 bzw. 0.1 M) durchgeführt (siehe Tab. 1, Zeile 4 und 5), wobei der Umsatz an **16** 55–57% ausmachte.

Die Behandlung von **16** mit QN_3 (1.25facher Überschuß) ohne Lösungsmittel (Methode B, 9 h/50 °C) führte zu 94% Umsatz (Tab. 1, Zeile 6).

*Reaktion von **17** mit QN_3 :* **17** (0.02 M) wurde mit QN_3 (0.025 M) in Cyclopentan (17 h/50 °C, Umsatz an **17** 60%) bzw. in Cyclohexan (64 h/70 °C) umgesetzt (siehe Tab. 1, Zeile 7 und 8). Bei der Behandlung von **17** (0.02 M) mit QN_3 (0.075 M) in Cyclopentan (13 h/50 °C) betrug der Umsatz 94% (Produkte siehe Tab. 1, Zeile 9). Die Reaktion von **17** mit QN_3 (1.25facher Überschuß) ohne Lösungsmittel (Methode B, 12 h/50 °C) führte zu fast vollständigem Umsatz (Tab. 1, Zeile 10).

- 1) Neue Anschrift: Universität GH Siegen, FB 8, Postfach 101240, D-5900 Siegen 21.
- 2) P. Gillespie und I. Ugi, Angew. Chem. **83**, 493 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 503 (1971); W. D. Stohrer und K. R. Schmieder, Chem. Ber. **109**, 285 (1976).
- 3) J. D. Roberts und V. C. Chambers, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5034 (1951).
- 4) H. C. Brown und M. Gerstein, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2926 (1950).
- 5) R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **87**, 395 (1965); C. H. dePuy, L. G. Schnack, J. W. Haussner und W. Wiedemann, ebenda **87**, 4006 (1965).
- 6) U. Schöllkopf, Angew. Chem. **80**, 603 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 588 (1968).
- 7) P. v. R. Schleyer, W. F. Sliwinski, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust und K. Fellenberger, J. Am. Chem. Soc. **94**, 125 (1972).
- 8) D. Seebach, R. Dammann, H. J. Lindner und B. Kitschke, Helv. Chim. Acta **62**, 1143 (1979); L. A. M. Turkenburg, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, C. H. Stam und M. Konijn, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3471 (1982).
- 9) Der Zerfall von Cyclopropandiazonium-Ionen weist auf eine invertierende Direktsubstitution am Dreiring; W. Kirmse und T. Engbert, Angew. Chem. **91**, 240 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 228 (1979).
- 10) D. Landini, A. Maia und F. Montanari, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2796 (1978); D. Landini, A. Maia und F. Montanari, Nouv. J. Chim. **3**, 575 (1979).
- 11) K. Banert und W. Kirmse, J. Am. Chem. Soc. **104**, 3766 (1982).
- 12) Zu analogen aromatischen Substitutionen ausgehend von Brosylaten vgl. L. C. Costa, G. B. Young und G. M. Whitesides, J. Organomet. Chem. **134**, 151 (1977), sowie Lit.¹¹⁾.
- 13) Zur S_N2 -Reaktion alternativen Substitutionsmöglichkeiten am Dreiring diskutieren: H. Yamaguchi, K. Kawada, T. Okamoto, E. Egert, H. J. Lindner, M. Braun, R. Dammann, M. Liesner, H. Neumann und D. Seebach, Chem. Ber. **109**, 1589 (1976); R. W. Gray, C. B. Chapleo, T. Vergnani, A. S. Dreiding, M. Liesner und D. Seebach, Helv. Chim. Acta **59**, 1547 (1976); H. J. Lindner, B. Kitschke, M. Liesner und D. Seebach, ebenda **60**, 1151 (1977); D. Seebach, H. Neumann und R. Dammann, ebenda **62**, 1162 (1979); H. Kunz, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1676 (1976); L. Hülskämper und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **114**, 746 (1981).
- 14) J. Salaün, F. Bennani, J.-C. Compain, A. Fadel und J. Ollivier, J. Org. Chem. **45**, 4129 (1980).
- 15) F. P. Sidelnikova, M. G. Zelenskaya, I. N. Minaeva und M. F. Shostakovskii, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1964**, 2061 [Chem. Abstr. **62**, 9093 b (1965)].
- 16) J. J. Gajewski, R. J. Weber und M. J. Chang, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2100 (1979); T. Engbert, Dissertation, Univ. Bochum 1979.

- 17) W. Kirmse und U. Seipp, Chem. Ber. **107**, 745 (1974).
18) W. Kirmse und H. Urbach, Chem. Ber. **105**, 832 (1972).
19) M. Vaultier, N. Knouzi und R. Carrié, Tetrahedron Lett. **24**, 763 (1983); H. Staudinger und J. Meyer, Helv. Chim. Acta **2**, 635 (1919); H. Staudinger und E. Hauser, ebenda **4**, 861 (1921).
20) A. Gagneux, S. Winstein und W. G. Young, J. Am. Chem. Soc. **82**, 5956 (1960); W. J. le Noble, J. Phys. Chem. **67**, 2451 (1963).
21) Entsprechende Cyclopentylsulfonate verhalten sich ähnlich, vgl. Lit.¹¹⁾.
22) J. Salatin, J. Org. Chem. **41**, 1237 (1976); H. H. Wasserman und D. C. Clagett, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5368 (1966).
23) J. Sienkiewicz und L. Najman, Farmacia (Bucharest) **15**, 263 (1967) [Chem. Abstr. **68**, 21900n (1968)]; V. N. Mikhailova und V. V. Pigulevskii, Zh. Obshch. Khim. **28**, 2265 (1958) bzw. J. Gen. Chem. USSR **1958**, 2302 [Chem. Abstr. **53**, 2080g (1959)].
24) The Sadler Standard N. M. R. Spectra 2223M, Sadler Research Laboratories, Inc., Philadelphia 1967.
25) K. Rühlmann, Synthesis **1971**, 236.
26) R. Köster, S. Arora und P. Binger, Angew. Chem. **81**, 185 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 205 (1969).
27) P. J. Stang und T. E. Dueber, Org. Synth. **54**, 79 (1974).
28) W. Kirmse und H. Schütte, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968).
29) M. O. Forster und H. E. Fierz, J. Chem. Soc. **93**, 1174 (1908).
30) W. Kirmse und H. Arold, Chem. Ber. **101**, 1008 (1968).

[128/84]