

Darstellung und Reaktionen von 1-Chlor-1-cyclopropan-carbonsäuren und 1-Cyclopropen-1-carbonsäuren

Volker Sander und Peter Weyerstahl*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 1. März 1978

Aus den 1,1-Dichlorcyclopropanen **1**–**6** werden durch Chlor/Lithium-Austausch und Carboxylierung die Chlorcyclopropan-carbonsäuren **9**–**14** und aus diesen die Ester **15**–**24** dargestellt. Reaktion der 2-phenyl- bzw. 3-phenyl-2-methyl-substituierten *tert*-Butylester **20** und **22** mit Kalium-*tert*-butylat ergibt durch Addition an den intermediären Cyclopropen-carbonsäureester die *tert*-Butoxyester **28** und **29**. Die 2,2-disubstituierten Ester **23** und **24** liefern die Cyclopropene **36**–**38**, die zu den Cyclopropanen **30**–**32** hydriert werden. Reaktion von **36** mit Natriummethylat liefert das Umesterungsprodukt **39** sowie durch Addition den Methoxyester **33**. Die jeweiligen Isomeren **a** und **b** werden an Hand ihrer ¹H-NMR-Spektren zugeordnet.

Synthesis and Reactions of 1-Chloro-1-cyclopropanecarboxylic Acids and 1-Cyclopropene-1-carboxylic Acids

Starting from the 1,1-dichlorocyclopropanes **1**–**6** the chlorocyclopropanecarboxylic acids **9**–**14** are prepared by chlorine/lithium exchange and subsequent carboxylation. **9**–**14** give the esters **15**–**24**. The *tert*-butyl esters **20** and **22** which are 2-phenyl- or 3-phenyl-2-methylsubstituted react with potassium *tert*-butoxide to give the *tert*-butoxy esters **28** and **29**, resp., by addition at the intermediate cyclopropenecarboxylate. The 2,2-disubstituted esters **23** and **24** yield the cyclopropenes **36**–**38** which on hydrogenation form the cyclopropanes **30**–**32**. Reaction of **36** with sodium methoxide gives **39** by transesterification and the methoxy ester **33** by addition. The isomers **a** and **b** are assigned by their ¹H NMR spectra.

Die Synthese von 1-Cyclopropen-1-carbonsäuren ist von einigen Autoren^{1–5)} beschrieben worden, doch diese Verfahren sind aufwendig, oder sie bleiben auf Spezialfälle beschränkt. Versuche, diese Säuren aus 2-Brom- bzw. 2-Acetoxy-1-cyclopropan-carbonsäureestern durch basische HBr-Eliminierung⁶⁾ bzw. thermische Essigsäure-Abspaltung⁷⁾ zu erhalten, scheiterten. *Wiberg* diskutiert jedoch den 1-Cyclopropen-1-carbonsäureester als Zwischenprodukt, das als starker Michael-Acceptor sofort nucleophil angegriffen wird.

¹⁾ M. Franck-Neumann und C. Buchecker, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 15.

²⁾ G. E. Palmer, J. R. Bolton und D. R. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3708 (1974).

³⁾ G. L. Closs und L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1003 (1961).

⁴⁾ V. V. Razin und V. I. Gupalo, *Zh. Org. Khim.* **7**, 848 (1971) [*Chem. Abstr.* **75**, 35197 v (1971)].

⁵⁾ I. B. Avezow, J. G. Bolezow und R. Ya. Levina, *Zh. Org. Khim.* **10**, 2164 (1974), russ. S. 2114 [*Chem. Abstr.* **82**, 42990 w (1975)].

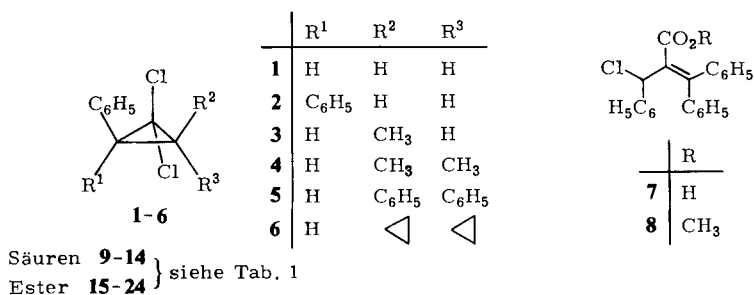
⁶⁾ K. B. Wiberg, R. K. Barnes und J. Albin, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4994 (1957).

⁷⁾ K. B. Wiberg und R. K. Barnes, *J. Org. Chem.* **23**, 299 (1958).

In Anlehnung an unsere Untersuchungen zur Darstellung von 1-Chlorcyclopropenen aus 1,1-Dichlorcyclopropanen⁸⁾ gelang uns die Synthese von 1-Cyclopropen-1-carbonsäureestern, wie schon kurz mitgeteilt wurde⁹⁾, durch HCl-Eliminierung aus 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäureestern mit Kalium-*tert*-butylat in THF. Dabei wurden Darstellung, Stereochemie und Reaktionen der 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäuren näher untersucht.

Synthese der 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäuren 9–14 und deren Ester 15–24

Die durch *Makosza*-Reaktion leicht zugänglichen 1,1-Dichlorcyclopropane 1–6 wurden in Anlehnung an Vorschriften von *Köbrich*¹⁰⁾ und eigene frühere Untersuchungen¹¹⁾ durch Chlor/Lithium-Austausch und Carboxylierung bei –85 bis –90°C in die 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäuren 9–14 übergeführt. Dabei entstehen, außer beim symmetrischen 10, Isomerengemische, in denen stets diejenige Form überwiegt, bei der der Chlor/Lithium-Austausch auf der weniger behinderten Seite des Dreirings stattfand. In den meisten Fällen wird auch nur das Hauptisomere (Anteile zwischen 75 und 95%) durch Chromatographie des jeweiligen Methylesters und nachfolgende Verseifung rein dargestellt.



Die 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäuren und ihre Ester sind sehr stabile Verbindungen mit Ausnahme der triphenylsubstituierten Säure 13 bzw. deren Methylester 18, die leicht eine thermische Ringöffnung zu den Acrylsäurederivaten 7 und 8 erleiden. Deren Konstitution ergibt sich aus den ¹H- bzw. ¹³C-NMR-Daten. Die *tert*-Butylester 20–24 der Säuren 9–13 werden in Abwandlung eines bekannten Verfahrens¹²⁾ durch 12stdg. Erhitzen mit überschüssigem Isobuten in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf 50–70°C im Einschlußrohr in guten Ausbeuten erhalten. Durch Umkristallisation oder Chromatographie konnte das bevorzugte Isomere leicht rein erhalten werden. Die Säure 14 bildete unter diesen Bedingungen, auch bei noch längerem Erhitzen, offenbar aus sterischen Gründen, keinen *tert*-Butylester. Reduktion des Methylesters 15 (*a/b*-Gemisch) mit LiAlH₄ in Ether ergab in praktisch quantitativer Ausbeute den Alkohol 25, der chromatographisch in die Isomeren *a* und *b* aufgetrennt wurde.

⁸⁾ K.-O. Henseling und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 108, 2803 (1975).

⁹⁾ V. Sander und P. Weyerstahl, Angew. Chem. 88, 259 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 15, 244 (1976).

¹⁰⁾ ^{10a)} G. Köbrich und W. Goyert, Tetrahedron 24, 4327 (1968). – ^{10b)} G. Köbrich, Angew. Chem. 79, 15 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 41 (1967).

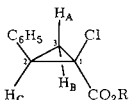
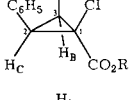
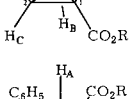
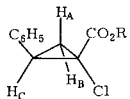
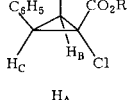
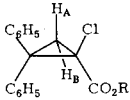
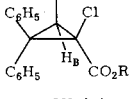
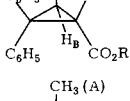
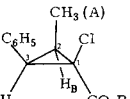
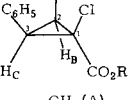
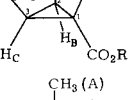
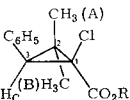
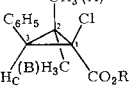
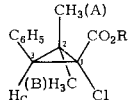
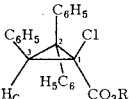
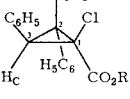
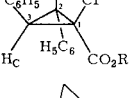
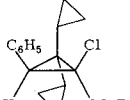
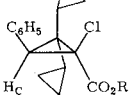
¹¹⁾ Ch. Müller, F. Stier und P. Weyerstahl, Chem. Ber. 110, 124 (1977).

¹²⁾ A. L. McCloskey, G. S. Fouken, R. W. Klüber und W. S. Johnson, Org. Synth. 34, 26 (1954).

¹H-NMR-spektroskopische Zuordnung von 9–24

Zur Zuordnung von 9–24 können die chemischen Verschiebungen der Cyclopropanprotonen und die Kopplungskonstanten herangezogen werden. Dabei muß aber die häufig zu findende Anschauung¹³⁾, daß die *cis*-Kopplungskonstante am Cyclopropanring stets

Tab. 1. ¹H-NMR-Daten der 1-Chlor-2-phenyl-1-cyclopropan-carbonsäuren (9–14, R = H) bzw. deren Methylester (15–19, R = CH₃) und *tert*-Butylester (20–24, R = C(CH₃)₃)

Verbindung	Chemische Verschiebung [δ]				Kopplungskonstanten [Hz]			
	H _A bzw. CH ₃ (A)	H _B bzw. CH ₃ (B)	H _C	R	J _{AB}	J _{AC}	J _{BC}	
	9a^{a)}	dd 1.83	dd 2.22	dd 3.16		6	8.5	10
	15a^{a)}	dd 1.78	dd 2.16	dd 3.09	s 3.84	6	8.5	10
	20a^{a)}	dd 1.70	dd 2.08	dd 3.01	s 1.52	6	8.5	10
	9b^{a)}	dd 1.85	dd 2.36	dd 3.13		6.5	9.5	9
	15b^{a)}	dd 1.78	dd 2.34	dd 3.02	s 3.44	6.5	10	9
	10b^{b)}	d 2.68	d 2.07			6.5		
	16b^{b)}	d 2.73	d 2.03		s 3.46	6.5		
	21c^{c)}	d 2.67	d 1.92		s 1.20	6		
	11a^{a)}	d 1.48	dq 2.24	d 3.12		6.5		9.5
	17a^{a)}	d 1.38	dq 2.11	d 3.05	s 3.82	6.5		9
	22a^{a)}	d 1.39	dq 2.05	d 2.98	s 1.55	6.5		8.5
	12c^{c)}	s 1.36	s 1.61	s 2.79				
	23a^{a)}	s 1.36	s 1.62	s 2.82	s 1.24			
	23b^{a)}	s 1.37	s 1.58	s 2.68	s 1.26			
	13d^{d)}			s 3.53				
	18c^{c)}			s 3.58	s 3.62			
	24d^{d)}			s 3.37	s 1.22			
	14b^{b, f)}			s 2.71				
	19e^{e, f)}			s 2.53	s 3.64			

a) WH-270, CDCl₃. – b) A 60-D, CDCl₃. – c) EM-390, CDCl₃. – d) EM-390, CCl₄. – e) XL-100, CCl₄. – f) m 0.3–1.2, 10 Cyclopropan-H.

¹³⁾ Z. B. H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 114 und 373, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973.

größer ist als die jeweilige *trans*-Kopplungskonstante, sehr kritisch betrachtet werden. Schon die in Lit.¹³⁾ aufgeführten Werte, die für J_{cis} von 6.6–11.2 Hz und für J_{trans} von 3.5–7.6 Hz reichen, zeigen, daß es einen Unsicherheitsbereich gibt. Unsere Untersuchungen an Fluorocyclopropanen¹¹⁾ ergaben, daß J_{cis} bei einem Isomerenpaar stets größer war als J_{trans} , die Differenzen aber nur 1–2 Hz betragen.

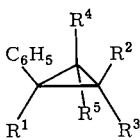
Eindeutiger sind die Einflüsse des Substituenten auf die chemische Verschiebung. So verschiebt eine *trans*-ständige Phenylgruppe die Lage des Estermethyl-Signals um 0.3–0.5 ppm nach tieferem Feld gegenüber einer *cis*-ständigen. Damit ist die Zuordnung der Isomeren **a** und **b** von **9**, **15** und **20** eindeutig. Die Zuordnung der einzelnen Protonen jedes Isomeren ist nun ebenfalls eindeutig, da das Signal des benzyllischen Protons H_c die tiefste Lage aufweist, eine *cis*-ständige Phenylgruppe ein vicinales Proton um 0.3 bis 0.5 ppm gegenüber einer *trans*-ständigen abschirmt¹¹⁾ und die geminale Kopplungskonstante mit 6–6.5 Hz den erwarteten niedrigsten Wert aufweist. Daraus ergibt sich nun aber, daß die vicinalen Kopplungskonstanten nicht signifikant sind. Ihre Werte liegen bei 8.5–10 Hz, wobei im Falle von **9b** und **15b** J_{trans} sogar geringfügig größer als J_{cis} ist. Offenbar wirken hierbei die Substituenten elektronisch und sterisch in noch nicht genau bekannter Weise zusammen. Die Betrachtungen zur chemischen Verschiebung erlauben weitere Zuordnungen. So erscheinen **11**, **17** und **22** eindeutig. Auch eine zum Phenylring *cis*-ständige Methylgruppe wird gegenüber einer *trans*-ständigen abgeschirmt. Analog ist die Wirkung von Methylgruppen auf vicinale Protonen. **23a** und **b** und damit auch **12** werden auf Grund der Mengenverhältnisse beider Isomeren zugeordnet, da die Unterschiede in den chemischen Verschiebungen in diesem Falle nichts aussagen. Entsprechende Betrachtungen gelten für **13** und **14** bzw. deren Ester.

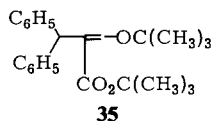
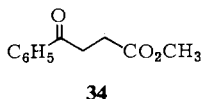
Reaktion der 1-Chlor-2-phenyl-1-cyclopropancarbonsäureester **15** und **20** – **24** mit Alkoholaten

Obwohl bei der Reaktion von 1,1-Dichlorcyclopropanen zu 1-Chlor-1-cyclopropanen nur Kalium-*tert*-butylat in THF brauchbare Ergebnisse geliefert hatte⁸⁾, untersuchten wir dennoch auch die Reaktion des Methylesters **15** mit Natriummethylat. Erhitzen der Komponenten in Methanol in Gegenwart von Kaliumiodid auf 60°C ergab erst nach 7 Tagen hinreichenden Umsatz. Dabei werden zu etwa gleichen Teilen die beiden Methoxy-ester **26a** und **b** und das Ringöffnungsprodukt **34** gebildet. Die Zuordnung von **26a** und **b** folgt aus dem Voranstehenden. Das Signal der zum Phenylring *trans*-ständigen Estermethylgruppe in **26b** liegt mit $\delta = 3.72$ wiederum deutlich nach tieferem Feld verschoben gegenüber dem von **26a** mit $\delta = 3.45$. Analoges gilt für die Protonen an C-1 und C-3. Die Reaktion von **15** mit Kalium-*tert*-butylat in THF lief, wie die aller anderen Ester, bei 0–20°C in kurzer Zeit ab, ergab aber ein Reaktionsgemisch. Offenbar tritt bevorzugt Umesterung ein, die zu **20** führt. Das dabei freigesetzte Methylat-Anion addiert sich an die intermediären Cyclopropanester und liefert neben dem bekannten **26a** das nicht getrennte Gemisch **27a**, **b**, dessen Zuordnung ¹H-NMR-spektroskopisch wie oben erfolgte.

Bei der Reaktion des *tert*-Butylesters **20** wird nur noch ein Produkt erhalten, der *tert*-butoxy-substituierte Ester **28**. Das bedeutet, daß selbst das sperrige, schlechte Nucleophil *tert*-Butylat sich an den intermediären Cyclopropancarbonsäureester addiert. Die zu

erwartende Konfiguration (*tert*-Butoxy- und *tert*-Butylester-Gruppe *trans*-ständig) wird durch die Hochfeldverschiebung des *tert*-Butylester-Signals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als Folge des *cis*-ständigen Phenylringes bewiesen.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	
 <p>25-33</p>	25a	H	CH ₂ OH	Cl	H	H
	b	H	Cl	CH ₂ OH	H	H
	26a	OCH ₃	CO ₂ CH ₃	H	H	H
	b	OCH ₃	H	CO ₂ CH ₃	H	H
	27a	OCH ₃	CO ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	H
	b	OCH ₃	H	CO ₂ C(CH ₃) ₃	H	H
	28	OC(CH ₃) ₃	CO ₂ C(CH ₃) ₃	H	H	H
	29	OC(CH ₃) ₃	H	CO ₂ C(CH ₃) ₃	CH ₃	H
	30	H	CO ₂ C(CH ₃) ₃	H	CH ₃	CH ₃
	31	H	CO ₂ C(CH ₃) ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
32	H	CO ₂ CH ₃	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	
33a	OCH ₃	CO ₂ CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	
b	OCH ₃	H	CO ₂ CH ₃	CH ₃	CH ₃	



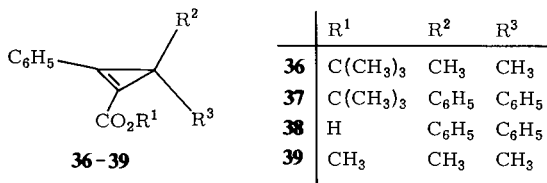
Auch das Monomethylderivat **22** ist noch nicht in der Lage, einen in Gegenwart von *tert*-Butylat stabilen Cyclopropencarbonsäureester zu liefern. Es findet ebenfalls Addition statt, die **29** ergibt. Die Konfiguration folgt so: Die Annäherung des *tert*-Butoxy-Anions kann nur von der der Methylgruppe gegenüberliegenden Seite des Ringes erfolgen. Die Lage des *tert*-Butylester-Signals bei $\delta = 1.52$ bedeutet aber *trans*-Stellung zum Phenylring. Die tiefe Lage des Methylgruppen-Signals mit $\delta = 0.72$ und die *trans*-Kopplungskonstante von 7.5 Hz für die Cyclopropan-Protonen sind zusätzliche Hinweise.

Die Reaktion des 2,2-diphenylsubstituierten Esters **21** mußte andersartig verlaufen, da hier kein acids Benzylproton vorhanden war. *tert*-Butylat reagiert nur träge und ergibt den substituierten Acrylester **35**. Es findet also keine Deprotonierung statt, vielmehr greift das *tert*-Butoxy-Anion an C-3 unter Ringöffnung an, wobei sich zuerst ein Benzhydryl-Anion ausbilden dürfte. Dieses stabilisiert sich durch Protonenübertragung von C-3 und Chloridaustritt unter gleichzeitiger Bildung der Doppelbindung. Die Konstitution wird außer durch das $^1\text{H-NMR}$ - vor allem durch das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum bewiesen.

Die beiden an C-2 disubstituierten Ester **23** und **24** lieferten schließlich glatt die jeweiligen 1-Cyclopropen-1-carbonsäure-*tert*-butylester **36** und **37** in guter Ausbeute. Die Cyclopropenbanden im IR-Spektrum¹⁴⁾ bei 1815–1820 cm⁻¹ und die charakteristischen Werte im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind neben allen anderen spektroskopischen Daten nur

¹⁴⁾ D. Wendisch in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. IV/3, S. 686, Thieme, Stuttgart 1971.

mit den angegebenen Konstitutionen vereinbar. **36** und **37** sind stabile Verbindungen, die im Kühlschrank ohne merkliche Zersetzung über einen längeren Zeitraum aufbewahrt werden können. Während sie im alkalischen Medium ebenfalls recht stabil sind, werden die *tert*-Butylester durch Säuren rasch verseift. So wurde bereits bei der sauren Aufarbeitung neben 71% Ester **37** 13% der Säure **38** isoliert.



Reaktionen der 1-Cyclopropen-1-carbonsäureester **36** und **37**

Die hydrogenolytische Ringöffnung bei der katalytischen Hydrierung von Cyclopropenen läßt sich vermeiden, wenn man mit Pd auf CaCO₃ in Methanol bei Raumtemperatur arbeitet^{4, 8)}. Zur Bestätigung wurde die Säure **38** mit Diazomethan verestert und zu dem bekannten Ester **32** hydriert. Die aus der Reaktion abzuleitende *cis*-Konfiguration wird durch die Kopplungskonstante der *cis*-Protonen $J = 10$ Hz bestätigt. In gleicher Weise ergaben die Ester **36** und **37** die 1-Cyclopropan-1-carbonsäureester **30** und **31** in guter Ausbeute ohne wesentliche Nebenprodukte.

Wie oben ausgeführt, reagiert Natriummethylat äußerst rasch mit 1-Cyclopropen-1-carbonsäureestern, die an C-3 noch wenigstens ein H-Atom tragen. Im Gegensatz dazu ist der Angriff am C-3-disubstituierten Ester **36** sterisch stark behindert. So findet bevorzugt Umesterung statt, die bei 2stdg. Reaktionszeit den Cyclopropencarbonsäureester **39** als einziges Produkt liefert. Erst bei längerer Einwirkung wird ein Angriff an C-2 erkennbar, der, besonders mit überschüssigem Natriummethylat, zu dem Isomergemisch **33a**, **b** führt. Im 270-MHz-¹H-NMR-Spektrum können alle Signale, auch aufgrund der unterschiedlichen Anteile von **a** bzw. **b**, zugeordnet werden. Vorversuche zeigen, daß weitere Nucleophile an die Ester **36** und **37** addiert werden können.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Vorhaben We 502/6) und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: In CCl₄, Perkin-Elmer 257. — Massenspektren: Varian MS-9, 70 eV. — ¹H-NMR-Spektren: Varian A-60 D, EM-390, HA-100, Bruker WH 270 (TMS als innerer Standard). — ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT-20, in CDCl₃. — UV-Spektren: Beckman DK-2A. — Elementaranalysen: Mikroanalyt. Abteilung unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass. — Schmp.: Mettler FP-1. — Sdpp.: Temp. des Luftbades bei Kugelrohrdestillation. — Bei allen Aufarbeitungen werden die organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet.

Darstellung der Dichlorcyclopropane 1-6

Die Darstellung von **1**, **3** und **4** haben wir in Lit.⁸⁾ beschrieben. **5** wird nach Lit.¹⁵⁾ erhalten. Nach der allgemeinen Vorschrift in Lit.⁸⁾ wurden dargestellt:

¹⁵⁾ E. V. Dehmlow und J. Schönfeld, Liebigs Ann. Chem. **744**, 42 (1971).

1,1-Dichlor-2,2-diphenylcyclopropan (2): Aus 36 g (0.20 mol) 1,1-Diphenylethen. Ausb. 44 g (84%), Schmp. 113°C (Lit.¹⁶) 112–113°C). – ¹H-NMR (A-60 D, CCl₄): δ = 2.22 (s; CH₂), 7.1–7.6 (m; 2 Phenyl). – MS: *m/e* = 262, 264 (25%, M⁺), 192 (100%, M – 2 Cl).

1,1-Dichlor-2,2-dicyclopropyl-3-phenylcyclopropan (6): Aus 20 g (0.11 mol) 1,1-Dicyclopropyl-2-phenylethen (dargestellt nach Lit.¹⁷). Ausb. 22 g (75%), Sdp. 100–105°C/0.03 Torr. – ¹H-NMR (A-60 D, CCl₄): δ = 0.37–1.5 (m; 10 Cyclopropan-H), 2.25 (s; 3-H), 7.22 (s; Phenyl). – ¹³C-NMR: δ = 1.7, 2.7, 3.4, 4.8 (m; 4 CH₂), 9.7 (d; CH im Substituenten), 14.5 (d; CH im Substituenten), 36.7 (d; C-3), 38.7 (s; C-2), 70.5 (s; C-1), 127.0, 128.2, 130.6, 133.2 (m; arom. C).

C₁₅H₁₆Cl₂ (267.2) Ber. C 67.43 H 6.04 Gef. C 67.56 H 6.17

Darstellung der 1-Chlor-1-cyclopropan-carbonsäuren 9–14 und der Methylester 15–19 (¹H-NMR-Daten vgl. Tab. 1)

Allgemeine Vorschrift: In einem ausgeheizten 250-ml-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter werden zu 0.01 mol Dichlorcyclopropan in 50 ml absol. THF/Ether/Benzin (4:1:1) bei –85 bis –90°C unter Reinst-N₂ 0.01 mol Butyllithium (15proz. in Hexan) getropft. Es wird ca. 1 h nachgerührt und danach etwa 5 g mit flüssiger Luft vorgekühltes CO₂-Pulver (aus getrocknetem CO₂ in einer Kühlfalle) über einen Schlifffansatz auf einmal zugegeben. Nach 15 min Nachrühren wird auf Raumtemp. erwärmt, mit 100 ml Wasser versetzt und verd. Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion zugegeben. Durch 3maliges Ausethern wird ein Neutralteil erhalten, aus dem unumgesetztes Ausgangsprodukt isoliert werden kann. Die wäßrige Phase wird mit verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung angesäuert, 3mal ausgeethert und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen, Einengen und Abdestillieren der Valeriansäure bei 50°C/0.02 Torr (Kugelrohr) verbleibt ein Rohprodukt, das meist wie folgt gereinigt wird:

Methode a) Sublimation im Kugelrohr bei 70–100°C/0.02 Torr.

Methode b) Überführung mit etherischer CH₂N₂-Lösung in den jeweiligen Methylester, SC an Kieselgel (1:100) mit Ether/Benzin (1:9) und anschließendes Verseifen durch 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß mit 10proz. Natronlauge und übliche Aufarbeitung.

1-Chlor-2-phenyl-1-cyclopropan-carbonsäure (9) (Isomerenmischung): Aus **1**. Reinigung nach Methode a), Ausb. 85%, Schmp. 96°C, Zusammensetzung ca. 75% **9a** und 25% **9b** (nach GC des Methylester-Gemischs).

1-Chlor-2t-phenyl-1r-cyclopropan-carbonsäure (9a): Aus **15a** nach Methode b). – MS: *m/e* = 196, 198 (43%, M⁺), 179, 181 (11%, M – OH), 161 (8%, M – Cl), 160 (18%, M – HCl), 115 (100%, M – HCl, – CO₂H).

C₁₀H₉ClO₂ (196.6) Ber. C 61.08 H 4.61 Gef. C 61.45 H 4.65

1-Chlor-2c-phenyl-1r-cyclopropan-carbonsäure (9b): Aus **15b** nach Methode b). – MS: Praktisch übereinstimmend mit dem von **9a**.

Gef. C 61.31 H 4.49

1-Chlor-2c-phenyl-1r-cyclopropan-carbonsäure-methylester (15b): Aus dem Rohestermischung aus **9** durch SC an Kieselgel (1:200) mit Ether/Benzin (1:3) als 1. Fraktion. – IR: 1730 cm⁻¹ (Ester). – MS: *m/e* = 210, 212 (42%, M⁺), 179, 181 (17%, M – OCH₃), 151, 153 (11%, M – CO₂CH₃), 116 (100%, M – Cl, – CO₂CH₃).

C₁₁H₁₁ClO₂ (210.7) Ber. C 62.72 H 5.26 Gef. C 62.75 H 5.25

¹⁶) E. Bergmann, J. Org. Chem. **28**, 2210 (1963).

¹⁷) T. Teraji, I. Moritani, E. Tsuda und S. Nishida, J. Chem. Soc. C **1971**, 3252.

1-Chlor-2*t*-phenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-methylester (15a): Als 2. Fraktion. — IR und MS: Praktisch übereinstimmend mit dem von **15b**.

Gef. C 62.59 H 5.27

1-Chlor-2,2-diphenyl-1-cyclopropancarbonsäure (10): Aus **2**. Reinigung nach Methode b), Ausb. 80%, Schmp. 177°C (Lit.¹⁸⁾ 173°C). — MS: *m/e* = 273, 275 (3%, M⁺), 237 (17%, M — Cl), 236 (86%, M — HCl), 191 (100%, M — HCl, — CO₂H).

1-Chlor-2,2-diphenyl-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (16): Schmp. 98°C (Lit.¹⁸⁾ 99 bis 100°C). — IR: 1730 cm⁻¹ (Ester). — MS: *m/e* = 287, 289 (1%, M⁺), 251 (46%, M — HCl), 220 (9%, M — HCl, — OCH₃), 192 (100%, M — HCl, — CO₂CH₃).

1-Chlor-2*t*-methyl-3*t*-phenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure (11): Aus **3**, Reinigung nach Methode a), Abtrennen des einen Isomeren nach Methode b), Ausb. 48%, Schmp. 147°C. — MS: *m/e* = 210, 212 (21%, M⁺), 175 (15%, M — Cl), 174 (29%, M — HCl), 129 (100%, M — HCl, — CO₂H).

C₁₁H₁₁ClO₂ (210.7) Ber. C 62.72 H 5.26 Gef. C 62.69 H 5.65

1-Chlor-2*t*-methyl-3*t*-phenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-methylester (17): Sdp. 120–125°C/2 Torr. — IR: 1730 cm⁻¹ (Ester). — MS: *m/e* = 224, 226 (9%, M⁺), 189 (29%, M — Cl), 130 (100%, M — Cl, — CO₂CH₃).

C₁₂H₁₃ClO₂ (224.7) Ber. C 64.15 H 5.83 Gef. C 64.26 H 5.83

1-Chlor-2,2-dimethyl-3*t*-phenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure (12): Aus **4**. Reinigung nach Methode b), Ausb. 31%, Schmp. 151°C. — MS: *m/e* = 224, 226 (49%, M⁺), 189 (79%, M — HCl), 143 (100%, M — HCl, — CO₂H).

C₁₂H₁₃ClO₂ (224.7) Ber. C 64.15 H 5.83 Gef. C 64.02 H 5.74

1-Chlor-2,2,3*t*-triphenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure (13): Aus **5**. Abtrennung von in wechselnden Mengen vorhandenem **7** durch SC an Kieselgel mit Ether/Benzin (35:65)¹⁹. Ausb. 66%, Schmp. 98°C. — IR: 3500–3200, 1710 cm⁻¹ (CO₂H).

1-Chlor-2,2,3*t*-triphenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-methylester (18): Farbloses Öl. Beim Versuch der Destillation tritt Umwandlung zu **8** ein. — IR: 1735 cm⁻¹ (Ester). — ¹³C-NMR: δ = 45.4 (d; C-3), 49.8 (s; C-2), 52.5 (q; OCH₃), 52.8 (s; C-1), 127.0–143.3 (m; arom. C), 167.0 (s; C=O).

C₂₃H₁₉ClO₂ (362.9) Ber. C 76.13 H 5.28 Gef. C 76.02 H 5.34

2-(Chlorphenylmethyl)-3,3-diphenylpropensäure (7): Aus **18** durch Erhitzen mit 10proz. Natronlauge und übliche Aufarbeitung. Schmp. 190°C. — ¹H-NMR (EM-390, CDCl₃): δ = 5.00 (s; CH), 7.1–7.3 (m; 11 Phenyl-H), 7.4–7.6 (m; *o*-Phenyl-H an C-3). — MS: *m/e* = 313 (31%, M — Cl), 296 (4%, M — Cl, — OH), 268 (100%, M — Cl, — CO₂H).

2-(Chlorphenylmethyl)-3,3-diphenylpropensäure-methylester (8): a) Aus **7** mit CH₂N₂, b) durch Erhitzen von **18**; Sdp. 150°C/0.04 Torr. — IR: 1740 cm⁻¹ (Ester). — ¹H-NMR (EM-390, CDCl₃): δ = 3.44 (s; OCH₃), 4.97 (s; CH), 7.1–7.6 (m; Phenyl). — ¹³C-NMR: δ = 51.1 (q; OCH₃), 56.5 (d; CCl), 122.9–153.1 (m; C-3, C-2 und arom. C), 164.9 (s; C=O). — MS: *m/e* = 327 (17%, M — Cl), 296 (8%, M — Cl, — OCH₃), 268 (100%, M — Cl, — CO₂CH₃).

1-Chlor-2,2-dicyclopropyl-3*t*-phenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure (14): Aus **6**. Reinigung nach Methode b), Ausb. 46%, Schmp. 146°C. — MS: *m/e* = 276, 278 (8%, M⁺), 241 (100%, M — Cl), 195 (37%, M — HCl, — CO₂H).

¹⁸⁾ H. M. Walborsky und A. E. Young, J. Am. Chem. Soc. **86**, 3288 (1964).

¹⁹⁾ Diese Versuche wurden von Herrn W. Norden in unserem Arbeitskreis durchgeführt.

*1-Chlor-2,2-dicyclopropyl-3*t*-phenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-methylester (19)*: Sdp. 80°C/0.04 Torr. — IR: 1735 cm⁻¹ (Ester). — MS: *m/e* = 290, 292 (3%, M⁺), 255 (100%, M - Cl), 196 (77%, M - Cl, - CO₂CH₃).

C₁₇H₁₉ClO₂ (290.8) Ber. C 70.22 H 6.59 Gef. C 70.24 H 6.90

Darstellung der 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester 20–24 (¹H-NMR-Daten vgl. Tab. 1)

Allgemeine Vorschrift: 0.01 mol der 1-Chlorcyclopropancarbonsäure werden in 10 ml absol. Ether unter N₂ im Einschlußrohr mit ca. 10 g Isobuten und 0.2 g konz. Schwefelsäure 12 h auf 60°C erwärmt. Danach wird in 50 ml Ether aufgenommen, 2mal mit 5proz. NaHCO₃-Lösung und 2mal mit Wasser extrahiert, getrocknet und nach Einengen an Kieselgel mit Ether/Benzin (1:9) chromatographiert.

*1-Chlor-2*t*-phenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester (20)*: Aus **9** (Rohprodukt), Ausb. 65% reines **20**, Schmp. 46°C. — IR: 1720 cm⁻¹ (Ester). — MS: *m/e* = 252, 254 (1%, M⁺), 196, 198 (100%, M - C₄H₈), 179, 181 (33%, M - C₄H₈, - OH), 151, 153 (30%, M - C₄H₈, - CO₂H), 116 (95%, M - C₄H₈, - CO₂H, - Cl).

C₁₄H₁₇ClO₂ (252.7) Ber. C 66.53 H 6.73 Gef. C 66.50 H 6.66

1-Chlor-2,2-diphenyl-1-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester (21): Aus **10**, Ausb. 85%, Schmp. 161°C. — IR: 1715 cm⁻¹ (Ester). — MS: *m/e* = 328 (<1%, M⁺), 272, 274 (10%, M - C₄H₈), 237 (21%, M - C₄H₈, - Cl), 236 (100%, M - C₄H₈, - HCl), 219 (16%, M - C₄H₈, - HCl, - OH).

C₂₀H₂₁ClO₂ (328.8) Ber. C 73.05 H 6.44 Gef. C 73.33 H 6.52

*1-Chlor-2*t*-methyl-3*t*-phenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester (22)*: Aus **11**, Ausb. 77%, Sdp. 60°C/0.05 Torr. — IR: 1720 cm⁻¹ (Ester). — MS: *m/e* = 266, 268 (1%, M⁺), 210, 212 (100%, M - C₄H₈), 193, 195 (24%, M - C₄H₈, - OH), 175 (42%, M - C₄H₈, - Cl), 174 (60%, M - C₄H₈, - HCl).

C₁₅H₁₉ClO₂ (266.8) Ber. C 67.54 H 7.18 Gef. C 66.96 H 7.16

*1-Chlor-2,2-dimethyl-3*t*-phenyl- (23a) und 1-Chlor-2,2-dimethyl-3*c*-phenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester (23b)*: Aus **12** (Rohprodukt), Ausb. 78%, etwa 75:25 (nach ¹H-NMR), Sdp. 80°C/0.02 Torr. — IR: 1730 cm⁻¹ (Ester). — MS: *m/e* = 280, 282 (1%, M⁺), 224, 226 (100%, M - C₄H₈), 207, 209 (30%, M - C₄H₈, - OH), 189 (66%, M - C₄H₈, - Cl).

C₁₆H₂₁ClO₂ (280.8) Ber. C 68.44 H 7.54 Gef. C 68.70 H 7.50

*1-Chlor-2,2,3*t*-triphenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester (24)*: Aus **13**, Ausb. 88%, Schmp. 141°C. — IR: 1725 cm⁻¹ (Ester). — ¹³C-NMR: δ = 27.4 (q; CH₃), 45.1 (d; C-3), 49.7 (s; C-2), 54.3 (s; C-1), 83.0 (s; C-O), 126.8–143.9 (m; arom. C), 165.4 (s; C=O). — MS: *m/e* = 369 (8%, M - Cl), 313 (37%, M - Cl, - C₄H₈), 312 (83%, M - HCl, - C₄H₈), 295 (51%, M - HCl, - C₄H₈, - OH), 267 (100%, M - HCl, - C₄H₈, - CO₂H).

C₂₆H₂₅ClO₂ (404.9) Ber. C 77.12 H 6.22 Gef. C 77.21 H 6.01

*1-Chlor-2*c*-phenyl- (25a) und 1-Chlor-2*t*-phenyl-1*r*-cyclopropanmethanol (25b)*: Zu einer Suspension von 0.12 g (3.1 mmol) LiAlH₄ in 30 ml absol. Ether werden unter Rühren 0.60 g (2.8 mmol) **15** (Isomerenmischung) in 10 ml Ether so getropft, daß der Ether eben siedet. Danach wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, mit Eiswasser und verd. Schwefelsäure zersetzt und 3mal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen werden neutral gewaschen, getrocknet, eingeeignet und destilliert. Ausb. 0.50 g (98%), Sdp. 70°C/0.02 Torr. Die Isomeren werden durch SC an Kieselgel (1:150) mit Ether/Benzin (1:1) getrennt.

25a als 1. Fraktion: IR: 3620 cm^{-1} (OH). — $^1\text{H-NMR}$ (HA-100, CCl_4): $\delta = 1.37$ (dd, $J = 7.5$ und 7 Hz; 3c-H), 1.44 (dd, $J = 9.5$ und 7 Hz; 3t-H), 2.25 (s, breit; OH), 2.35 (dd, $J = 9.5$ und 7.5 Hz; 2-H), 3.65, 3.83 (AB-Spektrum, $J = 12$ Hz; CH_2O), 7.1–7.25 (m; Phenyl). — MS: $m/e = 182$, 184 (4%, M^+), 153, 155 (20%, $\text{M} - \text{CH}_2\text{OH}$), 115 (100%, $\text{M} - \text{CH}_2\text{OH}$, — HCl).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}$ Ber. 182.0500 Gef. 182.0493 (MS)

25b als 2. Fraktion: $^1\text{H-NMR}$ (WH-270, CDCl_3): $\delta = 1.50$ (dd, $J = 7.5$ und 7 Hz; 3t-H), 1.57 (dd, $J = 9.5$ und 7 Hz; 3c-H), 1.77 (t, $J = 6.5$ Hz; OH), 2.81 (dd, $J = 9.5$ und 7.5 Hz; 2-H), 3.50, 3.53 (dAB-Spektrum, $J_{\text{AB}} = 12.5$, $J_{\text{CH}_2,\text{OH}} = 6.5$ Hz; CH_2O), 7.2–7.4 (m; Phenyl).

Gef. 182.0495 (MS)

Reaktion von **15** mit Natriummethylat: 0.53 g (2.5 mmol) **15** (Isomerenmischung) in 5 ml Methanol werden mit 2.0 g Natriummethylat und 0.1 g KI versetzt und unter N_2 7 d bei 60°C gerührt. Danach wird mit Wasser versetzt, angesäuert und 3 mal ausgeethert. Die Etherphasen werden neutral gewaschen, getrocknet und eingeeengt. Nach Zugabe etherischer CH_2N_2 -Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung wird erneut eingeeengt und an Kieselgel (1:150) mit Ether/Benzin (3:7) chromatographiert. Es werden eluiert:

0.02 g (4%) **15** als 1. Fraktion.

2t-Methoxy-2c-phenyl-1r-cyclopropancarbonsäure-methylester (**26a**) als 2. Fraktion, 0.09 g (18%). — $^1\text{H-NMR}$ (WH-270, CDCl_3): $\delta = 1.53$ (dd, $J = 9.5$ und 5.5 Hz; 3t-H), 1.82 (dd, $J = 6.5$ und 5.5 Hz; 3c-H), 2.35 (dd, $J = 9.5$ und 6.5 Hz; 1-H), 3.15 (s; OCH_3), 3.45 (s; CO_2CH_3), 7.3–7.45 (m; Phenyl).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (206.2) Ber. C 69.88 H 6.84 Gef. C 70.10 H 6.80

2c-Methoxy-2t-phenyl-1r-cyclopropancarbonsäure-methylester (**26b**) als 3. Fraktion, 0.06 g (12%). — IR: 1745 cm^{-1} (Ester). — $^1\text{H-NMR}$ (WH-270, CDCl_3): $\delta = 1.49$ (dd, $J = 9$ und 6 Hz; 3t-H), 1.98 (dd, $J = 7$ und 6 Hz; 3c-H), 2.15 (dd, $J = 9$ und 7 Hz; 1-H), 3.23 (s; OCH_3), 3.72 (s; CO_2CH_3), 7.3–7.4 (m; Phenyl). — MS: $m/e = 206$ (12%, M^+), 175 (18%, $\text{M} - \text{OCH}_3$), 147 (49%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 115 (100%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$, — CH_3OH).

Gef. C 69.94 H 6.76

4-Oxo-4-phenylbutansäure-methylester (**34**) als 4. Fraktion, 0.08 g (17%). — IR: 1740 cm^{-1} (Ester). — $^1\text{H-NMR}$ (HA-100, CDCl_3): $\delta = 2.67$ (t, $J = 7$ Hz; CH_2), 3.22 (t, $J = 7$ Hz; CH_2), 3.66 (s; CO_2CH_3), 7.4–7.5 (m; *m*- und *p*-Phenyl-H), 7.95 (dd, $J_1 = 8$ und 2 Hz; *o*-Phenyl-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (192.2) Ber. C 68.74 H 6.29 Gef. C 68.79 H 6.12

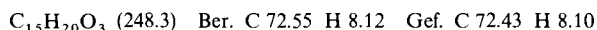
Reaktionen der 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäureester **15** und **20–24** mit Kalium-*tert*-butylat
Allgemeine Vorschrift

a) *Reinigung der Reagentien*: 1.5–2.0 g handelsübliches oder frisch hergestelltes Kalium-*tert*-butylat werden in einer Sublimationsapparatur nach *Slotta* bei 160–170°C/0.02 Torr sublimiert, mit getrocknetem N_2 belüftet, unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt und so rasch wie möglich eingesetzt. — Über KOH vorgetrocknetes THF wird über Na-Draht 3 h unter Rückfluß erhitzt und über eine Kolonne destilliert. Unmittelbar vor einer geplanten Reaktion wird die erforderliche Menge mit etwas LiAlH_4 30 min unter Rückfluß erhitzt und abdestilliert.

b) *Durchführung der Reaktion*: Zu 2 mmol 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäureester in 5 ml THF werden unter Reinst- N_2 bei 0°C 0.23 g (2 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 5 ml THF getropft. Dann wird 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. gerührt, mit 30 ml CCl_4 versetzt, 2mal mit 5proz. NaCl-Lösung und 3mal mit Eiswasser gewaschen, danach getrocknet, eingeeengt und wie im einzelnen beschrieben gereinigt.

Reaktion von **15** (als Isomerengemisch eingesetzt): nach SC an Al_2O_3 (Akt.-Stufe 1, Ether/Benzin 4:6) werden erhalten: **20**, 0,07 g (14%), als 1. Fraktion.

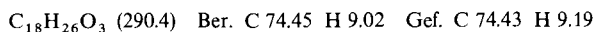
2t-Methoxy-2c-phenyl- (**27a**) und *2c-Methoxy-2t-phenyl-1r-cyclopropan-carbonsäure-tert-butylester* (**27b**), 0,06 g (12%), als 2. Fraktion, etwa 60:40 (nach $^1\text{H-NMR}$). – IR: 1730 cm^{-1} (Ester). – $^1\text{H-NMR}$ (WH-270, CDCl_3): $\delta = 1.15$ (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, a), 1.36 (dd, $J = 9$ und 6 Hz; 3t-H, b), 1.47 (dd, $J = 9.5$ und 6 Hz; 3t-H, a), 1.51 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, b), 1.75 (dd, $J = 7$ und 6 Hz; 3c-H, a), 1.93 (dd, $J = 7$ und 6 Hz; 3c-H, b), 2.12 (dd, $J = 9$ und 7 Hz; 1-H, b), 2.25 (dd, $J = 9.5$ und 7 Hz; 1-H, a), 3.14 (s; OCH_3 , a), 3.23 (s; OCH_3 , b), 7.25–7.45 (m; Phenyl). – MS: $m/e = 192$ (100%, M – C_4H_8), 191 (99%, M – C_4H_9), 175 (60%, M – C_4H_8 , – OH), 147 (99%, M – $\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$).



26b, 0,04 g (8%), als 3. Fraktion.

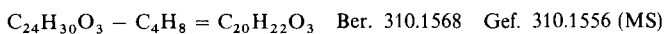
Reaktion von **20**: Nach SC an Kieselgel (1:100) mit Ether/Benzin (2:8) wird erhalten:

2t-tert-Butoxy-2c-phenyl-1r-cyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (**28**): 0,19 g (33%), Sdp. 60–62°C/0,02 Torr. – IR: 1730 cm^{-1} (Ester). – $^1\text{H-NMR}$ (WH-270, CDCl_3): $\delta = 1.08$ (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.11 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.57 (dd, $J = 9$ und 5,5 Hz; 3t-H), 2,01 (dd, $J = 7$ und 5,5 Hz, 3c-H), 2,17 (dd, $J = 9$ und 7 Hz; 1-H), 7,2–7,3 (m; *m*- und *p*-Phenyl-H), 7,47 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz; *o*-Phenyl-H). – MS: $m/e = 234$ (8%, M – C_4H_8), 178 (100%, M – 2 C_4H_8).



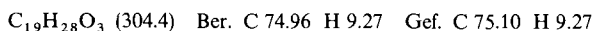
Reaktion von **21**: Nach 5 h Reaktionszeit bei Raumtemp. wird durch SC an Kieselgel (1:100) mit Ether/Benzin (1:9) isoliert:

3-tert-Butoxy-2-(diphenylmethyl)propensäure-tert-butylester (**35**): 0,13 g (21%), Schmp. 72 bis 73°C. – $^1\text{H-NMR}$ (EM-390, CCl_4): $\delta = 1.14$ (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1,28 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 5,23 (s; Ph_2CH), 5,94 (s; $\text{CH} =$), 7,1–7,2 (m; 2 Phenyl). – $^{13}\text{C-NMR}$ - $\delta = 27.9$ (q; $(\text{CH}_3)_3$), 28,1 (q; $(\text{CH}_3)_3$), 51,3 (d; Ph_2C), 78,8 (s; C–O), 79,6 (s; C–O), 114,1 (s; C-2), 126,2, 127,4, 128,2, 128,6, 128,7, 129,1 (m; arom. C), 153,4 (d; C-3), 165,6 (s; C=O). – MS: $m/e = 310$ (32%, M – C_4H_8), 293 (5%, M – C_4H_8 , – OH), 236 (100%, M – OC_4H_9 , – C_4H_9).



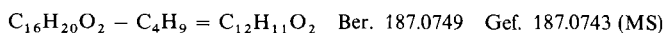
Reaktion von **22**: Nach SC an basischem Al_2O_3 (Akt.-Stufe 1, Ether/Benzin 1:9) wird isoliert:

2c-tert-Butoxy-3t-methyl-2t-phenyl-1r-cyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (**29**), 0,40 g (66%), Schmp. 61°C. – IR: 1730 cm^{-1} (Ester). – $^1\text{H-NMR}$ (WH-270, CDCl_3): $\delta = 0.72$ (d; $J = 6.5$ Hz, CH_3), 1,00 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1,52 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1,93 (d, $J = 7.5$ Hz; 1-H), 2,03 (dq, $J = 6.5$ und 7,5 Hz; 3-H), 7,25–7,4 (m; *m*- und *p*-Phenyl-H), 7,47 (dd, $J = 8$ und 1,5 Hz; *o*-Phenyl-H). – MS: $m/e = 192$ (59%, M – 2 C_4H_8), 174 (42%, M – 2 C_4H_8 , – H_2O), 105 (70%), 87 (100%).



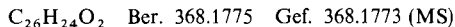
Reaktion von **23**: Ohne weitere Reinigung wird erhalten:

3,3-Dimethyl-2-phenyl-1-cyclopropen-1-carbonsäure-tert-butylester (**36**), 0,33 g (67%), Öl. – IR: 1815 (Cyclopropen), 1695 cm^{-1} (Ester). – UV (Heptan): $\lambda_{\text{max}} = 291\text{ nm}$. – $^1\text{H-NMR}$ (EM-390, CCl_4): $\delta = 1.41$ (s; 2 CH_3), 1,55 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 7,3–7,5 (m; *m*- und *p*-Phenyl-H), 7,65 (dd, $J = 8$ und 2 Hz; *o*-Phenyl-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.0$ (s; C-3), 25,1 (q; $(\text{CH}_3)_2$), 28,3 (q; $(\text{CH}_3)_3$), 81,2 (s; C–O), 119,0 (s; C-2), 128,0 (s; C-1), 128,8, 130,4, 131,0 (m; arom. C), 140,2 (s; Phenyl-C-1), 161,3 (s; C=O). – MS: $m/e = 188$ (44%, M – C_4H_8), 187 (84%, M – C_4H_9), 143 (100%, M – $\text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$).



Reaktion von **24**: Aus 2.0 g (5 mmol) **24** werden nach Umkristallisieren aus CCl_4 erhalten:

2,3,3-Triphenyl-1-cyclopropen-1-carbonsäure-tert-butylester (**37**), 1.31 g (71%), Schmp. 110°C. – IR: 1820 (Cyclopropen), 1690 cm^{-1} (Ester). – UV (Heptan): $\lambda_{\text{max}} = 289 \text{ nm}$. – $^1\text{H-NMR}$ (EM-390, CCl_4): $\delta = 1.59$ (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 7.1–7.5 (m; 13 Phenyl-H), 7.85 (dd, $J = 8$ und 2 Hz; *o*-Phenyl-H). – MS: $m/e = 368$ (7%, M^+), 312 (23%, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 267 (100%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$).



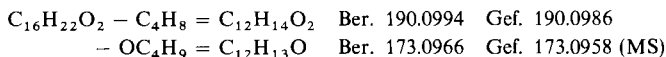
Die gesammelten Waschwasserphasen werden angesäuert und 3mal ausgeethert, die Etherphasen mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet, eingeeengt und der Rückstand aus CCl_4 kristallisiert.

2,3,3-Triphenyl-1-cyclopropen-1-carbonsäure (**38**), 0.20 g (13%), Schmp. 76°C. – $^1\text{H-NMR}$ (EM-390, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 7.15 - 7.95$ (m; Phenyl).

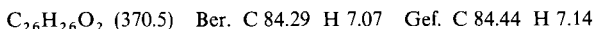
Katalytische Hydrierung von **36**–**38**

Allgemeine Vorschrift: 2 mmol Cyclopropenderivat werden in 10 ml absol. Methanol mit 0.1 g Pd/ CaCO_3 (10proz.) bei Normaldruck und Raumtemp. hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge H_2 wird filtriert, eingeeengt und i. Vak. destilliert.

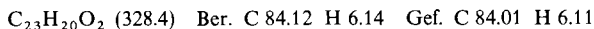
2,2-Dimethyl-3*c*-phenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester (**30**): Aus **36**, 0.35 g (92%), Sdp. 80°C/0.02 Torr. – IR: 1730 cm^{-1} (Ester). – $^1\text{H-NMR}$ (EM-390, CCl_4): $\delta = 1.27$ (s; CH_3), 1.31 (s; CH_3), 1.34 (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 1.69 (d, $J = 8.5$ Hz; 1-H), 2.31 (d, $J = 8.5$ Hz; 3-H), 7.1–7.3 (m; Phenyl). – MS: $m/e = 190$ (44%, $\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8$), 173 (15%, $\text{M} - \text{OC}_4\text{H}_9$), 145 (100%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$).



2,2,3*c*-Triphenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester (**31**): Aus **37**, 0.60 g (82%), Sdp. 130°C/0.03 Torr. – IR: 1730 cm^{-1} (Ester). – $^1\text{H-NMR}$ (EM-390, CCl_4): $\delta = 1.28$ (s; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.70 (d, $J = 10$ Hz; 1-H), 3.62 (d, $J = 10$ Hz; 3-H), 6.9–7.4 (m; Phenyl).



2,2,3*c*-Triphenyl-1*r*-cyclopropancarbonsäure-methylester (**32**): Aus **38**, nach Veresterung mit CH_2N_2 -Lösung, 0.58 g (88%), Sdp. 120°C/0.06 Torr, Schmp. 83°C (Lit.²⁰⁾ 83°C). – IR: 1735 cm^{-1} (Ester). – $^1\text{H-NMR}$ (EM-390, CCl_4): $\delta = 2.75$ (d, $J = 10$ Hz; 1-H), 3.04 (d, $J = 10$ Hz; 3-H), 3.46 (s; OCH_3), 6.9–7.5 (m; Phenyl). – MS: $m/e = 328$ (27%, M^+), 269 (20%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$), 167 (100%).



Reaktion von **36** mit Natriummethylat

Allgemeine Vorschrift: 0.30 g (1.2 mmol) **36** in 5 ml THF (gereinigt wie oben beschrieben) werden mit Natriummethylat in 5 ml THF versetzt und bei Raumtemp. gerührt. Danach werden 30 ml Wasser und 50 ml Ether zugegeben, die Etherphasen neutral gewaschen, getrocknet, eingeeengt und i. Vak. destilliert.

a) 2 h, mit 0.6 mmol NaOCH_3 : Durch SC an Kieselgel (1:150, Ether/Benzin 1:9) wird neben Ausgangsprodukt (als 1. Fraktion) lediglich erhalten:

²⁰⁾ V. V. Razin und V. I. Gupalo, Zh. Org. Khim. **10** (11), 2342 (1974) [Chem. Abstr. **82**, 111 632 v (1975)].

3,3-Dimethyl-2-phenyl-1-cyclopropencarbonsäure-methylester (**39**): 0.07 g (57%) als 2. Fraktion. — IR: 1820 (Cyclopropen), 1695 cm^{-1} (Ester). — $^1\text{H-NMR}$ (EM-390, CCl_4): $\delta = 1.42$ (s; 2 CH_3), 3.80 (s; OCH_3), 7.1–7.4 (m; *m*- und *p*-Phenyl-H), 7.72 (dd, $J = 8 + 2$ Hz; *o*-Phenyl-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (202.3) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 77.33 H 6.90

b) 15 h, mit 8 mmol NaOCH_3 : Neben Harz werden als einzige Produkte erhalten:

2*t*-Methoxy-3,3-dimethyl-2*c*-phenyl- (**33a**) und 2*c*-Methoxy-3,3-dimethyl-2*t*-phenyl-1*r*-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**33b**) als Gemisch, 0.14 g (50%), etwa 60:40 (nach $^1\text{H-NMR}$), Sdp. 95–100°C/0.05 Torr. — IR: 1730 cm^{-1} (Ester). — $^1\text{H-NMR}$ (WH-270, CDCl_3): $\delta = 0.82$ (s; *t*- CH_3 , **b**), 1.21 (s; *c*- CH_3 , **a**), 1.48 (s; *t*- CH_3 , **a**), 1.57 (s; *c*- CH_3 , **b**), 1.85 (s; 1-H, **a**), 1.96 (s; 1-H, **b**), 3.03 (s; OCH_3 , **b**), 3.12 (s; OCH_3 , **a**), 3.64 (s; CO_2CH_3 , **a**), 3.73 (s; CO_2CH_3 , **b**), 7.1–7.4 (m; Phenyl). — MS: $m/e = 234$ (8%, M^+), 219 (49%, $\text{M} - \text{CH}_3$), 175 (100%, $\text{M} - \text{CO}_2\text{CH}_3$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (234.3) Ber. C 71.77 H 7.74 Gef. C 71.52 H 7.60

[82/78]