

Vielseitige Synthese von Alkynylcyclopropanen aus Olefin-Perchlorvinylcarben-Addukten¹⁾

Thomas Liese und Armin de Meijere*

Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 25. April 1986

1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **3**, darstellbar aus Olefinen **1** und Tetrachlorcyclopropen (**2**), reagieren mit 2 Äquivalenten *n*-Butyllithium (Methylolithium) über die 1-Chlor-1-(chloroethinyl)cyclopropane **5** glatt zu den Lithium-cyclopropylacetyliden **6**, die mit guten bis sehr guten Ausbeuten zu 1-Chlor-1-ethinylcyclopropanen **4** hydrolysiert oder den verschiedensten (1-Chlorocyclopropyl)acetylen-Derivaten **9** elektrophil substituiert werden können. Die Möglichkeit, die so ebenfalls erhältlichen trimethylsilyl-geschützten Acetylene **9-SiMe₃** in 1-Position erneut zu methylieren/substituieren zu **22-SiMe₃** bis **25-SiMe₃** erweitert die Vielseitigkeit der Methode. Darüber hinaus geben die Edukte **3** in Gegenwart von HMPT mit 3 Äquivalenten *n*-Butyllithium die Dilithioderivate **10**, die zu Acetylenen wie **11** und **12** mit gleichartigen 1,2'-Substituenten führen. 1,2'-Bis(trimethylsilyl)-Derivate **11-SiMe₃** werden leichter durch reduktive Silylierung von **3** mit Magnesium/Trimethylsilylchlorid erhalten; sie lassen sich terminal selektiv zu **27-H** desilylieren. Über Umwandlungen an der Dreifachbindung sind aus all diesen Produkten zahlreiche andere synthetisch weiterverwendbare Cyclopropanderivate wie **33**, **37** und **39** zugänglich.

Versatile Synthesis of Alkynylcyclopropanes from Olefin Perchlorvinylcarbene Adducts¹⁾

1-Chloro-1-(trichlorovinyl)cyclopropanes **3**, prepared from olefins **1** and tetrachlorocyclopropene (**2**), readily react with 2 equivalents of *n*-butyllithium (methylolithium) to yield — via 1-chloro-1-(chloroethynyl)cyclopropanes **5** — lithium cyclopropylacetylides **6**, which are hydrolyzed to 1-chloro-1-ethynylcyclopropanes **4** or electrophilically substituted to various (1-chlorocyclopropyl)acetylene derivatives **9** with high to very high yields. The versatility of this method is enhanced by lithiation/substitution of the trimethylsilyl-protected acetylenes **9-SiMe₃** in the 1-position to give **22-SiMe₃** to **25-SiMe₃**. In addition, compounds **3** in the presence of HMPA react with 3 equivalents of butyllithium to yield dilithio derivatives **10**, which lead to derivatives like **11** and **12** with identical 1,2'-substituents. 1,2'-Bis(trimethylsilyl) derivatives **11-SiMe₃** are more easily obtained by reductive silylation of **3** with magnesium/trimethylsilyl chloride; these can be selectively desilylated at the terminal position to give **27-H**. Transformations at the triple bond of all these products make accessible a multitude of different synthetically useful cyclopropane derivatives like **33**, **37**, and **39**.

Die Addition von thermisch ringgeöffnetem Tetrachlorcyclopropen (**2**) (TCCP) — Perchlorvinylcarben — an Olefine macht eine ganze Serie unterschiedlich substituierter 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **3** bequem und in guten Ausbeuten zugänglich²⁾. Da die Trichlorvinylgruppe als Syntheseäquivalent einer Ethinylgruppe angesehen werden kann⁴⁾, eröffnen die Derivate **3** einen neuen,

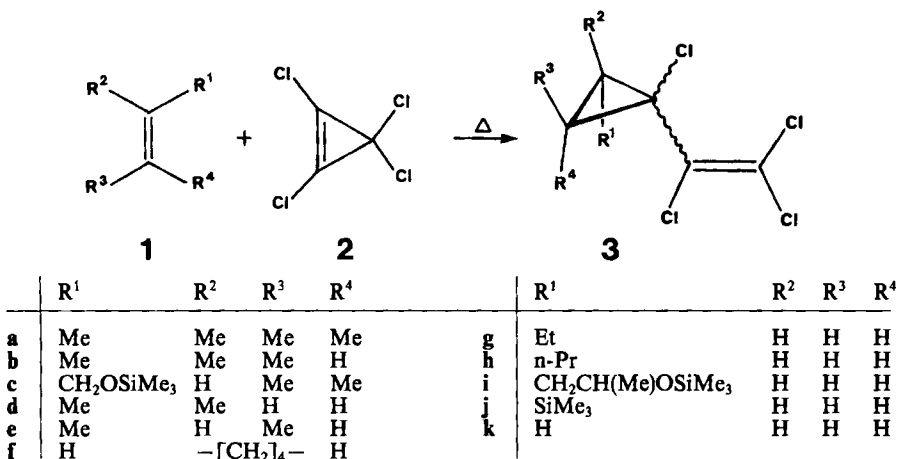
allgemeinen Weg zu vielfältig substituierten Cyclopropylalkinen⁵⁾. Letztere verdienen besonderes Interesse als multifunktionelle Synthesebausteine, die aufgrund der Reaktivität ihrer Dreifachbindung in weitere präparativ anwendbare Cyclopropanderivate umgewandelt werden können. Sie ergänzen somit die Palette der bereits bekannten⁶⁾ Cyclopropyl-Bausteine, die sich in der Organischen Synthese bewährt haben⁷⁾.

Neue 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane und ihr Konformationsverhalten

Die früher beschriebene Arbeitsweise²⁾ zur Addition von TCCP an Olefine in abgeschmolzenen Glasampullen ist hinderlich und nicht geeignet für den Einsatz größerer Olefinüberschüsse oder niedrig siedender Olefine. Wegen der hohen Reaktionstemperaturen (160–170°C) und der nicht zu vermeidenden Bildung von Chlorwasserstoff durch Hydrolyse von TCCP mit Wasserspuren kann nur ein Autoklav aus HCl-beständigem Material wie Hastelloy C4 oder Monel^{8a)} verwendet werden.

Die Ausbeute an **3a** aus Tetramethylethylen (**1a**) und TCCP, die beim Erhitzen äquimolarer Mengen 82% betrug²⁾, ließ sich mit einem 3-molaren Überschuß an **1a** auf 96% steigern (Schema 1).

Schema 1. 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **3** aus Olefinen **1**



Trimethylvinylsilan (**1j**) kann als höhersiedender Ethylenersatz oder funktionelles Ethylen dienen, da die Trimethylsilylgruppe auf einer späteren Reaktionsstufe nötigenfalls gegen Wasserstoff oder andere Gruppen ausgetauscht werden kann. **3j** (*Z/E* = 9.2:1) wurde mit 82proz. Ausbeute erhalten. Schlechtere Ausbeuten lieferten 1-Buten (**1g**) sowie die Trimethylsilylether des Prenylalkohols **1c** und 4-Penten-2-ols (**1i**) (s. Tab. 1), doch wurden die Bedingungen nicht optimiert. Die Addukte der letzteren wurden nach Hydrolyse als die Alkohole **3c-OH** bzw. **3i-OH** isoliert.

Tab. 1. 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **3** aus Olefinen **1** und Tetrachlorcyclopropen (**2**) bei 170°C

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Äquivv. 1	Reakt.- Dauer	Ausb. [%]	Iso- lie- rung ^{b)}
3a	Me	Me	Me	Me	3	15 h	96	A
c	CH ₂ OSiMe ₃	H	Me	Me	1.7	17 h	41 ^{a)}	A
g	Et	H	H	H	3.2	18 h	66	A
i	CH ₂ CH(Me)OTMS	H	H	H	0.85	17 h	50 ^{a)}	A
j	SiMe ₃	H	H	H	2.7	17 h	82	A
k	H	H	H	H	10–20	20 h	82–86	B

^{a)} Isoliert als Alkohole **3c**-OH bzw. **3i**-OH nach Hydrolyse. — ^{b)} A = Vakuumdestillation; B: Vakuumdestillation über 50-cm-Spaltrohrkolonne⁹⁾.

Für die Addition an das niedrigsiedende Ethylen (**1k**) erwies es sich als günstig, Tetrachlorethylen als unter den Bedingungen inertes Lösungsmittel zuzusetzen. Beste Ausbeuten (bis zu 86%^{8b)}) an dem besonders wertvollen C₅-Baustein **3k** wurden im 1 l Hastelloy C4-Autoklaven mit 10–20 molarem Überschuß an Ethylen erhalten^{8b)}. Dabei wurde das Produkt **3k** von dem aus TCCP gebildeten Nebenprodukt Pentachlorpropen nötigenfalls durch Destillation über eine Spaltrohrkolonne⁹⁾ getrennt.

Wie durch Röntgen-Strukturanalyse der (Z)-2-Chlor-3,3-dimethyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropancarbonsäure^{2b)} und Elektronenbeugung an dem Tetramethylderivat **3a**¹⁰⁾ sowie der Stammverbindung **3k**¹¹⁾ bewiesen wurde, liegen diese 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane im Kristall und in der Gasphase ausschließlich in einer für Vinylcyclopropane außergewöhnlichen clinalen (*gauche*) Konformation mit einem Diederwinkel von ca. 90° vor. Bei der Dimethylcarbonsäure^{2b)} sind die beiden clinalen Konformerene diastereomer, daher tritt im ¹³C-NMR-Spektrum dieses Derivates jedes Signal verdoppelt auf. Dabei ist die Rotationsbarriere (z. B. für den Methylester $\Delta G^* = 17.7$ kcal/mol^{2b)}) so hoch, daß die Umwandlung der beiden Konformerene ineinander bei Raumtemperatur bezüglich der NMR-Zeitskala langsam erfolgt. Analog gilt das für das Tetramethylderivat **3a**; in seinem ¹H-NMR-Spektrum treten vier Methylsignale auf, obwohl die beiden clinalen Konformerene von **3a** nur enantiomer sind. Je zwei Methylsignale fallen bei Temperaturerhöhung zusammen; aus der Koaleszenztemperatur *T_c* wurde nach der bekannten Näherungsformel (1)¹²⁾ die Rotationsbarriere $\Delta G^* = 18.6$ kcal/mol abgeschätzt. Ungeklärt ist dabei bisher, warum das Paar von Methylsingulets bei tieferem Feld bei Temperaturerniedrigung zusammenrückt.

$$\Delta G^* = 4.57 T_c (9.97 + \log T_c/\Delta\nu) \quad (1)$$

Der Grund für die außergewöhnlich hohe Rotationsbarriere der Derivate von **3k** dürfte in der sterischen Wechselwirkung vorwiegend der beiden Chlorsubstituenten Cl_E²⁾ und Cl¹ (s. Abb. 1) liegen. Ein Umklappen des (*S*)-clinalen Konformerene in das (*R*)-clinale muß nämlich über eine antiperiplanare (*s-trans*) Konformation erfolgen, in der sich Cl¹ und Cl_E²⁾ sehr nahe kommen, wenn mindestens

einer der beiden Substituenten R_E^2 oder R_E^3 eine Methylgruppe oder ähnlich groß ist. Dieser Verdacht wird erhärtet durch die Beobachtung, daß in Analogen von **3a**, die anstelle von Cl^1 einen kleineren Wasserstoff-^{2b)} oder Fluorsubstituenten¹³⁾ enthalten, die Rotationsbarriere auf ca. 10 kcal/mol absinkt (s. Tab. 2). Auch Tetramethyl(dihalogenvinyl)cyclopropane analog **3a** mit Wasserstoff anstelle von $Cl^{1'}$ und Cl_E^2 haben drastisch niedrigere Rotationsbarrieren als **3a**, während ein Derivat mit H anstelle von Cl_Z^2 eine nur um 2.2 auf 16.4 kcal/mol erniedrigte Barriere aufweist.

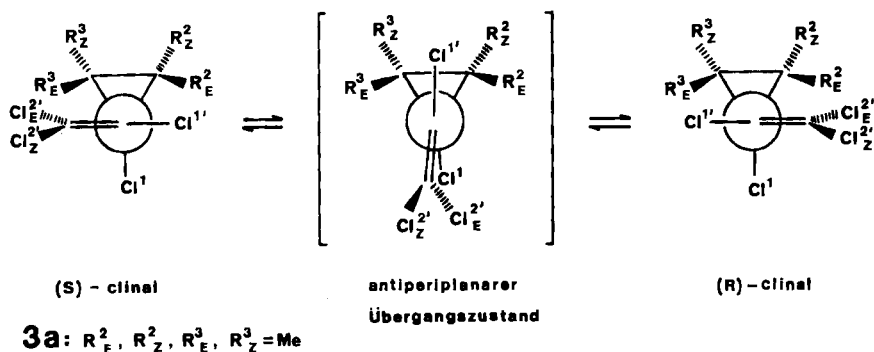


Abb. 1. Rotationsisomerie der 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **3**

Tab. 2. Parameter für das Koaleszenz-Phänomen bei den (Halogenvinyl)cyclopropanen **3k**, **3a** und Analogen (Numerierung s. Abb. 1)

	NMR-Spektrum	$\delta\nu[\text{Hz}]$ ($T[\text{K}]$)	$T_c [\text{K}]$	ΔG^+ [kcal/mol]	kJ/mol	Lit.
3k	^{13}C	319 160	178	7.9	33.0	—
3a	^1H	3.9 303	342	18.6	77.8	—
3a ($Cl_Z^2 = \text{H}$) $\cong (E)\text{-16a-H}$	^1H	4.2 255	304	16.4	68.7	—
3a ($Cl^1 = \text{F}$)	^{13}C	185 173	215	9.8	41.0	13,27)
3a ($Cl^{1'} = \text{H}$)	^1H	—	<298	<16	—	13,31)
3a ($Cl_E^2 = \text{H}$) $\cong (Z)\text{-16a-H}$	^1H	—	<298	<16	—	13,27)

Die Stammverbindung **3k** mit $R^1 - R^4 = \text{H}$ zeigt im ^1H -NMR nur zwei Signale und im ^{13}C -NMR nur ein Triplett für die beiden Cyclopropyl- CH_2 -Gruppen.

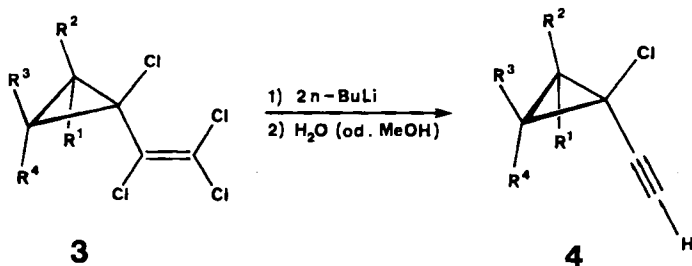
Ab -150°C spaltet sich dieses Signal in zwei Signale mit einer Verschiebungsdifferenz $\Delta\delta = 319 \text{ Hz}$ auf, was nach Gleichung (1) einem $\Delta G^+ = 7.9 \text{ kcal/mol}$ entspricht. Zwar ist diese Rotationsbarriere immer noch höher als die für den Kohlenwasserstoff Vinylcyclopropan¹⁴⁾, doch weitaus niedriger als die des Chlor-

(trichlorvinyl)-Derivats **3a** mit $R^1 - R^4 = \text{Me}$. Das könnte darauf hindeuten, daß die Umwandlung der beiden Konformeren nur von **3k** durch Rotation der Vinylgruppe über den Dreiring erfolgt. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß der in **3a** durch die (Z)-ständigen Methylgruppen ausgeübte Stützeffekt (butterflying effect¹⁵) auf Cl^1 die ungewöhnlich hohe Rotationsbarriere hervorruft.

1-Alkynyl-1-chlorcyclopropane

Für die Behandlung der multifunktionellen 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **3** mit Lithiumalkylen waren nach den für 1,1-Dihalogenocyclopropane¹⁶) und 1,1-Dihalogeneethylen¹⁷) bekannten Halogenaustauschreaktionen zwei möglicherweise miteinander konkurrierende Reaktionsweisen vorauszusehen: Austausch des cyclopropylständigen Chlors gegen Lithium¹⁸) oder Bildung des Carbenoids (E/Z)-**14** durch Halogen-Metall-Austausch an der vinylischen 2'-Position (s. u.). Überraschenderweise erhielt man bei der Umsetzung des Tetramethylderivats **3a** mit zwei Äquivalenten Butyllithium und Hydrolyse lediglich das 1-Chlor-1-ethynylcyclopropan **4a** (Ausb. 82%). Genauso selektiv reagierten alle anderen mit Butyllithium umgesetzten Derivate **3** unabhängig von der Art und der Zahl der Substituenten am Cyclopropanring (Schema 2). Mit einer Ausnahme wurden die Ethynylcyclopropane mit guten bis sehr guten Ausbeuten isoliert (s. Tab. 3).

Schema 2. 1-Chlor-1-ethynylcyclopropane **4** aus **3** (Substituenten s. Tab. 3)

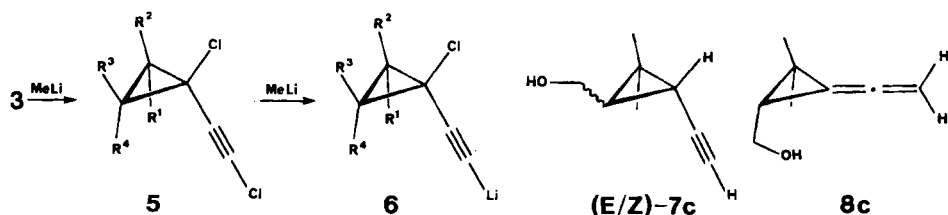


Dieses neue allgemeine Verfahren hat eine größere Anwendungsbreite als die bisher bekannten, weit spezielleren Synthesen von Alkynylcyclopropanen¹⁹⁻²⁴). Wegen der nahe beieinander liegenden Siedepunkte von **4k** und n-Butylchlorid (86 bzw. 79 °C), das aus **3** und n-BuLi entsteht, empfiehlt sich für die Darstellung von **4k** Methyllithium in Diethylether ($\text{MeLi}/\text{Et}_2\text{O}$); dabei ist die Reinigung weniger aufwendig und die Ausbeute höher (91%). Bei der gaschromatographischen Verfolgung des Reaktionsverlaufs von **3k** mit $\text{MeLi}/\text{Et}_2\text{O}$ fiel auf, daß sich das intermediär gebildete (Chlorethynyl)cyclopropan **5k** wesentlich langsamer zum Lithiumacetylid **6k** umsetzte als mit BuLi/Hexan . Diese Tatsache läßt sich allgemein ausnutzen zur Gewinnung der Chlor(chlorethynyl)cyclopropane **5**, die ihrerseits als Vorstufen für weitere Derivate wie Cyclopropylamine¹³) dienen können. Mit einem Äquivalent $\text{MeLi}/\text{Et}_2\text{O}$ entstand beispielsweise aus dem Tetramethylderivat **3a** mit 66proz. Ausbeute das Chloracetylen **5a**, das allerdings noch mit 10% des terminalen Alkins **4a** verunreinigt war.

Tab. 3. 1-Chlor-1-ethinylcyclopropane **4** aus 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropanen **3** (s. Schema 2)

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. in % (Isolierung ^{c)})	
4a	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	82	(A)
b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	80 ^{a)}	(B)
c	CH ₂ OH	H	CH ₃	CH ₃	27 ^{a,b)}	(B)
d	CH ₃	CH ₃	H	H	76	(A)
e	CH ₃	H	CH ₃	H	82	(B)
f	H	-[CH ₂] ₄ -		H	81	(B)
h	n-C ₃ H ₇	H	H	H	92 ^{a)}	(B)
j	SiMe ₃	H	H	H	68	(A)
k	H	H	H	H	91 ^{b)}	(A)

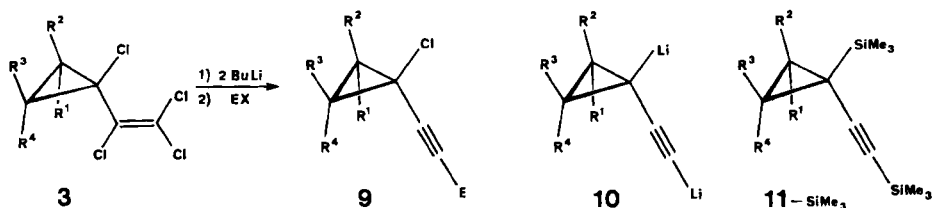
^{a)} Gemisch der Stereoisomeren. — ^{b)} Die Umsetzung erfolgte mit Methyllithium in Diäthyl-ether. — ^{c)} A: Destillation, B: präparative Gaschromatographie.



Bei der Umsetzung des 1-(Hydroxymethyl)-2,2-dimethyl-Derivats **3c-OH** mit 3 Äquivalenten BuLi/Hexan wurden in schlechten Ausbeuten und als Gemisch lediglich die Produkte **(E/Z)-7c** und **8c** isoliert, die durch Halogen-Metall-Austausch auch des cyclopropylständigen Chlors entstanden sein mußten. Die Zuordnung von **(Z)-7c** und **(E)-7c** ließ sich anhand der Kopplungsaufspaltung von 3-H im NMR-Spektrum treffen. Die doppelten Dubletts von 3-H zeigten ⁴J_{3-H,2'-H} = 2.2 und ³J_{1-H,3-H^z} = 8.4 bzw. ³J_{1-H,3-H^e} = 5.4 Hz, im Rahmen des üblichen für vicinale *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten an Cyclopropanringen.

Mit MeLi/Et₂O erhielt man aus **3c-OH** neben **(E/Z)-7c** auch **(E/Z)-4c**, dabei war die mäßige Ausbeute von 27% z. T. auf Verluste bei der GC-Reinigung zurückzuführen.

Schema 3



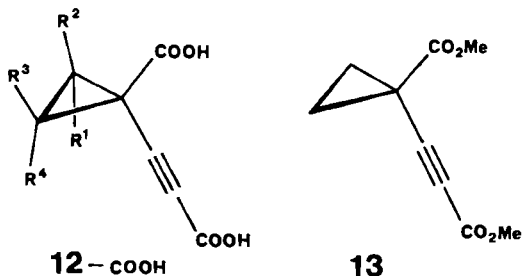
Tab. 4. (1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)acetylen-Derivate **9a-E** aus **3a** (s. Schema 3)

EX	E	Schmp., °C	Ausb. in % (Isolierung ^{a)})
CO ₂	CO ₂ H	159–162	91 (A)
ClCO ₂ Me	CO ₂ Me	—	85 (B)
ClSiMe ₃	SiMe ₃	68	74 (A, C)
(CH ₃ O) ₂ SO ₂	CH ₃	43	68 (D)
CH ₃ I	CH ₃	—	29 (B)
n-BuBr ^{b)}	n-Bu	—	76 (D)
(CH ₃) ₂ CO	(CH ₃) ₂ COH	58.5	83 (C, D)
[CH ₂] ₃ CO	[CH ₂] ₃ COH	102	85 (C)
(H ₂ CO) _n	CH ₂ OH	55	67 (C, D)
NCS ^{c)}	Cl	38	70 (B)
CH ₃ SSCH ₃	SMe	39.5	44 (E)
(CH ₃ CO) ₂ O	COCH ₃	41	54 (C)

^{a)} A: Umkristallisation, B: Destillation, C: Sublimation, D: Säulenchromatographie, E: Gaschromatographie und DC. — ^{b)} Zusatz von 30 mol-% HMPT erforderlich. — ^{c)} *N*-Chlor-succinimid.

Die Lithiumacetylide **6** lassen sich mit nahezu beliebigen Elektrophilen (EX) abfangen und bieten so Zugang zu einer Vielfalt von Cyclopropylacetylen-Derivaten **9**, wie am Beispiel der Tetramethylverbindung **9a** aus **3a** demonstriert wurde (s. Tab. 4).

Die Konstitutionen aller in den Tabellen 3 und 4 erwähnten neuen Verbindungen sind anhand ihrer IR-, ¹H-NMR- (z. T. ¹³C-NMR)- und Massen-Spektren sowie Elementaranalysen gesichert. Die Alkynylgruppe als charakteristisches Strukturmerkmal zeigte in den IR-Spektren sämtlicher Derivate eine diagnostische Bande zwischen 2230 und 2100 cm⁻¹. Die Alkylierung von **6a** gab mit dem „härteren“ Reagenz Dimethylsulfat²⁵⁾ eine bessere Ausbeute an **9a-Me** als mit Methyljodid (68 statt 29%). Mit *n*-Butylbromid wurde eine 76proz. Ausbeute nur unter Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT)²⁶⁾ zur Reaktionsmischung erreicht. Aus **3k** und (*E/Z*)-**3g** erhielt man mit BuLi/Hexan und Trimethylsilylchlorid (TMSCl) neben **9k-SiMe₃** und (*E/Z*)-**9g-SiMe₃** (46 bzw. 14%) noch die Bis(trimethylsilyl)-Derivate **11k-SiMe₃** und (*E/Z*)-**11g-SiMe₃** (18 bzw. 14/24%). Mit MeLi/Et₂O konnte die Bildung des Dilithioderivats **10** vermieden und die Ausbeuten an **9k-SiMe₃** bzw. **9g-SiMe₃** auf je ca. 80% gesteigert werden. Analog

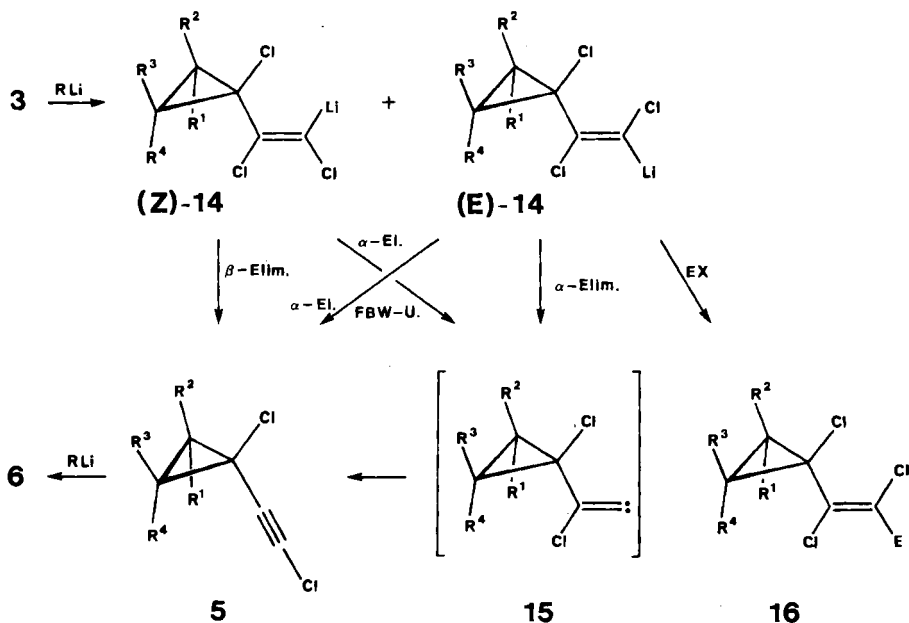


ergab die Metallierung von **3k** mit MeLi/Et₂O und nachfolgende Carboxylierung eine 75proz. Ausbeute der Carbonsäure **9k**-CO₂H. Mit BuLi/Hexan/THF entstand auch hierbei neben **9k**-CO₂H ein Disubstitutionsprodukt **12k**-CO₂H, das wegen der geringen Menge nach Veresterung mit Diazomethan zu **13** allerdings nur anhand seines Massenspektrums identifiziert wurde.

Zum Mechanismus der Alkinbildung aus 1-(Trichlorvinyl)cyclopropanen **3**

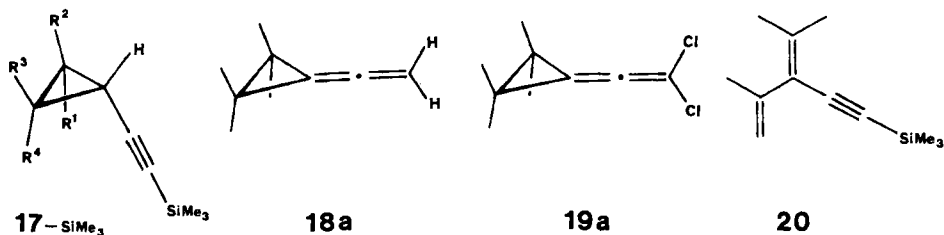
Wie aus den Produkten **9–12** zu schließen ist, gehen die 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **3** von den beiden denkbaren Reaktionsweisen mit Lithiumalkylen (s. o.)^{17,18} primär nur den Halogen-Metall-Austausch an der *gem*-dichlor-substituierten vinyllischen 2'-Position ein. Die resultierenden Carbenoide (*E*)- und (*Z*)-**14** dürften allerdings unterschiedlich weiterreagieren (s. Schema 4). Für Carbenoide des Typs (*Z*)-**14** ist bekannt¹⁷, daß sie bereits unterhalb -100°C β -Eliminierung erleiden, während solche des Typs (*E*)-**14** beständiger sind und mit Elektrophilen abgefangen werden können¹⁷. Tatsächlich konnte (*E*)-**14a** durch Hydrolyse zu **16a**-H in geringen Mengen nachgewiesen werden, wenn die Metallierung von **3a** mit BuLi/Hexan/THF durchgeführt wurde. Dabei wurde die (*E*)-Konfiguration an der Doppelbindung von **16a** bewiesen anhand des ¹H-NMR-Spektrums, das vier Signale für die Methylprotonen zeigt. Authentisches (*Z*)-**16a**-H^{13,27} hat eine deutlich niedrigere Rotationsbarriere als (*E*)-**16a**-H (s. o.) und zeigt deshalb bei Raumtemperatur im ¹H-NMR-Spektrum nur zwei Methylsignale.

Schema 4



Beide stereoisomeren Carbenoide (*Z*)- und (*E*)-**14** können zum Carben **15** α -eliminieren; allerdings wurde in keinem Falle ein für **15** diagnostisches Folgeprodukt beobachtet. Schließlich können die Alkine **5** aus **14** durch die sogenannte *Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung* (FBW-U.) entstehen, die an Carbenoiden des Typs (*Z*)-**14** mit einer in β -(*E*)-Position vorhandenen, stark nucleophilen und damit zur anionotropen Wanderung befähigten Phenyl- oder Cyclopropylgruppe besonders schnell abläuft²⁸⁾. Doch auch (*E*)-**14** könnte so – entweder durch Chlorwanderung oder über **15** – zum Chloralkin **5** reagieren.

Um die Alkinylcyclopropan-Synthese zu verbilligen, wurden andere zur eliminierenden Dechlorierung von 1,2-Dichlorethenen geeignete Reagenzien²⁹⁾ getestet. Mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid entstand aus **3a** eine Mischung aus **4a**, **7a** und unumgesetztem **3a** (1:1.3:3.7). Unter Einwirkung von Magnesium in THF in Gegenwart von TMSCl wurden nach Hydrolyse die Alkinylcyclopropane **7a** (13%), **11a-SiMe₃** (16%), **17a-SiMe₃** (34%) und das Allen **18a** (5%) erhalten.



Mit einem größeren Überschuß an TMSCl bei längerer Reaktionszeit stieg die Ausbeute an bissilyliertem Produkt **11a-SiMe₃** auf 33%. Darüber hinaus wurde **9a-SiMe₃**, das Dichlorallen **19a** und das Ringöffnungsprodukt **20** nachgewiesen. Das nur mit geringem Anteil gebildete **19a** wurde durch Vergleich seines Massenspektrums mit dem einer authentischen Probe^{30,31)} identifiziert. Bei der analogen Umsetzung des am Cyclopropanring unsubstituierten **3k** mit einem je zwanzigfachen Überschuß an Magnesium und TMSCl wurde dagegen das Bis(trimethylsilyl)-Derivat **11k-SiMe₃** als Hauptprodukt (62%) isoliert.

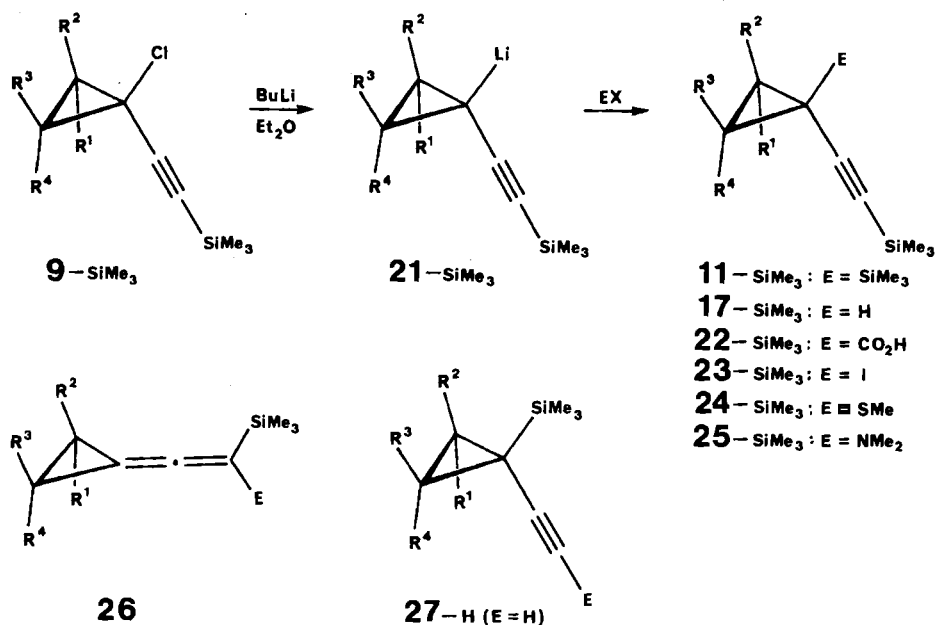
Elektrophile Substitutionen am Cyclopropanring der Alkinylcyclopropane **9-SiMe₃**

Alkinylstabilisierte Cyclopropyl-Anionen wurden bisher lediglich durch Wasserstoff-Metall-Austausch erzeugt³²⁾. Der Halogen-Metall-Austausch des cyclopropylständigen Chlors in **6** zum Dilithio-Derivat **10** gelingt mit überschüssigem BuLi nur in Tetrahydrofuran in Gegenwart von HMPT (s. o.). Dagegen reagiert das [(Trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan **9a-SiMe₃** mit BuLi in Diethylether bei Raumtemperatur glatt zum Anion **21a-SiMe₃**, das mit Elektrophilen in guten Ausbeuten zu den substituierten Alkinen (s. Schema 5) weiter umgesetzt werden kann (s. Tab. 5).

Die Bildung des Lithiumderivats **21a-SiMe₃** wird offenbar durch die carbanionstabilisierende Fähigkeit der Trimethylsilylgruppe³³⁾, vermittelt durch die

Dreifachbindung, günstig beeinflusst. Obwohl Propargyl-Anionen beim Abfang mit Elektrophilen sowohl Alkine als auch Allene ergeben können³⁴⁾, erhielt man Allene des Typs **26a** aus **21a-SiMe₃** nur als Nebenprodukte beim Abfang mit Kohlendioxid oder Iod. Möglicherweise ist dies auch auf den sterischen Anspruch der Trimethylsilylgruppe zurückzuführen, wodurch der Angriff des Elektrophils vorzugsweise auf das propargylständige C-Atom gelenkt wird, wie es auch bei einfachen Propargylderivaten beobachtet wurde³⁵⁾. Bei **21a** kommt sicher noch hinzu, daß bei Bildung des Allens **26a** die Spannungsenergie nicht unbeträchtlich ansteigt.

Schema 5

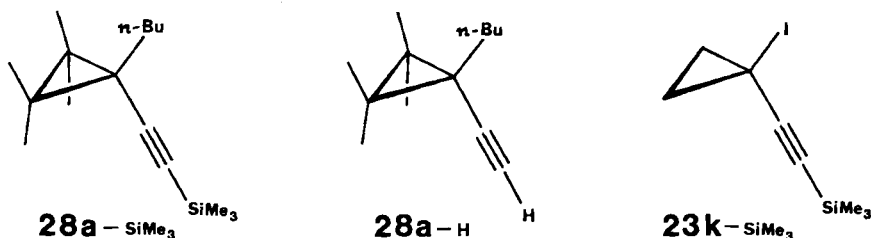
Tab. 5. 1-Substituierte 1-[(Trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropane (s. Schema 5) aus **9a-SiMe₃**

EX	E	Produkte	Ausb. in %
H ₂ O	H	17a-SiMe₃	78
ClSiMe ₃	SiMe ₃	11a-SiMe₃	62
CO ₂	CO ₂ H	22a-SiMe₃	65
		26a-CO₂H	5
I ₂	I	23a-SiMe₃	72
		26a-I	5
MeSSMe	SMe	24a-SiMe₃	33 ^{b)}
RNMe ₂ ^{a)}	NMe ₂	25a-SiMe₃	34

^{a)} R = -OSO₂C₆H₄(CH₃)₃-(2,4,6). — ^{b)} Gaschromatographische Aufarbeitung.

Die [(Trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropane sind als geschützte endständige Alkine³⁶⁾ anzusehen, die nach Entfernung der TMS-Gruppe endständig erneut elektrophil substituiert werden können. Für die Desilylierung von (Trimethylsilyl)alkinen wurden beispielsweise verdünnte Basen, Fluorid-Ionen und Silbernitrat beschrieben³⁷⁾. Die beiden Cyclopropanderivate **11k-SiMe₃** und **9g-SiMe₃** ließen sich mit Natriumcarbonat oder besser Kaliumcarbonat in Methanol bei Raumtemperatur glatt zu den endständigen Alkinen **11k-H** (77% Ausbeute) bzw. **9g-H** (82%) desilylieren.

Vorwiegend desilyliert wird **9a-SiMe₃** auch bei der Umsetzung mit *t*-BuLi in THF/HMPT, Hauptprodukt (74%) ist dabei nach wäßriger Aufarbeitung **9a-H**, daneben treten **17a-H** und **11a-SiMe₃** (s. Tab. 6) auf. Mit *n*-BuLi in THF/HMPT wird **9a-SiMe₃** zwar überwiegend in 1-Position metalliert, das Lithiumderivat **21a-SiMe₃** reagiert unter diesen Bedingungen aber zu einem erheblichen Teil mit dem gebildeten Butylchlorid weiter zu **28a-SiMe₃**, und dieses wird z. T. zu **28a-H** desilyliert.



In 1-Position modifizierte 1-[(Trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropane lassen sich auch direkt aus den 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropanen **3** über **9-SiMe₃** im „Eintopfverfahren“ darstellen, indem man **3** nacheinander mit 2 Äquivalenten BuLi, 1 mol TMSCl, erneut 1 mol BuLi und 1 mol Elektrophil EX behandelt. Auf diese Weise wurde aus **3k** mit Iod im letzten Schritt das Propargyliodid **23k-SiMe₃** (69%) und aus **3a** mit Methanol das Protonierungsprodukt **17a-SiMe₃** (78%) gewonnen.

Die im Hinblick auf Produkte des Typs **9** unerwünschte Bildung des dimetallierten Ethynylcyclopropanderivats **10** ließ sich am Beispiel **10k** gezielt realisieren durch Behandlung von **3k** mit 3 Äquivalenten BuLi; der Abfang mit 2 mol TMSCl lieferte **11k-SiMe₃** in 62proz. Ausbeute. **10k** ist ein neuartiges Propargylbisanion³⁸⁾, bei dem vor allem auch die Frage nach der Konfiguration an C-1 im Vergleich zu denjenigen anderer Cyclopropyl-Anionen³⁹⁾ Interesse verdient.

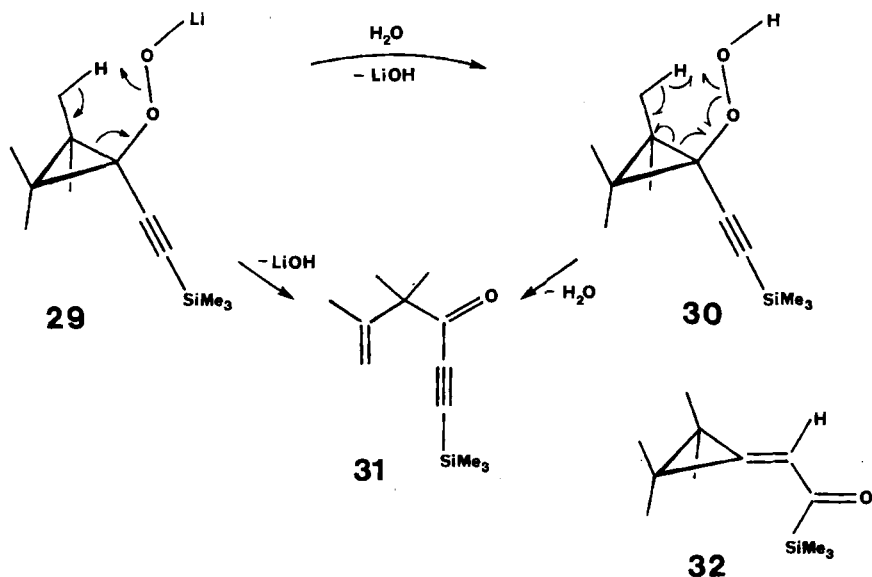
Versuche zur elektrophilen Hydroxylierung von **21a-SiMe₃** durch Behandlung mit Sauerstoff ergaben nicht das **17a-SiMe₃**, entsprechende Cyclopropanol⁴⁰⁾, sondern lediglich **17a-SiMe₃**, **28a-SiMe₃** und das Keton **31** (25% Ausbeute). Die Bildung des letzteren läßt darauf schließen, daß aus **21a-SiMe₃** und Sauerstoff zumindest das Lithiumalkylperoxid⁴¹⁾ entstanden war, dieses aber nicht zum Alkoholat reduziert wurde⁴¹⁾, sondern zu Lithiumhydroxid und **31** fragmentierte. Denkbar ist auch, daß **31** sich erst nach Hydrolyse von **29** aus dem Hydroperoxid **30** durch radikalische Fragmentierung bildete. Nicht völlig gesichert ist die Kon-

stitution eines mit ca. 1% Ausbeute isolierten Nebenproduktes; möglicherweise handelte es sich dabei um das Silylketon **32**.

Tab. 6. Produkte der Umsetzung von **9a-SiMe₃** mit Lithiumalkylen in THF/HMPT unter verschiedenen Bedingungen (Ausbeuten in %)

Reaktionsbedingungen ^{a)}	9a-H	17a-H	11a-SiMe₃	28a-SiMe₃	28a-H
t-BuLi, THF/HMPT 2.5:1 (v/v), 20 min, -78°C	74	7	10	—	—
n-BuLi, THF/HMPT 2.5:1 (v/v), 120 min, -78°C	8	2	—	47	18
n-BuLi, THF/HMPT 4:1 (v/v), 30 min, -78°C	30	16	—	—	25
n-BuLi, Et ₂ O/HMPT 6:1 (v/v) 30 min, 25°C	18	5	5	25	23

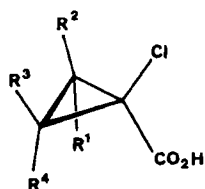
^{a)} Lithiumalkyl, Lösungsmittel, Reaktionstemperatur, -dauer.



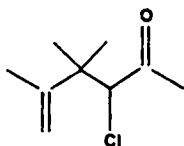
Umwandlung der Alkynylcyclopropane **9-H** an der Dreifachbindung

Die Dreifachbindung in den Alkynylcyclopropanen **9** bietet sich als funktionelle Gruppe für Umwandlungen in andere Cyclopropanderivate an. Beispielsweise liefert die Ozonisierung von **9a-H** in Chloroform und nachfolgende oxidative Aufarbeitung 1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarbonsäure (**33a**) mit 75% Ausbeute. Diese Methode dürfte allgemein für 1-Chlorcyclopropanecarbonsäuren

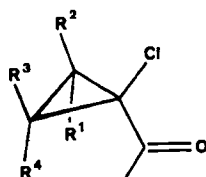
33 aus 9a-H anwendbar sein und ergänzt somit das von Köbrich entwickelte⁴²⁾ und von Weyerstahl ausgebaute⁴³⁾ Verfahren der Carboxylierung von α -Lithiohalogencyclopropanen.



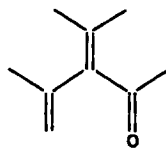
33



34

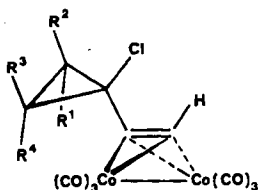


35

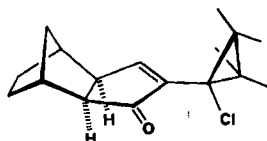
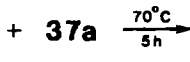


36

Die bekannte Quecksilber(II)-katalysierte Hydratisierung von Alkinen sollte bei den Cyclopropanderivaten 9a-H zu (1-Chlorcyclopropyl)methylketonen 35 führen, für die es bisher keine allgemeine Synthesemethode gibt. Doch führte die Umsetzung von 9a-H mit Methanol und einem aus Quecksilber(II)-oxid und Bortrifluorid-Ether bereiteten Katalysator⁴⁴⁾ zu einem komplexen Produktgemisch, aus dem gaschromatographisch lediglich das ringgeöffnete Keton 34 (14% Ausbeute) isoliert werden konnte. Mit Quecksilber(II)-sulfat in verd. Schwefelsäure erhält man zwar als Hauptprodukt das erwartete Keton 35a, nach gaschromatographischer Isolierung jedoch nur in 16proz. Ausbeute neben den Ringöffnungsprodukten 34 (4%) und 36 (2%).

37a: $R^1 - R^4 = \text{Me}$ 37k: $R^1 - R^4 = \text{H}$ 

38



39

Die Komplexierung der Dreifachbindung mit einer Hexacarbonyldicobalt-Gruppierung wurde von Nicholas und Pettit^{45a)} erstmals ausgenutzt, um Propargylalkohole regioselektiv nucleophil zu substituieren. Da die Hexacarbonylethynylcobalt-Gruppe dabei als außerordentlich guter Elektronendonator auch das intermediäre Kation extrem stabilisiert⁴⁵⁾, könnte ein entsprechend substituiertes Cyclopropylkation eventuell ohne Ringöffnung weiterreagieren⁴⁶⁾. Die potentiellen Vorstufen solcher Cyclopropylkationen⁴⁷⁾, die Komplexe 37a und 37k, ließen sich aus den entsprechenden Ethinylcyclopropanen 9a-H bzw. 9k-H durch Behandlung mit Octacarbonyldicobalt in Diethylether bequem darstellen (87 bzw. 90% Ausbeute). 37a und 37k bilden tiefviolette, luftbeständige Kristalle, in Lösung unter Luftzutritt zersetzen sie sich langsam. Die chemischen Verschiebungen der ¹H-NMR-Signale der 2'-H mit 5.90 (37a) und 5.85 ppm (37k) spiegeln deren vi-

nylischen Charakter wider; in den IR-Spektren fehlt jeweils die Bande bei 3300 cm^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$); die intensiven Carbonylbanden bei 2098, 2058, 2037 und 2023 cm^{-1} (**37a**) korrelieren gut mit den Werten für derartige Komplexe⁴⁸⁾.

In einem orientierenden Versuch wurde geprüft, ob die von Pauson und Khand⁴⁹⁾ beschriebene Cyclopentenon-Synthese sich auch mit **37** durchführen läßt. Tatsächlich gelang sogar die Addition des sterisch anspruchsvoll substituierten Alkinkomplexes **37a** an Norbornen (**38**) stereo- und regioselektiv zum *exo*-Produkt **39**, wenn auch nur mit 18proz. Ausbeute. Die so zugänglichen Cyclopentenone des Typs **39** sind besonders interessant als Vorstufen zu Polyquinan-Naturstoffgerüsten⁵⁰⁾, da die in ihnen enthaltene Vinylcyclopropaneinheit zur Anellierung eines weiteren Fünfrings dienen kann⁵¹⁾.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Me 405/14-1) und dem Fonds der Chemischen Industrie finanziell sowie von den Firmen Hoechst AG und Chemetall GmbH durch Sachspenden unterstützt. Herrn Dipl.-Chem. F. Seyed-Mahdavi gilt Dank für die Darstellung von **4j** aus **3j**.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian EM 360, T 60, Perkin-Elmer R 32, Bruker WH 270, WM 400; $\delta = 0$ für Tetramethylsilan und $\delta = 7.24$ für Chloroform. — ¹³C-NMR: Bruker WH 270 (67.89 MHz), WP 80 (20.18 MHz); $\delta = 0$ für Tetramethylsilan. — IR: Perkin-Elmer 297, 399, Beckman Acculab 4. — MS: Varian MAT CH 7 mit Varian Aerograph 1740, Varian MAT 112 mit Varian Aerograph 1400 (GC-MS-Kopplung). — GC analytisch: Siemens L 402, Hewlett-Packard 5710 A; präparativ: Varian Aerograph 90 P bzw. 920.

Darstellung der 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **3**

Allgemeine Angaben: Kleine Mengen (2–5 mmol) der Olefine bzw. der Trimethylsilyloxy-substituierten Olefine **1c** und **1i** wurden im zwei- bis vierfachen Überschuß mit Tetrachlorcyclopropan (**2**)²⁾ in einer abgeschmolzenen Glasampulle (Wandstärke 2.5 mm), die zum Schutz von einem zylindrischen Stahlmantel mit verschraubbarem Deckel umgeben war, in einem Trockenschrank erhitzt. Die Reaktionszeiten wurden durch eine Zeitschaltuhr vorgegeben, wobei die Aufheiz- und Abkühlphase nicht in den angegebenen Reaktionszeiten berücksichtigt sind.

Für größere Ansätze ($\geq 100\text{ mmol}$) und die gasförmigen Olefine Ethen und 1-Buten wurde ein 300-ml-„Monel-sampling-cylinder“⁸⁾ verwendet. Der Zylinder wurde mit Tetrachlorcyclopropan (**2**)²⁾ und dem entsprechenden Olefin gefüllt (bei den Versuchen mit Ethen zusätzlich mit einem inerten Lösungsmittel) und dann in einen Messingmantel gesteckt, der zur besseren Wärmeübertragung mit Aluminiumspänen gefüllt war. Beheizt und geschüttelt wurde der Zylinder in einem Schüttelofen für 500-ml-Autoklaven. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung mit Dichlormethan aufgenommen und das Produkt durch Umkondensation oder Destillation unter vermindertem Druck oder präparative Gaschromatographie gereinigt. Die Reaktionstemperatur betrug i. a. 170°C , Reaktionszeiten und Aufarbeitungsbedingungen sind in den folgenden Versuchsbeschreibungen enthalten.

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (3a): 36 g (202 mmol) **2** und 50 g (595 mmol) Tetramethylethylen (**1a**) wurden im Monelzylinder 15 h erhitzt. Das Produkt wurde nach Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile durch Kurzwegdestillation i. Vak. rein erhalten, Ausb. 50.8 g (96%), Sdp. $80^\circ\text{C}/0.1\text{ Torr}^{2b)}$. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl_3):

$\delta = 1.19, 1.21, 1.23, 1.25$ (4 s, 12). — IR (Film): 3002 st, 2990 st, 2960 st, 2924 st, 2875 m, 2735 w, 2125 w, 1571 st, 1475 m, 1460 m, 1449 st, 1399 st, 1378 st, 1202 m, 1191 w, 1138 m, 1110 st, 1020 st, 965 m, 952 st, 932 st, 881 st, 883 st, 750 m, 690 st, 658 w, 571 m, 458 w cm^{-1} . — Raman (reine Flüssigkeit): 1575, 1402, 1371, 1197, 1141, 1022, 957, 663, 463, 407, 386, 308, 217, 196, 146 cm^{-1} .

1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (3k)

a) 18.5 g (104 mmol) **2** und 30 ml Tetrachlorethylen wurden in den Monelzylinder gegeben und nach Verschließen mit einem Ventil auf -190°C gekühlt. Der Zylinder wurde evakuiert, und 120 ml ca. -100°C kaltes Ethen wurden einkondensiert. Das Ventil wurde durch einen Blindstopfen ersetzt und das Gemisch 25 h auf 170°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde über eine 25-cm-Vigreuxkolonne, das gebildete Pentachlorpropen über eine 50-cm-Spaltröhrenkolonne i. Vak. abdestilliert und der Rückstand i. Vak. umkondensiert, Ausb. 13.4 g (63%) **3k**, Sdp. $92^{\circ}\text{C}/22$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.42$ (m, 2H), 1.52 (m, 2H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (100.62 MHz): $\delta = 21.0$ (t), 42.2 (s), 125.0 (s), 132.4 (s). — IR (Film): 3100 w, 3018 w, 1583 st, 1457 w, 1419 st, 1382 w, 1302 w, 1226 w, 1171 st, 1066 w, 1045 st, 1020 st, 949 st, 940 st, 913 st, 876 st, 799 st, 764 w, 647 st, 580 st, 466 w, 435 w cm^{-1} . — Raman (reine Flüssigkeit): 3018, 1588, 1451, 1420, 1304, 1173, 951, 914, 879, 800, 650, 581, 469, 440, 388, 367, 311, 273, 245, 210, 166, 150, 89 cm^{-1} . — MS (70 eV): $m/z = 204, 206, 208$ (M^+), 169, 171, 173 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_4$ (205.9) Ber. C 29.17 H 1.96 Cl 68.87 Gef. C 29.12 H 1.90 Cl 68.80

b) Zu 19 g (107 mmol) **2** und 30 ml Tetrachlormethan im Monelzylinder wurden, wie oben beschrieben, 70 ml Ethen kondensiert, und die Mischung wurde 30 h erhitzt. Nach Abdestillieren des CCl_4 über eine 25-cm-Vigreuxkolonne, des Pentachlorpropens über eine 50-cm-Spaltröhrenkolonne und Umkondensation des Rückstandes wurden 5.7 g (25%) **3k** erhalten.

c) 8.9 g (50 mmol) **2** und 100 ml Benzol wurden in einen Rührautoklaven mit Teflonauskleidung (Volumen 300 ml)⁵² gegeben und 15 bar Ethen aufgepreßt. Die Mischung wurde 72 h unter Rühren erhitzt. Nach Destillation über eine 50-cm-Spaltröhrenkolonne wurden 5.2 g (50%) **3k** erhalten.

(Z/E)-1-Chlor-1-(trichlorvinyl)-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (3j): 1.0 g (5.6 mmol) **2** und 1.5 g (15 mmol) Trimethylvinylsilan (**1j**) wurden in einer abgeschmolzenen Glasampulle 17 h erhitzt. Nach Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation bei $85-90^{\circ}\text{C}/0.005$ Torr gereinigt. Ausb. 1.28 g (82%) *(Z/E)-3j*, $Z/E = 9.2:1$ (nach $^1\text{H-NMR}$). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.79$ (dd, 0.1 H, $J_{1,3'} = 6.6$, $J_{2,3'} = 4$ Hz), 1.70 (dd, 0.9 H, $J_{1,2} = 8.1$, $J_{2,3} = 3.6$ Hz), 1.34 (dd, 0.1 H, $J_{1,2'} = 8$, $J_{2,3'} = 6.6$ Hz), 1.31 (dd, 0.9 H, $J_{1,3} = 6.6$, $J_{2,3} = 3.6$ Hz), 0.89 (dd, 0.1 H, $J_{1,2'} = 8$, $J_{1,3'} = 6.6$ Hz), 0.77 (dd, 0.9 H, $J_{1,2} = 8.1$, $J_{1,3} = 6.6$ Hz). — IR (Film): 3080, 3010 (C—H Cyclopropyl), 1585 (C=C), 1250, 845 cm^{-1} (SiMe₃). — MS (70 eV): $m/z = 261, 262, 263, 265$ ($\text{M}^+ - 15$), 168, 170, 172 ($\text{M}^+ - \text{ClSiMe}_3$).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{Si}$ Ber. 275.9461 Gef. 275.4962 (MS)

Ber. C 34.55 H 4.35 Cl 51.00 Gef. C 34.76 H 4.40 Cl 50.30

(Z/E)-1-Chlor-2-ethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (3g): 30 g (168 mmol) **2** und 50 ml (540 mmol) 1-Buten (**1g**) wurden im Monelzylinder 18 h erhitzt. Das Produkt wurde nach Abziehen der leichtflüchtigen Bestandteile durch Kurzwegdestillation i. Vak. rein erhalten. Ausb. 26 g (66%) *(Z/E)-3g*, Sdp. $100-110^{\circ}\text{C}/13$ Torr, $Z/E = 2.6:1$ (GC 402, 50 m WG 11). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.90-1.00$ (m, 0.28 H), 1.04 (t, 0.84 H), 1.17 (t, 2.16 H), 1.07–1.11 (m, 0.72 H), 1.37–1.46 (m, 1 H), 1.53–1.59 (m, 0.72 H), 1.61–1.77 (m,

2.44H). — IR (Film): 3080 (C—H Cyclopropyl), 1585 cm^{-1} (C=C). — MS (70 eV): m/z = 232, 234, 236, 238 (M^+), 197, 199, 201 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$), 190, 192, 194, 196 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_4$ (234.0) Ber. C 35.94 H 3.45 Cl 60.62 Gef. C 36.20 H 3.56 Cl 60.21

(*E/Z*)-2-Chlor-3,3-dimethyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropanmethanol (**3c-OH**): 10 g (56 mmol) **2** und 15 g (95 mmol) 1-(Trimethylsilyloxy)-3-methyl-2-buten (**1c**) wurden 17 h in einer abgeschmolzenen Glasampulle erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde im Wasserstrahlvakuum bis 120°C Ölbadtemp. von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit und anschließend bis 150°C bei 0.05 Torr destilliert, das Destillat (8 g) 10 h mit 30 ml 2 N HCl/MeOH (1:1) gerührt, mit 100 ml Wasser versetzt und zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Das Produkt wurde i. Vak. destilliert, Ausb. 6.03 g (41%) (*E/Z*)-**3c-OH**, Sdp. 92°C/0.03 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.21, 1.22, 1.23, 1.25 (4 s, 3H), 1.38–1.45 (m, 1H), 1.69 (bs, 1H), 3.73–3.97 (m, 2H). — IR (Film): 3500–3200 (OH), 1580 cm^{-1} (C=C). — MS (70 eV): m/z = 245, 247, 249, 251 ($\text{M}^+ - \text{OH}$), 231, 233, 235, 237 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$), 227, 229, 231 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}$ Ber. 261.9485 Gef. 261.9486 (MS)

(*E/Z*)-2-Chlor- α -methyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropanethanol (**3i-OH**): 20.6 g (116 mmol) **2** und 21.6 g (137 mmol) 4-(Trimethylsilyloxy)-1-penten (**1i**) wurden 17 h bei 170°C in einer abgeschmolzenen Glasampulle erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde, wie oben beschrieben, behandelt und das Produkt durch Kurzwegdestillation erhalten, Ausb. 15.3 g (50%) (*E/Z*)-**3i-OH**, Sdp. 98°C/0.03 Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.09–1.30 (m, 4H), 1.47–2.30 (m, 4H), 2.54 (bs, 1H), 3.75–4.05 (m, 1H). — IR (Film): 3500–3200 (OH), 1580 cm^{-1} (C=C). — MS (70 eV): m/z = 262, 264, 266, 268 (M^+), 244, 246, 248, 250 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 227, 229, 231 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$), 218, 220, 222, 224 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), 209, 211, 213 ($\text{M}^+ - \text{Cl}, \text{H}_2\text{O}$).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}$ (264.0) Ber. C 36.40 H 3.82 Cl 53.72 Gef. C 36.18 H 3.80 Cl 53.90

Darstellung der 1-Alkynyl-1-chlorcyclopropane **4**

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV): Zu einer unter N_2 gehaltenen Lösung von 2.0 mmol **3** in 10 ml wasserfreiem Diethylether gab man unter Rühren bei -78°C mit einer Injektionsspritze tropfenweise 4.1 mmol *n*-Butyllithium (1.9 M in Hexan). Bei größeren Ansätzen erfolgte die Zugabe durch einen kühlbaren Tropftrichter. Nach 15–30 min Rühren bei -78°C wurde die Kühlung entfernt und während des Erwärmens bei ca. 0°C das Elektrophil in reiner Form zugegeben. Danach wurde noch 1–24 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung bei 0°C zu 20 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung gegeben und die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Nach Trocknen der etherischen Lösung mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand umkondensiert (weitere Reinigung s. u.).

1-Chlor-1-ethynyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**4a**): Das Gemisch aus 520 mg (2.00 mmol) **3a** und 2.3 ml 1.9 M *n*-Butyllithium-Lösung wurde mit 320 mg (10 mmol) Methanol versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde das reine Produkt durch Umkondensieren bei 30°C (0.1 Torr) erhalten, Ausb. 256 mg (82%), Schmp. 32.5°C . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.17 (s, 6H), 1.20 (s, 6H), 2.50 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.89 MHz, CDCl_3): δ = 18.6, 19.6 (2 q, (*E/Z*)- CH_3), 20.4 (s, C-2(3)), 48.8 (s, C-1), 73.3 (d, C-2'), 82.2 (d, C-1'). — IR (Film): 3300 (=C—H), 2110 (C \equiv C). — MS (70 eV): m/z = 158/156 (2.1/6.6%, M^+), 143/141 (2.9/9.9%, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 121 (100%, $\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}$ (156.7) Ber. C 69.00 H 8.37 Cl 22.63 Gef. C 69.11 H 8.32 Cl 22.55

(*E/Z*)-1-Chlor-1-ethinyl-2,2,3-trimethylcyclopropan (**4b**): Das Gemisch aus 496 mg (2.00 mmol) (*E/Z*)-1-Chlor-2,2,3-trimethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (**3b**) und 2.3 ml 1.9 M *n*-Butyllithium-Lösung wurde mit 320 mg (10 mmol) Methanol versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde nach Aufarbeitung durch Umkondensation bei 30°C/0.1 Torr gereinigt, Ausb. 230 mg (82%) (*E/Z*)-**4b**, *E/Z* = 1:9 (¹H-NMR). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.07–1.22 (m, 7H), 1.26–1.33 (m, 3H), 2.45 und 2.55 (2 s, 1H). — ¹³C-NMR (67.89 MHz, CDCl₃): δ = 9.13, 9.68, 16.00, 17.02, 23.65, 24.76, 26.90, 28.15, 31.63, 33.74, 44.27, 70.88, 74.01, 84.16. — IR (Film): 3300 (C–H), 2100 cm⁻¹ (C≡C). — MS (70 eV): *m/z* = 142, 144 (M⁺), 127, 129 (M⁺ – CH₃), 107 (M⁺ – Cl).

C₈H₁₁Cl (142.6) Ber. C 67.37 H 7.77 Cl 24.86 Gef. C 67.16 H 7.85 Cl 25.03

(*E/Z*)-2-Chlor-2-ethinyl-3,3-dimethylcyclopropanmethanol (**4c-OH**)

a) Das Gemisch aus 1.0 g (3.8 mmol) **3c-OH** und 6.6 ml 1.9 M *n*-Butyllithium-Lösung wurde mit 1 ml Methanol versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Rohprodukt wurde im Kugelrohr destilliert, bis 100°C/0.05 Torr wurden 210 mg eines Produktgemisches erhalten, das gaschromatographisch (GC 920, 1 m 10% SE 30, 120°C) getrennt wurde.

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0): 60 mg (13%) (*Z*)-3-Ethinyl-2,2-dimethylcyclopropanmethanol (**7c**). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.09 (s, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.0–1.23 (m, 1H), 1.30 (dd, 1H), 1.82 (bs, 1H), 1.92 (d, 1H), 3.66–3.78 (m, 2H). — IR (Film): 3600–3200 (OH), 2120 cm⁻¹ (C≡C). — MS (70 eV): *m/z* = 124 (M⁺), 123 (M⁺ – H), 109 (M⁺ – CH₃), 106 (M⁺ – H₂O), 105 (M⁺ – H₂O, H).

II (1.2): 75 mg (16%) Gemisch aus (*E*)-**7c** und 3-Ethenyliden-2,2-dimethylcyclopropanmethanol (**8c**) (Verhältnis 3:1 nach ¹H-NMR). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.99 (dd, 1H), 1.07–1.19 (m, 1H), 1.12 (s, 3H), 1.22 (s, 3H), 1.53 (bs, 1H), 1.89 (d, 1H), 3.47–3.76 (m, 2H) und 1.28 (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 1.74 (bs, 1H), 1.94–2.07 (m, 1H), 3.69–3.89 (m, 1H), 4.72–4.76 (m, 1H). — IR (Film): 3600–3200 (OH), 3300 (C≡C–H), 2110 cm⁻¹ (C≡C).

b) Das Gemisch aus 1.0 g (3.8 mmol) (*E/Z*)-**3c-OH** und 9 ml 1.5 M Methyllithium-Lösung in Diethylether wurde nach 2 h Rühren bei Raumtemp. mit Wasser versetzt. Durch Kugelrohrdestillation (bis 120°C/0.1 Torr) wurden 460 mg eines Rohproduktes erhalten, das gaschromatographisch (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 110°C) getrennt wurde.

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0): 50 mg (11%) (*E/Z*)-**7c**.

II (1.4): 15 mg nicht identifiziertes Produkt.

III (1.7): 70 mg nicht identifiziertes Produkt.

IV (2.1): 160 mg (27%) (*E/Z*)-**4c-OH**, *E/Z* = 2:1 (¹H-NMR). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (s, 2H), 1.20 (s, 1H), 1.29 (s, 2H), 1.32 (s, 1H), 1.36 (dd, 0.66H), 1.45 (dd, 0.33H), 2.40 (bs, 1H), 2.50 (s, 0.66H), 2.58 (s, 0.33H), 3.63–3.78 (m, 2H). — IR (Film): 3600–3200 (OH), 3300 (C≡C–H), 2120 cm⁻¹ (C≡C). — MS (70 eV): *m/z* = 158, 160 (M⁺), 143, 145 (M⁺ – CH₃), 127, 129 (M⁺ – CH₂OH).

1-Chlor-1-ethinyl-2,2-dimethylcyclopropan (**4d**): Das Gemisch aus 468 mg (2.00 mmol) 1-Chlor-2,2-dimethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (**3d**) und 2.3 ml 1.9 M *n*-Butyllithium-Lösung wurde mit 320 mg (10 mmol) Methanol versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt durch Umkondensation bei 40°C/0.1 Torr gereinigt, Ausb. 195 mg (76%). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 0.95–1.20 (AB, 2H), 1.29 (s, 3H), 1.31 (s, 3H), 2.43 (s, 1H). — IR (Film): 3300 (H–C≡C), 2100 cm⁻¹ (C≡C). — MS (70 eV): *m/z* = 128, 130 (M⁺), 113, 115 (M⁺ – CH₃), 93 (M⁺ – Cl).

C₇H₉Cl (128.6) Ber. C 65.38 H 7.05 Cl 27.57 Gef. C 65.76 H 7.09 Cl 27.32

1-Chlor-1-ethinyl-trans-2,3-dimethylcyclopropan (4e): Zum Gemisch aus 468 mg (2.00 mmol) 1-Chlor-*trans*-2,3-dimethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (**3e**) und 2.3 ml 1.9 M *n*-Butyllithium-Lösung gab man 320 mg (10 mmol) Methanol und rührte 15 min bei Raumtemperatur. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das Produkt bei Raumtemp. bei 0.05 Torr umkondensiert, Ausb. 210 mg (82%). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.95–1.12 (m, 2H), 1.20 (d, 3H), 1.24 (d, 3H), 2.45 (s, 1H). — IR (Film): 3300 (H–C \equiv C), 3075, 3010 (C–H Cyclopropyl), 2100 cm^{-1} (C \equiv C). — MS (70 eV): m/z = 128, 130 (M^+), 113, 115 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 93 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}$ (128.6) Ber. C 65.38 H 7.05 Cl 27.57 Gef. C 65.44 H 7.08 Cl 27.48

endo/exo-7-Chlor-7-ethinylbicyclo[4.1.0]heptan (4f): Das Gemisch aus 520 mg (2.00 mmol) *endo/exo*-7-Chlor-7-(trichlorvinyl)bicyclo[4.1.0]heptan (**3f**) und 2.3 ml 1.9 M *n*-Butyllithium-Lösung wurde mit 320 mg (10 mmol) Methanol versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt durch Umkondensation bei 60°C/0.1 Torr gereinigt, Ausb. 250 g (81%). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.11–1.43 (m, 4H), 1.50–1.80 (m, 4H), 1.83–2.04 (m, 2H), 2.35 und 2.71 (2 s, 1H). — IR (Film): 3300 (H–C \equiv C), 3090, 3010 (C–H Cyclopropyl), 2110 cm^{-1} (C \equiv C). — MS (70 eV): m/z = 154, 156 (M^+), 153, 155 ($\text{M}^+ - \text{H}$), 139, 141 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 126, 127 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 125, 127 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 119 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Cl}$ (154.6) Ber. C 69.90 H 7.17 Cl 22.93 Gef. C 69.17 H 7.23 Cl 23.20

(E/Z)-1-Chlor-1-ethinyl-2-propylcyclopropan (4h): Das Gemisch aus 496 mg (2.00 mmol) *(E/Z)*-1-Chlor-2-propyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (**3h**) und 2.3 ml 1.9 M *n*-Butyllithium-Lösung wurde mit 320 mg (10 mmol) Methanol versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde nach Aufarbeitung durch Umkondensation bei 30°C/0.2 Torr gereinigt, Ausb. 260 mg (92%) *(E/Z)*-**4h** (*E/Z* = 1.8:1). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.86–1.10 (m, 4H), 1.32–1.66 (m, 6H), 2.40 und 2.46 (2 s, 1H). — IR (Film): 3300 (C–H), 3080, 3000 (C–H Cyclopropyl), 2110 cm^{-1} (C \equiv C). — MS (70 eV): m/z = 142, 144 (M^+), 141, 143 ($\text{M}^+ - \text{H}$), 127, 129 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 113, 115 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 107 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}$ (142.6) Ber. C 67.37 H 7.77 Cl 24.86 Gef. C 67.10 H 7.85 Cl 25.11

(E/Z)-1-Chlor-1-ethinyl-2-(trimethylsilyl)cyclopropan ((E/Z)-4j): Das Gemisch aus 3.0 g (10.8 mmol) **3j** in 110 ml Ether und 15.3 ml 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung wurde bei –30°C mit 1.8 ml Methanol versetzt und dann 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde das Produkt kurzwegdestilliert, Ausb. 1.26 g (68%) *(E/Z)*-**4j**, Sdp. 82°C/60 Torr, *E/Z* = 1:2.3. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): *(Z)*-**4j** (rel. Anteil 70%): δ = 0.14 (s, 9H), 0.60 (dd, 1H, 3J = 11.8, 3J = 10.0 Hz, 2-H), 1.22 (dd, 1H, 2J = –4.8 Hz, 3-H_Z), 1.56 (dd, 1H, 3-H_E), 2.42 (s, 1H, 2'-H); *(E)*-**4j** (rel. Anteil 30%): δ = 0.11 (s, 9H), 0.64 (dd, 1H, 3J = 12.0, 3J = 9.8 Hz, 2-H), 1.21 (dd, 1H, 2J = –4.8 Hz, 3-H_E), 1.52 (dd, 1H, 3-H_Z), 2.48 (s, 1H, 2'-H). — IR (Film): 3300 (C \equiv C–H), 2110 (C \equiv C), 845 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClSi}$ (172.7) Ber. 172.04712 Gef. 172.04854 (MS)

Ber. C 55.63 H 7.59 Cl 20.53 Gef. C 56.50 H 7.63 Cl 20.49

1-Chlor-1-ethinylcyclopropan (4k)

a) Das Gemisch aus 5.0 g (24.3 mmol) **3k** in 50 ml Diethylether und 27.5 ml 1.8 M *n*-Butyllithium-Lösung wurde mit 800 mg (25 mmol) Methanol versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Das Rohgemisch wurde an einer 50-cm-Spaltrohrkolonne bis 90°C Ölbadtemp. vorgereinigt, der Rückstand nach Umkondensation gaschromatographisch (GC 920, 5 m 10% SE 30, Raumtemp.) in zwei Fraktionen getrennt:

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0): n-Butylchlorid.

II (1.4): 1.71 g (70%) **4k**, Sdp. 89°C. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.30–1.38 (m, 4H), 2.39 (s, 1H). — IR (CDCl₃, 0.1 mm): 3310 (H–C≡C). — MS (70 eV): *m/z* = 100, 102 (M⁺), 99, 101 (M⁺ – H), 85, 87 (M⁺ – CH₃), 71, 73 (M⁺ – C₂H₅), 65 (M⁺ – Cl).

C₅H₅Cl (100.6) Ber. C 59.73 H 5.01 Cl 35.26 Gef. C 59.84 H 5.08 Cl 35.16

b) 22 g (106.8 mmol) **3k** wurden bei –78°C in 200 ml Diethylether mit 150 ml 1.5 M Methyllithium-Lösung versetzt, wobei die Temperatur der Mischung –60°C nicht überschritt. Nach 15 min erwärmte man auf Raumtemp. und gab nach 65 min 100 g Wasser zu. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt bei 0.1 Torr/Raumtemp. umkondensiert, Ausb. 9.8 g (91%) **4k**.

1-Chlor-1-(chloroethinyl)-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**5a**): Das Gemisch aus 520 mg (2.00 mmol) **3a** in 15 ml wasserfreiem Diethylether und 1.4 ml 1.5 M Methyllithium-Lösung in Diethylether wurde 2 h bei –78°C gerührt, auf 0°C erwärmt und nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur mit Wasser versetzt. Die organische Phase wurde mit 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether im Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Umkondensation bei 30°C/0.1 Torr erhielt man 250 mg (66%) **5a**, das nach dem ¹H-NMR-Spektrum noch mit 10% **4a** verunreinigt war. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (s, 12H). — IR (Film): 2220 cm^{–1} (C≡C). — MS (70 eV): *m/z* = 194/192/190 (2/12/21%, M⁺), 179/177/175 (7/46/68%, M⁺ – CH₃), 157/155 (20/59%, M⁺ – Cl).

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**9a**-SiMe₃): Das Gemisch aus 520 mg (2.00 mmol) **3a** und 2.3 ml 1.9 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 1.08 g (10 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Aufarbeitung wurde durch Umkondensieren bei 40°C/0.1 Torr ein kristallisiertes, noch feuchtes Produkt erhalten, das durch Sublimation bei 80°C/15 Torr gereinigt wurde, Ausb. 337 mg (74%), Schmp. 68°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = –0.10 (s, 9H), 1.15 (s, 12H). — ¹³C-NMR (67.89 MHz, CDCl₃): δ = 0.0 (q, Si(CH₃)₃), 18.6, 19.5 (2 q, (E/Z)-CH₃), 29.7 (s, C-2(3)), 49.7 (s, C-1), 90.0 (s, C-2'), 103.9 (s, C-1'). — IR (KBr): 2160 (C≡C), 840, 760 cm^{–1} (Si(CH₃)₃). — MS (70 eV): *m/z* = 230/228 (5/16%, M⁺), 215/213 (5/16, M⁺ – CH₃), 193 (40, M⁺ – Cl).

C₁₂H₂₁ClSi (228.8) Ber. C 62.98 H 9.25 Cl 15.53 Gef. C 62.18 H 9.27 Cl 15.64

(E/Z)-1-Chlor-2-ethyl-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**9g**-SiMe₃)

a) Das Gemisch aus 3.0 g (12.8 mmol) (E/Z)-**3g** und 14.4 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 2.16 g (20 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt. Nach der Aufarbeitung fiel ein Produktgemisch an, dessen drei Hauptkomponenten gaschromatographisch (GC 920, 2 m 10% OV 101, 120°C) aufgetrennt wurden.

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0): 330 mg (14%) (E/Z)-**9g**-SiMe₃. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.15 und 0.16 (2 s, 9H), 0.87–0.91 und 0.96–1.02 (2 m, 1H), 1.05 und 1.06 (2 t, 3H), 1.28–1.67 (m, 4H). — IR (Film): 3090 (C–H Cyclopropyl), 2170 (C≡C), 1250 (SiC–H), 860, 840 cm^{–1} (Si–CH₃). — MS (70 eV): *m/z* = 200, 202 (M⁺), 185, 187 (M⁺ – CH₃), 171, 173 (M⁺ – C₂H₅), 158, 160 (M⁺ – C₃H₆), 149 (M⁺ – CH₃, HCl).

C₁₀H₁₇ClSi (200.8) Ber. C 59.82 H 8.53 Cl 17.77 Gef. C 60.13 H 8.54 Cl –

II (1.3): 720 mg (24%) (Z)-2-Ethyl-1-[(trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan ((Z)-**11g**-SiMe₃). — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.06 (s, 9H), 0.15 (2 s, 9H), 0.57–0.62 (m, 1H), 0.76–0.85 (m, 2H), 1.00 (t, 3H), 1.39–1.51 (m, 1H), 1.52–1.69 (m, 1H). — IR (Film): 3060 (C–H Cyclopropyl), 2140 (C≡C), 1250 (SiC–H), 860, 840 cm^{–1}

(Si-CH₃). — MS (70 eV): m/z = 238 (M⁺), 223 (M⁺ - CH₃), 210 (M⁺ - C₂H₄), 209 (M⁺ - C₂H₅), 165 (M⁺ - SiMe₃), 73 (SiMe₃⁺).

III (1.6): 420 mg (14%) (E)-11g-SiMe₃. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.10 (s, 9H), 0.12 (s, 9H), 0.49–0.57 (m, 1H), 1.00 (t, 3H), 0.96–1.03 (m, 1H), 1.03–1.15 (m, 1H), 1.22–1.38 (m, 1H), 1.38–1.54 (m, 1H). — IR (Film): 3070 (C–H Cyclopropyl), 2160, 2150 (C≡C), 1245 (SiMe₃), 850, 840 cm⁻¹ (Si-CH₃). — MS (70 eV): m/z = 238 (M⁺), 223 (M⁺ - CH₃), 210 (M⁺ - C₂H₄), 165 (M⁺ - SiMe₃), 73 (Me₃Si⁺).

b) Das Gemisch aus 2.0 g (8.5 mmol) (E/Z)-3g und 13 ml 1.4 M Methyllithium-Lösung in Diethylether wurde mit 9.2 g Chlortrimethylsilan versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde nach Aufarbeitung durch zweimalige Kugelrohrdestillation (50°C/0.15 Torr) gereinigt, Ausb. 1.4 g (82%) (E/Z)-9g-SiMe₃.

1-Chlor-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (9k-SiMe₃)

a) Das Gemisch aus 5.0 g (24.2 mmol) 3k in 100 ml Diethylether und 27.8 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 4.35 g (40 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurden 5.4 g Produktgemisch in Hexan erhalten, die gaschromatographisch (GC 920, 2 m 10% SE 30, 100°C) getrennt wurden.

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0): 1.93 g (46%) 9k-SiMe₃. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.45 (s, 9H), 1.25–1.40 (m, 4H). — IR (Film): 3090, 3010 (C–H Cyclopropyl), 2170 (C≡C), 1240 (SiC–H), 860, 840 cm⁻¹ (Si-CH₃). — MS (70 eV): m/z = 172, 174 (M⁺), 171, 173 (M⁺ - H), 157, 159 (M⁺ - CH₃), 136 (M⁺ - HCl).

C₈H₁₃ClSi (172.7) Ber. C 55.63 H 7.59 Cl 20.52 Gef. C 55.80 H 7.64 Cl 20.34

II (1.7): 0.92 g (18%) 1-(Trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (11k-SiMe₃). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.20 (s, 9H), 0.29 (s, 9H), 0.62–0.68 (m, 2H), 0.87–0.93 (m, 2H). — IR (Film): 3080, 3000 (C–H Cyclopropyl), 2140 (C≡C), 1245 (SiC–H), 830 cm⁻¹ (Si-CH₃). — MS (70 eV): m/z = 210 (M⁺), 195 (M⁺ - 15).

C₁₁H₂₂Si₂ (210.5) Ber. C 62.78 H 10.54 Gef. C 62.76 H 10.35

b) Das Gemisch aus 3.0 g (14.6 mmol) 3k und 20 ml 1.5 M Methyllithium-Lösung in Diethylether wurde mit 7.63 g (70 mmol) Chlortrimethylsilan versetzt und 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung erhielt man durch Kurzwegdestillation (65°C/12 Torr) 1.95 g (78%) 9k-SiMe₃.

3-(1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)propinsäure (9a-CO₂H): In das Gemisch aus 10 g (38 mmol) 3a und 42 ml 1.9 M n-Butyllithium-Lösung (80 mmol) (die n-BuLi-Lösung wurde aus einem auf -40°C gekühlten Tropftrichter so zugetropft, daß die Reaktionsmischung sich nicht über -70°C erwärmte) wurde 2 h bei -78°C trockenes CO₂ geleitet. Nach der Aufarbeitung wurde durch Umkondensieren bei 40°C (0.01 Torr) ca. 95% reines (¹H-NMR) Produkt erhalten. Eine kleine Probe wurde aus Hexan/CHCl₃ (4:1) umkristallisiert, Ausb. 7.13 g (91%), Schmp. 159–162°C. — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (s, 6H), 1.25 (s, 6H), 8.65 (bs, 1H). — IR (Film): 3300–2500 (OH), 2210 (C≡C), 1680 cm⁻¹ (C=O).

Eine Probe von 9a-CO₂H wurde zur Charakterisierung mit etherischer Diazomethanlösung zu 3-(1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)propinsäure-methylester (9a-CO₂Me) umgesetzt (s. u.).

3-(1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)propinsäure-methylester (9a-CO₂Me): Das Gemisch aus 520 mg (2.00 mmol) 3a und 2.3 ml 1.9 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 940 mg (10 mmol) Chlorameisensäure-methylester versetzt, 15 h bei Raumtemp. gerührt und

aufgearbeitet. Nach Umkondensation wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation bei 60°C/0.1 Torr erhalten, Ausb. 362 mg (8%). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (s, 6H), 1.25 (s, 6H), 3.80 (s, 3H). — ¹³C-NMR (67.98 MHz, CDCl₃): δ = 18.4, 19.4 (2 q), 32.2 (s), 47.1 (s), 52.4 (q), 76.7 (s), 87.0 (s). — IR (Film): 2215 (C≡C), 1720 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): *m/z* = 214/216 (5/2%, M⁺), 199/201 (22/7, M⁺ - CH₃), 183/185 (39/13, M⁺ - CH₃O), 179 (M⁺ - Cl).

C₁₁H₁₅ClO₂ (214.7) Ber. C 61.54 H 7.05 Cl 16.51 O 14.90

Gef. C 61.54 H 7.04 Cl 16.57 O —

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-(1-propinyl)cyclopropan (9a-CH₃): Das Gemisch aus 5.2 g (20 mmol) **3a** und 21.6 ml 1.9 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 6.3 g (50 mmol) Dimethylsulfat versetzt. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. und anschließender Aufarbeitung erhielt man das durch Umkondensation bei 40°C/0.1 Torr vorgereinigte Produkt durch Kugelrohrdestillation bei 30–40°C/0.2 Torr, Ausb. 2.24 g (68%), Schmp. 43°C. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 (s, 12H), 1.88 (s, 3H). — ¹³C-NMR (67.89 MHz, CDCl₃): δ = 3.7 (q), 18.7, 19.6 (2 q), 29.0 (s), 50.8 (s), 79.5 (s), 81.8 (s). — IR (Film): 2220, 2240 cm⁻¹ (C≡C). — MS (70 eV): *m/z* = 170/172 (35/11%, M⁺), 155/157 (35/11), 135 (100).

1-Chlor-1-(1-hexinyl)-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (9a-Bu): Das Gemisch aus 520 mg (2.00 mmol) **3a** und 2.3 ml 1.9 M n-Butyllithium-Lösung wurde bei ca. 0°C zunächst mit 10 ml Hexamethylphosphorsäuretriämid und dann mit 2.74 g (20 mmol) n-Butylbromid versetzt. Anschließend wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt und nach Aufarbeitung das Produkt durch Umkondensation und anschließende Kugelrohrdestillation bei 50°C/0.1 Torr gereinigt, Ausb. 320 mg (76%). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (t, 3H), 1.16 (s, 12H), 1.30–1.54 (m, 4H), 2.26 (m, 2H). — IR (Film): 2220 cm⁻¹ (C≡C). — MS (70 eV): *m/z* = 212, 214 (M⁺), 197, 199 (M⁺ - CH₃), 177 (M⁺ - Cl). Im analytischen Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 3% SE 30, 140°C) des Rohproduktes trat eine Komponente, rel. Retentionszeit 1.6 (bez. auf Retentionszeit von **9a-Bu**) auf, von der mit Hilfe der GC/MS-Kopplung ein Massenspektrum aufgenommen werden konnte. Danach handelte es sich vermutlich um **1-Butyl-1-(1-hexinyl)-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan**. — MS (70 eV): *m/z* = 234 (M⁺), 219 (M⁺ - CH₃), 205 (M⁺ - C₂H₅), 192 (M⁺ - C₃H₆), 178 (M⁺ - C₄H₈).

4-(1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)-2-methyl-3-buten-2-ol (9a-(CH₃)₂COH): Das Gemisch aus 520 mg (2.00 mmol) **3a** und 2.3 ml 1.9 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 580 mg (10 mmol) Aceton versetzt und 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde nach Aufarbeitung durch Sublimation bei 70°C/0.05 Torr gereinigt, Ausb. 356 mg (83%), Schmp. 58.5°C. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 (s, 12H), 1.50 (s, 6H), 1.87 (bs, 1H). — IR (KBr): 3600–3300 (OH), 2230 cm⁻¹ (C≡C). — MS (70 eV): *m/z* = 214, 216 (M⁺), 199, 201 (M⁺ - CH₃), 182, 184 (M⁺ - CH₃OH), 181, 183 (M⁺ - CH₃OH₂), 179 (M⁺ - Cl).

C₁₂H₁₉ClO (214.7) Ber. C 67.12 H 8.92 Cl 16.51 Gef. C 67.19 H 8.93 Cl 16.54

1-[(1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)ethinyl]cyclohexanol (9a-[CH₂]₅COH): Das Gemisch aus 520 mg (2.00 mmol) **3a** und 2.3 ml 1.9 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 980 mg (10 mmol) Cyclohexanon 20 h bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde nach Aufarbeitung durch Sublimation bei 100°C/0.1 Torr gereinigt, Ausb. 432 mg (85%), Schmp. 102°C. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (s, 6H), 1.18 (s, 6H), 1.40–1.73 (m, 8H), 1.81–1.94 (m, 2H). — IR (KBr): 3600–3200 (OH), 2230 cm⁻¹ (C≡C). — MS (70 eV): *m/z* = 254, 256 (M⁺), 240, 242 (M⁺ - CH₂), 239, 241 (M⁺ - CH₃), 238, 240 (M⁺ - O), 237, 239 (M⁺ - OH), 236, 238 (M⁺ - OH₂), 221, 223 (M⁺ - CH₃OH₂), 219 (M⁺ - Cl).

C₁₅H₂₃ClO (254.8) Ber. C 70.71 H 9.10 Cl 13.91 Gef. C 70.82 H 9.26 Cl 13.87

3-(1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)propinol (**9a-CH₂OH**): Das Gemisch aus 2.62 g (10 mmol) **3a** und 11.1 ml 1.9 M n-Butyllithium-Lösung in 20 ml Diethylether wurde mit 1.24 g Paraformaldehyd (\cong 41 mmol Formaldehyd) versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das nach Aufarbeitung und Umkondensation bei 60°C/0.1 Torr erhaltene Rohprodukt (1.78 g) wurde auf einer 40 cm \times 2 cm Kieselgelsäule, Laufmittel Diethylether, aufgetrennt, Ausb. 1.25 g (67%), Schmp. 55°C. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.16 (s, 6H), 1.18 (s, 6H), 1.81 (bs, 1H), 4.33 (s, 2H). — IR (KBr): 3600–3300 (OH), 2230 cm⁻¹ (C \equiv C). — MS (70 eV): m/z = 186, 188 (M⁺), 171, 173 (M⁺ – CH₃), 153, 155 (M⁺ – CH₃OH₂), 151 (M⁺ – Cl).

C₁₀H₁₅ClO (186.7) Ber. C 64.34 H 8.10 Cl 18.99 Gef. C 64.36 H 8.32 Cl 18.72

1-Chlor-1-(chloroethinyl)-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**9a-Cl** \cong **5a**): Das Gemisch aus 1.88 g (7.1 mmol) **3a** und 8.3 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung in 20 ml Diethylether wurde mit 6.6 g (56 mmol) N-Chlorsuccinimid versetzt. Es wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und aufgearbeitet. Das Produkt wurde durch Umkondensieren bei 40°C/0.1 Torr erhalten, Ausb. 960 mg (70%), Schmp. 38°C. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.20 (s). — IR (Film): 2220 cm⁻¹ (C \equiv C). — MS (70 eV): m/z = 190/192/194 (21/12/2%, M⁺), 175/177/179 (68/46/7), 155/157 (59/20, M⁺ – Cl).

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-[(methylthio)ethinyl]cyclopropan (**9a-SMe**): Das Gemisch aus 393 mg (1.5 mmol) **3a**, 0.234 ml (1.55 mmol) TMEDA und 0.7 ml (1.55 mmol) 1.9 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 942 mg (10 mmol) Dimethyldisulfid umgesetzt und wie üblich aufgearbeitet. Die GC-Trennung (GC 920, 0.2 m 10% SE 30, 60–100°C) ergab:

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0): 15 mg (6%) **4a**.

II (7.1 und 8.4): Zwei Komponenten, die dünnschichtchromatographisch (Fertigplatte Merck mit Kieselgel 60 F₂₅₄, Dicke 2 mm) mit Hexan als Laufmittel getrennt wurden:

Ila (*R_f* 0.45): 134 mg (44%) **9a-SMe**, farblose Kristalle, Schmp. 39.5°C. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 1.10 (s, 12H), 1.30 (s, 3H). — IR (Film): 2160 cm⁻¹ (C \equiv C). — MS (70 eV): m/z = 202/204 (21/7%, M⁺), 187/189 (100/35, M⁺ – CH₃).

C₁₀H₁₅ClS (202.8) Ber. C 59.24 H 7.46 Cl 17.49 S 15.81

Gef. C 58.92 H 7.36 Cl 16.98 S 15.77

4-(1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)-3-buten-2-on (**9a-COCH₃**): Das Gemisch aus 2.72 g (10.3 mmol) **3a** und 11.6 ml 1.9 M n-Butyllithium-Lösung wurde bei –78°C durch ein Stahlkapillarrohr in eine auf –30°C gekühlte Lösung von 10.61 g (104 mmol) Acetanhydrid in 20 ml wasserfreiem Diethylether gedrückt und das Gemisch 24 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung und Umkondensation bei 80°C/0.1 Torr wurde das Produkt durch Sublimation bei 50°C/0.05 Torr gereinigt, Ausb. 1.10 g (54%), Schmp. 41°C. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.19 (s, 6H), 1.22 (s, 6H), 2.31 (s, 3H). — IR (KBr): 2200 (C \equiv C), 1670 cm⁻¹ (C=O). — MS (70 eV): m/z = 198, 200 (M⁺), 183, 185 (M⁺ – CH₃), 163 (M⁺ – Cl).

C₁₁H₁₅ClO (198.7) Ber. C 66.50 H 7.61 Cl 17.84 Gef. C 65.91 H 7.61 Cl 17.08

3-(1-Chlorcyclopropyl)propionsäure (**9k-CO₂H**): Das Gemisch aus 1.0 g (4.9 mmol) **3k** und 6.7 ml 1.5 M Methyllithium-Lösung in Diethylether wurde mit 2 g (ca. 45 mmol) festem Kohlendioxid versetzt. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit je 20 ml Wasser zweimal extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, zweimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert und die etherische Phase mit 20 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde der Ether im Rotationsverdampfer abgezogen. Der blaßgelbe kristallisierte Rückstand wurde aus wenig heißem

Wasser umkristallisiert, Ausb. 530 mg (75%), feine farblose Nadeln, Schmp. 88°C. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.42–1.58 (m, 4H), 7.43 (bs, 1H). — IR (KBr): 3400–2500 (OH), 2250 (C≡C), 1680 cm⁻¹ (C=O).

C₆H₅ClO₂ (144.6) Ber. C 49.85 H 3.49 Cl 24.53 Gef. C 50.03 H 3.53 Cl 24.56

Abfangen von 1-Chlor-1-[(E)-1,2-dichlor-2-lithiovinyl]-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan ((E)-14): Zu einer Lösung von 1.1 g (4.2 mmol) **3a** in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei -78°C langsam 2.2 ml einer 1.9 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft. Nach 5 min Rühren bei -78°C gab man 1 ml Methanol zu. Nach der Aufarbeitung erfolgte die Isolierung gaschromatographisch (GC 920, 1 m 10% SE 30, 100°C): Es wurde nur das erwartete Produkt isoliert, rel. Retentionszeit 0.6, bez. auf das Ausgangsmaterial, Ausb. 48 mg (5%) 1-Chlor-1-[(E)-1,2-dichlorvinyl]-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (16-11). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.17 (s, 3H), 1.18 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 6.35 (s, 1H).

Umsetzung von 1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (3a) mit Kalium-tert-butylat in Dimethylsulfoxid: Zu einer Lösung von 260 mg (1.00 mmol) **3a** in 5 ml wasserfreiem DMSO wurde unter N₂ langsam eine Lösung von 1.0 g (10 mmol) Kalium-tert-butylat in 5 ml DMSO getropft. Die dunkel gefärbte Suspension wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt, mit 50 ml Wasser versetzt und mit 20 ml Diethylether extrahiert. Die etherische Phase wurde noch zweimal mit je 20 ml Wasser geschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde nur gaschromatographisch (GC 920, 1.5 m 3% OV 101, 100°C) analysiert; dabei wurde durch Vergleich mit authentischen Proben neben Ausgangsmaterial 1-Chlor-1-ethinyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**4a**) und 3-Ethinyl-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (**7a**) nachgewiesen (rel. Anteile nach GC 3.7:1.3:1).

Umsetzung von **3a** mit Magnesium

a) 1.7 g (6.5 mmol) **3a** wurden zusammen mit 1.0 g (41 mmol) Magnesiumspänen und 2.0 g (18.5 mmol) Trimethylsilylchlorid (TMSCl) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran 15 h unter Rückfluß gekocht. Die Mischung wurde nach Abkühlen filtriert und das Filtrat zweimal mit je 20 ml Wasser unter Zugabe von 20 ml Diethylether gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und an einer 20-cm-Vigreuxkolonne bis auf wenige ml eingengt. Der Rückstand wurde gaschromatographisch (GC 920, 2 m 10% OV 101, 140°C) getrennt.

Fraktion I (rel. Retentionszeit 1.0): 60 mg (18%) Gemisch aus 3-Ethinyl-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (**7a**) (rel. Anteil 72%) und 3-Ethenyliden-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (**18a**) (28%).

II (2.3): 420 mg (34%) 1,1,2,2-Tetramethyl-3-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**17a-SiMe₃**). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.10 (s, 9H), 0.87 (s, 1H), 1.07 (s, 6H), 1.09 (s, 6H). — IR (Film): 2150 (C≡C), 1245 (SiC-H₃), 840 cm⁻¹ (Si-CH₃). — MS (70 eV): m/z = 194, 196 (M⁺), 179, 181 (M⁺ - CH₃), 73 (M⁺ - SiCH₃).

C₁₂H₂₂Si (194.4) Ber. C 74.14 H 11.41 Gef. C 74.08 H 11.41

III (5.5): 270 mg (16%) 1,1,2,2-Tetramethyl-3-(trimethylsilyl)-3-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**11a-SiMe₃**). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.09 (s, 9H), 0.17 (s, 9H), 1.13 (s, 6H), 1.16 (s, 6H). — IR (Film): 2120, 2140 (C≡C), 1240, 1250 (SiC-H₃), 820–860 cm⁻¹ (Si-CH₃). — MS (70 eV): m/z = 266 (M⁺), 251 (M⁺ - CH₃), 193 (M⁺ - SiCH₃), 73 ((CH₃)₃Si⁺).

C₁₅H₃₀Si₂ (266.6) Ber. C 67.59 H 11.34 Gef. C 67.82 H 11.36

b) 2.62 g (10 mmol) **3a** wurden 40 h mit 1.0 g (41 mmol) Magnesiumspänen und 6.3 g (60 mmol) TMSCl in 20 ml wasserfreiem THF unter N₂-Schutz unter Rückfluß gekocht.

Nach Aufarbeiten und Eindampfen im Rotationsverdampfer erhielt man 2.55 g Rohgemisch, das gaschromatographisch (GC 920, 1 m 10% SE 30, Glassäule, 130°C) in vier Fraktionen getrennt wurde.

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 420 mg eines Gemisches (nach $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) aus 1-Chlor-1-(chloräthynyl)-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**5a**) (rel. Anteil 25%), 3-(Dichloräthylenyliden)-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (**19a**) (25%), 1,1,2,2-Tetramethyl-3-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropan (**17a-SiMe₃**) (38%) und 3-Isopropyliden-2-methyl-5-(trimethylsilyl)-1-penten-4-in (**20**) (12%). Die Produkte wurden außerdem anhand ihrer Massenspektren und durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.26 (s, 9H), 1.81 (s, 3H), 1.86 (m, 3H), 1.99 (s, 3H), 4.74 (m, 1H), 5.03 (m, 1H). — MS (70 eV): m/z = 192 (M^+), 177 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 150 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 119 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$), 73 (Me_3Si^+).

II (1.9): 90 mg (4%) 1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropan (**9a-SiMe₃**).

III (2.4): 870 mg (33%) 1,1,2,2-Tetramethyl-3-(trimethylsilyl)-3-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropan (**11a-SiMe₃**).

IV (3.9): 290 mg (11%) **3a**.

1-(Trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropan (**11k-SiMe₃**): 440 mg (2.1 mmol) 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (**3k**) wurden zusammen mit 1.0 g (41 mmol) Magnesium und 4.4 g (40 mmol) TMSCl in 10 ml wasserfreiem THF 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung erhielt man ein Gemisch, das gaschromatographisch (GC 920, 4 m 10% SE 30, 100°C) getrennt wurde.

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 20 mg (7%) 1-[(Trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropan (**17k-SiMe₃**). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.09 (s, 9H), 0.63–0.79 (m, 4H), 1.17–1.29 (m, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20.17 MHz, CDCl_3): δ = 0.14 (q), 0.43 (d), 8.53 (t), 79.27 (s), 110.10 (s). — IR (Film): 3090, 3010 (C–H Cyclopropyl), 2170 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1250 ($\text{SiC}-\text{H}_3$), 870–830 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$). — MS (70 eV): m/z = 138 (M^+), 123 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 73 ($^+\text{SiMe}_3$).

II (2.1): 10 mg, nicht identifiziert. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.15 (s, 9H), 0.95–1.13 (m, AA'BB', 4H), 2.34 (bs, 1H). — MS (70 eV): m/z = 154 (M^+), 139 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 137 ($\text{M}^+ - 17$), 125 ($\text{M}^+ - 29$), 111, 109, 99, 97, 73.

III (3.3): 270 mg (62%) **11k-SiMe₃**. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.20 (s, 9H), 0.29 (s, 9H), 0.65 (m, 2H), 0.90 (m, 2H). — IR (Film): 3080, 3000 (Cyclopropyl-C–H), 2140 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1245 ($\text{Si}-\text{C}-\text{H}$), 830 cm^{-1} (SiCH_3). — MS (70 eV): m/z = 210 (M^+), 195 ($\text{M}^+ - 15$), 155, 122 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{SiMe}_3$), 73 (SiMe_3^+).

$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Si}_2$ (210.5) Ber. C 62.77 H 10.54 Gef. C 62.62 H 10.43

Elektrophile Substitution an 1-Chlor-1-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropan (**9a-SiMe₃**)

Allgemeine Angaben: Die verwendeten Lösungsmittel Diethylether (Ether) und Tetrahydrofuran (THF) wurden unmittelbar vor der Reaktion über Natrium (Ether) bzw. Kalium (THF) unter Argon destilliert. Sämtliche Reaktionen wurden unter Schutzgas durchgeführt. Die Lithiumalkyle wurden als Lösungen eingesetzt (n-Butyllithium in Hexan, Methylolithium in Ether).

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV): Zu einer Lösung von 228 mg (1.00 mmol) **9a-SiMe₃** in 10 ml Ether gab man bei -78°C unter Rühren 0.67 ml (1.2 mmol) 1.8 M n-Butyllithium-Lösung. Nach 1/4 h bei -78°C wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt; nach erneutem Abkühlen auf -78°C gab man das Elektrophil hinzu und rührte wieder 1–24 h bei Raumtemperatur. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionsmischung in 10–20 ml Wasser gegeben und die wäßrige Phase noch zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die organische Phase

wurde zweimal mit je 10 ml gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel wurde das Produkt durch Umkondensieren oder Kugelrohrdestillation vorgereinigt.

1,1,2,2-Tetramethyl-3-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (17a-SiMe₃)

a) Das Gemisch aus 228 mg (1.00 mmol) **9a-SiMe₃** und 0.67 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 67 mg (2.1 mmol) Methanol versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt wurde durch Umkondensieren (Raumtemp., 0.05 Torr) gereinigt, Ausb. 150 mg (78%) **17a-SiMe₃**.

b) Abweichend von der AAV wurden 410 mg (1.8 mmol) **9a-SiMe₃** in 20 ml THF und 8 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) mit 1.1 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung versetzt und 2 h bei -78°C gerührt. Man gab 350 mg (11 mmol) Methanol hinzu, ließ auftauen und erhielt nach Aufarbeitung und Umkondensation bei $40^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr 320 mg Rohprodukt, das gaschromatographisch (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 130°C) getrennt wurde.

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 21 mg (8%) *1-Chlor-1-ethinyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (9a-H)*.

II (1.4): 64 mg Gemisch aus **17a-SiMe₃** (10% nach $^1\text{H-NMR}$) und *1-Butyl-1-ethinyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (28a-H)* (9% gemäß $^1\text{H-NMR}$).

III (4.3): 210 mg (47%) *1-Butyl-2,2,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (28a-SiMe₃)*. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.89 (t, 3H), 0.98 (s, 6H), 1.12 (s, 6H), 1.17–1.55 (m, 6H). — IR (Film): 2150 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1240 ($\text{SiC}-\text{H}_3$), 850, 830 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$). — MS (70 eV): m/z = 250 (M^+), 235 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 208 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6$), 193 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 177 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{Si}$ (250.5) Ber. C 76.72 H 12.07 Gef. C 76.54 H 11.99

c) Das Gemisch aus 318 mg (1.4 mmol) **9a-SiMe₃** in 10 ml THF/4 ml HMPT und 1.4 ml 1.2 M *tert*-Butyllithium-Lösung (in Pentan) wurde nach 20 min Rühren bei -78°C mit 10 g (555 mmol) Wasser versetzt. Nach Aufarbeitung und Umkondensation (bis $70^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr) erhielt man ein Produktgemisch, das gaschromatographisch (GC 920, 2 m 10% OV 101, 150°C) aufgetrennt wurde.

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 160 mg (74%) **9a-H**.

II (1.6): 13 mg (7%) **17a-SiMe₃**.

III (4.1): 36 mg (10%) **11a-SiMe₃**.

d) Das Gemisch aus 312 mg (1.4 mmol) **9a-SiMe₃** in 15 ml THF/4 ml HMPT und 0.9 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung wurde nach 30 min Rühren bei -78°C mit 3.0 g (94 mmol) Methanol versetzt. Nach Aufarbeitung und Umkondensation (bis $70^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr) erhielt man ein Produktgemisch, das gaschromatographisch (GC 920, 1 m 10% SE 30, 110°C) getrennt wurde.

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 63 mg (30%) **9a-H**.

II (2.3): 43 mg (16%) **17a-SiMe₃**.

III (3.3): 61 mg (25%) **28a-H**. — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.00 (s, 6H), 1.13 (s, 6H), 0.85–1.56 (m, 9H), 1.95 (s, 1H). — IR (Film): 3320 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 2100 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — MS (70 eV): m/z = 178 (M^+), 163 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 149 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 135 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 122 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$).

$\text{C}_{13}\text{H}_{22}$ (178.3) Ber. C 87.56 H 12.44 Gef. C 87.09 H 12.49

e) Das Gemisch aus 240 mg (1.05 mmol) **9a-SiMe₃** in 30 ml Ether/5 ml HMPT und 2.4 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung wurde nach 30 min Rühren bei Raumtemp. mit 3.0 g (94 mmol) Methanol versetzt. Nach Aufarbeitung und Umkondensation (bis $70^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr)

wurde das rohe Produktgemisch gaschromatographisch (GC 920, 1 m 10% SE 30, 110°C) getrennt.

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 29 mg (18%) **9a-H**.

II (2.4): 9 mg (5%) **17a-SiMe₃**.

III (3.5): 43 mg (23%) **28a-H**.

IV (5.2): 15 mg (5%) **11a-SiMe₃**.

V (6.8): 66 mg (25%) **28a-SiMe₃**.

1,1,2,2-Tetramethyl-3-(trimethylsilyl)-3-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropan (11a-SiMe₃): Das Gemisch aus 2.0 g (8.8 mmol) **9a-SiMe₃** und 5.9 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 9.72 g (90 mmol) TMSCl versetzt und 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Aufarbeitung wurde das Produkt durch Kugelrohrdestillation (45°C/0.03 Torr) gereinigt, Ausb. 1.45 g (62%).

2,2,3,3-Tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropan-carbonsäure (22a-SiMe₃): Das Gemisch aus 228 mg (1.00 mmol) **9a-SiMe₃** und 0.67 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 1 g festem Kohlendioxid versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde die wäßrige Phase noch zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert, die organische Phase verworfen und die wäßrige bis zur sauren Reaktion mit 2 N HCl versetzt. Es wurde zweimal mit je 30 ml Ether extrahiert, die etherische Phase zweimal mit je 20 ml gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers im Rotationsverdampfer blieb das Produkt als farbloser Feststoff zurück, Ausb. 155 mg (65%). Ein Schmelzpunkt wurde nicht bestimmt, da die Säure nach dem IR-Spektrum als Verunreinigung wahrscheinlich noch 3-(2,2,3,3-Tetramethylcyclopropyliden)-2-(trimethylsilyl)propensäure (**26-CO₂H**) enthält. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.27 (s, 9H), 1.37 (s, 6H), 1.42 (s, 6H), 12.1 (bs, 1H). — IR (KBr): 3300–2400 (OH), 2150 (C≡C), 1690 (C=O), 1260, 1240 (SiC–H₃), 840 cm⁻¹ (Si–CH₃).

1-Iod-2,2,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropan (23a-SiMe₃): Das Gemisch aus 228 mg (1.00 mmol) **9a-SiMe₃** und 0.67 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 345 mg (1.4 mmol) Iod versetzt. Nach Aufarbeitung wurde das durch Eindampfen im Rotationsverdampfer erhaltene Rohprodukt auf einer Kieselgel-Dünnschichtplatte (Schichtdicke 2 mm, Laufmittel n-Hexan, R_F-Wert 0.4) gereinigt, Ausb. 230 mg (72%). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.14 (s, 9H), 1.21 (s, 12H). — IR (KBr): 2150 (C≡C), 1245 (SiC–H₃), 860, 840 cm⁻¹ (Si–CH₃). — MS (70 eV): m/z = 320 (M⁺), 193 (M⁺ – I).

C₁₂H₂₁ISI (320.2) Ber. C 45.00 H 6.61 Gef. C 44.87 H 6.64

1,1,2,2-Tetramethyl-1-(methylthio)-2-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropan (24a-SiMe₃): Das Reaktionsgemisch aus 228 mg (1.00 mmol) **9a-SiMe₃** und 0.67 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung wurde mit 110 mg (1.2 mmol) Dimethyldisulfid versetzt. Nach Aufarbeitung und Abziehen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt gaschromatographisch (GC 920, 1 m 10% SE 30, 120°C) getrennt.

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 35 mg (18%) **17a-SiMe₃**.

II (3.0): 80 mg (33%) **24a-SiMe₃**. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.12 (s, 9H), 1.19 (s, 12H), 2.15 (s, 3H). — IR (Film): 2150 (C≡C), 1250, 1240 (SiC–H₃), 850, 830 cm⁻¹ (Si–CH₃). — MS (70 eV): m/z = 240 (M⁺), 225 (M⁺ – CH₃), 210 (M⁺ – 2 × CH₃), 195 (M⁺ – 3 × CH₃), 193 (M⁺ – SCH₃).

C₁₃H₂₄SSi (240.5) Ber. C 64.93 H 10.06 Gef. C 65.17 H 10.07

Versuche zur Darstellung von 2,2,3,3-Tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)ethynyl]cyclopropanol: Durch das Gemisch aus 2.0 g (8.7 mmol) **9a-SiMe₃** und 5 ml 1.8 M n-Butyllithium-Lösung

leitete man bei -78°C 1 h über Natriumhydroxid-Plättchen getrockneten Sauerstoff. Nach der üblichen Aufarbeitung und nach Abziehen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer wurde das Rohprodukt gaschromatographisch (GC 920, 1 m 10% SE 30 (Glassäule), 100°C) getrennt.

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 360 mg (21%) **17a-SiMe₃**.

II (1.4): 20 mg (1%) möglicherweise 2-(2,2,3,3-Tetramethylcyclopropyliden)-1-(trimethylsilyl)ethanon (**32**). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.14 (s, 9H), 1.08 (s, 6H), 1.14 (s, 6H), 5.90 (s, 1H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (67.91 MHz, CDCl_3): δ = -1.09 (q), 19.15 (q), 23.25 (q), 133.21 (d), 170.72 (s). — IR (Film): 2120, 1980, 1775, 1720, 1600, 1255, 1225, 1210, 850–810 cm^{-1} . — UV (Cyclohexan): λ_{max} (lg ϵ): 238 (3.9), 368 nm (1.5). — MS (70 eV): m/z = 210 (M^+ , 4%), 195 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%), 179 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$, 19%), 167 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, CH_3 , 8%).

III (1.7): 420 mg (25%) 4,4,5-Trimethyl-1-(trimethylsilyl)-5-hexen-1-in-3-on (**31**). — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.27 (s, 9H), 1.34 (s, 6H), 1.73 (m, 3H), 4.94–5.00 (m, 2H). — IR (Film): 2150 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1665 ($\text{C}=\text{O}$), 1635 ($\text{C}=\text{C}$), 1220 ($\text{SiC}-\text{H}_3$), 850 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$). — MS (70 eV): m/z = 208 (M^+), 193 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 180 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$), 165 ($\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$).

IV (3.4): 360 mg (17%) 1-Butyl-2,2,3,3-tetramethyl-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**28a-SiMe₃**).

N,N,2,2,3,3-Hexamethyl-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropanamin (**25a-SiMe₃**): Das Aminierungsreagenz *N,N*-Dimethyl-*O*-mesitylsulfonylhydroxylamin wurde nach Boche et al.⁵³⁾ dargestellt. Abweichend von der Literaturangabe wurde der Schmp. $116-118^{\circ}\text{C}$ gemessen (Lit.⁵³⁾ $101-102^{\circ}\text{C}$).

Das Gemisch aus 690 mg (3.00 mmol) **9a-SiMe₃** und 1.6 ml 1.9 M *n*-Butyllithium-Lösung wurde mit 730 mg (3.00 mmol) Aminierungsreagenz versetzt. Nach Aufarbeitung und Abziehen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer wurde das Produkt durch Umkondensieren i. Vak. gereinigt, Ausb. 240 mg (34%) **25a-SiMe₃**. — $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 0.23 (s, 9H), 1.13 (s, 12H), 2.21 (s, 6H). — IR (Film): 2780 ($\text{NC}-\text{H}_3$), 2150 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1240 ($\text{SiC}-\text{H}_3$), 860–820 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$). — MS (70 eV): m/z = 237 (M^+), 222 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 194 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$), 164 ($\text{M}^+ - \text{SiMe}_3$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{NSi}$ (237.5) Ber. C 70.81 H 11.46 N 5.90 Gef. C 71.05 H 11.37 N 5.76

Eintopfverfahren zur Darstellung von 1-substituierten 1-[(Trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropanen (Schema 4)

a) Das Gemisch aus 530 mg (2.00 mmol) **3a** und 2.3 ml 1.8 M *n*-Butyllithium-Lösung wurde bei ca. 0°C mit 218 mg (2.00 mmol) TMSCl versetzt, 0.5 h bei Raumtemp. gerührt, auf -78°C gekühlt und erneut mit 1.2 ml 1.8 M *n*-Butyllithium-Lösung versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 200 μl Methanol solvolysiert. Nach Aufarbeitung und Umkondensation i. Vak. erhielt man 300 mg (78%) 1,1,2,2-Tetramethyl-3-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**17a-SiMe₃**).

b) Das Gemisch aus 1.0 g (4.8 mmol) **3k** und 7 ml 1.6 M etherischer Methyllithium-Lösung wurde bei ca. 0°C mit 550 mg (5.00 mmol) TMSCl versetzt, 1 h bei Raumtemp. gerührt, auf -78°C gekühlt und erneut mit 2.8 ml 1.8 M *n*-Butyllithium-Lösung (in *n*-Hexan) versetzt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde erneut auf -78°C gekühlt und mit 1.27 g (5.0 mmol) Iod versetzt. Nach 4 h Rühren bei Raumtemp. und Aufarbeiten erhielt man durch Abdestillieren der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und Umkondensieren i. Vak. 874 mg (69%) 1-Iod-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**23k-SiMe₃**). — $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 0.15 (s, 9H), 1.15–1.45 (m, 4H). — IR (Film): 3090, 3020 ($\text{C}-\text{H}$

Cyclopropyl), 2160 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1250 ($\text{SiC}-\text{H}_3$), 860–840 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{CH}_3$). — MS (70 eV): $m/z = 264 (\text{M}^+)$, 249 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 137 ($\text{M}^+ - \text{I}$), 73 (SiMe_3^+).

Erzeugung von 1-Lithio-1-(lithioethinyl)cyclopropan und Abfangen mit Trimethylchlorsilan: Die Mischung von 206 mg (1.00 mmol) **3k** und 1.6 ml 2 M n-Butyllithium-Lösung wurde nach 3 h Rühren bei Raumtemp. mit 440 mg TMSCl versetzt und noch 1 h gerührt. Nach Aufarbeitung und Abziehen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer wurde das Produkt gaschromatographisch (GC 920, 4 m 10% SE 30, 100°C) isoliert, Ausbeute 130 mg (62%) 1-(Trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**11k-SiMe₃**).

Desilylierung der 1-[(Trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropane

a) 206 mg (1.00 mmol) **11k-SiMe₃** wurden in 5 ml Methanol mit 1 g Kaliumcarbonat 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach Verdünnen mit 30 ml Wasser wurde zweimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösung an einer 20-cm-Vigreux-Kolonne auf ca. 2 ml eingengt. Das Produkt wurde gaschromatographisch (GC 920, 2 m 10% OV 101, 80°C) isoliert, Ausb. 106 mg (77%) 1-Ethinyl-1-(trimethylsilyl)-cyclopropan (**27k-H**). — IR (Film): 3310 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 3080, 3010 ($\text{C}-\text{H}$ Cyclopropyl), 2100 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). — MS (70 eV): $m/z = 138 (\text{M}^+)$, 123 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 73 (SiMe_3^+).

b) 810 mg (4.00 mmol) (Z/E)-1-Chlor-2-ethyl-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**9g-SiMe₃**) wurden, wie oben beschrieben, mit 1.5 g Natriumcarbonat in 5 ml Methanol umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Abdestillieren der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer erhielt man das Produkt durch Kugelrohrdestillation bei 40°C/0.1 Torr, Ausb. 420 mg (82%) (Z/E)-1-Chlor-1-ethinyl-2-ethylcyclopropan (**9g-H**). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.86\text{--}0.95$ (m, 1 H), 1.08 (t, 3 H), 1.29–1.65 (m, 4 H), 2.41/2.46 (2.3:1) (s, 1 H). — IR (Film): 3300 ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 3080 ($\text{C}-\text{H}$ Cyclopropyl), 2120 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$).

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanearbonsäure (33a): Durch eine Lösung von 9.0 g (57.7 mmol) 1-Chlor-1-ethinyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**9a-H**) in 70 ml Methylenchlorid leitete man bei –78°C bis zur Blaufärbung der Lösung (1 1/4 h) einen Ozonstrom. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurden 100 ml Ameisensäure und 50 ml 30proz. Wasserstoffperoxidlösung zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei Raumtemp. und noch 1 h bei 100°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde mit 4 g Mangandioxid versetzt, 4 h gerührt und dreimal mit je 100 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die Lösungsmittel wurden nach Trocknen mit Magnesiumsulfat im Rotationsverdampfer entfernt und der kristallisierte Rückstand einmal aus Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) umkristallisiert, Ausb. 7.6 g (75%). — ¹H-NMR (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.23$ (s, 6 H), 1.27 (s, 6 H), 10.35 (bs, 1 H). — IR (KBr): 3300–2400 (OH), 1705 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ (176.6) Ber. C 54.40 H 7.42 Cl 20.07 Gef. C 54.44 H 7.49 Cl 20.15

Hg(II)-katalysierte Hydratisierung von 9a-H

a) Eine Mischung von 100 mg Quecksilber(II)-oxid, 10 mg Trichloressigsäure, 0.25 ml Methanol und 0.15 ml Bortrifluorid-Etherat wurde 1 min auf 60°C erwärmt; dazu gab man eine Lösung von 0.70 g (4.5 mmol) **9a-H** in 2 ml Methanol und erwärmte noch 30 min auf 65°C. Nach Abkühlen auf Raumtemp. gab man 5 ml einer 10proz. Kaliumcarbonatlösung dazu, schüttelte zweimal mit je 20 ml Diethylether aus, trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat und destillierte den Ether über eine 25-cm-Vigreux-Kolonne ab. Aus dem Rückstand erhielt man durch gaschromatographische (GC 920, 3 m 10% SE 30, 100°C) Trennung als einziges reines Produkt, Ausb. 110 mg (14%), 3-Chlor-4,4,5-trimethyl-5-hexen-2-on (**34**). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.24$ (s, 3 H), 1.26 (s, 3 H), 1.84 (m, 3 H), 2.31 (s, 3 H), 4.37 (s, 1 H), 4.89 (m, 1 H), 4.95 (m, 1 H). — IR (Film): 3090 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$), 1720, 1705

(C=O), 1635 cm^{-1} (C=C). – MS (70 eV): m/z = 174, 176 (M^+), 159, 161 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 139 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}$ (174.7) Ber. C 61.89 H 8.66 Cl 20.30 Gef. C 61.79 H 8.81 Cl 20.13

b) Eine Mischung aus 200 mg Quecksilber(II)-sulfat, 0.32 ml konz. Schwefelsäure und 8 ml Wasser wurde auf 60°C erwärmt. Man tropfte 3.12 g (20 mmol) **9a-H** unter Rühren zu, erwärmte auf 85°C und rührte 18 h bei dieser Temperatur. Man extrahierte dreimal mit je 10 ml Diethylether, trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat und destillierte den Ether über eine 25-cm-Vigreuxkolonne ab. Der Rückstand wurde i. Vak. umkondensiert und gaschromatographisch (GC 920, 2 m 10% SE 30, 130°C) getrennt.

Fraktion I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 56 mg (2%) *3-Isopropyliden-4-methyl-4-penten-2-on* (**36**). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.73 (s, 3H), 1.81 (m, 3H), 1.87 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 4.81 (m, 1H), 5.14 (m, 1H). – MS (70 eV): m/z = 138 (M^+), 123 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 107 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$).

II (1.7): 560 mg (16%) *1-(1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)ethanon* (**35a**). – $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): δ = 1.10 (s, 12H), 2.20 (s, 3H). – IR (Film): 1710 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): m/z = 174, 176 (M^+), 159, 161 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 139 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClO}$ (174.7) Ber. C 61.89 H 8.66 Cl 20.30 Gef. C 61.44 H 8.70 Cl 20.39

III (2.1): 140 mg (4%) *3-Chlor-4,4,5-trimethyl-5-hexen-2-on* (**34**).

Hexacarbonyl- μ -(η^2 -1-chlor-1-ethinyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan)-dicobalt(Co–Co) (**37a**): Eine Lösung von 2.8 g (18 mmol) 1-Chlor-1-ethinyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**9a-H**) in 50 ml wasserfreiem Diethylether wurde langsam zu 6.16 g (18 mmol) Octacarbonyldicobalt in 90 ml Diethylether getropft. Nach Abklingen der Gasentwicklung (2 h) wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abdestilliert. Das Produkt wurde durch Chromatographie an 400 g Kieselgel gereinigt (1-m-Säule, Ø 3 cm, Laufmittel Hexan), Ausb. 6.95 g (87%), Schmp. 86–87°C. Eine bei 70°C/0.01 Torr sublimierte Probe zeigte denselben Schmelzpunkt. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.11 (s, 6H), 1.27 (s, 6H), 5.90 (s, 1H). – IR (KBr): 3100 (C=C–H), 2098, 2058, 2037, 2023 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): m/z = 442, 444 (4%, M^+), 414, 416 (53, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 386, 388 (10, $\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 358, 360 (7, $\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 330, 332 (21, $\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 302, 304 (34, $\text{M}^+ - 5\text{CO}$), 274, 276 (100, $\text{M}^+ - 6\text{CO}$).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ClCo}_2\text{O}_6$ (442.6) Ber. C 40.71 H 2.96 Cl 8.01 Gef. C 40.21 H 2.93 Cl 8.06

Hexacarbonyl- μ -(η^2 -1-chlor-1-ethinylcyclopropan)-dicobalt(Co–Co) (**37k**): Eine Lösung von 330 mg (33 mmol) 1-Chlor-1-ethinylcyclopropan (**9k-H**) in 10 ml Diethylether wurde innerhalb 30 min zu einer Lösung von 1.4 g Octacarbonyldicobalt in 15 ml wasserfreiem Diethylether getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wurde der Ether im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand mit Hexan/Diethylether (1:1) an 100 g Kieselgel (50 cm \times 3 cm-Säule) chromatographiert, Ausb. 1.15 g (90%) reines **37k**. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.24–1.35 (m, 2H), 1.69–1.78 (m, 2H), 5.85 (s, 1H). – IR (KBr): 3100, 3020 (C–H Cyclopropyl), 2100–1960 cm^{-1} (C=O). – MS (70 eV): m/z = 386 (0.2%, M^+), 358, 360 (2, $\text{M}^+ - \text{CO}$), 330, 332 ($\text{M}^+ - 2\text{CO}$), 302, 304 ($\text{M}^+ - 3\text{CO}$), 274, 276 ($\text{M}^+ - 4\text{CO}$), 246, 248 ($\text{M}^+ - 5\text{CO}$), 218, 220 (10, $\text{M}^+ - 6\text{CO}$).

$\text{C}_{11}\text{H}_5\text{ClCo}_2\text{O}_6$ (386.5) Ber. C 34.19 H 1.30 Cl 9.17 Gef. C 33.98 H 1.30 Cl 9.12

Cycloaddition von 37a an Norbornen: Eine Mischung aus 880 mg (2.00 mmol) **37a** und 1.0 g (10.5 mmol) Norbornen in 50 ml Toluol wurde 5 h auf 70°C erhitzt. Die leichtflüchtigen Bestandteile wurden im Rotationsverdampfer abdestilliert, der Rückstand in 3 ml Toluol aufgenommen und an einer 39 cm \times 1 cm-Säule mit 100 g Aluminiumoxid (neutral, III) chromatographiert, Laufmittel Toluol. Das Hauptprodukt (R_f = 0.42), Ausb. 130 mg (18%)

war 4-(1-Chlor-2,2,3,3-tetramethylcyclopropyl)tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-4-en-3-on (39). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.94–0.96 (m, 2H), 1.19–1.41 (m, 2H), 1.30 (s, 12H), 1.52–1.78 (m, 2H), 2.19–2.27 (m, 2H), 2.34–2.40 (bs, 1H), 2.61–2.70 (m, 1H), 7.42 (d, 1H, J = 2.8 Hz). — IR (Film): 3060 (C=C–H), 1700 (C=O), 1630 cm⁻¹ (C=C). — MS (70 eV): m/z = 278, 280 (M⁺), 263, 265 (M⁺ – CH₃), 243 (M⁺ – Cl), 242 (M⁺ – HCl).

CAS-Registry-Nummern

1a: 563-79-1 / 1c: 71821-61-9 / 1g: 106-98-9 / 1i: 103303-96-4 / 1j: 754-05-2 / 2: 127-18-4 / 3a: 72866-04-7 / cis-3b: 72853-01-1 / trans-3b: 72853-00-0 / cis-3c-OH: 103304-01-4 / trans-3c-OH: 103304-00-3 / 3d: 72853-02-2 / 3e: 80695-56-3 / 3f (Isomeres 1): 80631-29-4 / 3f (Isomeres 2): 80631-28-3 / cis-3g: 103303-99-7 / trans-3g: 82979-25-7 / cis-3h: 97942-61-5 / trans-3h: 97942-62-6 / 3i-OH: 103304-02-5 / cis-3j: 103303-98-6 / trans-3j: 103303-97-5 / 3k: 82979-27-9 / 4a: 80631-41-0 / cis-4b: 103304-03-6 / trans-4b: 103304-04-7 / cis-4c-OH: 103304-06-9 / trans-4c-OH: 103304-05-8 / 4d: 80631-43-2 / 4e: 103365-72-6 / 4f (Isomeres 1): 103304-07-0 / 4f (Isomeres 2): 103304-08-1 / cis-4h: 103304-10-5 / trans-4h: 103304-09-2 / cis-4j: 103304-12-7 / trans-4j: 103304-11-6 / 4k: 38387-33-6 / 5a: 80631-38-5 / 7a: 103304-20-7 / cis-7c: 103304-14-9 / trans-7c: 103304-13-8 / 8c: 103304-15-0 / 9a-H: 80631-41-0 / 9a-(CH₃)₂COH: 80631-34-1 / 9a-(CH₃)₂COH: 80631-35-2 / 9a-CH₂OH: 80631-36-3 / 9a-SMe: 80631-39-6 / 9a-COCH₃: 80631-40-9 / 9a-Bu: 80631-37-4 / 9a-CH₃: 80631-33-0 / 9a-CO₂H: 80631-30-7 / 9a-CO₂Me: 80631-31-8 / 9a-SiMe₃: 80631-32-9 / cis-9g-H: 103304-34-3 / trans-9g-H: 103304-33-2 / cis-9g-SiMe₃: 103304-35-4 / trans-9g-SiMe₃: 103304-16-1 / 9k: 83662-45-7 / 9k-H: 38387-33-6 / 9k-CO₂H: 83662-43-5 / cis-11: 103304-17-2 / trans-11: 103304-18-3 / 11a-SiMe₃: 103304-23-0 / 11k-SiMe₃: 83662-48-0 / 16-H: 103321-03-5 / 16a-H: 94398-58-0 / 17a-SiMe₃: 103304-21-8 / 17k-SiMe₃: 81166-84-9 / 18a: 103304-22-9 / 19a: 94106-62-4 / 20: 103304-24-1 / 22a-SiMe₃: 103304-26-3 / 23a-SiMe₃: 103304-28-5 / 23k-SiMe₃: 83662-50-4 / 24a-SiMe₃: 103304-29-6 / 25a-SiMe₃: 103304-32-1 / 26-CO₂H: 103304-27-4 / 28a-H: 103304-25-2 / 28a-SiMe₃: 103321-04-6 / 31: 103304-31-0 / 32: 103304-30-9 / 33a: 103304-36-5 / 34: 103304-37-6 / 35a: 103304-38-7 / 36: 96335-82-9 / 37a: 103304-39-8 / 37k: 103304-40-1 / Cl₂C=CCl₂: 127-18-4 / CCl₄: 56-23-5 / CH₂=CH₂: 74-85-1 / AcMe: 67-64-1 / Norbornen: 498-66-8 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Paraformaldehyd: 30525-89-4 / Dimethyldisulfid: 624-92-0 / Pentachlorpropen: 69102-77-8 / N-Chlorsuccinimid: 128-09-6 / N,N-Dimethyl-O-mesitylsulfonylhydroxylamin: 67530-30-7 / 1-Butyl-1-(1-hexinyl)-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan: 103304-19-4

¹⁾ Teil 2 der Serie „Neue Cyclopropyl-Bausteine für die organische Synthese“. Teil 1 siehe Lit.^{2b)}.

²⁾ ^{2a)} W. Weber und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **92**, 135 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 138 (1980). — ^{2b)} W. Weber und A. de Meijere, *Chem. Ber.* **118**, 2450 (1985). — ^{2c)} Vgl. auch Lit.³⁾. — ^{2d)} W. Weber, Dissertation, Universität Göttingen 1980.

³⁾ Th. Liese, G. Spletstösser und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3341 (1982).

⁴⁾ ^{4a)} M. Kuehne und P. J. Sheeran, *J. Org. Chem.* **33**, 4406 (1968). — ^{4b)} U. Stämpfli und M. Neuenchwander, *Chimia* **35**, 336 (1981). — ^{4c)} G. Himbert und F. Feustel, *Angew. Chem.* **94**, 289 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 722; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 282 (1982).

⁵⁾ ^{5a)} Vorläufige Mitteilung: Th. Liese und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **94**, 65 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 34; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 65 (1982). — ^{5b)} Vgl. auch Lit.³⁾.

⁶⁾ Bekannt, doch weniger allgemein ist der Zugang zu (1-Oxycyclopropyl)alkinen aus Cyclopropanon-Hemiacetalen. Vgl. J. Salaün, *Chem. Rev.* **83**, 619 (1983), und dort zitierte Literatur.

⁷⁾ Neuere Übersichten bei A. de Meijere, *Angew. Chem.* **98** (1986), im Druck; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **25**, im Druck (1986); B. M. Trost, *Top. Curr. Chem.* **133**, 1 (1986).

⁸⁾ ^{8a)} Für Ansätze mit bis zu 200 ml an Reaktanden hat sich ein 300-ml-„sampling cylinder“ der Fa. Hoke, Frankfurt, bestens bewährt. — ^{8b)} F. Seyed-Mahdavi, Dissertation, Univ. Hamburg 1986; Th. Liese, F. Jaekel und A. de Meijere, *Org. Synth.*, zur Publikation eingereicht.

⁹⁾ Fa. Fischer Labor- und Verfahrenstechnik, D-5309 Meckenheim bei Bonn.

- ¹⁰⁾ S. H. Schei und A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse; vgl. Th. Liese, Dissertation, Universität Hamburg 1983.
- ¹¹⁾ S. H. Schei und A. de Meijere, *Tetrahedron* **41**, 1973 (1985).
- ¹²⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., S. 222ff., Thieme, Stuttgart 1983.
- ¹³⁾ Vgl. W. Göthling, Sch. Keyaniyan und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **25**, 4101 (1984); Chem. Ber., in Vorbereitung.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} G. R. DeMare und J. S. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5033 (1966). — ^{14b)} A. de Meijere und W. Lüttke, *Tetrahedron* **25**, 2047 (1971). — ^{14c)} H. Günther und H. Klose, Chem. Ber. **104**, 3989 (1971). — ^{14d)} H. Günther und D. Wendisch, Chem. Ber. **104**, 3914 (1971). — ^{14e)} G. R. DeMare und M. Peterson, *J. Mol. Struct.* **89**, 213 (1982).
- ¹⁵⁾ Siehe F. Westheimer in M. S. Newman, *Steric Effects in Organic Chemistry*, S. 552ff., Wiley, New York 1956.
- ¹⁶⁾ Vgl. Übersicht bei P. Weyerstahl in S. Patai und Z. Rappoport, *The Chemistry of Functional Groups*, Suppl. D, S. 1451ff., Wiley, New York 1983.
- ¹⁷⁾ Vgl. G. Köbrich, *Angew. Chem.* **84**, 557 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 473 (1972), und dort zitierte Literatur.
- ¹⁸⁾ Tatsächlich wurde mit Zink in wäßrigem Aceton^{2d)} und Zink-Kupfer-Paar in wäßrigem Tetrahydrofuran unter Ultraschallung an mehreren Beispielen des Typs 3 selektive Reduktion des cyclopropylständigen Chlors beobachtet: J. P. Richmond und A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse; vgl. auch Lit.¹³⁾.
- ¹⁹⁾ G. Köbrich, D. Merkel und K. W. Thiem, Chem. Ber. **105**, 1683 (1972).
- ²⁰⁾ ^{20a)} L. Vo. Quang und P. Cadot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1518. — ^{20b)} L. Vo. Quang und P. Cadot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965** 1525.
- ²¹⁾ P. Skell und J. Kleber, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 247 (1960).
- ²²⁾ I. A. Dyakonov und L. P. Danilkina, *Zh. Obshch. Khim.* **32**, 1008 (1964).
- ²³⁾ H. H. Wassermann, R. E. Cochoy und M. S. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2375 (1969).
- ²⁴⁾ ^{24a)} J. Salaün, *J. Org. Chem.* **41**, 1237 (1976). — ^{24b)} Vgl. auch Lit.⁶⁾.
- ²⁵⁾ Vgl. T. F. Rutledge, *J. Org. Chem.* **24**, 840 (1959).
- ²⁶⁾ Vgl. Übersicht: H. Normant, *Angew. Chem.* **79**, 1029 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 1046 (1967).
- ²⁷⁾ W. Göthling, Dissertation, Universität Hamburg 1985.
- ²⁸⁾ G. Köbrich und P. Buck in H. G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, S. 117ff., Marcel Dekker, New York 1969.
- ²⁹⁾ ^{29a)} Vgl. Lit.²⁸⁾, S. 134f. — ^{29b)} V. Jäger in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. V 2a, S. 39ff. und 114f., Thieme, Stuttgart 1977.
- ³⁰⁾ Sch. Keyaniyan, W. Göthling und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **25**, 4105 (1984); Chem. Ber., in Vorbereitung.
- ³¹⁾ Sch. Keyaniyan, Dissertation, Universität Hamburg 1985.
- ³²⁾ G. Köbrich und D. Merkel, Chem. Ber. **108**, 2024 (1975).
- ³³⁾ Vgl. E. Colvin, *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworth, London 1981.
- ³⁴⁾ Vgl. V. Jäger in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. V 2a, S. 321, Thieme, Stuttgart 1977.
- ³⁵⁾ ^{35a)} E. J. Corey und H. A. Kirst, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5041. — ^{35b)} B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4467.
- ³⁶⁾ Vgl. D. R. M. Walton in J. F. W. McOmie, *Protective Groups in Organic Chemistry*, Kap. 1, Protection of C-H Bonds, Plenum Press, London 1973.
- ³⁷⁾ H. Chwastek, R. Epsztajn und N. LeGoff, *Tetrahedron* **29**, 883 (1973).
- ³⁸⁾ Zum einfachen Propargylbisanion vgl. Übersicht bei J. Klein, *Propargylic Metalation*, in S. Patai, *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Wiley, New York 1978.
- ³⁹⁾ Vgl. H. M. Walborsky und F. M. Hornyak, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6026 (1955); A. Rajczak, F. A. L. Anet und D. J. Cram, ebenda **89**, 2072 (1957).
- ⁴⁰⁾ Die Umsetzung von Cyclopropyllithium-Derivaten mit Sauerstoff ist zur Darstellung von Cyclopropanolen beschrieben: D. T. Longone und W. D. Wight, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2859.
- ⁴¹⁾ Normalerweise werden Lithiumalkylperoxide durch Lithiumalkyle reduziert: ^{41a)} H. Hock und F. Ernst, Chem. Ber. **92**, 2716, 2723 (1954). — ^{41b)} H. Hock, H. Kropf und F. Ernst, *Angew. Chem.* **71**, 541 (1959). — ^{41c)} A. G. Davis, *Organic Peroxides*, Butterworth, London 1961.
- ⁴²⁾ A. Schmidt und G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2561.
- ⁴³⁾ Ch. Müller, F. Stier und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **110**, 124 (1977).
- ⁴⁴⁾ Autorenkollektiv, *Organikum*, 12. Aufl., S. 284, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973.

- ⁴⁵⁾ ^{45a)} K. M. Nicholas und R. Pettit, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 3475. — ^{45b)} R. F. Lockwood, K. M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4163. — ^{45c)} S. Padmanabhan und K. M. Nicholas, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2239 (1983), und dort zitierte frühere Arbeiten.
- ⁴⁶⁾ Unter Solvolysebedingungen erzeugte Cyclopropylkationen mit geeigneten 1-Substituenten konnten abgefangen werden, vgl. ^{46a)} J. A. Landgrebe und W. L. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 798 (1971). — ^{46b)} M. L. Pontsma und P. A. Ibaria, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4967. — ^{46c)} J. Salaiin, *J. Org. Chem.* **42**, 28 (1977). — ^{46d)} B. Riefling, Dissertation, Universität Göttingen 1975.
- ⁴⁷⁾ A. Mertin und A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.
- ⁴⁸⁾ G. Bor, *Chem. Ber.* **96**, 2644 (1963).
- ⁴⁹⁾ ^{49a)} I. V. Khand und P. L. Pauson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 30. — ^{49b)} P. Bladon, I. V. Khand und P. L. Pauson, *J. Chem. Res. (S)* **1977**, 8, 9.
- ⁵⁰⁾ Vgl. L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* **119**, 1 (1984).
- ⁵¹⁾ Vgl. S. Keyaniyan, M. Apel, J. P. Richmond und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **97**, 763 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 770 (1985).
- ⁵²⁾ Fa. Berghof, Tübingen.
- ⁵³⁾ ^{53a)} M. Bernheim und G. Boche, *Angew. Chem.* **92**, 1043 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1010 (1980). — ^{53b)} G. Boche, N. Meyer, M. Bernheim und K. Wagner, *Angew. Chem.* **90**, 733 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 687 (1978).

[65/85]