

## Ringöffnung von 2,3-Diphenylcyclopropyl- zu 1,3-Diphenylallyllithium-Verbindungen<sup>1)</sup>

Gernot Boche\*, Klaus Buckl, Diether Martens, Dieter R. Schneider und Hans-Ulrich Wagner

Institut für Organische Chemie der Universität München,  
Karlstraße 23, D-8000 München 2

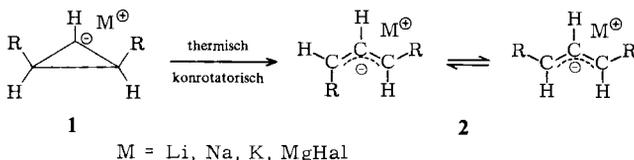
Eingegangen am 4. Dezember 1978

Mit Hilfe der 2,3-Diphenylcyclopropyllithium-Verbindungen **18a**, **f**, **h**–**l** und **19a**, **k**, **l** wurde untersucht, unter welchen Bedingungen Ringöffnung zu den entsprechenden 1,3-Diphenylallyl-Anionen eintritt bzw. wie deren stereochemischer Verlauf ist. **18a**, **f**, **j**, **k** und **19a**, **k**, die an C<sup>2</sup> einen starken Akzeptorsubstituenten (CN, SOC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, SO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) tragen, gehen die Reaktion ein. Da dies bei **18h**, **i**, **l** und **19l** mit H, –NC und SC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> an C<sup>2</sup> nicht der Fall ist, spielen Ionenpaareffekte eine entscheidende Rolle bei der Ringöffnung. Stabile 1,3-Diphenylallyl-Anionen entstehen nur aus **18a**, **f** und **19a**. – Kinetische Untersuchungen zeigen, daß die Ringöffnung von **18a** und **19a** langsamer erfolgt als die Isomerisierung der aus diesen gebildeten Allyl-Anionen **32**. Deshalb ist bei der Öffnung von **18a** und **19a** stets das thermodynamisch stabilste *endo,exo-32* als Hauptprodukt nachweisbar. Aus der Tatsache, daß **18a** 5500mal und **19a** 740mal schneller öffnen als das bicyclische Cyclopropyl-Anion **7a**, dem die disrotatorische Öffnung aufgezwungen ist, ergibt sich ein kinetisches Kriterium für die konrotatorische Cyclopropyl-Anion-Ringöffnung von **18a** und **19a**. – MINDO/3-, STO-3G- und 4-31G-MO-Berechnungen bestätigen die hohe Barriere der Cyclopropyl-Anion-Konrotation und die niedere der Allyl-Anion-Isomerisierung. Die Verhältnisse sind bei den entsprechenden Kationen genau umgekehrt. Als überwiegende Ursache für die ungünstige Konrotation wurde die minimale Überlappungspopulation zwischen C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> im Übergangszustand dieser Ringöffnung erkannt. Entsprechendes gilt für andere kleine Ringe wie Cyclobuten.

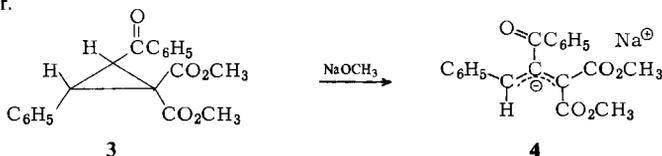
### Ring Opening of 2,3-Diphenylcyclopropyllithium to 1,3-Diphenylallyllithium Compounds<sup>1)</sup>

By means of the 2,3-diphenylcyclopropyllithium compounds **18a**, **f**, **h**–**l** and **19a**, **k**, **l** we investigated the conditions and the stereochemical mode of the ring opening reaction to the corresponding 1,3-diphenylallyl anions. Since this reaction occurs in the case of **18a**, **f**, **j**, **k** and **19a**, **k** but not with **18h**, **i**, **l** and **19l**, ion pair effects are of enormous influence. Stable allyl anions are only formed from **18a**, **f** and **19a**. – Kinetic experiments demonstrate that the isomerization reactions of the allyl anions **32**, formed from **18a** and **19a**, are faster than the valence isomerizations of **18a** and **19a**. Thus only the thermodynamically most stable *endo,exo-32* from ring opening of either **18a** or **19a** is observed. The bicyclic cyclopropyl anion **7a**, which can only open in a disrotatory fashion, provides a kinetical criterion for the conrotation of **18a** and **19a**: the rate constant of the ring opening reaction of **7a** is 5500 (740) times smaller than that of **18a** (**19a**). – MO-calculations confirm the high barrier of the conrotatory cyclopropyl anion ring opening reaction and the small barrier of the allyl anion isomerization. Just the opposite is the case with the corresponding cations. The main reason for the unfavorable conrotation is the almost negligible overlap population between C<sup>2</sup> and C<sup>3</sup> in the transition state. The same argument applies for other small ring compounds like cyclobutene.

Eigenschaften und Reaktionen von Cyclopropyl-Anionen (genauer: Cyclopropyl-Alkalimetall- bzw. Cyclopropyl-Grignard-Verbindungen) **1**, insbesondere die von Woodward und Hoffmann<sup>2)</sup> vorhergesagte thermische Konrotation zu Allyl-Anionen **2**, waren zu Beginn dieser Arbeit (1970) kaum untersucht<sup>3)</sup>. So erstaunt es auch nicht, daß zu diesem Zeitpunkt kein eindeutiges Beispiel für die Cyclopropyl-Allyl-Anion-Umlagerung **1** → **2** vorlag.

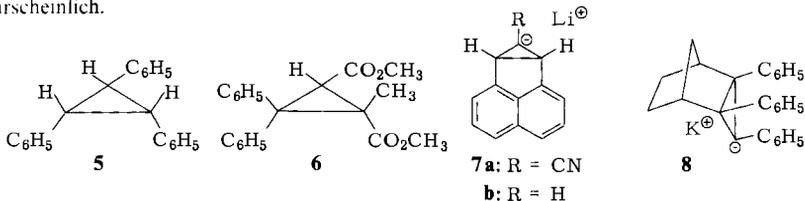


Zwar wurde schon frühzeitig erkannt<sup>4-6)</sup>, daß Cyclopropane, die an zwei Kohlenstoffatomen jeweils mindestens einen Akzeptorsubstituenten aufweisen, mit Basen unter Spaltung einer CC-Bindung in das entsprechende Allyl-Anion übergehen. Die Reaktion des Cyclopropanes **3** mit Natriummethylat zum Allyl-Anion **4** stellt ein bereits 1917 von Kohler und Conant<sup>4)</sup> gefundenes Beispiel dar.



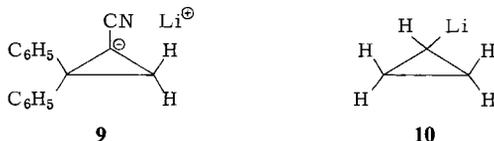
In keinem Fall wurde jedoch klargestellt, ob die Reaktion über das Cyclopropyl-Anion führt<sup>7)</sup>, oder ob Protonabspaltung und Ringöffnung synchron verlaufen<sup>8)</sup>.

Neuere Untersuchungen von Mulvaney<sup>9)</sup> sowie von Huisgen<sup>10)</sup> an den Cyclopropanen **5** bzw. **6** machten auf Grund von H/D-Austausch- und Isomerisierungsversuchen das jeweilige Cyclopropyl-Anion auch als Zwischenstufe bei Deprotonierungen, die zu Allyl-Anionen führten, wahrscheinlich.



Zwangsweise disrotatorisch erfolgt die Ringöffnung bei den bicyclischen Cyclopropylalkalimetall-Verbindungen **7**<sup>11)</sup> und **8**<sup>12)</sup>.

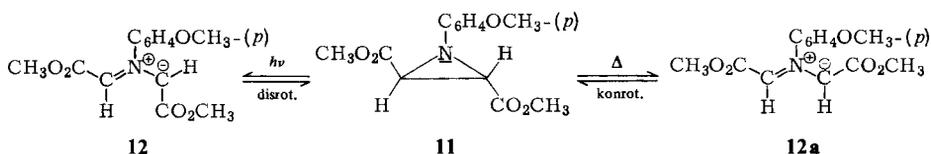
Den wenigen Beispielen von Ringöffnung steht eine große Anzahl von Cyclopropyl-Anionen gegenüber, die diese Reaktion nicht zeigen. So beobachtet man beim 1-Cyan-2,2-diphenyl-1-cyclopropyl-Anion (**9**)<sup>3)</sup> diese Reaktion ebensowenig wie beim Cyclopropyl-,Anion“ (**10**) selbst<sup>13)</sup>.



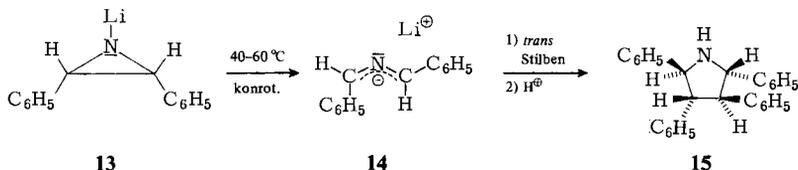
MO-Rechnungen deuteten für die Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions eine vergleichsweise hohe Aktivierungsenergie ( $E_A \approx 30 \text{ kcal/mol}$ ) an<sup>14, 15)</sup> — ganz im Gegensatz zu der nahezu ohne Aktivierungsenergie verlaufenden des Cyclopropyl-Kations<sup>16)</sup> wie auch derjenigen des Cyclo-

propyl-Radikals<sup>17)</sup>. Daß die bei den Rechnungen nicht berücksichtigte Rolle des kovalent bzw. im Sinne eines Ionenpaares<sup>18-22)</sup> gebundenen *Gegenions* letztlich aber ausschlaggebend dafür ist, ob Ringöffnung eintritt oder nicht, zeigen die in dieser Arbeit untersuchten Modellreaktionen.

Aussagen zur *Stereochemie* der Cyclopropyl-Allyl-Anion-Umlagerung konnten zunächst nur iso- $\pi$ -elektronischen Systemen entnommen werden. So gelang *Huisgen*<sup>23)</sup> die stereospezifische Erzeugung der Azomethin-Ylide **12** und **12a** aus dem Aziridin **11**.



Ein ähnlicher Nachweis wurde in der Oxiran  $\rightleftharpoons$  Carbonyloxid-Reihe geführt<sup>24)</sup>. Schließlich berichtete *Kauffmann*<sup>25)</sup> über eine zur Umwandlung **11**  $\rightarrow$  **12** analoge Reaktion, die einer Cyclopropyl-Allyl-Anion-Umlagerung bis dato am nächsten kam: *N*-Lithio-2,3-*cis*-diphenylaziridin (**13**) isomerisiert bei 40–60°C zu (*Z,E*)-1,3-Diphenyl-2-azaallyllithium (**14**), das z. B. als *trans*-Stilbenaddukt **15** abgefangen werden konnte.



Um auch bei Cyclopropyl-Anionen eine Aussage zur *Stereochemie* der Ringöffnung machen zu können, untersuchten wir verschiedene Modellsysteme unter diesem Aspekt. Über erste Ergebnisse hierzu wurde in einer Kurzmitteilung berichtet<sup>26)</sup>. Schließlich sollten die experimentellen Ergebnisse mit MO-Berechnungen verglichen werden.

## A. Darstellung der Cyclopropane und Cyclopropyllithium-Verbindungen

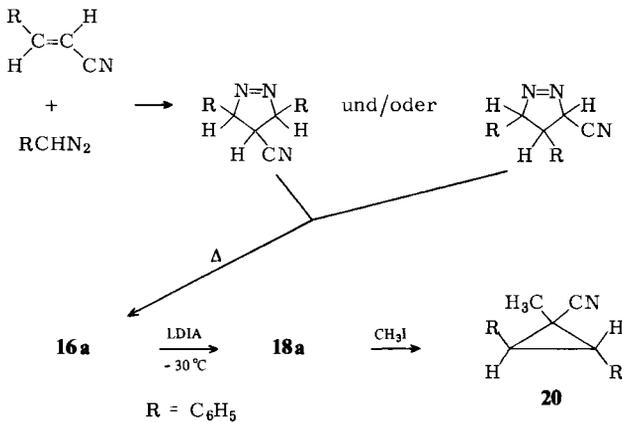
Da Arylgruppen an C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> eines Cyclopropyl-Anions die Ringöffnung erleichtern<sup>4-6)</sup> und zugleich den Nachweis des stereochemischen Ablaufs ermöglichen sollten, synthetisierten wir eine Reihe von 2,3-Diarylcyclopropanen (**16a, f–k**; **17a, g, k**), um aus ihnen die entsprechenden Lithiumverbindungen (**18a, f, h–l**; **19a, k, l**) herstellen zu können.

	R	X	
	<b>a</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–CN	
<b>b</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> H		
<b>c</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	COCl		
<b>d</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CONH <sub>2</sub>		
<b>e</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>		
<b>f</b> <i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	–CN		
<b>g</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Br		
<b>h</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	–NC		
<b>i</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
<b>j</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
<b>k</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		
<b>l</b> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H		

2,3-*cis,trans*- und 2,3-*trans,trans*-Diphenyl-1-cyclopropancarbonitril (**16a** bzw. *trans,trans*-**17a**)

Die seit langem bekannte geringe Acidität von Cyclopropanprotonen, die sich in  $\alpha$ -Position zu einer Carbonester- oder Ketogruppe befinden<sup>30,31</sup>, steht in krassem Gegensatz zur hohen Acidität von Dreiringprotonen, die am gleichen Kohlenstoffatom eine Nitrilgruppe tragen<sup>31</sup>. Dies konnten wir an 9-substituierten *cis*-Bicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trienen bestätigen<sup>32</sup>. Deshalb wurden zunächst die Nitrile **16a** und *trans,trans*-**17a** hergestellt.

2,3-*cis,trans*-Diphenyl-1-cyclopropancarbonitril (**16a**) konnte isomerenfrei mit 51% Ausbeute aus der Umsetzung des Zimtsäurenitrils mit Phenyldiazomethan, an die sich die pyrolytische Stickstoffabspaltung anschloß, gewonnen werden.

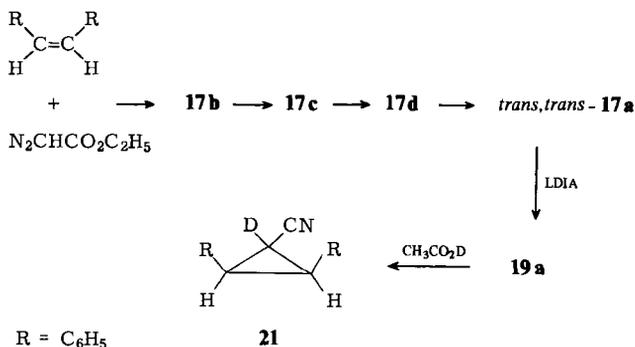


Die Konstitution war dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu entnehmen, das neben den Phenylprotonen das ABX-Muster der Cyclopropanprotonen zeigte: H<sup>1</sup> absorbiert als Doppeldublett ( $J_{1,2} = 5$ ,  $J_{1,3} = 9$  Hz) bei  $\delta = 1.95$ , während das Multiplett-Signal von H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup> zwischen  $\delta = 2.5$  und  $3.0$  lag.

Umsetzung von **16a** mit Methan-[D]ol/[D<sub>6</sub>]DMSO führte zu  $\geq 95\%$  H/D-Austausch (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch) an C<sup>1</sup>. Fügt man zur Lösung von **16a** in Tetrahydrofuran bei  $-30^\circ\text{C}$  2 Moläquivalente Lithiumdiisopropylamid (LDIA) in Diethylether, so entstand momentan eine blauviolette Lösung. Daß unter diesen Bedingungen nur geringe Mengen eines die Farbe verursachenden Allyl-Anions entstanden sein konnten, ging aus der Protonierung mit Essigsäure hervor, die mit 94% Ausbeute die Ausgangsverbindung **16a** zurücklieferte. Bei analoger Aufarbeitung mit deuterierter Essigsäure hatte das Ausgangsprodukt  $\geq 85\%$  Deuterium an C<sup>1</sup> inkorporiert. Die nicht vollständige Deuterierung ist darauf zurückzuführen, daß über Gleichgewichte mit Diisopropylamin auch Protonen übertragen werden können<sup>35</sup>. Zugabe von Methyljodid zur Anionlösung oder Umsetzung von **16a** mit Lithiumdiisopropylamid bei  $-20^\circ\text{C}$  in Gegenwart von Methyljodid führten mit 85 bzw. 95% Ausbeute zum Methylierungsprodukt **20**, dessen Konstitution <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (AB-Dublett der Dreiringprotonen bei  $\delta = 2.55$  und  $3.11$ ,  $J = 7.5$  Hz; CH<sub>3</sub>-Gruppe als Singulett bei  $\delta = 1.10$ ) zugeordnet werden konnte.

**16a** reagiert somit bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit Lithiumdiisopropylamid zum 1-Cyan-2,3-*cis,trans*-diphenyl-1-cyclopropyl-Anion **18a**, wobei die Lage des Gleichgewichts  $16a \rightleftharpoons 18a$  weitgehend ( $\geq 95\%$ ) auf seiten des Anions **18a** liegt. Dies ergab sich aus der Kinetik der Ringöffnung von **18a**, s. S. 2976.

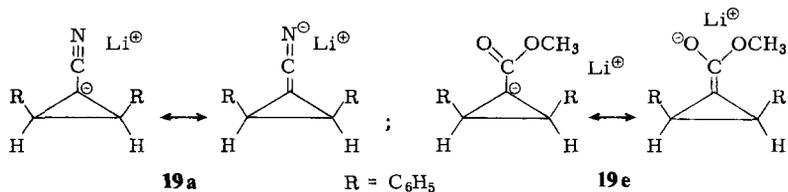
Die Herstellung des 2,3-*trans,trans*-Diphenyl-1-cyclopropancarbonitrils (*trans,trans*-**17a**) ging von *cis*-Stilben aus, das mit Diazoessigsäure-ethylester nach anschließender Verseifung zur Cyclopropancarbonsäure **17b**<sup>36)</sup> umgesetzt wurde. Über das Säurechlorid **17c** und das Säureamid **17d** erhielt man das Nitril *trans,trans*-**17a** aus **17b** mit 65% Ausbeute.



Die Konstitution von *trans,trans*-**17a** ging aus der Herstellung und dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum hervor. So absorbieren die Phenylprotonen als Multiplett zwischen  $\delta = 6.7$  und  $7.3$ , das Dublett von  $\text{H}^2$  und  $\text{H}^3$  liegt bei  $\delta = 3.12$  und  $\text{H}^1$  erscheint als Triplet bei  $\delta = 2.15$ . Die Kopplungskonstante  $J = 5.5$  Hz ist in Einklang mit der *trans,trans*-Konfiguration<sup>37)</sup>.

Unter analogen Bedingungen wie bei **16a** gelang der H/D-Austausch an  $\text{C}^1$  mit  $\geq 95\%$  Ausbeute. Setzte man *trans,trans*-**17a** mit 2 Moläquivalenten Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei  $-30^{\circ}\text{C}$  um, so entstand sofort eine rote Lösung. Daß auch hierbei nur wenig die Rotfärbung verursachendes Allyl-Anion entstanden sein konnte, zeigte die Protonierung, die zur Ausgangsverbindung *trans,trans*-**17a** mit 95% Ausbeute zurückführte. Deuterierung mit Essigsäure-[OD] lieferte die Deuteriumverbindung **21** mit  $90 \pm 5\%$  ( $^1\text{H-NMR}$ -analytisch) Deuterium an  $\text{C}^1$ <sup>35)</sup>. Da die Kinetik der Ringöffnung wie beim isomeren Cyclopropylnitril **16a** unabhängig von der Lithiumdiisopropylamid-Überschußkonzentration war, reagierte auch *trans,trans*-**17a** unter den genannten Bedingungen in hoher Ausbeute zu einem Cyancyclopropyl-Anion, nämlich **19a**.

Für Cyancyclopropyl-Anionen wie **18a** und **19a** wurde die Bezeichnung „Keteniminate“ vorgeschlagen<sup>28)</sup>, um der Bedeutung der Grenzstruktur mit der negativen Ladung auf dem Stickstoffatom Rechnung zu tragen.

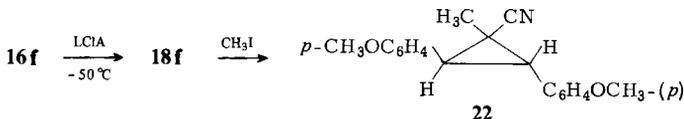


Wenn aber der *mesomeren* Stabilisierung in Cyan-cyclopropyl-Anionen die entscheidende (und zu einer Namensgebung berechtigende) Bedeutung zukommen würde, dann müßte eine C(O)-Gruppe wie in **19e** wegen der Enolat-Grenzstruktur für die Herstellung von Cyclopropyl-Anionen zumindest ebenso geeignet sein. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, wie auch Lit.<sup>29)</sup> exemplarisch zeigt. Damit ist einmal mehr<sup>38)</sup> belegt, daß die Nitrilgruppe – im Gegensatz zu C(O)-Substituenten – negative Ladungen hauptsächlich *induktiv* stabilisiert. Cyancyclopropyl-Anionen sollte man somit nicht als Keteniminate bezeichnen.

Nachdem es sich im Verlauf der Untersuchungen mit den Cyclopropylnitrilen **16a** und *trans,trans*-**17a** herausgestellt hatte, daß der Nachweis des stereochemischen Ablaufs der Cyclopropyl-Anion-Ringöffnung auf dem Weg der Produktanalyse wegen der vergleichsweise raschen Allyl-Anion-Isomerisierung nicht möglich war, wurden einige weitere Cyclopropane hergestellt, bei denen ein günstigeres Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Ringöffnung und Isomerisierung angenommen werden konnte.

### 2,3-*cis,trans*-Bis(4-methoxyphenyl)-1-cyclopropancarbonitril (**16f**)

Da im Übergangszustand der Ringöffnung eines Cyclopropyl-Anions die Kohlenstoffatome C<sup>2</sup> und C<sup>3</sup> weniger Ladung übernehmen sollten als C<sup>1</sup> oder C<sup>3</sup> im Übergangszustand der Allyl-Anion-Rotation, sollten Donor-Substituenten an den Phenylringer besonders die Allyl-Anion-Rotation erschweren. Deshalb wurde das *p*-methoxysubstituierte Cyclopropylnitril **16f** (in Analogie zu **17a**) hergestellt. Wie dort ist auch bei **16f** das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Einklang mit der *trans*-Konfiguration der Arylreste.

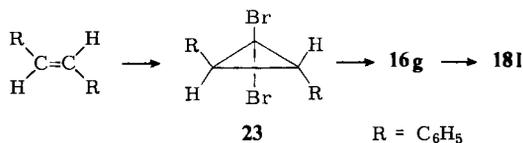


Umsetzung von **16f** mit Lithium-cyclohexylisopropylamid (LCIA) in Tetrahydrofuran bei  $-50^\circ\text{C}$  lieferte das Cyclopropyl-Anion **18f**. Das zeigte die Umsetzung mit Methyljodid, die nahezu quantitativ **22** erbrachte.

### 1-Brom-2,3-*cis,trans*- und 1-Brom-2,3-*cis,cis*-diphenylcyclopropan (**16g** bzw. *cis,cis*-**17g**)

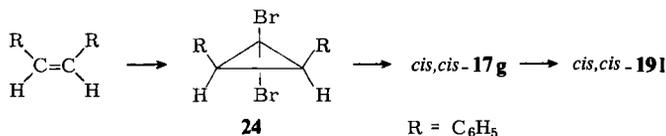
Ausgehend von der Erwartung, daß Cyclopropyl-Anionen, die an C<sup>1</sup> nicht die Nitrilgruppe als einen starken Akzeptor tragen, den Dreiring rascher zu den entsprechenden Allyl-Anionen öffnen und überdies 1,3-Diphenylallyl-Anionen wegen der geringeren sterischen Hinderung im Grundzustand eine höhere Rotationsbarriere aufweisen müßten als sämtliche 2-substituierten 1,3-Diphenylallyl-Anionen, synthetisierten wir die Cyclopropylbromide **16g** und *cis,cis*-**17g**, um aus ihnen die Cyclopropyllithium-Verbindungen **18l** und *cis,cis*-**19l** herstellen zu können.

*1-Brom-2,3-*cis,trans*-diphenylcyclopropan* (**16g**): Das *trans*-Dibromid **23** wurde aus *trans*-Stilben und Dibromcarben gewonnen, wobei ein Vibromischer und Methylenechlorid als Kosolvens die Ausbeute der Phasentransfer-Reaktion von ursprünglich 33%<sup>39)</sup> auf  $\geq 80\%$  steigerten. Die Reduktion von **23** mit Triphenylzinnhydrid zu **16g** gelang gut ( $\leq 73\%$ ) in Hexan, nicht jedoch z. B. in Tetrahydrofuran.



Die schonende Abtrennung von gleichzeitig gebildetem Triphenylzinnbromid war nur durch Schütteln des Reduktionsgemisches mit wäßriger Kaliumfluorid-Lösung möglich. Dabei gebildetes Triphenylzinnfluorid ließ sich leicht abfiltrieren. Auch mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei  $-100^{\circ}\text{C}$  und anschließende Protonierung ließ sich das Dibromid **23** in das Monobromid **16g** überführen<sup>40)</sup>.

Die Herstellung des *1-Brom-2,3-cis,cis-diphenylcyclopropan*s (*cis,cis-17g*) auf analogem Weg bereitete Schwierigkeiten. **24** und *cis,cis-17g* zersetzen sich nämlich oberhalb  $60^{\circ}\text{C}$ , bei der Chromatographie an allen gebräuchlichen Trägermaterialien und beim Lösen in hydroxyl-haltigen Lösungsmitteln und weisen nur geringe Kristallisationsneigung auf. Erst Serienversuche führten zu einer Optimierung der Reaktionsbedingungen, die 1% *cis,cis-17g* (aus *cis*-Stilben) ergaben.



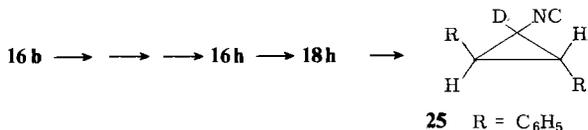
Für die Überführung der Monobromide **16g** und *cis,cis-17g* in die Lithiumverbindungen **181** bzw. *cis,cis-191* eigneten sich drei Verfahren: Reaktion in Tetrahydrofuran mit Lithium bei  $-80^{\circ}\text{C}$ , mit *n*-Butyllithium bei  $20^{\circ}\text{C}$  und mit Lithiumnaphthalid zwischen  $-60$  und  $-20^{\circ}\text{C}$ . Protonierung, Deuterierung und Carboxylierung, die zu bekannten Verbindungen führten, bewiesen die Konfiguration von **181** und *cis,cis-191*.

Der Konstitutionsbeweis für **16g** und *cis,cis-17g* folgte aus der Herstellung, aus den genannten Umwandlungen der Lithiumverbindungen **181** und *cis,cis-191* sowie aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren. So zeigt die *trans*-Diphenylverbindung **16g** neben dem Signal der Phenylprotonen bei  $\delta = 6.9$  ein ABX-Muster der Cyclopropanprotonen: H<sup>1</sup> absorbiert als Doppeldublett bei  $\delta = 3.27$ ; H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup> ergeben ein Multiplett zwischen  $\delta = 2.3$  und  $2.7$ .

Die Phenylprotonen von *cis,cis-17g* absorbieren als breites Multiplett um  $\delta = 6.8$ , während H<sup>1</sup> als Triplet bei  $3.72$  und H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup> als Dublett bei  $2.63$  ein AB<sub>2</sub>-System ergeben. Die Kopplungskonstante von  $8.0$  Hz ist in Einklang mit der *cis*-Konfiguration<sup>37)</sup>.

#### 2,3-*cis,trans*-Diphenyl-1-cyclopropanisonitril (**16h**)

Wie die bedeutenden Untersuchungen von Walborsky<sup>41, 42)</sup> zeigen, lassen sich Cyclopropylisonitrile mit starken Basen in die entsprechenden Lithiumverbindungen überführen. Die Isonitrilgruppe ist jedoch ein wesentlich schwächerer Akzeptor als die Nitrilgruppe, so daß mit einer rascheren Ringöffnung des Isonitrilcyclopropyl-Anions **18h** gerechnet werden konnte.



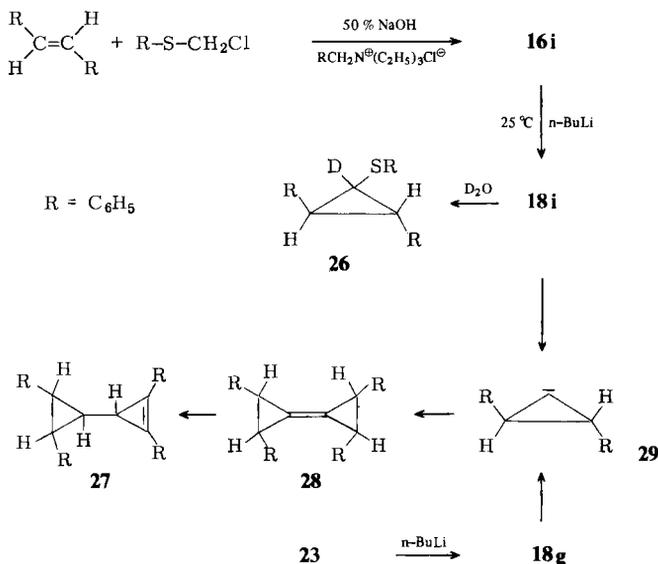
Die Herstellung des Isonitrils **16h** gelang aus der Carbonsäure **16b**<sup>36)</sup> über das entsprechende Cyclopropylamin<sup>43)</sup> mit Hilfe einer phasentransfer-katalysierten Reaktion mit Dichlorcarben<sup>44)</sup>. Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid überführte **16h** in die Lithiumverbindung **18h**. Das ging aus der Deuterierung von **18h** hervor, die **25** erbrachte.

Die Konstitution von **16h** war der Herstellung zu entnehmen und konnte mit Hilfe der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestätigt werden. So liefern die Cyclopropanprotonen ein komplexes Spektrum vom ABX-Typ, während im deuterierten Isonitril **25** das AB-Muster von H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup> bei  $\delta = 2.84$  und  $2.55$  mit der Kopplungskonstante  $J = 7.5$  Hz zu erkennen ist.

### 2,3-Diphenyl-1-(phenylthio)-, -1-(phenylsulfinyl)- und -1-(phenylsulfonyl)-cyclopropane

Phenylthio-, Phenylsulfinyl- und Phenylsulfonyl-Substituenten an C<sup>1</sup> eines Cyclopropyl-Anions stabilisieren negative Ladung auf unterschiedliche Weise<sup>38b)</sup>. Wiederum war zu prüfen, wie sich dies auf die anionische Ringöffnung auswirkte. Für die Synthese der Ausgangsverbindung der ganzen Reihe, das Phenylthiocyclopropan **16i**, wurde zunächst eine einfache, allgemein anwendbare, phasentransfer-katalysierte Reaktion ausgearbeitet.

*2,3-cis,trans*-Diphenyl-1-phenylthiocyclopropan (**16i**): Die von Makosza<sup>45)</sup> eingeführte Methode der Phasentransfer-Katalyse gestattete auch die einfache Herstellung von Phenylthiocyclopropanen. Unter Vermeidung von *n*-Butyllithium, Kalium-*tert*-butylat<sup>46)</sup>, Ethylenoxid/Tetraethylammoniumbromid<sup>47)</sup> oder Natriumhydrid<sup>48)</sup> als Basen



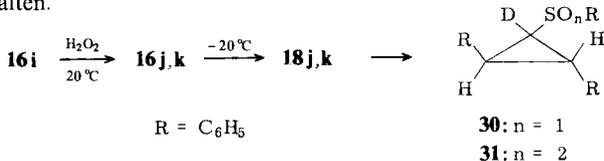
gelingt die Umsetzung von *trans*-Stilben mit (Chlormethyl)phenylsulfid und Natronlauge im Zweiphasensystem mit Benzyltriethylammoniumchlorid als Katalysator mit 78% Ausbeute zu **16i**<sup>49)</sup>.

Umsetzung von **16i** mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur führte zur Lithiumverbindung **18i**, wie die Aufarbeitung mit D<sub>2</sub>O zeigte. Dabei erhielt man den monodeuterierten (Deuterierungsgrad  $\geq 95\%$ ) Thioether **26** mit 60% Ausbeute.

Neben dem ebenfalls mit 60% Ausbeute zurückgewonnenen Ausgangsprodukt **16i** erhielt man bei der Protonierung einen Kohlenwasserstoff der Summenformel C<sub>30</sub>H<sub>24</sub> (*m/e* ber. 384.1878; gef. 384.190). Mit der relativen Intensität von 51% trat im Massenspektrum bei *m/e* = 191 ein dem Diphenylcyclopropenyl-Kation entsprechendes Signal auf. Übereinstimmend zeigte das IR-Spektrum eine für Cyclopropene charakteristische Bande bei 1810 cm<sup>-1</sup>. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum waren neben den stark aufgespaltenen Signalen der zwanzig aromatischen Protonen nur noch zwei Multipletts bei  $\delta = 1.94$  und 2.42 (rel. Intensität 1:3), also im Bereich von Cyclopropanprotonen, zu erkennen. Bemerkenswerterweise entstand derselbe Kohlenwasserstoff (mit 5% Ausbeute) bei der Umsetzung des Dibromids **23** mit *n*-Butyllithium, die zur  $\alpha$ -Brom-lithiumverbindung **18g** führt.

Man kann damit annehmen, daß sowohl aus **18g** als auch aus **18i** durch  $\alpha$ -Eliminierung das Cyclopropyliden **29** entsteht, das zu **28** dimerisiert. Im basischen Medium sollte dann **28** rasch zum Isomeren **27** umgewandelt werden.

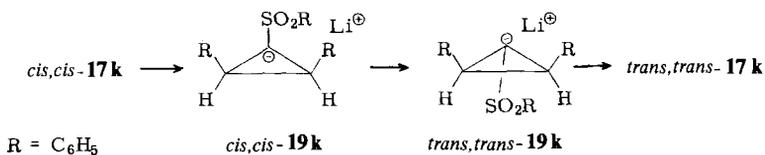
2,3-*cis,trans*-Diphenyl-1-(phenylsulfinyl)cyclopropan (**16j**) ließ sich durch Oxidation des Thioethers **16i** mit Wasserstoffperoxid in Eisessig nach 4.5 Tagen bei 20°C mit 85% Ausbeute erhalten.



Die Art der Herstellung und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum [ $\delta = 2.83$  (d,  $J = 6$  Hz, H<sup>1</sup> und H<sup>2</sup>), 3.57 (t,  $J = 6$  Hz, H<sup>3</sup>), 7.22, 7.29 und 7.32 (drei s, jeweils 5 arom. Protonen)] sind in Einklang mit der Konstitution. Bei der Umsetzung mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei -20°C entstand das Anion **18j**, das sich durch Deuterierung zu **30** nachweisen ließ.

2,3-*cis,trans*-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropan (**16k**) wurde wie **16j** aus **16i** gewonnen, wobei hier unter Rückfluß gekocht wurde; Ausbeute 91%. Das Cyclopropyl-Anion **18k** konnte mit Methyllithium in Ether sowie *n*-Butyllithium oder Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran erhalten werden. Dies zeigte die Umsetzung mit D<sub>2</sub>O zu **31**, das auch den Beweis für die *cis,trans*-Konfiguration der Phenylringe erbrachte: im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum beobachtet man bei  $\delta = 2.95$  und 3.76 die Dubletts ( $J = 7.5$  Hz) des AB-Systems von H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup>.

2,3-*cis,cis*-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropan (*cis,cis*-**17k**) wurde nach Breslow<sup>50)</sup> hergestellt. Bei -50°C ließ es sich mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran umsetzen, wobei – wohl über *cis,cis*-**19k** – *trans,trans*-**19k** entstand. Dies zeigte die nach 5 min durchgeführte Protonierung, die ausschließlich (63% Ausbeute) zum Isomeren *trans,trans*-**17k**<sup>50)</sup> führte.

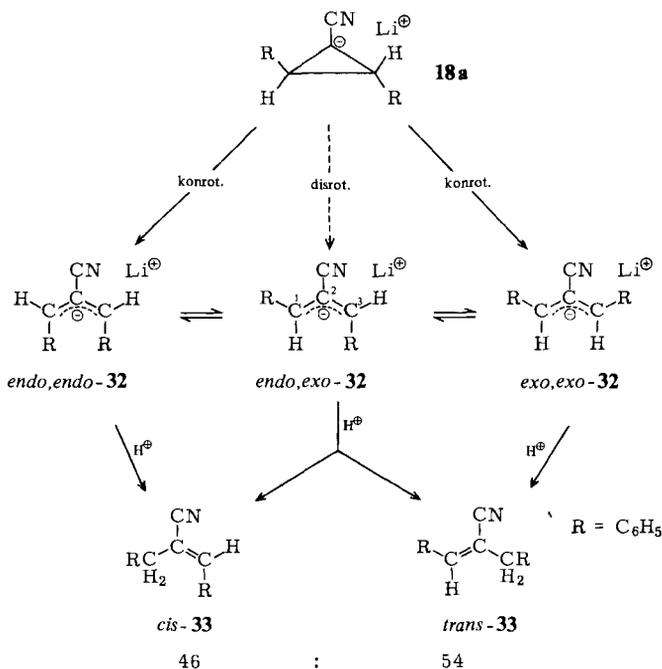


Die geringe Inversionsbarriere  $\text{cis,cis-19k} \rightarrow \text{trans,trans-19k}$  ( $\Delta G^\ddagger_{-50^\circ\text{C}} \leq 15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) ist mit der ungünstigen Wechselwirkung der drei *cis*-ständigen Substituenten in *cis,cis-19k* zu verstehen, wie ein Vergleich mit dem 2,2-Dimethyl-1-(phenylsulfonyl)-1-cyclopropyl-Anion zeigt: Die freie Aktivierungsenergie der Inversion beträgt bei diesem Anion  $\Delta G^\ddagger = 18.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  (in DMSO/THF (1:1))<sup>51)</sup>.

## B. Zur Ringöffnung der Cyclopropyllithium-Verbindungen

### 1-Cyan-2,3-diphenyl-1-cyclopropyl-Anionen **18a** und **19a**

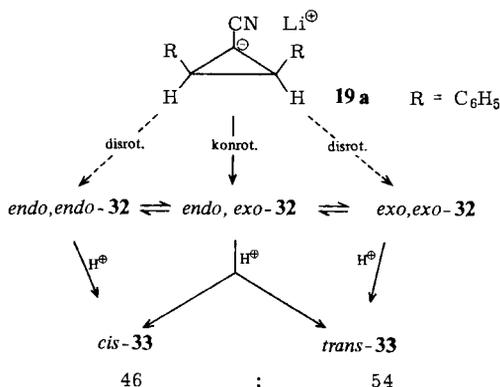
Erwärmte man die bei  $-30^\circ\text{C}$  mit zwei Moläquivalenten Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran hergestellte blauviolette Lösung des *trans*-Diphenylcyclopropyl-Anions **18a** auf  $20^\circ\text{C}$ , so trat ein Farbumschlag nach rotviolett ein. Protonierung dieser Lösung mit Essigsäure führte mit 95% Ausbeute zum 46:54-Gemisch der (*E*)- und (*Z*)- $\alpha$ -Benzylzimtsäurenitrile (*cis*- bzw. *trans*-**33**), deren getrennte Isolierung durch Säulenchromatographie an Florisil möglich war. Die Konstitutions-Sicherung beruht auf der unabhängigen Synthese eines 60:40-Gemisches, während die konfigurative Zuordnung durch  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Vergleich mit verschiedenen 2-substituierten 1,3-Diphenylpropenen getroffen wurde<sup>9, 29, 52)</sup>.



Die annähernd gleiche Bildung der isomeren  $\alpha$ -Benzylzimtsäurenitrile *cis*- und *trans*-**33** deutet darauf hin, daß es sich bei der protonierten Spezies um das (*E,Z*)-2-Cyan-1,3-diphenylallyl-Anion (*endo,exo*-**32**) handelte, was durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, s. S. 2978, bestätigt werden konnte. Damit führt die Ringöffnung des *trans*-Diphenylcyclopropyl-Anions **18a** zu demjenigen Allyl-Anion, das entweder durch „verbotene“ disrotatorische Ringöffnung oder aber durch Konrotation zu den instabileren Allyl-Anionen *endo,endo*- und/oder *exo,exo*-**32** und nachfolgende rasche Isomerisierung, s. S. 2979, entstanden sein mußte.

*Bemerkung zur Nomenklatur:* Statt der (*E,Z*)-Nomenklatur bevorzugen wir für die Allyl-Anionen **32** die *endo/exo*- und für die Propene **33** die *cis/trans*-Nomenklatur; *endo/exo* bezieht sich dabei auf die Phenyl- und *cis/trans* auf die Phenyl- bzw. Benzyl-Reste. Dies dient der Übersichtlichkeit, da etwa beim Austausch von  $-\text{CN}$  gegen  $-\text{H}$  an  $\text{C}^2$  die (*E,Z*)-Nomenklatur bei gleicher Konfiguration der Phenylreste wechseln würde. Ähnliches gilt für die Propene **33**. Bei der *endo/exo*- bzw. *cis/trans*-Bezeichnung ist dies jedoch nicht der Fall!

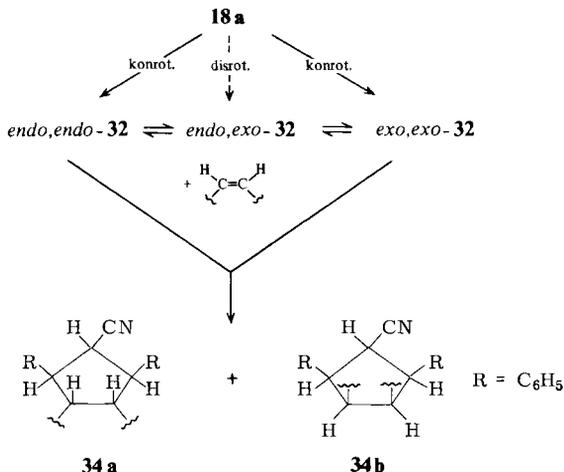
Erwärmte man die Lösung des *cis*-Diphenylcyclopropyl-Anions **19a** auf  $20^\circ\text{C}$ , trat ebenfalls die rotviolette Färbung auf. Die Protonierung führte zu denselben Verhältnissen wie bei der Ringöffnung von **18a**. Auch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bestätigte das überwiegende Vorliegen von *endo,exo*-**32**.



Im Gegensatz zu  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Protonierung, die sowohl bei der Öffnung von **18a** als auch von **19a** nur das als Hauptprodukt entstandene Allyl-Anion *endo,exo*-**32** nachzuweisen gestatteten, wurde mit Hilfe der *anionischen* [3 + 2]-Cycloaddition mit Olefinen wie Acenaphthylen oder 3-Methyl-1,2-diphenylcyclopropen aus dem Gemisch der Allyl-Anionen **32** nur *exo,exo*- und/oder *endo,endo*-**32** abgefangen. Dies zeigte die sterische Anordnung in den Cycloaddukten **34a, b**, in denen die Phenylringe des Allyl-Anionteils stets *cis*-konfiguriert waren<sup>53</sup>).

Auch wenn die Ringöffnung von **18a** in Gegenwart von Acenaphthylen durchgeführt wurde, entstanden **34a, b** mit 91% Ausbeute<sup>53</sup>).

Dies läßt sich zwar damit vereinbaren, daß Acenaphthylen mit den konrotatorisch gebildeten Primärprodukten *endo,endo*- und/oder *exo,exo*-**32** reagiert hatte – bei der Öffnung von **19a** in Gegenwart von Acenaphthylen entstehen **34a, b** nicht –, doch kann

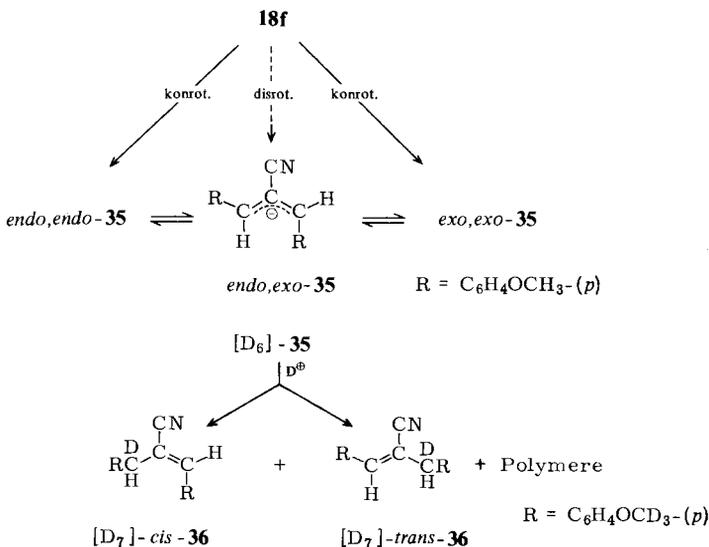


man letztlich nicht ausschließen, daß *endo,endo*- und/oder *exo,exo*-**32** erst zum stabileren *endo,exo*-**32** isomerisierten und dann aus dem Gleichgewichtsgemisch der Anionen **32** abgefangen wurden.

Damit läßt sich der stereochemische Ablauf der Cyclopropyl-Anion-Ringöffnung von **18 a** und **19 a** durch eine Produktanalyse der jeweils gebildeten Allyl-Anionen **32** nicht nachweisen.

#### 1-Cyan-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-1-cyclopropyl-Anion (**18f**)

Hier ergab sich dieselbe Situation, wie beim Cyancyclopropyl-Anion **18 a** ausführlich dargelegt: als Hauptprodukt der Ringöffnung konnte <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch das thermodynamisch stabilere Allyl-Anion *endo,exo*-**35** nachgewiesen werden, s. S. 2994.

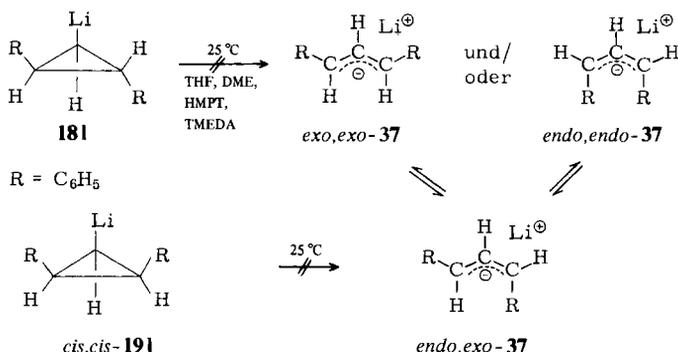


Das 50:50-Verhältnis (Fehler  $\pm 5\%$ ) von *cis*- und *trans*-**36**, die bei der Protonierung neben polymeren Anteilen (21–53%) entstehen, ließ sich durch Deuterierung zum 2-Cyan-1,3-bis[4-([D<sub>3</sub>]methoxy)phenyl]allyl-Anion-Gemisch ([D<sub>6</sub>]-**35**) aufzeigen, da bei den Olefinen **36** die <sup>1</sup>H-NMR-Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen, die der Konfigurationszuordnung dienen, von denjenigen der CH<sub>3</sub>O-Gruppen überdeckt werden.

Damit in Einklang sind die auf S. 2994 beschriebenen kinetischen Daten, die lehren, daß die Einführung der *p*-Methoxy-Donor-Substituenten nicht zu einer Verlangsamung der Allyl-Anion-Isomerisierung bei **35** führt<sup>52)</sup>. Das nachweisbare Ringöffnungsprodukt *endo,exo*-**35** läßt somit auch hier die Frage offen, ob es durch „verbotene“ Disrotation direkt aus **18f** oder durch Konrotation zu *endo,endo*- und/oder *exo,exo*-**35** und nachfolgende Isomerisierung entstanden ist.

### 1-Lithio-2,3-*cis,trans*- und 1-Lithio-2,3-*cis,cis*-diphenylcyclopropan (**181** bzw. *cis,cis*-**191**)

Im Gegensatz zu den 1-Cyancyclopropyl-Anionen **18a**, **f** und **19a** öffneten die 1-H-1-Lithiocyclopropane **181** und *cis,cis*-**191** in Tetrahydrofuran auch bei 20 °C den Ring nicht zu einem der Allyl-Anionen **37**! Von einer Beschleunigung der Ringöffnung beim Ersatz des Akzeptors –CN gegen –H kann also keine Rede sein!



Dieser zunächst überraschende Befund läßt sich jedoch so verstehen, daß die im Gegensatz zu den 1-Cyancyclopropyl-Anionen völlig auf C<sup>1</sup> lokalisierte negative Ladung eine derart starke Wechselwirkung mit dem kleinen Gegenion Li<sup>⊕</sup> eingeht, daß eine *anionische* Ringöffnung nicht mehr möglich ist.

Die Natur von CLi-Bindungen wie in **181** und *cis,cis*-**191** wird überwiegend als kovalent mit ionischen Anteilen beschrieben, wobei zusätzlich Aggregation möglich ist<sup>18–22)</sup>. Schleyer und Pople<sup>54)</sup> belegen dies mit Rechnungen, während Streitwieser diese Bindung als ionisch errechnet<sup>55)</sup>. Beide Betrachtungsweisen führen jedoch übereinstimmend zu ungünstigen Voraussetzungen für die anionische Öffnung: Im ersten Fall, weil es sich statt um ein Cyclopropyl-„Anion“ eher um ein Lithiocyclopropan handelt; im zweiten, weil zur Aktivierungsenergie der anionischen Öffnung die Überwindung der elektrostatischen Anziehung der beiden Ionen hinzukommt.

Dementsprechend konnte eine eindeutig „anionisch“ verlaufende Ringöffnung bei 1-H-substituierten Lithiocyclopropanen bislang generell nicht beobachtet werden<sup>22, 56)</sup>, bei **181** und *cis,cis*-**191** auch nicht durch Zugabe von 1,2-Dimethoxyethan (DME), Tetramethylethyldiamin (TMEDA) oder Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), die als Li<sup>⊕</sup>-Komplexparker bekannt sind<sup>57)</sup>.

Elektrocyclische Reaktionen von Cyclopropyl-, „Anionen“ sind damit eng mit dem Ionenpaarcharakter der Lithium-Cyclopropyl-Bindung verknüpft. Dies zeigen auch die folgenden Resultate.

### 1-Lithio-2,3-*cis,trans*-diphenyl-1-cyclopropanisonitril (**18h**)



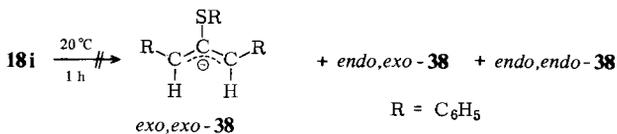
Die Verhältnisse bei **18h** entsprechen den bei **18i** und *cis,cis*-**19i** beobachteten: auch nach 1 h bei Raumtemperatur war Ringöffnung nicht festzustellen. Vielmehr führte die Deuterierung zu **25** mit 87% Ausbeute.

Wir interpretieren dieses Ergebnis so, daß Tetrahydrofuran und das aus der Deprotonierung resultierende Diisopropylamin nicht in der Lage sind, **18h** in ein solvens-getrenntes Ionenpaar zu überführen. Sonst müßte **18h** mit der viel schwächeren Akzeptorgruppe –NC rascher öffnen als **18a**, **f** und **19a** mit –CN an C<sup>2</sup>.

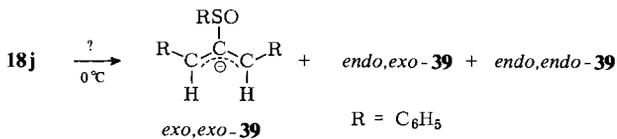
Diese Interpretation steht in Widerspruch zu der Feststellung von Walborsky<sup>41</sup>, daß 1-Lithio-1-cyclopropanisonitrile in Tetrahydrofuran/Diisopropylamin solvens-getrennt sind. Die oberhalb –25°C auftretende Racemisierung bei einer optisch aktiven Spezies dieser Art sollte besonders bei aggregierten Kontaktionenpaaren möglich sein.

### 1-Lithio-2,3-*cis,trans*-diphenyl-1-phenylthiocyclopropan (**18i**)

Auch bei **18i** war nach 1 h bei Raumtemperatur keine Ringöffnung zu den entsprechenden Allyl-Anionen **38** zu beobachten. Eine Phenylthio-Gruppe ist demnach nicht in der Lage, die negative Ladung an C<sup>1</sup> von **18i** genügend zu stabilisieren.



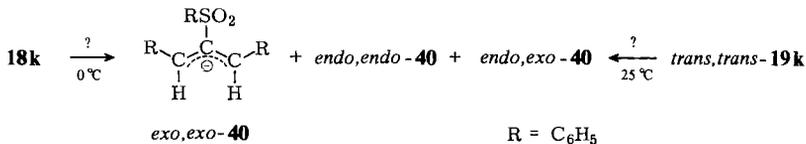
### 2,3-*cis,trans*-Diphenyl-1-(phenylsulfinyl)-1-cyclopropyl-Anion (**18j**)



Erwärmte man das bei –20°C in Tetrahydrofuran hergestellte **18j** auf 0°C, so trat eine intensive Rotfärbung ein, die auf die Bildung der valenzisomeren Allyl-Anionen **39** schließen ließ.

Der <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Nachweis gelang aber ebensowenig wie die Protonierung, die – nach 5 min bei 0°C durchgeführt – ausschließlich polymeres Material ergab.

**2,3-*cis,trans*- und 2,3-*trans,trans*-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)-1-cyclopropyl-Anion (18k und *trans,trans*-19k)**



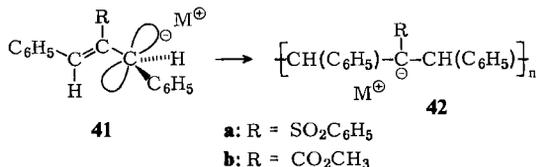
Erwärmte man das bei  $-20^\circ\text{C}$  hergestellte **18k** auf  $0^\circ\text{C}$ , so trat die bekannte dunkelrote Farbe auf. Doch konnte auch hier – wie bei **18j** – kein definiertes Produkt nachgewiesen werden. Nach 5 min war auch **18k** nicht mehr vorhanden.

*trans,trans*-**19k** verhielt sich entsprechend, wenn man davon absieht, daß die Protonierung nach 30 min bei  $25^\circ\text{C}$  (!) noch 50% *trans,trans*-**19k** aufzeigte. Damit weist dieses *cis*-diphenyl-substituierte Cyclopropyl-Anion eine wesentlich größere Lebensdauer auf als die *trans*-Diphenylvertreter **18j** und **k**.

Wenngleich man definierte Produkte nicht fassen konnte, so daß eine eindeutige Klärung des Reaktionsverlaufs offen bleibt, gestatten die deutlich verschiedenen Barrieren der Reaktion von **18k** ( $\Delta G^\ddagger_{0^\circ\text{C}} \approx 19 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) und *trans,trans*-**19k** ( $\Delta G^\ddagger_{25^\circ\text{C}} \approx 22 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) einen Hinweis darauf, daß bei diesen Cyclopropyl-Anionen zunächst geschwindigkeitsbestimmende Ringöffnung erfolgte, ehe die Zersetzung – vermutlich der Allyl-Anionen **40** – eintrat, denn auch bei den 1-Cyancyclopropyl-Anionen **18a** und **19a** weist das *trans*-diphenyl-substituierte Isomere **18a** mit  $\Delta H^\ddagger = 18.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  eine geringere Barriere für die anionische Ringöffnung auf als das *cis*-Diphenyl-Isomere **19a** mit  $\Delta H^\ddagger = 20.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , s. S. 2977.

Unterstellt man somit bei **18j**, **k** und **19k** im Gegensatz zu 1-Lithio-2,3-*cis,trans*-diphenyl-1-phenylthiocyclopropan (**18i**) anionische Ringöffnung, dann fügt sich das Verhalten dieser Dreiring-Lithiumverbindungen in das bisherige Bild: Erst mit Hilfe der Sulfonyl- oder Sulfinylgruppe als starken Akzeptoren<sup>38b)</sup> ist die zur Öffnung notwendige Ausbildung von (lockeren) Ionenpaaren möglich.

Weshalb zersetzen sich die Allyl-Anionen **39** und **40**? Zumindest bei den 1,3-Diphenyl-2-(phenylsulfonyl)allyl-Anionen **40** bietet sich eine Erklärung an: Der Phenylsulfonylrest ist außerordentlich sperrig und verhindert die koplanare Anordnung des Allylsystems (s. 2-*tert*-Butyl-1,3-diphenylallyl-Anion<sup>52)</sup>). Damit gleichen die Allyl-Anionen **40** eher Vinylsulfonen, die  $\alpha$ -ständig ein Benzyl-Anion tragen (**41a**).



Die Kombination von Michael-System und Nucleophil macht dann eine Polyaddition zu **42a** leicht möglich. Darüber hinaus ist bei **39** und **40** mit Folgeprodukten zu rechnen, die sich davon ableiten, daß C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub><sup>⊖</sup> als gute und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>2</sub><sup>⊖</sup> als sehr gute Ausgangsgruppen bekannt sind.

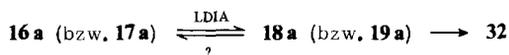
Zusammenfassend kann man somit feststellen, daß Untersuchungen zum stereochemischen Verlauf der Cyclopropyl-Allyl-Anion-Umlagerung auf die 1-Cyancyclopropyl-Anionen **18a** und **19a** beschränkt bleiben müssen, wenngleich auch bei diesen Verbindungen

der direkte Nachweis der stereoselektiv gebildeten Allyl-Anionen **32** nicht erbracht werden konnte. Ein Kriterium für den thermisch-konrotatorischen Verlauf lieferten jedoch die folgenden, kinetischen Untersuchungen.

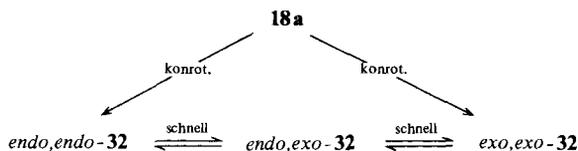
### C. Reaktionskinetische Untersuchungen

Diese Untersuchungen wurden im wesentlichen zur Beantwortung folgender Fragen unternommen:

1. Ist die Bildung der Allyl-Anionen **32** aus den Cyclopropanen **16a** und **17a** mit Lithium-diisopropylamid (LDIA) unabhängig von der Basen-Überschußkonzentration, oder ist der anionischen Ringöffnung von **18a** und **19a** ein Gleichgewicht vorgelagert?



2. Kann man zeigen, daß die Allyl-Anionen *endo,endo*- und/oder *exo,exo*-**32**, falls sie bei der konrotatorischen Öffnung des Cyclopropyl-Anions **18a** gebildet werden, sehr schnell in das stabilere *endo,exo*-**32** isomerisieren?



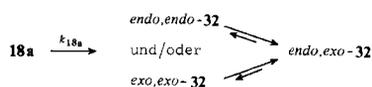
3. Wie groß sind die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten und die Aktivierungsparameter der Ringöffnung der Cyclopropyl-Anionen **18a** und **19a**, bei denen einer Konrotation nichts im Wege steht, im Vergleich zu Werten von Cyclopropyl-Anionen, die mit **18a** und **19a** strukturell verwandt sind, aber nur disrotatorisch öffnen können? Ein entsprechender Unterschied würde ein Kriterium für die konrotatorische Öffnung von **18a** und **19a** darstellen.

#### Kinetik der Ringöffnung der isomeren 1-Cyan-2,3-diphenyl-1-cyclopropyl-Anionen **18a** und **19a**

Da die Protonierung der Cyclopropyl-Anionen **18a** und **19a** sowie der Allyl-Anionen **32** zu den Cyclopropanen **16a** und **17a** bzw. Propenen **33** in hoher Ausbeute ( $\approx 95\%$ ) erfolgte, wurden der Reaktionslösung bei der jeweiligen Temperatur Proben entnommen, die man sogleich protonierte. Die im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum getrennt auftretenden Signale der Cyclopropane sowie der Propene dienten dann zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der anionischen Öffnung. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

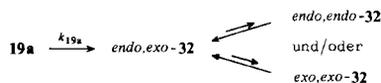
Den Tabellen 1 und 2 kann man zunächst entnehmen, daß die mit höherer Lithium-diisopropylamid-Konzentration bestimmten RG-Konstanten innerhalb der Fehlergrenze von  $\pm 5\%$  denjenigen entsprechen, die mit zwei Moläquivalenten Base ermittelt wurden. Damit sind die Cyclopropane **16a** und **17a** unter den genannten Bedingungen quantitativ in die Cyclopropyl-Anionen **18a** und **19a** übergeführt worden.

Tab. 1. RG-Konstanten  $k_{18a}$  und Aktivierungsparameter der Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions **18a**, das aus **16a** und zwei Moläquiv. Lithiumdiisopropylamid (LDIA) hergestellt wurde; a errechneter  $k_{18a}$ -Wert für  $-32.9^\circ\text{C}$ ; b mit der doppelten LDIA-Konzentration gemessener  $k_{18a}$ -Wert



Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	$10^4 \cdot k_{18a} [\text{s}^{-1}]$	Aktivierungsparameter
-21.1	8.25	$E_A = 18.5 \pm 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
-25.3	4.26	$\lg A = 13.0 \pm 1.4$
-29.4	2.32	$\Delta H^\ddagger = 18.0 \pm 1.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
-30.3	1.95	$\Delta S^\ddagger = -1 \pm 6 \text{ Clausius}$
-32.9	1.36 <sup>a</sup>	
	1.32 <sup>b</sup>	

Tab. 2. RG-Konstanten  $k_{19a}$  und Aktivierungsparameter der Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions **19a**, das aus **17a** und zwei Moläquiv. Lithiumdiisopropylamid (LDIA) hergestellt wurde; a errechneter  $k_{19a}$ -Wert für  $-11.1^\circ\text{C}$ ; b mit der dreieinhalbfachen LDIA-Konzentration gemessener  $k_{19a}$ -Wert



Temperatur [ $^\circ\text{C}$ ]	$10^4 \cdot k_{19a} [\text{s}^{-1}]$	Aktivierungsparameter
0.3	12.05	$E_A = 20.7 \pm 1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
-6.8	4.36	$\lg A = 13.6 \pm 1.2$
-10.8	2.31	$\Delta H^\ddagger = 20.2 \pm 1.4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
-15.1	1.15	$\Delta S^\ddagger = 2 \pm 5 \text{ Clausius}$
-11.1	2.21 <sup>a</sup>	
	2.14 <sup>b</sup>	

Ferner zeigt sich, daß das *cis*-Diphenylcyclopropyl-Anion **19a** langsamer den Ring öffnet als das *trans*-Diphenylisomere **18a**. Unterstellt man in beiden Fällen konrotatorische Öffnung, dann beträgt das Verhältnis  $k_{18a}:k_{19a} = 16$  bei  $-20^\circ\text{C}$ . Dies ist insofern bemerkenswert, als die Umwandlung des wohl energiereicheren Cyclopropyl-Anions **19a** (*cis*-ständige Phenylgruppen!) in das stabilere Allyl-Anion *endo,exo*-**32** die langsamere Reaktion darstellt. Eine vergleichbare Situation hatte sich bei den 1-(Phenylsulfonyl)-cyclopropyl-Anionen **18k** und *trans,trans*-**19k** ergeben, s. S. 2975. Des weiteren findet man eine gewisse Parallele hierzu bei *cis/trans*-isomeren 3,4-Dimethylcyclobutenen, wo die langsamere Konrotation der *cis*-Verbindungen mit destabilisierenden Wechselwirkungen im Übergangszustand erklärt wird<sup>58)</sup>.

#### Kinetik der Isomerisierung der Allyl-Anionen $\text{endo,endo-32} \rightleftharpoons \text{endo,exo-32} \rightleftharpoons \text{exo,exo-32}$

Die Untersuchung der temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des überwiegend vorliegenden Allyl-Anions *endo,exo*-**32** gestattete die Ermittlung der Rotationsbarrieren bei den Allyl-Anionen **32**.

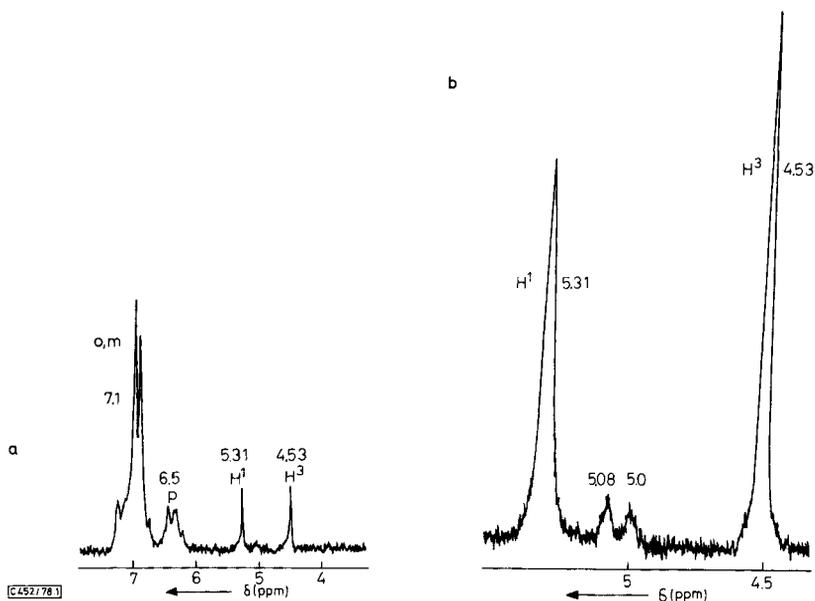
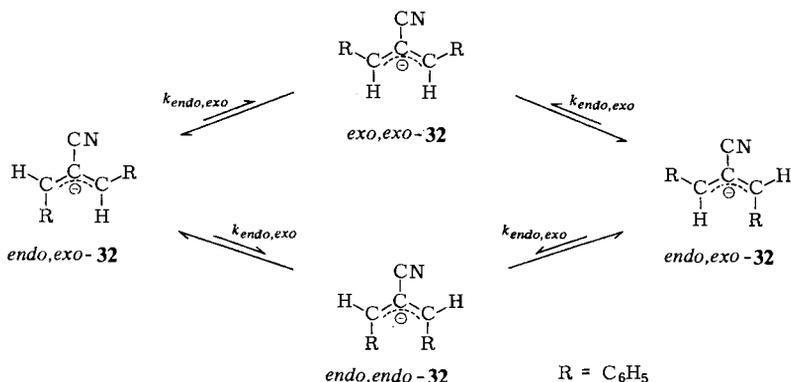


Abb. 1.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des 2-Cyan-1,3-*endo,exo*-diphenyl-allyl-Anions (Gegenion  $\text{Li}^\oplus$ ) in  $[\text{D}_8]$ THF mit TMS als internem Standard; a: bei  $+5^\circ\text{C}$ ; b: Ausschnitt bei  $-28^\circ\text{C}$

Abb. 1a zeigt das in  $[\text{D}_8]$ Tetrahydrofuran bei  $5^\circ\text{C}$  aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Die *ortho*- und *meta*-Phenylprotonen verursachen das Multipllett um  $\delta = 7.1$ , während die Signale der *para*-Protonen um 6.5 auftreten. Das Signal bei 5.31 ordnen wir dem *endo*-ständigen  $\text{H}^1$ , dasjenige bei 4.53 dem *exo*-Proton  $\text{H}^3$  von *endo,exo*-**32** zu.

Bei  $-28^\circ\text{C}$ , s. Abb. 1b, beobachtet man im „Allylbereich“ außer den Signalen von *endo,exo*-**32** zwei weitere bei  $\delta = 5.0$  und 5.08. Die Vermutung, daß es sich hierbei um Allylsignale der in geringer Menge (4.5 bzw. 4.2%) am Gleichgewicht beteiligten *exo,exo*- und *endo,endo*-Isomeren **32** handelt, wurde durch die reversible Temperaturabhängigkeit



des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zur Gewißheit. Abb. 2 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Signale des Allylbereichs sowie die mit Hilfe des Rechenprogramms DNMR 2<sup>59)</sup> berechneten Linienformen. Die raschere Verbreiterung der Signale von *exo,exo*- und *endo,endo*-**32** entspricht ihrer geringeren Lebensdauer und beweist gleichzeitig, daß die bei höherer Temperatur beobachtete Topomerisierung, d. h. der schnelle Austausch *endo*- und *exo*-ständiger Substituenten bei *endo,exo*-**32**, über die in geringer Konzentration vorliegenden *exo,exo*- und *endo,endo*-Allyl-Anionen abläuft.

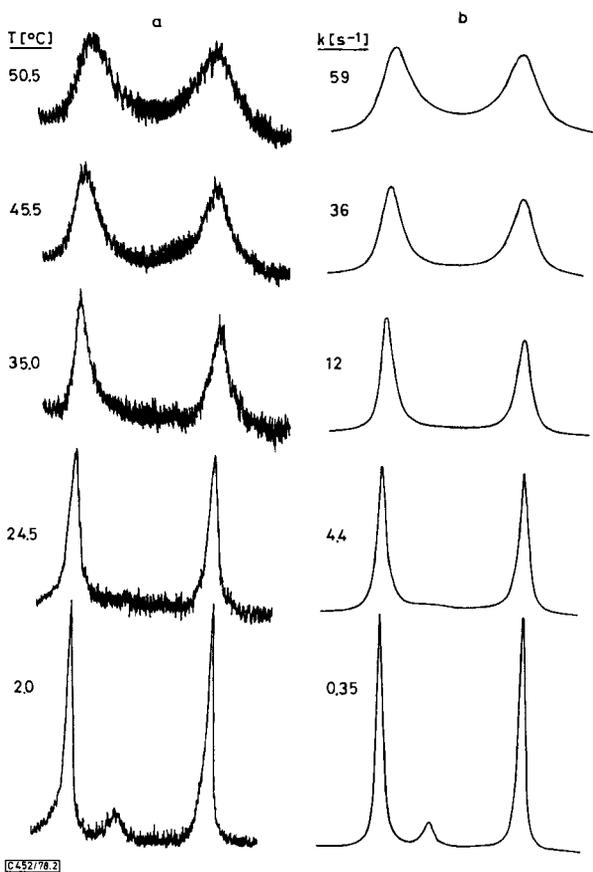


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^3$  der Allyl-Anionen  $\textit{endo,endo}\text{-32} \rightleftharpoons \textit{endo,exo}\text{-32} \rightleftharpoons \textit{exo,exo}\text{-32}$  (Gegenion  $\text{Li}^{\oplus}$ ) in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  mit TMS als internem Standard. a: gemessen; b: berechnet

Die in Abb. 2 angegebenen RG-Konstanten  $k_{\textit{endo,exo}}$  entsprechen der Isomerisierung von  $\textit{endo,exo}\text{-32} \rightarrow \textit{exo,exo}\text{-32}$  (bzw.  $\textit{endo,endo}\text{-32}$ ) unter der Voraussetzung, daß die beiden letzteren nicht nur in etwa gleicher Konzentration vorhanden sind, sondern auch gleich schnell entstehen<sup>52)</sup>. Aus den RG-Konstanten errechnen sich die in Tab. 3 zusammengefaßten Aktivierungsparameter.

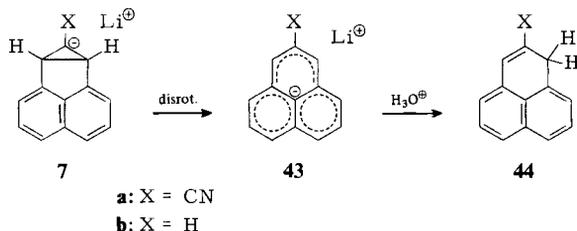
Tab. 3. Aktivierungsparameter der Allyl-Anion-Isomerisierung  $endo,exo\text{-}32 \xrightarrow{k_{endo,exo}} endo,endo\text{-}32$   
 (bzw.  $exo,exo\text{-}32$ )

$E_A = 18.1 \pm 1.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A = 14.0 \pm 1.0$
$\Delta H^\ddagger = 17.4 \pm 2.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta G^\ddagger_{273^\circ\text{C}} = 16.4 \pm 0.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta S^\ddagger = 3 \pm 7 \text{ Clausius}$	

Für die Umwandlung der instabileren Isomeren  $endo,endo\text{-}$  oder  $exo,exo\text{-}32$  in das thermodynamisch stabilere Allyl-Anion  $endo,exo\text{-}32$  errechnet man nun, z. B. bei  $2^\circ\text{C}$ , den Wert  $k_{endo,endo(exo,exo)} = 7 \text{ s}^{-1}$ . Damit ist unmittelbar klar, weshalb bei der konrotatorischen Ringöffnung des *trans*-diphenylsubstituierten Cyclopropyl-Anions **18a** primär gebildete Allyl-Anionen  $endo,endo\text{-}$  und/oder  $exo,exo\text{-}32$  nicht nachgewiesen werden können: die Folgereaktion zu dem thermodynamisch stabileren  $endo,exo\text{-}32$  weist bei  $2^\circ\text{C}$  lediglich eine Halbwertszeit  $\tau_{1/2(2^\circ\text{C})} = 0.09 \text{ s}$  auf, so daß  $exo,exo\text{-}$  bzw.  $endo,endo\text{-}32$  rund 400 mal rascher weiterreagieren als sie gebildet werden ( $\tau_{1/2(2^\circ\text{C})} = 39 \text{ s}$ ).

#### Ein kinetisches Kriterium für die konrotatorische Öffnung der Cyclopropyl-Anionen **18a** und **19a**

Wittig, Rautenstrauch und Wingler stellten 1966 die Cyclopropyllithium-Verbindungen **7a**, **b** her<sup>11)</sup>, die enge strukturelle Verwandtschaft zu den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen **18a**, **19a** bzw. **181** und *cis,cis*-**191** besitzen. Der wesentliche Unterschied besteht jedoch darin, daß die Cyclopropacenaphthylen-Derivate **7** zum Phenalenyl-Anion **43**<sup>60)</sup> nur disrotatorisch öffnen können, während bei **18**, **19** diese Einschränkung nicht besteht.



Bei **7b** tritt selbst nach 7 Tagen keine Ringöffnung ein<sup>11)</sup>. Daß es sich hierbei jedoch nicht um den Nachweis der „verbotenen“ Disrotation handelt, lehren **181** und *cis,cis*-**191**, die ebenfalls nicht öffnen. Wie diese ist **7b** somit eher ein Lithiocyclopropan als ein Cyclopropyl-Anion.

Das wie **18a** und **19a** mit Lithiumdiisopropylamid in Ether/Tetrahydrofuran hergestellte 1-Cyancyclopropyl-Anion **7a** dagegen öffnet den Ring. Der Befund von Wittig<sup>11)</sup>, daß sich nach 15 min bei  $20^\circ\text{C}$  und anschließender Protonierung neben unverändertem Ausgangsprodukt etwa 2% Phenalencarbonitril (**44a**) UV-spektroskopisch nachweisen ließen, konnte bestätigt werden. Bei längerer Reaktionszeit beobachtete man jedoch erhebliche Zersetzung des Cyanphenalenyl-Anions **43a**: Nach 20 h bei  $20^\circ\text{C}$  wurden neben 44% Protonierungsprodukt von **7a** nur mehr 9% Ringöffnungsprodukt **44a** erhalten, während nach 5 Tagen identifizierbare Produkte nicht mehr isolierbar waren.

Die Messung einer exakten Kinetik war demzufolge ausgeschlossen. Doch gestattete die Produktanalyse nach 20 stdg. Reaktionszeit die Ermittlung von Grenzwerten der RG-Konstante  $k_{7a}$  der Öffnung von **7a**.

a) *Unterer Grenzwert*: Zu diesem Wert gelangt man unter der Annahme, daß nur isoliertes 2-Cyanphenalen **44a** (9%) der Ringöffnung entsprechen. Daraus resultiert:

$$k_{7a(20^\circ\text{C})} \geq 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

b) *Oberer Grenzwert*: Dieser Wert resultiert aus der Annahme, daß nach der Protonierung nicht mehr als Cyclopropacenaphthylencarbonitril gefaßtes Produkt die Cyclopropyl-Anion-Ringöffnung eingegangen war. Der Abnahme von **7a** um 56% entspricht dann:

$$k_{7a(20^\circ\text{C})} \leq 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Extrapoliert man die auf S. 2977 angegebenen RG-Konstanten  $k_{18a}$  und  $k_{19a}$  auf  $20^\circ\text{C}$  und berücksichtigt, daß die Cyclopropyl-Anionen **18a** und **19a** bei Konrotation in zweierlei Weise öffnen können, während **7a** dies nur in einer Richtung vermag, so erhält man unter Verwendung des oberen Grenzwerts von  $k_{7a}$  die folgenden Verhältnisse der RG-Konstanten:

$$\frac{k_{18a}}{k_{7a}} = \frac{6.1 \cdot 10^{-2}}{1.1 \cdot 10^{-5}} = 5500 \quad \text{und} \quad \frac{k_{19a}}{k_{7a}} = \frac{7.9 \cdot 10^{-3}}{1.1 \cdot 10^{-5}} = 740$$

Bedenkt man ferner, daß die Öffnung des *Wittigschen* Cyclopropyl-Anions **7a** von der um  $\approx 7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  höheren Ringspannung dieses Systems profitieren sollte, dann kann nur der Zwang zur *ungünstigen Disrotation* für die gegenüber **18a** und **19a**  $\geq 5500$ - bzw. 740mal langsamere Reaktion verantwortlich sein.

Die 1-Cyan-1-cyclopropyl-Anionen **18a** und **19a** öffnen also *konrotatorisch*, der Vorhersage von *Woodward* und *Hoffmann* entsprechend.

#### D. MO-Berechnungen zur Cyclopropyl-Allyl-Anion-Ringöffnung und Allyl-Anion-Isomerisierung. Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten beim Kation

Die ungleich größeren Schwierigkeiten, die der Nachweis des stereochemischen Verlaufs der Cyclopropyl-Anion-Ringöffnung im Vergleich zu dem der Cyclopropyl-Kation-Ringöffnung verursachte, war Anlaß dafür, die in dieser Arbeit gefundenen experimentellen Ergebnisse einer rechnerischen Überprüfung zu unterziehen. Um einen methodisch einwandfreien Vergleich anstellen zu können, wurde mit den beim Anion verwendeten Rechenmethoden MINDO/3<sup>61)</sup>, STO-3 G<sup>62)</sup> und 4-31 G<sup>62)</sup> die Situation auch beim Cyclopropyl-Kation überprüft<sup>14, 15)</sup>.

In Tab. 4 sind folgende Informationen zusammengefaßt:

1. Nach MINDO/3 berechnete Bildungswärmen  $H_f$  [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] für die geometrieoptimierten Edukte, Produkte und Übergangszustände der energetisch günstigsten, symmetrie-erlaubten Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropyl-Ionen zu Allyl-Ionen (disrotatorisch für das Kation, konrotatorisch für das Anion).

2. Nach STO-3 G berechnete, geometrieoptimierte Gesamtenergien [a. u.] sowie relative Energien [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] für dieselben Reaktionen wie unter 1.

3. Nach 4-31 G berechnete Gesamtenergien [a. u.] sowie relative Energien [ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] für dieselben Reaktionen und Strukturen wie unter 2.

Tab. 4. Nach verschiedenen MO-Verfahren berechnete Energien der Cyclopropyl- und Allyl-Ionen sowie der energetisch günstigsten Übergangszustände bei disrotatorischer (Kation) und konrotatorischer (Anion) Umwandlung

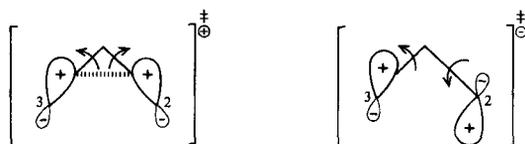
						
1. MINDO/3						
$H_f$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	+ 237.7	+ 242.0	+ 220.0	+ 50.1	+ 81.3	- 40.3
$\Delta E$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	0	+ 4.3	- 17.7	0	+ 31.2	- 9.8
2. STO-3G						
$E_{\text{Gesamt}}$ [a. u.]	- 114.76523 <sup>63)</sup>	- <sup>64)</sup>	- 114.80953 <sup>63)</sup>	- 114.82348	- 114.71722	- 114.83841
$\Delta E$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	0	- <sup>64)</sup>	- 27.8	0	+ 66.7	- 9.7
3. 4-31G						
$E_{\text{Gesamt}}$ [a. u.]	- 115.95095 <sup>63)</sup>	-	- 116.02516 <sup>63)</sup>	- 116.16253	- 116.10195	- 116.22634
$\Delta E$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	0	-	- 46.6	0	+ 38.0	- 40.0

Tab. 5. Nach STO-3G und 4-31G berechnete Gesamtenergien [a. u.] sowie relative Energien [kcal · mol<sup>-1</sup>] für die nach STO-3G geometrieoptimierten Übergangszustände der Allylanion- und Allylkation-Rotation um eine Bindung; a) planare Strukturen; b) der rotierende CH<sub>2</sub>-Teil ist beim Kation nahezu planar, während er beim Anion einem sp<sup>3</sup>-hybridisierten Carbanion mit nach außen weisendem Elektronenpaar entspricht

	Anion		Kation	
	STO-3G	4-31G	STO-3G	4-31G
	- 114.79817	- 116.18239	- 114.75463	- 115.96945
	- 114.83841	- 116.22634	- 114.80953	- 116.02516
$\Delta E$ [kcal · mol <sup>-1</sup> ]	25.3	27.6	34.4	34.9

Das Resultat ist bei allen Rechenverfahren dasselbe: die Cyclopropyl-Kation-Ringöffnung verläuft nahezu ohne Aktivierungsenergie, während die ebenfalls symmetrieeerlaubte Öffnung des topologisch identischen Cyclopropyl-Anions eine Barriere von  $>30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  aufweist. Da dies für die unsubstituierten Verbindungen gilt, wird sogleich verständlich, weshalb die anionische Öffnung nur dann beobachtet werden kann, wenn das Cyclopropyl-Anion an  $C^2$  und  $C^3$  die Aktivierungsenergie senkende Substituenten trägt<sup>4-6</sup>. Daß Gegenionen, die im Sinne eines Kontaktionenpaares gebunden sind, die ohnehin hohe Aktivierungsenergie zusätzlich erhöhen und somit die Öffnung verhindern, leuchtet ebenfalls unmittelbar ein.

Weshalb weist die Öffnung des Cyclopropyl-Anions die fast einem „Verbot“ gleichkommende hohe Barriere auf? Ein gewisser Anteil wird auf den unterschiedlichen Energiegewinn beim Übergang zum Allyl-Isomeren zurückzuführen sein, der beim Kation ausgeprägter ist als beim Anion. Größere Bedeutung muß aber dem unterschiedlichen Ausmaß an Bindung im Übergangszustand zukommen. Schon das qualitative Bild einer Rotation der  $C^1C^2$ - und  $C^1C^3$ -Bindungen um  $\approx 45^\circ$  deutet an, daß im disrotatorischen Übergangszustand die Bindungorbitale von  $C^2$  und  $C^3$  besser überlappen als im konrotatorischen Übergangszustand.



STO-3 G-Rechnungen bekräftigen dies eindringlich. So beträgt die Überlappungspopulation in den geometrieoptimierten Übergangszuständen zwischen  $C^2$  und  $C^3$  beim Kation 0.190, während beim Anion lediglich 0.035 gefunden werden<sup>65</sup>.

Daß die Konrotation bei kleinen Ringen prinzipiell ein im Vergleich zur Disrotation ungünstiger Prozeß ist, zeigt sich auch an der erstaunlich hohen Aktivierungsenergie der Cyclobutenringöffnung, für die  $32.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  gemessen wurden<sup>66</sup>. Erst die in größeren Systemen mögliche helicale Anordnung macht die Konrotation (s. Octatetraen  $\rightleftharpoons$  Cyclooctatrien<sup>67</sup>) (und auch die antarafaciale Wasserstoffwanderung, s. Praecalceferol<sup>68</sup>) zu einer energetisch günstigen Reaktion.

In Tab. 5 sind die Ergebnisse zusammengefaßt, die für die Rotationsbarrieren bei Allyl-Anion und -Kation errechnet wurden.

Beide Rechenmethoden kommen übereinstimmend zu dem Ergebnis, daß das Allyl-Anion eine Rotationsbarriere von  $\approx 26 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  besitzt, während diejenige des Allyl-Kations um etwa  $8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  höher liegt. Da Phenylgruppen an  $C^1$  und  $C^3$  des Allyl-Anions wegen der Benzylmesomerie im Übergangszustand die Rotation erleichtern, ist die zahlenmäßige Übereinstimmung mit der bei dem Allyl-Anion *endo,exo*-**32** gefundenen Aktivierungsenergie von  $18.1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  recht befriedigend. Daß auch Rotationsbarrieren von Allyl-Kationen in der Nähe des berechneten Wertes liegen, zeigt Lit.<sup>16</sup>.

Die maßstäbliche Darstellung der Abb. 3 faßt die Resultate der STO-3 G-Berechnungen bei Anion und Kation zusammen.

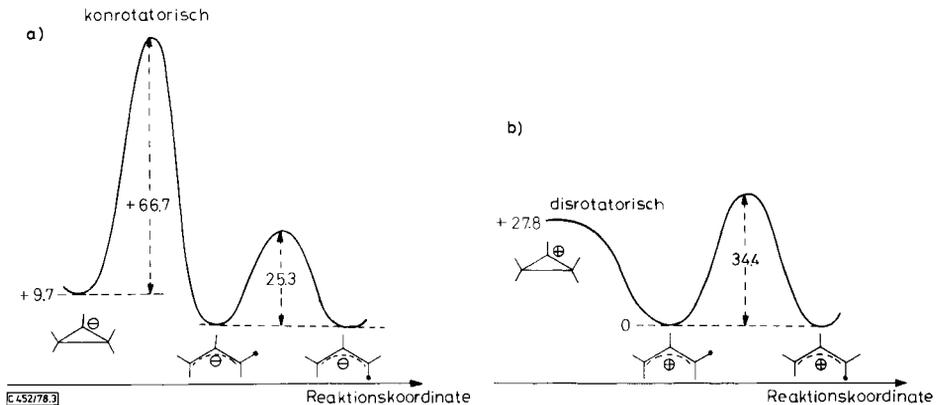


Abb. 3. Maßstäbliche Darstellung der nach STO-3G berechneten Energieunterschiede für die konrotatorische Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions und die disrotatorische des Cyclopropyl-Kations sowie für die Isomerisierung der Allyl-Ionen

Wie man sieht und wie die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, steht im Fall des Cyclopropyl-Anions einer hohen Barriere der Ringöffnung eine niedrigere der Allyl-Anion-Isomerisierung gegenüber. Beim Kation ist die Situation genau umgekehrt. Da Ionenpaareffekte beim Cyclopropyl-Anion die Öffnung zusätzlich erschweren und gleichzeitig die Allyl-Anion-Isomerisierung erleichtern können<sup>52)</sup>, muß der Nachweis der konrotatorischen Cyclopropyl-Anion-Öffnung solange auf dem mit **18a** und **19a** erarbeiteten kinetischen Kriterium beruhen, bis eine rasche, stereospezifische Abfangreaktion für die primär gebildeten Allyl-Anionen gefunden wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die Förderung dieser Arbeit, den Herren Dipl. Chem. M. Bernheim und cand. chem. S. Daiser für die Mithilfe bei der Herstellung von **16h** gedankt. D. R. S. bedankt sich außerdem für ein Promotionsstipendium der Studienstiftung.

## Experimenteller Teil

Für physikalische Messungen wurden folgende Geräte verwendet: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrometer A-60, HA-60 und XL-100 der Firma Varian Associates. – IR-Spektrometer 125 von Perkin-Elmer. P = Kaliumbromid-Preßling. – Massenspektrometer AEI MS 902 der Firma Ass. Electrical Industries. – Gaschromatographen: F 20 H (Perkin-Elmer) und APG 402 (Hupe und Busch) für analytische bzw. präparative Trennungen.

**A. Reinigung der Lösungsmittel und des Stickstoffs:** Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach bekannten Vorschriften<sup>69)</sup>. Die für die Darstellung der metallorganischen Verbindungen benötigten Lösungsmittel Diethylether und Tetrahydrofuran (THF) wurden zunächst an neutralem Aluminiumoxid (Woelm) vorgereinigt und danach von Natriumanthracenid bei 0°C in das Reaktionsgefäß destilliert. Alle Arbeiten mit metallorganischen Verbindungen wurden unter nachgereinigtem Stickstoff (BTS-Katalysator, BASF Aktiengesellschaft) durchgeführt.

**B. Herstellung der Cyclopropane und Cyclopropyllithium-Verbindungen sowie deren Reaktionen**  
**2,3-cis,trans-Diphenyl-1-cyclopropancarbonitril (16a):** Zu einer Lösung von Phenyldiazomethan in Pentan [aus 36,3 g (0,30 mol) Benzaldehyd-hydrazone und 65,0 g (0,30 mol) gelbem Quecksilber-

oxid in 100 ml Pentan<sup>70)</sup>] wurden 36.2 g (280 mmol) Zimtsäurenitril in 100 ml Benzol gegeben. Nach 2 h hatte sich die rote Lösung entfärbt, und das Lösungsmittel wurde abgezogen. Der ölige Rückstand wurde i. Vak. innerhalb von 90 min auf 200 °C erhitzt, wobei eine heftige Gasentwicklung einsetzte. Nach Beendigung der Stickstoffabspaltung destillierte man bei 180–190 °C/10<sup>-2</sup> Torr ein gelbliches Produkt, das aus Methanol in Form farbloser Kristalle anfiel. Ausb. 31.0 g (51%), Schmp. 72–73 °C. — IR (P): 2232 cm<sup>-1</sup> (CN). — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.2 (mc, 10H, Phenyl-H), 2.5–3.0 (m, 2H, H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup>), 1.95 (dd, J = 5 und 9 Hz, 1H, H<sup>1</sup>). — MS (70 eV): m/e = 219 (84%, M<sup>+</sup>), 218 (100).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N (219.3) Ber. C 87.64 H 5.98 N 6.39 Gef. C 87.49 H 5.92 N 6.24

*2,3-trans,trans-Diphenyl-1-cyclopropancarboxamid (trans,trans-17d)*: Die Lösung von *2,3-trans,trans-Diphenyl-1-cyclopropancarbonsäure (trans,trans-17b)*<sup>36)</sup> (15.0 g, 63.0 mmol) in 100 ml Thionylchlorid wurde innerhalb von 20 min zum Rückfluß erhitzt und 40 min am Sieden gehalten. Das überschüssige Thionylchlorid wurde i. Vak. abgezogen und der Rückstand zu 21 °C kaltem konz. Ammoniak getropft. Man saugte den Niederschlag ab und kristallisierte aus Ethanol um. Ausb. 12.8 g (80%) bräunlich-schuppige Kristalle vom Schmp. 219.5–221 °C. — IR (P): 1597 cm<sup>-1</sup> (CONH<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 3.05 (mc, 10H, Phenyl-H), 2.8 (mc, 3H, Cyclopropan-H).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>NO (237.3) Ber. C 80.99 H 6.37 N 5.90 Gef. C 81.27 H 6.32 N 6.08

*2,3-trans,trans-Diphenyl-1-cyclopropancarbonitril (trans,trans-17a)*: Zu 14.9 g (63.0 mmol) **17d** in 125 ml wasserfreiem Pyridin wurden unter Kühlung innerhalb von 3 min 31.5 g (190 mmol) Phosphoroxchlorid gegeben und die Lösung kurz (1 min) zum Sieden erhitzt. Man kühlte ab und goß auf ≈ 500 g Eis. Der Niederschlag wurde abgesaugt, getrocknet und aus CCl<sub>4</sub> umkristallisiert. Ausb. 11.2 g (81%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 125–126 °C. — IR (P): 2252 cm<sup>-1</sup> (CN). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.7–7.3 (m, 10H, Phenyl-H), 3.12 (d, J = 5.5 Hz, H<sup>2</sup> und H<sup>3</sup>), 2.15 (t, J = 5.5 Hz, 1H, H<sup>1</sup>).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N (219.3) Ber. C 87.64 H 5.98 N 6.39 Gef. C 87.85 H 6.06 N 6.30

#### *2,3-cis,trans-Diphenyl-1-cyclopropancarbonitril (16a) und Basen*

**16a** und Lithiumdiisopropylamid (LDIA): 219 mg (1.00 mmol) **16a**, gelöst in 10 ml THF, wurden bei –30 °C mit 2.0 ml einer 1.0 M Lösung von LDIA in Diethylether versetzt, wobei momentan eine blauviolette Färbung entstand.

a) *Tiefemperatur-Protonierung und -Deuterierung*: Sofortige Protonierung mit einer –80 °C kalten 20proz. Lösung von Essigsäure in THF und anschließendes Verdünnen mit Wasser, Ausethern, Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Solvens ließen 205 mg (94%) Ausgangsverbindung **16a** (Schmp. 70–72 °C) zurückgewinnen. Bei analoger Bearbeitung mit Essigsäure-[OD] hatte **16a** ≥ 85% Deuterium an C<sup>1</sup> inkorporiert (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch ermittelt).

b) *Protonierung bei Raumtemperatur*: Wurde die Reaktionslösung auf 20 °C erwärmt, so schlug die Farbe nach rotviolett um. Die Protonierung mit 30 ml 20proz. Essigsäure in THF und anschließende Aufarbeitung wie unter a) lieferten 28 mg (95%) eines Öls, das zu 51% aus (*Z*)-α-Benzylzimtsäurenitril (*trans*-**33**) und zu 44% aus (*E*)-α-Benzylzimtsäurenitril (*cis*-**33**) bestand. Dieses 54:46-Verhältnis wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch mit Cyclooctatetraen als Standard bestimmt. Bei der Säulenchromatographie von 1.00 g dieses Gemisches an 150 g Florisil eluierten 21 CCl<sub>4</sub> 450 mg (45%) *trans*-**33** und 500 ml Diethylether 350 mg (35%) *cis*-**33**.

(*Z*)-α-Benzylzimtsäurenitril (*trans*-**33**), Schmp. 36–37 °C. — IR (P): 2210 cm<sup>-1</sup> (CN). — UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (ε) = 280 nm (16600). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.50 (d, J = 1.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.80 (m, 1H, CH), 7.0–8.0 (m, 10H, Phenyl-H).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N (219.3) Ber. C 87.64 H 5.98 N 6.39

*trans* Gef. C 87.84 H 5.99 N 6.35

*cis* Gef. C 87.55 H 6.04 N 6.32

(*E*)- $\alpha$ -Benzylzimtsäurenitril (*cis*-**33**): Schmp. 67–68°C. – IR (P): 2210 cm<sup>-1</sup> (CN). – UV (CHCl<sub>3</sub>):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 267 nm (20000). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.80 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.41 (s, 5H, Phenyl-H), 7.6 (mc, 6H, 5 Phenyl-H + 1 Vinyl-H).

*Unabhängige Synthese von trans- und cis-33*: Zu einer Lösung von 2.40 g (49.0 mmol) gepulvertem Natriumcyanid in 5 ml Wasser wurde unter Kühlung und kräftigem Durchmischen die Lösung von 10.1 g (45.0 mmol) Dibenzylketon in 8.0 ml Ether und 3.10 g (51.5 mmol) Essigsäure bei einer Innentemp. von 10°C gegeben und 3 h bei 25°C gerührt. Dann gab man weitere 0.5 ml Eisessig hinzu und trennte nach 15 min von Natriumacetat ab. Als Etherrückstand verblieb eine farblose Masse, die in 20 ml wasserfreiem Pyridin aufgenommen und mit 9.00 g (75.5 mmol) Thionylchlorid versetzt wurde. Nach 15 min Erwärmen auf 60°C kühlte man ab, goß auf  $\approx$  100 g Eis und schüttelte 3 mal mit je 25 ml Ether aus. Nach Waschen mit verd. Salzsäure, Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat, Trocknen über Magnesiumsulfat und Abziehen des Solvens blieb ein Öl zurück, das bei 160–180°C/10<sup>-2</sup> Torr destillierte und aus 40% *trans*- und 60% *cis*-**33** bestand; Ausb. 5.40 g (51%). Die Identifizierung erfolgte IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch, s. o. – MS (70 eV):  $m/e$  = 219 (86%, M<sup>+</sup>), 218 (100).

*1-Methyl-2,3-cis,trans-diphenyl-1-cyclopropancarbonitril (20) aus dem Cyclopropyl-Anion 18a und Methyljodid*

a) Umsetzung der Reaktionslösung aus Cyclopropylnitril **16a** (219 mg, 1.00 mmol) in 10 ml THF und LDIA (2.0 ml einer 1.0 M Lösung in Ether) mit 426 mg (3.00 mmol) Methyljodid bei –30°C führte zu Entfärbung. Man arbeitet wie unter „a) Tieftemperatur-Protonierung“ beschrieben auf. Aus Methanol kristallisierten 200 mg (85%) farbloses **20** mit Schmp. 51–52°C.

IR (P): 2242 cm<sup>-1</sup> (CN). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta$  = 1.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.55 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, Cyclopropyl-H); 3.11 (d,  $J$  = 7.5 Hz, 1H, Cyclopropyl-H), 7.2 (s, 5H, Phenyl-H), 7.25 (s, 5H, Phenyl-H). – MS (70 eV):  $m/e$  = 233 (100%, M<sup>+</sup>).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N (233.3) Ber. C 87.52 H 6.48 N 6.00 Gef. C 87.50 H 6.34 N 5.98

b) Setzte man 438 mg (2.00 mmol) **16a** und 852 mg (6.00 mmol) CH<sub>3</sub>I in 20 ml THF bei –20°C mit 2.5 ml einer 1.0 M Lösung von LDIA in Ether um, dann erhielt man nach Aufarbeitung wie oben 95% **20**.

*2,3-trans,trans-Diphenyl-1-cyclopropancarbonitril (trans,trans-17a) und LDIA*: 219 mg (1.00 mmol) *trans,trans*-**17a** in 20 ml THF wurden bei –30°C mit 2.0 ml einer 1.0 M Lösung von LDIA in Ether versetzt, wobei eine rote Farbe auftrat. Nach Protonierung mit 20 ml 10proz. Essigsäure in THF bei –30°C und anschließender Aufarbeitung wie bei **16a** wurden 208 mg (95%) Ausgangsverbindung *trans,trans*-**17a** zurückgewonnen. Mit Essigsäure-[OD] erhielt man unter denselben Bedingungen das monodeuterierte Cyclopropylnitril **21** in 95proz. Ausb. mit 90  $\pm$  5% Deuterium an C<sup>1</sup>.

Beim Erwärmen der anionischen Reaktionslösung auf 20°C schlug ihre Farbe nach rotviolett um. Wie beim isomeren Cyclopropylnitril **16a** führte die Protonierung (s. dort) zu *trans*-**33** und *cis*-**33** im Verhältnis 54:46; Ausb. 89%.

*H/D-Austauschreaktionen an 16a und trans,trans-17a*: **16a** (bzw. *trans,trans*-**17a**) (110 mg, 0.50 mmol) wurden in 0.5 ml Methan-[D]<sub>2</sub>ol/[D<sub>6</sub>]DMSO (1:1), die 14 mg (0.26 mmol) Natrium-methylat enthielten, 24 h bei 20°C belassen. Aufarbeitung wie unter „a) Tieftemperatur-Protonierung“ bei **16a** führten zu 105 mg (95%) monodeuteriertem Nitril **16a** bzw. 100 mg (91%) **21**, die zu  $\geq$ 95% (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch) an C<sup>1</sup> deuteriert waren.

[1-D<sub>1</sub>]-2,3-*cis,trans*-Diphenyl-1-cyclopropancarbonitril: IR (P): 2300 cm<sup>-1</sup> (CD). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.2 (mc, 10H, Phenyl-H), 2.85 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, Cyclopropyl-H), 2.70 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 1H, Cyclopropyl-H).

[1-D<sub>1</sub>]-2,3-*trans,trans*-Diphenyl-1-cyclopropancarbonitril (**21**): IR (P): 2300 cm<sup>-1</sup> (CD). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.1 (mc, 10H, Phenyl-H), 3.12 (s, 2H, H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup>).

Cycloadditionsreaktionen der 2-Cyan-1,3-diphenylallyl-Anionen **32**: Der experimentelle Teil ist in Lit.<sup>53)</sup> wiedergegeben.

2,3-*cis,trans*-Bis(4-methoxyphenyl)-1-cyclopropancarbonitril (**16f**): Die Herstellung folgte derjenigen von *trans,trans*-**17a**. 2,3-*cis,trans*-Bis(4-methoxyphenyl)-1-cyclopropancarbonsäure wurde nach Lit.<sup>36)</sup> hergestellt.

2,3-*cis,trans*-Bis(4-methoxyphenyl)-1-cyclopropancarboxamid: Ausb. 74%; Schmp. 150.5 bis 152°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.0 (mc, 8H, Phenyl-H), 5.4 (m, 2H, NH<sub>2</sub>), 3.77 bzw. 3.73 (2s, 6H, 2 × OCH<sub>3</sub>), 2.5–3.2 (m, 2H, Cyclopropyl-H), 1.9–2.1 (m, 1H, Cyclopropyl-H). – MS (70 eV): *m/e* = 297 (M<sup>+</sup>, 16%), 253 (100).

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub> (297.3) Ber. C 72.72 H 6.44 N 4.71 Gef. C 72.59 H 6.41 N 4.43

**16f**: Ausb. 64%, Schmp. 132–133°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.0 (mc, 8H, Phenyl-H), 3.77 (s, 6H, 2 × OCH<sub>3</sub>), 2.5–3.05 (m, 2H, H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup>), 1.96 (dd, *J* = 8.5 bzw. 5.0 Hz, 1H, H<sup>1</sup>). – MS (70 eV): *m/e* = 279 (M<sup>+</sup>, 100%), 264 (17), 248 (17), 121 (36).

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (279.3) Ber. C 77.41 H 6.14 N 5.01 Gef. C 77.29 H 6.13 N 5.06

Umsetzung von **16f** mit Lithium-cyclohexylisopropylamid (LCIA)

a) 2,3-*cis,trans*-Bis(4-methoxyphenyl)-1-methyl-1-cyclopropancarbonitril (**22**) aus 1-Cyan-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-1-cyclopropyl-Anion (**18f**) und Methyljodid: Die Umsetzung erfolgte wie Reaktion b) bei **18a** und Methyljodid, mit dem Unterschied, daß mit LCIA und bei –50°C gearbeitet wurde. Ausb. 94%, Schmp. 57–59°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.1 (mc, 8H, Phenyl-H), 3.8 (s, 6H, 2 × OCH<sub>3</sub>), 3.10 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, Cyclopropyl-H), 2.6 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, Cyclopropyl-H), 1.2 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV): *m/e* = 293 (M<sup>+</sup>, 100%), 278 (40), 262 (20), 170 (20), 121 (40).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (293.4) Ber. C 77.71 H 6.53 N 4.78 Gef. C 77.62 H 6.59 N 4.54

b) Protonierung bzw. Deuterierung von **18f** zu **16f** bzw. [1-D<sub>1</sub>]-2,3-*cis,trans*-Bis(4-methoxyphenyl)-1-cyclopropancarbonitril und von **35** zu **36**

a) Die Tieftemperatur-Protonierung der wie oben bereiteten Anionlösung von **18f** sowie die Aufarbeitung erfolgten wie bei **16a**; man erhielt 94% **16f** zurück. Bei der Deuterierung wurden 91 ± 5% Deuterium an C<sup>1</sup> eingebaut. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.0 (mc, 8H, Phenyl-H), 3.77 (s, 6H, 2 × OCH<sub>3</sub>), 2.87 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, Cyclopropyl-H), 2.76 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, Cyclopropyl-H). – MS (70 eV): *m/e* = 280 (M<sup>+</sup>, 100%).

b) Die Protonierung der wie oben bei –50°C bereiteten Anionlösung, die 15 min auf 25°C erwärmt worden war und laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum überwiegend das 2-Cyan-1,3-*endo,exo*-1,3-bis(4-methoxyphenyl)allyl-Anion (*endo,exo*-**35**) enthielt, erfolgte auf verschiedene Weise: mit 10proz. Essigsäure, mit Phosphatpuffer (pH 7.0) oder mit Wasser. Nach Aufnahme mit Ether, Auswaschen mit Wasser, Trocknen und Abziehen des Ethers blieben neben dem Gemisch der Propene **36** polymere Anteile zurück (21–55%), die durch Chromatographie an Florisil mit Ether/CCl<sub>4</sub> (1:4) entfernt wurden. Zieht man vom Eluat das Lösungsmittel ab, beobachtet man erneut Polymerenbildung von **36**. Ausb. 19–41%. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 6.5–7.7 (m, 9H, 8 Aromaten-H + 1 Vinyl-H), 3.55 (mc, 8H, 2 × CH<sub>3</sub>O- + 2 Benzyl-H). – MS (70 eV): *m/e* = 279 (M<sup>+</sup>, 100%), 220 (50), 208 (56), 205 (78), 168 (72), 167 (83).

Wegen der starken Polymerisationsneigung von **36** konnte keine Elementaranalyse erhalten werden.

2,3-*cis,trans*-Bis[4-( $[D_3]$ methoxy)phenyl]-1-cyclopropancarbonitril ( $[D_6]$ -**16f**): Zur Darstellung wurde zunächst  $[D_3]$ Methyl-phenylether in Analogie zu Lit.<sup>71)</sup> aus Phenol und  $[D_6]$ Dimethylsulfat hergestellt; Ausb. 75%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.1$  (mc, Aromaten-H). – Die weitere Umsetzung zu 4,4'-Di- $[D_3]$ methoxy-*trans*-stilben erfolgte nach Lit.<sup>72, 73)</sup>, Ausb. 81%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.11$  (mc, Aromaten-H + Vinyl-H). – MS (70 eV):  $m/e = 246$  ( $\text{M}^+$ , 100%), 245 (5).

$[D_6]$ -**16f** wurde wie **16f** hergestellt. Ausb. (von Stilben ausgehend) 34%. Schmp. 132°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.0$  (mc, 8 H, Phenyl-H), 2.5–3.0 (m, 2H,  $\text{H}^2 + \text{H}^3$ ), 1.96 (dd,  $J = 8.5$  bzw. 5.0 Hz, 1H,  $\text{H}^1$ ). – MS (70 eV):  $m/e = 285$  ( $\text{M}^+$ , 33%), 124 (100).

Die Umsetzung von  $[D_6]$ -**16f** mit LCIA, die Deuterierung mit  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{D}/\text{D}_2\text{O}$  (1:9) nach Erwärmen auf 25°C und die Aufarbeitung erfolgten wie bei **16f**.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.5$ –7.7 (m, 9H, 8 Aromaten-H + 1 Vinyl-H), 3.46 (m, 0.5H, Benzyl-H), 3.60 (m, 0.5H, Benzyl-H). Die Integration der Benzylsignale führt zu einem 50:50-Verhältnis (Fehler  $\pm 5\%$ ) der Propene  $[D_7]$ -**36**.

1,1-Dibrom-2,3-*trans*-diphenylcyclopropan (**23**): 18.0 g (100 mmol) *trans*-Stilben und 63.9 g (250 mmol) Bromoform wurden in 40 ml Methylenchlorid gelöst. Nach Zugabe von 40 ml 50proz. Natronlauge wurde die Scheibe eines Vibromischers genau auf die Phasengrenze eingestellt. Als Katalysator wurden 0.68 g (3.0 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid verwendet. Nach 10 bis 20 min Durchmischen setzte eine schwach exotherme Reaktion ein, die nach 4 h beendet war. Nach Abtrennen der Natronlauge von der schwarzbraunen organischen Phase wurde überschüssiges Bromoform bei 40°C/0.001 Torr abgezogen. Beim Versetzen des Rückstandes mit 300 ml Pentan entstand ein schwarzer, öliges Rückstand, von dem dekantiert wurde. Nach Einrotieren und Aufnehmen in 40 ml Chloroform wurde über eine 20  $\times$  2.7-cm-Aluminiumoxid-Säule (Woelm, neutral) chromatographiert und so lange eluiert, bis eine dunkelbraune Zone die Säule passiert hatte. Das nach Einrotieren verbleibende hellbraune Öl wurde aus Ethanol umkristallisiert. 27.8–30.8 g (79.0–87.4 mmol, 79–87%) (Lit.<sup>39)</sup> 33%) analysenreine, schwach gelbe, große Quader bildende Kristalle von **23** mit Schmp. 60–62.5°C (Lit.<sup>39)</sup> 62°C) wurden isoliert. Erneutes Umkristallisieren entfernte die gelbliche Verunreinigung und erhöhte den Schmp. auf 62–62.5°C. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 3.03$  (s, 2H, Cyclopropyl-H), 6.96 (s, 10H, Phenyl-H).

#### 1-Brom-2,3-*cis,trans*-diphenylcyclopropan (**16g**)

Variante a: Die Lösung von 35.2 g (100 mmol) **23** in 240 ml Hexan wurde unter Stickstoff mit 35.1 g (100 mmol) Triphenylzinnhydrid versetzt und bei 20°C 24 h mit einer Hg-Hochdrucklampe (Hanau TQ 150) bestrahlt. Ausgefällenes Triphenylzinnbromid, das etwas **16g** mitgerissen hatte, wurde mit Ether in Lösung gebracht. Zur Abtrennung gelösten Triphenylzinnbromids wurde das Reduktionsgemisch zweimal mit 12 g (0.21 mol) Kaliumfluorid in 50 ml Wasser 3 h geschüttelt. Abgeschiedenes Triphenylzinnfluorid ließ sich dann leicht abfiltrieren. Auswaschen, Trocknen und Einrotieren lieferte einen gelblichen Kristallbrei, der bei –60°C aus Ether/Pentan (2:1) farblose, feine Nadeln mit Roh-Schmp. 76–80°C und Rein-Schmp. 83–84°C ergab. Ausb. 17.9–20.0 g (65.4–73.2 mmol, 65–73%).

Variante b: Die Lösung von 7.04 g (20.0 mmol) **23** in 60 ml THF/10 ml Ether wurde auf –100°C gekühlt, langsam mit 13.4 ml einer 1.5 M n-Butyllithiumlösung (20.1 mmol) versetzt und nach 5 min mit 4 ml Ethanol protoniert. Übliche Aufarbeitung lieferte 4.47–4.84 g (16.4–17.7 mmol, 82–89%) **16g**. Daneben ließen sich bis zu 0.19 g (0.5 mmol, 5%, bezogen auf Cyclopropan) **27** isolieren. Anmerkung: **16g** zersetzt sich bei Raumtemp. innerhalb von 2 Monaten zu einem Produkt, das laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Allylbromid sein könnte. Umkristallisieren aus Methanol und Ethanol führte ebenfalls zum Verschwinden von **16g**. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.3$ –2.7 (2H,  $\text{H}^2 + \text{H}^3$ , AB-Teil des ABX-Musters), 3.27 (1H,  $\text{H}^1$ , X-Teil), 6.9 (mc, 10H, Phenyl-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{Br}$  (273.2) Ber. C 65.95 H 4.80 Gef. C 66.23 H 4.83

*1,1-Dibrom-2,3-cis-diphenylcyclopropan (24)*: Die Umsetzung zu **24** erfolgte unter denselben Bedingungen wie beim *trans*-Diphenylisomeren **23**. Wegen der deutlichen *cis* → *trans*-Isomerisierung des Stilbens unter den Reaktionsbedingungen, durch die dann auch **23** entsteht, muß man nach 50% Umsatz abbrechen. Die Aufarbeitung erfolgte dann so: Nach Abtrennen der Natronlauge wurden mit Pentan (200 ml) unlösliche Anteile ausgefällt, das verbleibende schwarze Öl bei 40°C/0.001 Torr von Bromoform befreit und erneut mit Pentan behandelt. Das dunkelbraune Öl wurde in 100 ml Methylenchlorid gelöst und die Lösung bei 0°C mit einer wäßrigen Kaliumpermanganat-Lösung (15.8 g, 100 mmol in 100 ml Wasser) und 0.45 g (2.0 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid als Phasentransfer-Katalysator zur Oxidation nicht umgesetzten Stilbens behandelt. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser (2mal), Hydrogensulfit (4mal), Wasser (4mal) und Trocknen wurde das hellbraune Öl wieder mit Pentan behandelt. Rasche Chromatographie über eine 20 × 2.7-cm-Florisil-Säule mit Pentan bildet die einzige Möglichkeit, weitere Verunreinigungen zu entfernen; alle anderen Säulenmaterialien verursachen mehr oder minder quantitative Umlagerung zu einem unbekanntem Produkt. Kristallisation des gelben Öls aus Ether/Pentan (1:1) liefert, genügende Reinheit vorausgesetzt, nach ein bis zwei Wochen 2.9–3.5 g (8.3–10 mmol, 8–10%) **24** mit Schmp. 52–54°C, nach erneutem Umkristallisieren Schmp. 54.5–55°C in Form glänzender, farbloser Tafeln. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.33 (s, 2H, H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup>), 6.9–7.35 (m, 10H, Phenyl-H).

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> (352.1) Ber. C 51.17 H 3.44 Gef. C 51.35 H 3.34

*1-Brom-2,3-cis,cis-diphenylcyclopropan (cis,cis-17g)*

*Variante a*: Die Durchführung erfolgte wie bei **16g**; neben nicht identifizierten Produkten zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum 20–30% (*E*)-1,3-Diphenylpropen sowie 20–30% *cis,cis-17g*. Die Aufarbeitung wurde in Analogie zu der von **24** durchgeführt. Rasche Chromatographie an Florisil mit Chloroform lieferte nach Umkristallisieren aus Ether/Pentan (1:1) analysenreines *cis,cis-17g* vom Schmp. 59.5–60.5°C. Aus einem 10-mmol-Ansatz konnten 0.27–0.33 g (1.0–1.2 mmol, 10–12%) gewonnen werden. Das entspricht 1% Ausb., bezogen auf *cis*-Stilben.

*Variante b*: Die Durchführung erfolgte wie bei **16g**, mit dem Unterschied, daß sofort nach der Zugabe von *n*-Butyllithium protoniert wurde. Der Versuchsverlauf ist allerdings kaum reproduzierbar: die Ausbeuten schwankten zwischen 0 und 15%. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.63 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup>), 3.72 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H<sup>1</sup>), 6.8 (mc, 10H, Phenyl-H).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>Br (273.2) Ber. C 65.95 H 4.80 Gef. C 65.69 H 4.90

*Umsetzung von 16g und cis,cis-17g zu den Lithiumverbindungen 181 bzw. cis,cis-191*

a) **16g** mit *Lithium*: Die Lösung von 270.2 mg (0.99 mmol) **16g** in 10 ml THF wurde mit 0.2 g (29 mmol, 20 Stücke) Lithium versetzt und 3 h bei –80°C gerührt. Die Deuterierung der tiefroten Lösung mit D<sub>2</sub>O führte zu 1,2-*trans*-Diphenylcyclopropan mit 87% Ausb., das zu >95% monodeutert war und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch sowie gaschromatographisch durch Vergleich mit authentischem Produkt<sup>74)</sup> identifiziert wurde. Nebenprodukte: (*Z*)- und (*E*)-1,3-Diphenylpropen (zusammen 4%) sowie 1,3-Diphenylpropan (3%), jeweils monodeutert.

Die Protonierung mit H<sub>2</sub>O führte zu 1,2-*trans*-Diphenylcyclopropan in 87proz. Ausbeute.

b) **16g** mit *n*-Butyllithium: 301 mg (1.10 mmol) **16g** in 5 ml THF wurden mit 1 ml einer 1.6 M (1.6 mmol) *n*-Butyllithium-Lösung (Hexan) umgesetzt, wobei Erwärmung auftrat und die Lösung sich hellorange färbte. Aufarbeiten mit H<sub>2</sub>O lieferte ausschließlich 1,2-*trans*-Diphenylcyclopropan (89%, GC-Analyse), mit D<sub>2</sub>O entstand monodeutertes 1,2-*trans*-Diphenylcyclopropan (Deuterierungsgrad >95%, <sup>1</sup>H-NMR-Analyse), während die Carboxylierung in 85proz. Ausbeute zu 2,3-*cis,trans*-Diphenyl-1-cyclopropan-carbonsäure<sup>36)</sup>, Schmp. 156–158°C (Lit.<sup>36)</sup> 157–158.5°C), führte.

Da bereits Spuren des Ringöffnungsprodukts 1,3-Diphenylallyllithium (**37**)<sup>75)</sup> an der intensiv roten Farbe zu erkennen sind, ist diese Herstellung von 1-Lithio-2,3-*cis,trans*-diphenylcyclopropan (**18i**) am besten geeignet, dessen Ringöffnungstendenz zu überprüfen. Weder durch 1stdg. Stehenlassen bei 20°C noch durch Zugabe von 5 ml DME, TMEDA oder HMPT zur Reaktionslösung bei 20°C war jedoch diese Reaktion zu erzielen. Nach der Aufarbeitung mit H<sub>2</sub>O erhielt man stets 1,2-*trans*-Diphenylcyclopropan in 85–95% Ausbeute.

*cis,cis*-**17g** mit *n*-Butyllithium: Die Umsetzung erfolgte analog zu der mit **16g**. Auch hier konnte keine Rotfärbung beobachtet werden, die auf Ringöffnung des 1-Lithio-2,3-*cis,cis*-diphenylcyclopropan (*cis,cis*-**19i**) zu den Allyl-Anionen **37** hingewiesen hätte. Nach der Umsetzung mit Wasser erhielt man 1,2-*cis*-Diphenylcyclopropan (77%, GC-Analyse)<sup>74)</sup>.

c) **16g** mit Lithiumnaphthalid: 273 mg (1.00 mmol) **16g** in 5 ml THF wurden mit 5 ml einer 1.5 M (6.00 mmol) Lösung von Lithiumnaphthalid in THF bei –60°C (oder bei –20°C) zur Reaktion gebracht. Nach der Protonierung mit Wasser konnte gaschromatographisch ausschließlich 1,2-*trans*-Diphenylcyclopropan nachgewiesen werden; Ausb. 85–91%.

2,3-*cis,trans*-Diphenyl-1-cyclopropanamin: Ausgehend von der Cyclopropancarbonsäure **16b**, die nach Lit.<sup>36)</sup> hergestellt wurde, entstand auf dem von Weinstock<sup>43)</sup> beschriebenen Weg das Amin mit 52% Ausb., Schmp. 55–55.5°C (aus Ether/Petrolether (2:3)). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.2 (mc, 10H, Phenyl-H), 2.8 (dd, *J* = 4.0 bzw. 8.0 Hz, 1H, H<sup>1</sup>, X-Teil des ABX-Spektrums), 2.3 (mc, 2H, H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup>, AB-Teil). – MS (70 eV): *m/e* = 209 (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>N (209.3) Ber. C 86.08 H 7.22 N 6.69 Gef. C 86.32 H 7.34 N 6.62

2,3-*cis,trans*-Diphenyl-1-cyclopropanisonitril (**16h**): Die Lösung von 3.50 g (16.7 mmol) 2,3-*cis,trans*-Diphenylcyclopropanamin in 10 ml Methylenchlorid wurde mit 1.3 ml Chloroform, 50 ml 50proz. Natronlauge und 120 mg Benzyltriethylammoniumchlorid versetzt und 2 h mit Hilfe eines Vibromischers behandelt<sup>44)</sup>. Nach der Phasentrennung mit Ether wurde mit verd. Schwefelsäure nicht umgesetztes Cyclopropanamin zurückgewonnen (zu langes Bearbeiten mit dem Vibromischer führt zur Zersetzung des Isonitrils **16h**). Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 1.45 g (6.63 mmol) **16h** als Rohprodukt zurück (40%). Die Destillation bei 150°C (Bad)/5·10<sup>-3</sup> Torr lieferte nahezu farbloses **16h**, Ausb. 950 mg (26%), Schmp. 51–52°C. – IR (P): 2138 cm<sup>-1</sup> (–N=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.2 (mc, 10H, Phenyl-H), 3.15 (dd, *J* = 4.5 bzw. 7.5 Hz, 1H, H<sup>1</sup>, X-Teil des ABX-Spektrums), 2.6 (mc, 2H, H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup>, AB-Teil). – MS (70 eV): *m/e* = 219 (M<sup>+</sup>, 100%).

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N (219.3) Ber. C 87.64 H 5.98 N 6.39 Gef. C 87.29 H 5.98 N 6.70

Umsetzung von 1-Lithio-2,3-*cis,trans*-diphenyl-1-cyclopropanisonitril (**18h**) mit D<sub>2</sub>O zu **25**

Tiefemperatur-Deuterierung: 720 mg (3.30 mmol) **16h** in 25 ml THF wurden bei –50°C mit 5.0 mmol Lithiumdiisopropylamid in Ether versetzt. Nach 5 min bei dieser Temp. wurde 1.0 ml D<sub>2</sub>O zugegeben. Nach der üblichen Aufarbeitung resultierten 680 mg (94%) **25** mit 95 ± 5% D an C<sup>1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.2 (mc, 10H, Phenyl-H), 2.84 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, A-Teil des AB-Spektrums), 2.55 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, B-Teil). – MS (70 eV): *m/e* = 220 (M<sup>+</sup>, 100%).

Deuterierung bei Raumtemperatur: Führt man die Deprotonierung unter sonst identischen Bedingungen bei 0°C durch und erwärmt vor der Umsetzung mit D<sub>2</sub>O 1 h auf Raumtemp., so entstand ebenfalls **25** mit 87% Ausbeute.

2,3-*cis,trans*-Diphenyl-1-phenylthiocyclopropan (**16i**): 18.0 g (100 mmol) *trans*-Stilben (Merck) und 17.4 g (110 mmol) (Chlormethyl)phenylsulfid, gelöst in 40 ml Methylenchlorid und 30 ml 50proz. Natronlauge, wurden unter Zugabe von 0.68 g (3.0 mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid 4 h umgesetzt (Vibromischer). Verdünnen mit 0.5 l Wasser, Abtrennen, Neutralwaschen, Trocknen und Einrotieren lieferte einen hellgelben Kristallbrei, der nach Umkristallisieren aus

Ethanol 23.6 g (78.0 mmol, 78%) **16i** ergab. Farblose schuppige Kristalle, Schmp. 90.5–91.5°C (Lit.<sup>48</sup>) 90–91°C).

*1-Lithio-2,3-cis,trans-diphenyl-1-phenylthiocyclopropan (18i)* mit H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O: 355 mg (1.18 mmol) **16i** in 10 ml THF wurden bei 20°C mit 1 ml einer 1.6 M (1.6 mmol) n-Butyllithium-Lösung versetzt. Nach 1 h wurde mit H<sub>2</sub>O bzw. D<sub>2</sub>O aufgearbeitet. Fraktionierte Kristallisation aus Methanol lieferte 68 mg (0.18 mmol, 15%) **27** mit Schmp. 133–135°C. Aus der Mutterlauge kristallisierten 212 mg (0.70 mmol, 60%) **16i** bzw. **26** (nach Deuterolyse), Schmp. 89–91°C (Lit.<sup>48</sup>) 90–91°C).

*1-Deuterio-2,3-cis,trans-diphenyl-1-phenylthiocyclopropan (26)*: <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.63 und 2.85 (zwei d, AB-System, J = 6.5 Hz, 2H, H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup>), 7.11 (s, 5H, Phenyl-H), 7.30 (s, 10H, Phenyl-H).

*2,2',r,3,3'-Tetraphenylbicycloprop-2-en (27)*: Konstitutionsvorschlag: IR (P): 3080, 3060, 3020, 2990, 2910, 1810 (Cyclopropen-C=C), 1600, 1492, 1442, 1350, 1070, 1020, 940, 912, 752, 690 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>, 100 MHz): δ = 1.94 (mc, 1H, Dreiring-H), 2.42 (mc, 3H, Dreiring-H), 6.9 (mc, 10H, Phenyl-H), 7.4 (mc, 6H, Phenyl-H), 7.8 (mc, 4H, Phenyl-H). – UV (Dioxan): λ<sub>max</sub> (log ε) = 225 (4.52) Schulter, 229 (4.52), 238 (4.41), 310 (4.35), 320 (4.45), 338 nm (4.34). – MS (70 eV): m/e = 384 (100%, M<sup>+</sup>), 293 (34, M<sup>+</sup> – C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 193 (24, C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>-Allyl-Kation), 191 (51%, C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>-Cyclopropenylum-Kation); Hochoauflösung: C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>.

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub> (384.2) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.47 H 6.44

*2,3-cis,trans-Diphenyl-1-(phenylsulfinyl)cyclopropan (16j)*: 6.50 g (21.5 mmol) **16i** wurden mit 2.1 ml 30proz. (22 mmol) Wasserstoffperoxid in 200 ml Eisessig 4.5 d bei 20°C umgesetzt. Abziehen des Eisessigs ergab einen schlecht etherlöslichen Festkörper, dessen Lösung in Methylenchlorid säurefrei gewaschen wurde. Ausb. 5.82 g (18.3 mmol, 85%) (aus Ethanol) in Form derber, farbloser Spieße mit Schmp. 146–147.5°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.83 (d, J = 6 Hz, H<sup>1</sup> + H<sup>2</sup>), 3.57 (t, J = 6 Hz, H<sup>3</sup>), 7.22, 7.29 und 7.32 (drei s, jeweils 5H, Phenyl-H).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>OS (318.4) Ber. C 79.22 H 5.70 S 10.03 Gef. C 79.18 H 5.57 S 10.19

*2,3-cis,trans-Diphenyl-1-(phenylsulfinyl)-1-cyclopropyl-Anion (18j)*; Deuterierung zu *1-Deuterio-2,3-cis,trans-diphenyl-1-(phenylsulfinyl)cyclopropan (30)*: 365 mg (1.15 mmol) **16j** in 10 ml THF wurden bei –20°C mit 1.2 ml einer 1.6 M (1.9 mmol) n-Butyllithium-Lösung umgesetzt. Deuterierung nach 10 min ergab zu >95% **30** mit Roh-Schmp. 136–140°C, Rein-Schmp. 144–146°C in 82proz. Ausb. (300 mg, 0.94 mmol). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.87 und 3.57 (zweimal d, AB-System von H<sup>2</sup> + H<sup>3</sup>, J = 6.8 Hz), 7.22, 7.29 und 7.32 (drei s, jeweils 5H, Phenyl-H).

Aufwärmen der Anion-Lösung führte zu einer intensiv roten Farbe; bei der Aufarbeitung (Protonierung) nach 5 min bei 0°C konnten niedermolekulare Anteile jedoch nicht mehr gefäht werden.

*2,3-cis,trans-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropan (16k)*: 15.1 g (50.0 mmol) **16i** und 15 ml 30proz. (0.15 mol) Wasserstoffperoxid wurden 2 h in 200 ml Eisessig unter Rückfluß gekocht. Kleine, glänzende Würfel aus Ethanol; 15.2 g (45.5 mmol, 91%) mit Schmp. 136–137°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.1 (mc, H<sup>1</sup> + H<sup>2</sup>), 3.8 (mc, H<sup>3</sup>), 7.33 (s, 10H, Phenyl-H), 7.53 (s, 5H, Phenyl-H).

C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S (334.4) Ber. C 75.43 H 5.46 S 9.59 Gef. C 75.55 H 5.38 S 9.66

*2,3-cis,trans-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)-1-cyclopropyl-Anion (18k)*; Deuterierung zu *1-Deuterio-2,3-cis,trans-diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropan (31)*: 1.0 g (3.0 mmol) **16k** in 40 ml THF wurden bei –20°C mit verschiedenen Basen in **18k** übergeführt: 4 ml einer 1.4 M (5.6 mmol) Methyllithium-Lösung in Ether; 2 ml einer 2.2 M (4.4 mmol) n-Butyllithium-Lösung (Hexan); 4.3 ml einer 1.4 M (6.0 mmol) Lithiumdiisopropylamid-Lösung in THF. Aufarbeitung der gelblich-roten Lösung mit D<sub>2</sub>O lieferte 0.88–0.95 g (2.6–2.8 mmol, 88–95%) zu >95% monodeute-

riertes **31**. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.95$  und  $3.76$  (zweimal d, AB-System von  $\text{H}^2 + \text{H}^3$  mit  $J = 7.5$  Hz),  $7.33$  (s, 10H, Phenyl-H),  $7.53$  (s, 5H, Phenyl-H).

Aufwärmen der Anion-Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  führte zu einer dunkelroten Farbe. Protonierte man nach 5 min, so ließen sich keine niedermolekularen Produkte mehr fassen; bei kürzeren Reaktionszeiten war lediglich das Ausgangsprodukt **16k** beobachtbar.

*2,3-cis,cis-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)cyclopropan (cis,cis-17k)* wurde nach Breslow<sup>50</sup> hergestellt. Schmp.  $187-188.5^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>50</sup>  $189.5-191^\circ\text{C}$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.05$  (s, 3H, Cyclopropyl-H),  $7.25$  (s, 15H, Phenyl-H).

*2,3-trans,trans-Diphenyl-1-(phenylsulfonyl)-1-cyclopropyl-Anion (trans,trans-19k)*; Protonierung (Deuterierung) zu *trans,trans-17k* (*[1-D<sub>1</sub>]-trans,trans-17k*):  $334$  mg ( $1.0$  mmol) *cis,cis-17k* in  $10$  ml THF wurden bei  $-50^\circ\text{C}$  mit  $1.0$  ml einer  $1.6$  M n-Butyllithium-Lösung versetzt. Nach  $5$  min wurde protoniert bzw. deuteriert. Rohausb. mit  $\text{D}_2\text{O}$ :  $317$  mg ( $94\%$ ), Roh-Schmp.  $117-123^\circ\text{C}$  (Lit.<sup>50</sup>  $128-129^\circ\text{C}$ ). Umkristallisation aus Methanol lieferte  $170$  mg ( $51\%$ ) *[1-D<sub>1</sub>]-trans-trans-17k*, das laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu  $91 \pm 5\%$  monodeuteriert war; Schmp.  $126-128^\circ\text{C}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.20$  (s, 2H, Cyclopropyl-H),  $7.0$  (mc, 10H, Phenyl-H),  $7.6$  (mc, 2H, Phenyl-H),  $8.1$  (mc, 2H, Phenyl-H). Die Protonierung mit  $\text{H}_2\text{O}$  führte zu *trans,trans-17k* in  $63$  proz. Ausbeute, Schmp.  $125-127^\circ\text{C}$ . Erwärmen der Anion-Lösung auf  $0^\circ\text{C}$  verursacht langsam eine Rotfärbung. Umsetzung der  $30$  min auf  $25^\circ\text{C}$  erwärmten Lösung mit  $\text{H}_2\text{O}$  führte zu  $50 \pm 5\%$  *trans,trans-17k* ( $^1\text{H-NMR}$ -analytisch). Bei längerem Stehenlassen bei  $25^\circ\text{C}$  führte die Protonierung lediglich zu polymeren Produkten.

### C. Reaktionskinetische Untersuchungen

Ringöffnung der isomeren *1-Cyan-2,3-diphenyl-1-cyclopropyl-Anionen 18a und 19a*: **18a** und **19a** öffnen zum Allyl-Anion *endo,exo-32*; **18a**, **19a** und *endo,exo-32* lassen sich in hoher Ausbeute zu **16a**, *trans,trans-17a* und **33** protonieren. Die von den Zimtsäurenitrilen **33** getrennt auftretenden  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **16a** und *trans,trans-17a* gestatten somit die quantitative Verfolgung der Ringöffnung durch Protonierung der Anionlösung nach bestimmten Zeitintervallen. Das Verfahren soll am Beispiel von **19a** erläutert werden.

Bei der nach 1. Ordnung verlaufenden Umlagerung **19a**  $\rightarrow$  *endo,exo-32* gilt für die Abnahme des Cyclopropyl-Anions **19a**:

$$-\frac{d[\mathbf{19a}]}{dt} = k_{19a} [\mathbf{19a}] \text{ bzw. nach Integration } k_{19a} = \frac{2.303}{t} \lg \frac{[\mathbf{19a}]_0}{[\mathbf{19a}]_t}$$

$[\mathbf{19a}]_0$  ist die Konzentration von **19a** zu Beginn der Reaktion. Sie wurde aus der Summe der Konzentrationen der Zimtsäurenitrile **33** und des Cyclopropans *trans,trans-17a* ermittelt.  $[\mathbf{19a}]_t$  entsprach der jeweiligen Cyclopropyl-Anion-Konzentration zur Meßzeit.

Zur Messung wurde die Lösung von  $657$  mg ( $3.00$  mmol) *trans,trans-17a* in  $50.0$  ml THF mit einem Ultrakryostaten UK 80 D auf die in Tab. 2 angegebenen Temperaturen gekühlt. Unter Rühren tropfte man  $6.0$  mmol vorgekühltes LDIA in  $10.0$  ml THF/Ether (4:6) hinzu. Über  $3$  Halbwertszeiten hinweg wurden alle  $40$  min  $10.0$  ml Lösung mit einer auf  $-180^\circ\text{C}$  vorgekühlten Pipette entnommen, mit  $20$  ml  $10$ proz. Essigsäure in THF protoniert und wie bei **16a**, Tieftemperatur-Protonierung, aufgearbeitet. Die Auftragung des Verhältnisses  $\lg \frac{[\mathbf{19a}]_0}{[\mathbf{19a}]_t}$  gegen  $t$  führt zu den in Abb. 4 angegebenen Geraden.

Aus der Geradensteigung ließen sich die in Tab. 2 angegebenen RG-Konstanten  $k_{19a}$  sowie aus diesen die ebenfalls dort wiedergegebenen Aktivierungsparameter berechnen. Fehlerrechnungen wurden mit Hilfe des Programms ARHEY<sup>76</sup> durchgeführt. Auf analoge Weise wurde die Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions **18a** kinetisch verfolgt, s. Tab. 1.

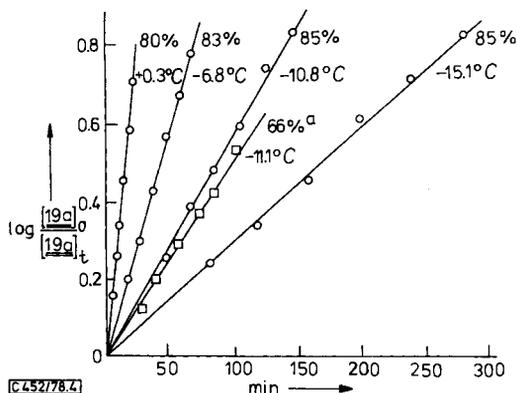


Abb. 4. Ringöffnung des 1-Cyan-2,3-diphenyl-1-cyclopropyl-Anions *trans,trans*-**19a** bei verschiedenen Temperaturen; a mit 3.5-facher LDIA-Konzentration

**Lösungsmittel- und Gegenion-Einfluß:** Bei **18a** wurde die Ringöffnungsgeschwindigkeit auch in THF/DMSO mit  $\text{Li}^\oplus$ ,  $\text{Na}^\oplus$  und  $\text{K}^\oplus$  als Gegenionen bestimmt. Dazu löste man jeweils 657 mg (3.00 mmol) **16a** in 48.0 ml THF und versetzte bei  $-80^\circ\text{C}$  mit 12.0 ml einer 0.5 M Lösung von  $\text{CH}_3\text{SOCH}_2^\ominus \text{M}^\oplus$  ( $\text{M}^\oplus = \text{Li}^\oplus, \text{Na}^\oplus, \text{K}^\oplus$ ) in DMSO. Dann wurde bei  $-21^\circ\text{C}$  thermostatisiert. Die Bestimmung der Meßpunkte erfolgte wie mit LDIA in THF/Ether. Weil das Probenziehen mit der vorgekühlten Pipette bei DMSO zu Kristallisation führte, sind diese Kinetiken mit einem größeren Fehler ( $\pm 20\%$ ) behaftet. Tab. 6 faßt die Resultate zusammen.

Tab. 6. RG-Konstanten  $k_{18a}$  bei  $-21^\circ\text{C}$  als Funktion des Gegenions (Lösungsmittel THF/DMSO)

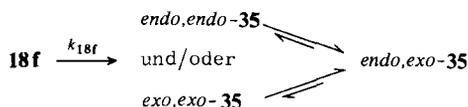
Temp. [ $^\circ\text{C}$ ]	Gegenion	$10^4 \cdot k_{18a}$ [ $\text{s}^{-1}$ ]
-21	$\text{Li}^\oplus$	9
-21	$\text{Na}^\oplus$	10
-21	$\text{K}^\oplus$	14
-21.1	$\text{Li}^\oplus$	8.25

Der nahezu nicht vorhandene Gegenion- und Lösungsmiteleinfluß spricht dafür, daß die 1-Cyancyclopropyl-Anionen **18a** und **19a** unter den angegebenen Bedingungen als lösungsmittelgetrennte Ionenpaare vorliegen.

**Topomerisierung des (E,Z)-2-Cyan-1,3-diphenylallyl-Anions (endo,exo-32):** In den Abb. 1 und 2 sind die temperaturabhängigen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von *endo,exo*-**32** wiedergegeben, die mit Hilfe des Rechenprogramms DNMR 2<sup>59)</sup> zur Berechnung der RG-Konstanten  $k_{endo,exo}$  simuliert wurden. Eine detaillierte Besprechung der experimentellen Prozedur findet man in Lit.<sup>52)</sup>. Die Ergebnisse sind in Abb. 2 und Tab. 3 zusammengefaßt.

**Ringöffnung des 1-Cyan-2,3-bis(4-methoxyphenyl)-1-cyclopropyl-Anions (18f):** Die Kinetiken der Ringöffnung von **18f** wurden wie diejenigen von **19a** ermittelt. Die RG-Konstanten und die Aktivierungsparameter sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

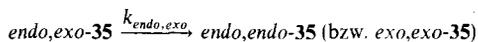
Ein Vergleich mit Tab. 1 zeigt, daß das bis(4-methoxyphenyl)-substituierte **18f** etwa 3–4 mal langsamer öffnet als **18a**, dem die Methoxygruppen fehlen. Diese geringe Verlangsamung entspricht der Erwartung für die Cyclopropyl-Allyl-Anion-Umlagerung.

Tab. 7. RG-Konstanten  $k_{18f}$  und Aktivierungsparameter der Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions **18f**

Temperatur [°C]	$10^4 \cdot k_{18f} [\text{s}^{-1}]$	Aktivierungsparameter
-11.1	11.7	$E_A = 19.4 \pm 1.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
-15.2	5.8	$\lg A = 13.2 \pm 1.4$
-19.6	3.1	$\Delta H^\ddagger = 19.1 \pm 0.9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
-24.6	1.4	$\Delta S^\ddagger = 1 \pm 4 \text{ Clausius}$
-28.6	0.67	

Topomerisierung des (*E,Z*)-2-Cyan-1,3-bis(4-methoxyphenyl)-allyl-Anions (*endo,exo*-**35**): Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Allyl-Anionen **35** findet man bei  $-34^\circ\text{C}$  neben den Signalen der Phenylprotonen vom AA'BB'-Typ bei  $\delta = 6.3$  und  $7.0$  Allyl-H-Signale: bei  $\delta = 5.10$  und  $4.38$  Singulett, die dem *endo*-ständigen  $\text{H}^1$  sowie dem *exo*-ständigen  $\text{H}^3$  von *endo,exo*-**35** (Anteil: 84%) zuzuordnen sind; ein weiteres Singulett tritt bei  $\delta = 4.91$  auf, das *endo,exo*- und/oder *exo,exo*-**35** zukommt. Wie bei *endo,exo*-**32**, s. Abb. 2, ist dieses Signal an den dynamischen Vorgängen beteiligt. Die Auswertung der Linienformanalyse führt zu den in Tab. 8 wiedergegebenen Werten.

Tab. 8. RG-Konstanten und Aktivierungsparameter der Allyl-Anion-Isomerisierung



Temperatur [°C]	$k_{\text{endo,exo}} [\text{s}^{-1}]$	Aktivierungsparameter
50.5	59	$E_A = 16.8 \pm 1.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
45.5	36	$\lg A = 13.4 \pm 1.5$
35.0	12	$\Delta H^\ddagger = 16.2 \pm 1.8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
24.5	4.4	$\Delta S^\ddagger = 1 \pm 7 \text{ Clausius}$
2.0	0.35	$\Delta G^\ddagger_{0^\circ\text{C}} = 16.0 \pm 0.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

Wie ein Vergleich mit Abb. 2 und Tab. 3 lehrt, isomerisiert das Bis(4-methoxyphenyl)allyl-Anion *endo,exo*-**35** entgegen der Erwartung schneller als dasjenige ohne die 4-Methoxygruppen, *endo,exo*-**32**. Auf den Ionenpaareffekt, der dafür verantwortlich ist, wird in Lit.<sup>5,2)</sup> näher eingegangen.

## Literatur

- Aus den Dissertationen D. Martens, Univ. München 1974, D. R. Schneider, Univ. München 1977, K. Buckl, Univ. München 1979, und der Habilitationsarbeit G. Boche, Univ. München, Mai 1974.
- R. B. Woodward und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **87**, 395 (1965); Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- H. M. Walborsky und J. M. Motes, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2445 (1970); dort weitere Hinweise.
- E. P. Kohler und J. P. Conant, J. Am. Chem. Soc. **39**, 1404 (1917).
- E. P. Kohler und P. Allen jr., J. Am. Chem. Soc. **50**, 884 (1928).
- L. I. Smith und J. Showell, J. Org. Chem. **17**, 827 (1951).
- L. I. Smith und V. A. Engelhardt, J. Am. Chem. Soc. **71**, 2676 (1953).
- F. J. Piehl und W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5023 (1953).

- <sup>9)</sup> J. E. Mulvaney und D. Savage, *J. Org. Chem.* **36**, 2592 (1971).
- <sup>10)</sup> R. Huisgen und P. Eberhard, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1346 (1972).
- <sup>11)</sup> G. Wittig, V. Rautenstrauch und F. Wingler, *Tetrahedron, Suppl.* **7**, 189 (1966).
- <sup>12)</sup> M. E. Londrigan und J. E. Mulvaney, *J. Org. Chem.* **37**, 2823 (1972). Die Kaliumverbindung **8** kann als Zwischenstufe bei der Reaktion des entsprechenden Kohlenwasserstoffs mit Kaliumtert-butylat in Dimethylsulfoxid bei 70°C formuliert werden.
- <sup>13)</sup> D. Seyferth und H. M. Cohen, *J. Organomet. Chem.* **1**, 15 (1963/64).
- <sup>14)</sup> D. T. Clark und D. R. Armstrong, *Theor. Chim. Acta* **14**, 370 (1969).
- <sup>15)</sup> M. J. S. Dewar und S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4290 (1971); **93**, 4291 (1971).
- <sup>16)</sup> C. H. De Puy, *Acc. Chem. Res.* **1**, 33 (1968); U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **80**, 603 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 588 (1968); P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders und J. C. Rosenfeld, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 5174 (1969).
- <sup>17)</sup> G. Szeimies und G. Boche, *Angew. Chem.* **83**, 979 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 912 (1971).
- <sup>18)</sup> M. Szwarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Verlag J. Wiley and Sons, New York, Bd. I, 1972; Bd. II, 1974.
- <sup>19)</sup> E. Bunce, *Carbanions: Mechanistic and Isotopic Aspects*, Verlag Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1975.
- <sup>20)</sup> E. Bunce und C. C. Lee, *Isotopes in Molecular Rearrangements*, Verlag Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, Oxford, New York 1975.
- <sup>21)</sup> Th. E. Hogen-Esch, *Adv. Phys. Org. Chem.* **15**, 154 (1977).
- <sup>22)</sup> S. W. Staley in *Pericyclic Reactions (A. P. Marchand, R. E. Lehr)* Bd. 1, S. 199, Academic Press, London, New York, San Francisco 1977.
- <sup>23)</sup> R. Huisgen, W. Scheer und H. Huber, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1753 (1967).
- <sup>24)</sup> A. Dahmen, H. Hamberger, R. Huisgen und V. Markowski, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 1192; R. Huisgen, *Angew. Chem.* **89**, 589 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 572 (1977).
- <sup>25)</sup> T. Kauffmann, K. Habersaat und E. Köppelmann, *Angew. Chem.* **84**, 261 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 291 (1972); T. Kauffmann, *Angew. Chem.* **86**, 715 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 627 (1974).
- <sup>26)</sup> G. Boche und D. Martens, *Angew. Chem.* **84**, 768 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 724 (1972). Vierzehn Monate später (und nachdem wir auf Anfrage vom 27. 3. 1973 weiteres Material am 5. 4. 1973 übermitteln hatten) berichteten andere Autoren erstmals über ähnliche Ergebnisse<sup>27, 28)</sup>. Siehe auch Lit.<sup>29)</sup>.
- <sup>27)</sup> M. Newcomb und W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7186 (1973).
- <sup>28)</sup> M. Newcomb und W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2968 (1974).
- <sup>29)</sup> W. T. Ford und M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6277 (1973).
- <sup>30)</sup> F. J. Piehl und W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5023 (1973).
- <sup>31)</sup> K. B. Wiberg, R. K. Barnes und J. Albin, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4996 (1957).
- <sup>32)</sup> G. Boche und D. Martens, *Chem. Ber.* **112**, 175 (1979). Das Brückenkopfproton H<sup>1</sup> ist bei diesen Verbindungen wesentlich acider als H<sup>9</sup>, das als geminalen Substituenten die Methoxycarbonyl-Gruppe trägt. Im cyan-substituierten Fall ist es umgekehrt. Siehe ferner Lit.<sup>33, 34)</sup>.
- <sup>33)</sup> C. Rappe und W. H. Sachs, *Tetrahedron* **24**, 6287 (1968).
- <sup>34)</sup> W. Th. van Wijnen, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Tetrahedron* **28**, 5423 (1972).
- <sup>35)</sup> M. W. Rathke und A. Lindert, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2318 (1971); P. E. Pfeffer, L. S. Silbert und J. M. Chirinko jr., *J. Org. Chem.* **37**, 451 (1972).
- <sup>36)</sup> J. K. Blackford und M. Orchin, *J. Org. Chem.* **29**, 839 (1964).
- <sup>37)</sup> G. L. Closs, R. A. Moss und J. J. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4985 (1962).
- <sup>38)</sup> <sup>38a)</sup> Ferner L. A. Colm und W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3397 (1963); **85**, 3402 (1963). — <sup>38b)</sup> Zusammenfassung: D. J. Cram, *Fundamentals of Carbanion Chemistry*, S. 55ff, Academic Press, New York und London 1965.
- <sup>39)</sup> E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, *Liebigs Ann. Chem.* **744**, 42 (1971).
- <sup>40)</sup> K. Kitatani, T. Hiyama und H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 949 (1975).
- <sup>41)</sup> M. P. Periasamy und H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 2631 (1977).
- <sup>42)</sup> H. M. Walborsky und M. P. Periasamy, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3711 (1974).
- <sup>43)</sup> J. Weinstock, *J. Org. Chem.* **26**, 351 (1961).
- <sup>44)</sup> W. P. Weber, W. Gokel und I. Ugi, *Angew. Chem.* **84**, 587 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 530 (1972).
- <sup>45)</sup> M. Makosza und B. Serafin, *Rocz. Chem.* **39**, 1799 (1965); Übersicht: J. Dockx, *Synthesis* **1973**, 441; E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 170 (1974).
- <sup>46)</sup> U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, J. Paust und H. D. Härtl, *Chem. Ber.* **97**, 1527 (1964).

- 47) G. Klamann, P. Weyerstahl und F. Nerdel, *Liebigs Ann. Chem.* **710**, 59 (1967).
- 48) M. Saquet, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **275**, 283 (1972).
- 49) G. Boche und D. R. Schneider, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4247.
- 50) R. Breslow, J. Brown und J. J. Gajewsky, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4383 (1967).
- 51) A. Ratajczek, F. A. L. Anet und D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2072 (1967).
- 52) G. Boche, K. Buckl, D. Martens und D. R. Schneider, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 53) G. Boche und D. Martens, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- 54) J. B. Collins, J. D. Dill, E. D. Jemmis, Y. Aperloig, P. v. R. Schleyer, R. Seeger und J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5419 (1976).
- 55) A. Streitwieser jr., J. E. Williams jr., S. Alexandratos und J. M. McKelvey, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4778 (1976).
- 56) G. Boche, H. Weber, D. Martens und A. Bieberbach, *Chem. Ber.* **111**, 2480 (1978).
- 57) T. E. Hogen-Esch und J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 307 (1966).
- 58) R. Criegee, *Angew. Chem.* **80**, 585 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 559 (1968); J. I. Brauman und W. C. Archie, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4262 (1972).
- 59) Den Herren Prof. Dr. G. Binsch und Dr. D. Stevenson danken wir für die Überlassung des Programmes DNMR 2 sowie Dr. D. Stevenson für Mithilfe bei der Auswertung.
- 60) R. L. Shemmon und R. H. Cox, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1603.
- 61) M. J. S. Dewar, H. Metiu, P. J. Student, A. Brown, R. C. Bingham, D. H. Lo, C. A. Ramsden, H. Kollmar, P. Weiner und P. K. Bischof, Program Nr. 279 Quantum Chemistry Program Exchange. Wir danken dem *Leibniz-Rechenzentrum München* für die Unterstützung bei der Durchführung der Rechnungen.
- 62) W. H. Hehre, L. A. Lathan, R. Ditchfield, M. D. Newton und J. A. Pople, Program Nr. 236 Quantum Chemistry Program Exchange.
- 63) Vgl. <sup>63a)</sup> L. Radom, P. C. Hariharan, J. A. Pople und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6531 (1973). — <sup>63b)</sup> W. Kutzelnigg, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 4965. — <sup>63c)</sup> N. C. Baird, *Tetrahedron* **28**, 2355 (1972). — <sup>63d)</sup> M. Shanshal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, 335.
- 64) In Lit. <sup>63a)</sup> wird festgestellt, daß diese Ringöffnung „little or no activation energy“ benötigt.
- 65) Eine detaillierte theoretische Analyse der Effekte von Ladung und Elektronenverteilung auf die Ringöffnung von Cyclopropylsystemen und die Isomerisierung von Allylen wird getrennt veröffentlicht (H. U. Wagner und G. Boche), da sie den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde.
- 66) W. Cooper und W. D. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4220 (1958).
- 67) R. Huisgen, A. Dahmen und H. Huber, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1461; *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7130 (1967); A. Dahmen und R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1465.
- 68) J. L. M. A. Schlatmann, J. Pot und E. Havinga, *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas* **83**, 1173 (1964); M. Akhtar und C. J. Gibbons, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 509.
- 69) W. Bunge in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. I/2, S. 765, Thieme, Stuttgart 1959.
- 70) G. Lock und K. Stach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **76**, 1252 (1943).
- 71) C. Graebe, *Liebigs Ann. Chem.* **340**, 204 (1905).
- 72) R. Wizinger und Y. Al-Attar, *Helv. Chim. Acta* **30**, 189 (1947).
- 73) Y. Al-Attar und R. Wizinger, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1286 (1963).
- 74) S. G. Beech, J. H. Turnbull und W. Wilson, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4686.
- 75) H. H. Freedman, V. R. Sandel und B. P. Thill, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1762 (1967).
- 76) Herrn Dr. R. Knorr, Universität München, danken wir für die Überlassung des Rechenprogramms ARHEY.