

Synthese und Additionsreaktionen von 2-Phenyl-1-cyclopropen-1-carbonsäureestern

Wolfgang Norden, Volker Sander und Peter Weyerstahl*

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

Eingegangen am 11. Januar 1983

Aus den Olefinen **1**, **2** und **4–7** werden über die Dichlorcyclopropane **8**, **9** und **11–14** die 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäuren **15–20** erhalten, deren *trans*-Isomeren **a** leicht abtrennbar sind. Das Spiropentane **10** erleidet mit BuLi anionische Ringöffnung und ergibt schließlich den Ester **33**. Die *tert*-Butylester **21–26** bilden mit KOtBu die Cyclopropenester **27–32**, wobei die *trans*-Ester **21a–26a** viel schneller reagieren als die *cis*-Ester **b**. An C-3 unsubstituierte Chlorcyclopropanester, z. B. **34**, ergeben auch mit Lithium-dialkylamiden keine stabilen Cyclopropenester. Diazomethan addiert sich an die Ester **27–32** zu den Pyrazolinen **38–43**, deren Isomeren **a** und **b** trennbar sind. Mit Spuren Base werden die bicyclischen Pyrazoline zu 1,4-Dihydropyridazinen **44–46** geöffnet. Mit Thiophenolat reagieren **27–30** zu den isomeren Additionsprodukten **47–50**, Malonester addiert sich an **28** bzw. **31** zu **51** und **52**. Die Addition von Malonodinitril führt nach Folgereaktionen zu den Cyclopentadienen **55–57**.

Synthesis and Addition Reactions of 2-Phenyl-1-cyclopropene-1-carboxylates

From the olefins **1**, **2**, and **4–7** the 1-chloro-1-cyclopropanecarboxylic acids **15–20** are prepared via the dichlorocyclopropanes **8**, **9**, and **11–14**. The *trans*-isomers **15a–20a** were readily separated. Spiropentane **10** undergoes anionic ring cleavage with BuLi to give finally the ester **33**. The *tert*-butyl esters **21–26** yield with KOtBu the cyclopropene esters **27–32**. The *trans*-esters **21a–26a** react much faster than the *cis*-esters **b**. At C-3 unsubstituted chlorocyclopropane esters, e.g. **34**, do not give stable cyclopropene esters even with lithium dialkylamides. Diazomethane adds to the esters **27–32** to give the pyrazolines **38–43**, their isomers **a** and **b** being separable. With traces of base the bicyclic pyrazolines are cleaved to 1,4-dihydropyridazines **44–46**. Cyclopropenes **27–30** react with thiophenolate to form the isomeric products **47–50**; malonate adds to **28** and **31** to give **51**, **52**. With malonitrile via subsequent reactions the cyclopentadienes **55–57** are obtained.

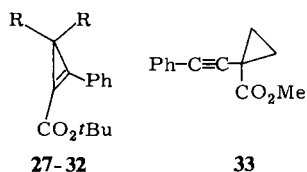
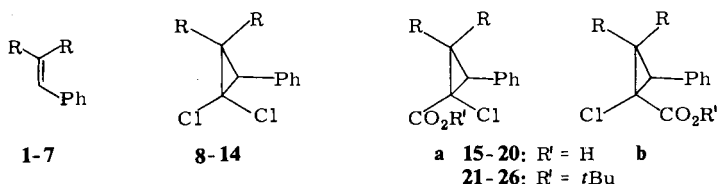
Vor einiger Zeit beschrieben wir an zwei Beispielen (**27** und **28**) die Synthese von 2-Phenyl-1-cyclopropen-1-carbonsäureestern durch HCl-Abspaltung aus den jeweiligen 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäureestern **21** und **22**¹⁾. Wie wir fanden, müssen dabei zwei Voraussetzungen erfüllt sein, nämlich ausreichende Acidität des Protons an C-2 (z. B. durch Phenylsubstitution) und Disubstitution an C-3 zur Vermeidung eines sofortigen nucleophilen Angriffs der zur Reaktion notwendigen Base an das Cyclopropensystem.

In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese der Cyclopropencarbonsäureester näher untersucht, und es werden sowohl Cycloadditionen als auch nucleophile Reaktionen dieser Verbindungen beschrieben.

Darstellung der Ausgangsprodukte 21 – 26

Die 1,1-Dichlorcyclopropane **8** – **14** werden durch CCl_2 -Addition an die jeweiligen Olefine **1** – **7** nach der Phasentransfermethode in üblicher Weise erhalten. Die dazu notwendigen Benzylidencycloalkane **3** – **7** werden in Anlehnung an bekannte Vorschriften durch Wittig-Reaktion ausgehend von Cycloalkylbromid und Benzaldehyd dargestellt.

Umsetzung von **8**, **9** und **11** – **14** mit Butyllithium und nachfolgende Carboxylierung ergibt die 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäuren **15** – **20**. Dabei überwiegen meist die *trans*-Produkte **15a** – **20a**, wobei innerhalb dieser Reihe das Verhältnis *trans/cis* (**a/b**) zwischen 1 : 1 und 10 : 1 schwankt, ohne daß ein direkter Zusammenhang mit der Struktur erkennbar ist. Die *trans*-Isomeren **15a** – **20a** kristallisieren meist nach Tagen aus dem Gemisch aus und sind so leicht rein zu isolieren. Chromatographie der Mutterlauge führt zu angereicherten, jedoch nicht völlig reinen *cis*-Produkten **15b** – **20b**.



	R	R
1, 8, 15, 21, 27	Me	Me
2, 9, 16, 22, 28	Ph	Ph
3, 10	[CH ₂] ₂	
4, 11, 17, 23, 29	[CH ₂] ₃	
5, 12, 18, 24, 30	[CH ₂] ₄	
6, 13, 19, 25, 31	[CH ₂] ₅	
7, 14, 20, 26, 32	[CH ₂] ₆	

Das gespannte Spiropentane **10** erleidet anionische Ringöffnung des substituierten Cyclopropanes und ergibt über eine nachfolgende HCl-Abspaltung eine Carbonsäure, die nach Umsetzung mit Diazomethan als 1-(Phenylethynyl)-1-cyclopropancarbonsäure-methylester (**33**) charakterisiert werden konnte.

Zur Überführung der Carbonsäuren **15** – **20** in ihre *tert*-Butylester **21** – **26** werden zwei Methoden verglichen; das von uns schon früher¹⁾ erfolgreich angewandte Erhitzen mit Isobuten in Gegenwart von konz. Schwefelsäure im Einschlußrohr²⁾ und die Umsetzung mit *tert*-Butylalkohol und Dicyclohexylcarbodiimid in Gegenwart von 4-(Dimethylamino)pyridin³⁾. Leider ergibt letzteres sehr elegante Verfahren bei solchen

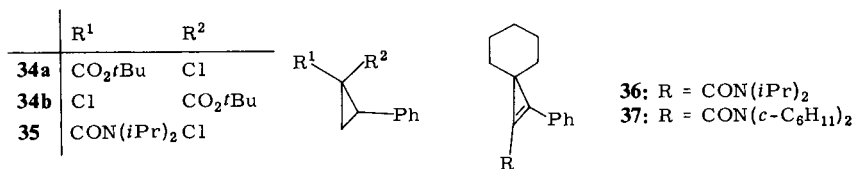
sterisch gehinderten Systemen wie den hochsubstituierten Carbonsäuren **15** – **20** nur geringe Ausbeuten, die Methode nach Lit.²⁾ liefert die *tert*-Butylester **21** – **26** dagegen zu 80 – 90%.

Wir haben dabei sowohl die reinen *trans*-Säuren **15a** – **20a** eingesetzt und daraus die *trans*-Ester **21a** – **26a** erhalten als auch die jeweiligen Isomerengemische **15** – **20** zu den Estergemischen **21** – **26** umgesetzt. Auch hier kristallisierte meist nach einigen Tagen das *trans*-Produkt aus.

Eliminierung zu den Cyclopropencarbonsäureestern **27** – **32**

Die Reaktion der 1-Chor-1-cyclopropancarbonsäureester **21** – **26** mit KO*t*Bu in THF bei 0 – 20°C führte in allen Fällen glatt zu den Cyclopropencarbonsäureestern **27** – **32**, wobei, auch im Falle des gespannten Spirosystems **29**, keine wesentlichen Anteile Nebenprodukt gebildet werden. Allerdings verläuft die Reaktion mit den *trans*-Isomeren **21a** – **26a** wesentlich besser als mit den *cis*-Verbindungen **21b** – **26b**. Während die reinen *trans*-Isomeren 80 – 90% Ausbeute ergeben, bleiben beim Umsatz der *trans/cis*-Gemische **21** – **26** die jeweiligen *cis*-Ester nahezu unverändert zurück und können von den gebildeten Cyclopropenen **27** – **32** chromatographisch abgetrennt werden. Mit den angereicherten *cis*-Estern **21b** – **26b** werden auch nach langen Reaktionszeiten mit KO*t*Bu in THF nur schlechte Ausbeuten erzielt. So empfiehlt sich zur optimalen Synthese der Cyclopropencarbonsäureester **27** – **32**, die Carbonsäuren **15** – **20** zu trennen, da hier die *trans*-Isomeren leicht auskristallisieren, und diese dann weiterzuverarbeiten.

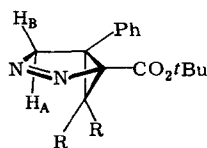
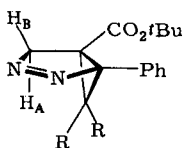
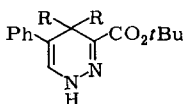
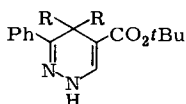
In unserer früheren Publikation¹⁾ haben wir ausführlich beschrieben, daß eine analoge Synthese von 1-Cyclopropencarbonsäureestern, die an C-3 nur mono- oder gar unsubstituiert sind, nicht möglich ist, da sich hierbei KO*t*Bu sofort nucleophil addiert. Daher sollte die Eliminierung bei dem unsubstituierten Ester **34** mit Lithium-diisopropylamid (LDA) untersucht werden. Überraschenderweise bildete sich aber bei der Reaktion mit einem Äquivalent LDA ein leicht zersetzliches Gemisch, in dem als Hauptprodukt das Amid **35** vermutet wird, zwei Äquivalente LDA ergaben dagegen nur Zersetzungsprodukte. Der zum Vergleich mit LDA sowie Lithium-dicyclohexylamid umgesetzte Ester **25** lieferte mit etwa 10% Ausbeute die tiefroten kristallinen Cyclopropencarbonsäure-amide **36** und **37**. Auch im Falle der Amide sind also an C-3 unsubstituierte Cyclopropencarbonsäure-Derivate zu instabil.



Addition von Diazomethan an **27** – **32**

Die Cyclopropencarbonsäureester **27** – **32** reagieren mit Diazomethan bei 0°C in wenigen Minuten, analog zu anderen untersuchten Cyclopropenen^{4–8)}, zu den Pyrazolinen **38** – **43**, die in allen Fällen als Isomerengemische **a** und **b** vorliegen. Eine chromatographische Trennung dieser Gemische (Verhältnis 1:0.3 bis 1:1.2) ist meist möglich.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Isomeren sind bemerkenswert. Während die CH_2 -Gruppe im Pyrazolinring bei **38a** – **43a** bei 90 MHz meist als scheinbares Singulett erscheint und erst bei 400 MHz als AB-System mit einer Differenz der chemischen Verschiebungen um 0.06 ppm deutlich erkennbar ist, sind die Protonen der Isomeren **b** um 0.6 – 1.0 ppm verschieden. Man erkennt im Dreiding-Modell sehr gut, daß H_A und H_B der Reihe **a** in ähnlicher Weise durch die Phenylgruppe bzw. die Substituenten am Dreiring abgeschirmt werden, während bei den Isomeren **b** H_A wieder abgeschirmt, H_B jedoch durch die räumliche Nähe der Estergruppe entschirmt wird.

**a****38-43****b****a****44-46****b**

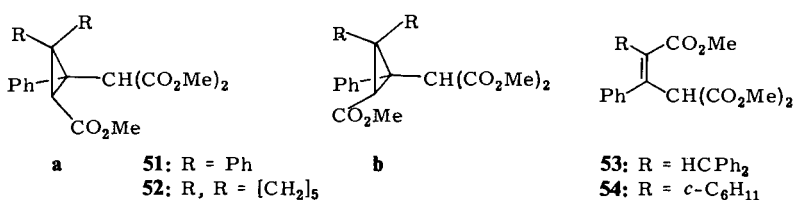
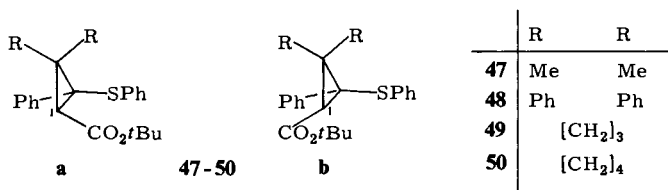
	R	R
38	Me	Me
39, 44	Ph	Ph
40	[CH ₂] ₃	
41, 45	[CH ₂] ₄	
42, 46	[CH ₂] ₅	
43	[CH ₂] ₆	

Teilweise schon bei der Aufarbeitung oder Chromatographie, vollständig beim Behandeln ihrer etherischen Lösungen mit gepulvertem NaOH, lagern sich die Pyrazoline in 1,4-Dihydropyridazine^{4,7)} um. So konnten aus dem Gemisch **39a/b** und den getrennten Isomeren **41a** und **42a** bzw. **41b** und **42b** die 1,4-Dihydropyridazine **44a** – **46a** bzw. **44b** – **46b** erhalten werden. Die UV-Spektren der beiden isomeren Reihen gestatten eine Zuordnung und damit eine Bestätigung der bei den Pyrazolinen aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gefolgerten Strukturen. Bei **44a** – **46a** erscheinen die UV-Maxima bei 243 – 250 nm, typisch für den Styrol-Chromophor, während **44b** und **45b**, deren Lösungen hellblau fluoreszieren, bei 322 und 335 nm UV-Maxima aufweisen, deren Lagen mit der Imin-Struktur vereinbar sind. Im Massenspektrum fällt auf, daß bei der Reihe **a** (z. B. **45a**) kein Molekülpeak und kein Fragment bis zu $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{HCN}$ zu erkennen ist. Dieses Fragment ist dann auch zugleich Basispeak. Bei **45b** dagegen ist neben dem Molekülpeak und üblichen Fragmenten wie $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ und $\text{M}^+ - \text{OC}_4\text{H}_9$ dann $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_4\text{H}_9$ Basispeak, während die HCN-Abspaltung nur in einem kleineren Fragment $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_{10}$, $-\text{HCN}$ eine Rolle spielt.

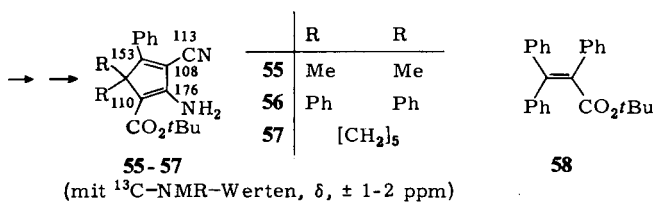
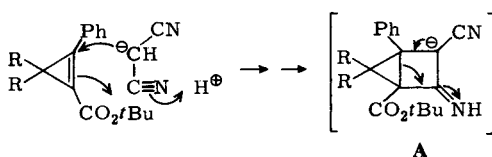
Reaktion von Cyclopropencarbonsäureestern mit Thiophenolat bzw. Malonat

Thiophenolat addiert sich bei Raumtemperatur glatt an die Ester **27** – **30** unter Bildung von **47** – **50**. Bedingt durch die viel höhere Nucleophilie des Thiophenolats läuft die Reaktion wesentlich milder ab als die früher beschriebene¹⁾ Umsetzung mit Methylat. In allen vier Fällen werden Isomerengemische **a/b** erhalten (Verhältnis 1:0.5 bis

1:1.2), wobei nur **48 a/b** chromatographisch trennbar ist. Die Zuordnung gründet sich auf die Lage des Signals von 1-H im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Das um 0.1 – 0.3 ppm hochfeldverschobene 1-H-Signal der Isomeren **a** ist mit einer *cis*-Stellung zum Phenylring gegenüber den Isomeren **b** mit verringerter Abschirmung durch den *cis*-ständigen Phenylthio-Rest vereinbar.



Bei der Reaktion von Natrium-dimethyl-malonat mit den Estern **28** bzw. **31** durch Erhitzen unter Rückfluß trat wie erwartet Michael-Addition und gleichzeitige Umesterung zu **51** bzw. **52** ein, die als nicht trennbare Isomerengemische **a/b** vorlagen. Dabei mußten lange Reaktionszeiten sowie hohe Destillationstemperaturen vermieden werden, da sonst thermische Ringöffnung des hochsubstituierten Dreirings zu den Zimtsäure-Derivaten **53** bzw. **54** eintrat.



Eine interessante Folgereaktion trat bei der Umsetzung von Malonodinitril in Gegenwart von Natriummethylat in Methanol mit den Cyclopropencarbonsäureestern ein. So wurden aus den Estern **27**, **28** und **31** die hochfunktionalisierten Cyclopentadiene

55 – 57 erhalten. Die Strukturen folgen aus den spektroskopischen Daten, wobei besonders die IR-Banden für die CN- und NH₂-Gruppe und die ¹³C-NMR-Signale für die donator- und acceptorsubstituierten Doppelbindungen beweisend sind. – Ein möglicher Reaktionsmechanismus wäre die Michael-Addition des Malonodinitril-Anions unter gleichzeitigem nucleophilen Angriff der Cyclopropen-Doppelbindung auf eine Cyangruppe. Das gebildete Bicyclopentan-Derivat **A** würde im basischen Medium sofort anionische Ringöffnung zu den stabilen Endprodukten **55 – 57** erleiden.

Triebkraft für die bereits bei Raumtemperatur ablaufende Reaktion mit den sterisch anspruchsvollen Estern **27**, **28** und **31** ist wiederum die Spannungsenergie der Cyclopropen-Doppelbindung. Der zum Vergleich hergestellte Triphenylacrylsäure-*tert*-butylester (**58**) reagiert auch unter wesentlich drastischeren Bedingungen nicht mit Malonodinitril.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (DFG-Vorhaben We 502/13-2), dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: wenn nicht anders angegeben, Varian EM-390, in CCl₄; Bruker WH-270 und WH-400 (TMS als innerer Standard). – ¹³C-NMR-Spektren: in CDCl₃, Varian CFT-20; die Signale der aromatischen C-Atome werden im allgemeinen nicht angegeben. – IR-Spektren: in CCl₄, Perkin-Elmer 257. – UV-Spektren: in CHCl₃, Beckman DK-2A. – Massenspektren: Varian MAT-711, 70 eV. – Schmp.: Büchi SMP-20. – Sdpp.: Luftbadtemp. bei Kugelrohrdestillation (KRD). – SC: Kieselgel, mit 3% Wasser deaktiviert. – DC: Merck Alufolie Kieselgel 60 F₂₅₄. – Analysen: Mikroanalytische Abteilung des Instituts unter Leitung von Herrn Dr. R. Zeisberg. – Bei allen Aufarbeitungen wurde die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet. – THF wurde über Molekularsieb getrocknet.

Darstellung der Olefine 3 – 7. Allgemeine Vorschrift: In Anlehnung an Lit.⁹⁾ werden zu einer Suspension von 0.10 mol Cycloalkyltriphenylphosphonium-bromid in 300 ml THF unter N₂ 48 ml (0.10 mol) einer 20proz. Lösung von BuLi in Hexan getropft. Dann wird noch 30 min nachgerührt. Danach werden 10.6 g (0.10 mol) frisch destillierter Benzaldehyd zugetropft, und 6 h wird unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten werden 200 ml Benzin zugegeben, nach kurzem Stehenlassen wird abgesaugt, das Filtrat eingengt und der Rückstand destilliert.

(Cyclopropylidenmethyl)benzol (**3**): Aus 38.3 g Cyclopropyltriphenylphosphonium-bromid⁹⁾ werden 10.3 g (79%) erhalten, Sdp. 80°C/7 Torr (KRD) (Lit.⁹⁾ 35–38°C/0.1 Torr). – ¹H-NMR: δ = 1.1–1.6 (AA'BB'; Cyclopropan-H), 6.7 (s, br.; HC=), 7.1–7.6 (m; Ph).

(Cyclobutylidenmethyl)benzol (**4**): Aus 39.7 g Cyclobutyltriphenylphosphonium-bromid¹⁰⁾ werden 6.9 g (48%) erhalten, Sdp. 85°C/5 Torr (KRD). – ¹H-NMR: δ = 2.08 (qui, J = 7.5 Hz; CH₂), 2.8–3.2 (m; allyl. CH₂), 6.00 (qui, J = 1.5 Hz; CH=), 7.0–7.4 (m; Ph).

C₁₁H₁₂ (144.2) Ber. C 91.61 H 8.39 Gef. C 91.51 H 8.32

(Cyclopentylidenmethyl)benzol (**5**): Aus 41.1 g Cyclopentyltriphenylphosphonium-bromid¹¹⁾ werden 10.0 g (63%) erhalten, Sdp. 90°C/5 Torr (KRD). – ¹H-NMR übereinstimmend mit Lit.¹²⁾.

(Cyclohexylidenmethyl)benzol (6): Aus 42.5 g Cyclohexyltriphenylphosphonium-bromid¹³⁾ werden 8.3 g (48%) erhalten, Sdp. 60°C/0.04 Torr (KRD) (Lit.¹⁴⁾ 124.5–126.5°C/12 Torr). – ¹H-NMR: δ = 1.6 (mc; 3 CH₂), 2.3 (mc; 2 allyl. CH₂), 6.17 (s; HC=), 7.0–7.5 (m; Ph).

(Phenylmethyl)cycloheptan (7): Aus 43.9 g Cycloheptyltriphenylphosphonium-bromid¹⁴⁾ werden 8.9 g (48%) erhalten, Sdp. 80°C/0.04 Torr (KRD). – ¹H-NMR übereinstimmend mit Lit.¹⁵⁾.

Darstellung der Dichlorcyclopropane 10–14: Nach der allgemeinen Vorschrift in Lit.¹⁶⁾ werden erhalten:

1,1-Dichlor-2-phenylspiro[2.2]pentan (10): Aus 12.4 g (95 mmol) 3 werden, abweichend von der allgemeinen Vorschrift, durch 6 h Rühren bei Raumtemp. statt durch Erhitzen 14.0 g (69%) erhalten, Sdp. 110°C/5 Torr (KRD) (Lit.¹⁷⁾ 68–76°C/0.4 Torr), Schmp. 24°C. – ¹H-NMR übereinstimmend mit Lit.¹⁷⁾. – ¹³C-NMR: δ = 9.1 (t; C-4), 10.0 (t; C-5), 30.2 (s; C-3), 39.2 (d; C-2), 67.5 (s; C-1).

1,1-Dichlor-2-phenylspiro[2.3]hexan (11): Aus 10.7 g (74 mmol) 4 werden 14.5 g (86%) erhalten, Sdp. 70°C/0.03 Torr (KRD). – ¹H-NMR: δ = 2.0–2.7 (m; 3 CH₂), 2.44 (s; 2-H), 7.2 (mc; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 15.4 (t; C-5), 23.6 (t; C-4), 28.0 (t; C-6), 39.2 (s; C-3), 42.1 (d; C-2), 69.1 (s; C-1). C₁₂H₁₂Cl₂ (227.1) Ber. C 63.46 H 5.33 Gef. C 63.21 H 5.49

1,1-Dichlor-2-phenylspiro[2.4]heptan (12): Aus 40.0 g (253 mmol) 5 werden 42.5 g (70%) erhalten, Sdp. 75°C/0.04 Torr (KRD), Schmp. 21°C. – ¹H-NMR: δ = 1.8 (mc; 7H), 2.4 (mc; 1H), 2.53 (s; 2-H), 7.25 (mc; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 26.4, 26.9 (2t; C-5, -6), 29.5 (t; C-4), 36.2 (t; C-7), 42.4 (d; C-2), 42.5 (s; C-3), 70.5 (s; C-1).

C₁₃H₁₄Cl₂ (241.2) Ber. C 64.75 H 5.85 Gef. C 64.70 H 5.81

1,1-Dichlor-2-phenylspiro[2.5]octan (13): Aus 11.0 g (64 mmol) 6 werden 14.9 g (92%) erhalten, Sdp. 80°C/0.03 Torr (KRD), Schmp. 37°C. – ¹H-NMR: δ = 1.4–2.0 (m; 5 CH₂), 2.42 (s; 2-H), 7.25 (mc; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 24.7, 25.3, 25.9 (3t; C-5, -6, -7), 30.3 (t; C-4), 35.7 (t; C-8), 36.3 (s; C-3), 42.6 (d; C-2), 71.1 (s; C-1).

C₁₄H₁₆Cl₂ (255.2) Ber. C 65.89 H 6.32 Gef. C 66.21 H 6.44

1,1-Dichlor-2-phenylspiro[2.6]nonan (14): Aus 14.0 g (75 mmol) 7 werden 15.6 g (77%) erhalten, Sdp. 100°C/0.04 Torr (KRD). – ¹H-NMR: δ = 1.2–2.2 (m; 6 CH₂), 2.41 (s; 2-H), 7.25 (mc; Ph). C₁₅H₁₈Cl₂ (269.2) Ber. C 66.92 H 6.74 Gef. C 67.22 H 6.79

Darstellung der 1-Chlor-1-cyclopropan-carbonsäuren 15–20: Nach der allgemeinen Vorschrift in Lit.¹⁾ werden erhalten:

1-Chlor-2,2-dimethyl-1-3-phenyl- (15a) und 1-Chlor-2,2-dimethyl-c-3-phenyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure (15b): Aus 24.2 g (112 mmol) 8¹⁶⁾ werden 19.2 g (76%) 15a/b-Gemisch (2:1 nach ¹H-NMR) erhalten. Nach 14 d im Kühlschrank war 15a auskristallisiert, Schmp. 152°C (Lit.¹⁾ 151°C). – ¹H-NMR übereinstimmend mit Lit.¹⁾. – ¹³C-NMR: δ = 17.8, 25.9 (2 q; 2Me), 33.3 (s; C-2), 46.8 (d; C-3), 51.8 (s; C-1), 174.1 (s; CO₂H).

Aus der Mutterlauge wird durch SC eine an 15b angereicherte Fraktion (mit etwa 40% 15a) erhalten. – ¹H-NMR: δ = 1.26, 1.48 (2s; 2Me), 3.09 (s; 3-H), 7.25 (mc; Phenyl).

1-Chlor-2,2,1-3-triphenyl- (16a) und 1-Chlor-2,2,c-3-triphenyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure (16b): Aus 11.0 g (32 mmol) 9¹⁸⁾ werden 7.9 g (71%) 16a/b-Gemisch (3:1 nach ¹H-NMR) erhalten. Nach SC kristallisiert aus der Hauptfraktion 16a aus, Schmp. 98°C (Lit.¹⁾ 98°C). – ¹H-NMR übereinstimmend mit Lit.¹⁾. – ¹³C-NMR: δ = 46.8 (d; C-3), 51.2 (s; C-2), 52.3 (s; C-1), 172.3 (s; CO₂H).

Aus der Mutterlauge wird durch Rechromatographie eine an **16b** angereicherte Fraktion (mit etwa 30% **16a**) erhalten. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.00$ (s; 3-H), 7.0–7.5 (m; Ph).

1-Chlor-t-2-phenyl- (**17a**) und *1-Chlor-c-2-phenylspiro[2.3]hexan-r-1-carbonsäure* (**17b**): Aus 10.0 g (44 mmol) **11** werden 5.7 g (55%) **17a/b**-Gemisch (1 : 1.2 nach $^1\text{H-NMR}$) erhalten. Nach einigen Tagen war **17a** auskristallisiert, Schmp. 134°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.9$ –2.5 (m; 3CH₂), 2.80 (s; 2-H), 7.2 (mc; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 15.6$ (t; C-5), 24.7 (t; C-4), 29.2 (t; C-6), 41.7 (s; C-3), 46.5 (d; C-2), 49.4 (s; C-1), 174.0 (s; CO₂H).

C₁₃H₁₃ClO₂ (236.7) Ber. C 65.97 H 5.54 Gef. C 66.15 H 5.67

Die Mutterlauge enthält angereichertes **17b** (mit etwa 10% **17a**). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.9$ –2.5 (m; 3CH₂), 3.16 (s; 2-H), 7.2 (mc; Ph).

1-Chlor-t-2-phenyl- (**18a**) und *1-Chlor-c-2-phenylspiro[2.4]heptan-r-1-carbonsäure* (**18b**): Aus 20.0 g (83 mmol) **12** werden 12.0 g (57%) **18a/b**-Gemisch (1.5 : 1 nach $^1\text{H-NMR}$) erhalten. Nach einigen Tagen war **18a** auskristallisiert, Schmp. 157°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.8$ (mc; 7H), 2.35–2.5 (mc; 1H), 2.81 (s; 2-H), 7.0–7.3 (m; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.3$, 26.9 (2t; C-5, -6), 28.1, 37.1 (2t; C-4, -7), 45.2 (s; C-3), 47.6 (d; C-2), 51.3 (s; C-1), 174.4 (s; CO₂H).

C₁₄H₁₅ClO₂ (250.7) Ber. C 67.07 H 6.03 Gef. C 67.22 H 6.16

Die Mutterlauge enthält angereichertes **18b** (mit etwa 10% **18a**). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.8$ (mc; 7H), 2.35–2.5 (m; 1H), 3.18 (s; 2-H), 7.0–7.4 (m; Ph).

1-Chlor-t-2-phenyl- (**19a**) und *1-Chlor-c-2-phenylspiro[2.5]octan-r-1-carbonsäure* (**19b**): Aus 17.1 g (67 mmol) **13** werden 7.1 g (40%) **19a/b**-Gemisch (5 : 1 nach $^1\text{H-NMR}$) erhalten. Der Kristallbrei wird aus Ether/Benzin umkristallisiert und ergibt reines **19a**, Schmp. 166°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.5$ –2.1 (m; 5CH₂), 2.82 (s; 2-H), 7.2 (mc; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.3$ (t; C-5, -7), 26.1 (t; C-6), 27.8, 36.4 (2t; C-4, -8), 40.3 (s; C-3), 47.5 (d; C-2), 51.9 (s; C-1).

C₁₅H₁₇ClO₂ (264.8) Ber. C 68.05 H 6.47 Gef. C 68.19 H 6.50

Die Mutterlauge besteht aus einem Gemisch mit etwa 50% **19b**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.10$ (s; 2-H).

1-Chlor-t-2-phenyl- (**20a**) und *1-Chlor-c-2-phenylspiro[2.6]nonan-r-1-carbonsäure* (**20b**): Aus 18.2 g (68 mmol) **14** werden 10.9 g (58%) **20a/b**-Gemisch (3 : 1 nach $^1\text{H-NMR}$) erhalten. Der Kristallbrei wird aus Benzin umkristallisiert und ergibt reines **20a**, Schmp. 147°C. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.3$ –1.9 (m; 10H), 2.0–2.3 (m; 2H), 2.72 (s; 2-H), 7.2 (mc; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.2$, 25.7, 28.0, 28.6, 29.4 (5t; C-4, -5, -6, -7, -8), 39.6 (t; C-9), 42.0 (s; C-3), 48.9 (d; C-2), 52.9 (s; C-1), 174.6 (s; CO₂H).

C₁₆H₁₉ClO₂ (278.8) Ber. C 68.93 H 6.87 Gef. C 68.71 H 6.76

Die Mutterlauge besteht aus einem Gemisch mit etwa 50% **20b**. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.00$ (s; 2-H).

Reaktion von 10 zu 1-(Phenylethynyl)-1-cyclopropan-carbonsäure-methylester (**33**): Aus 15.6 g (73 mmol) **10** wird ein Rohprodukt erhalten, das nach Versetzen mit etherischem Diazomethan und SC mit Benzin/15% Ether 2.1 g (15%) **33** als farbloses Öl liefert. – IR: 2240 (C≡C), 1735 cm⁻¹ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.47$, 1.68 (AA'BB'; 2-, 3-H₂), 3.80 (s; OMe), 7.3 (mc; 3 arom. H), 7.44 (dd, $J = 8$ und 2 Hz; 2 o-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 16.2$ (s; C-1), 20.9 (t; C-2, -3), 52.7 (q; OMe), 79.5 (s; C-1'), 88.6 (s; C-2'), 123.4 (s; *ipso*-C), 128.0 (d; *p*-C), 128.2 (d; *m*-C), 131.8 (d; *o*-C), 172.3 (s; CO). – MS: $m/e = 200$ (M⁺, 100%), 185 (M – Me, 18), 169 (M – OMe, 12), 157 (18), 141 (M – CO₂Me, 85), 115 (60).

C₁₃H₁₂O₂ (200.2) Ber. C 77.98 H 6.04 Gef. C 78.19 H 6.00

Darstellung der 1-Chlor-1-cyclopropan-carbonsäure-tert-butylester 21 – 26 und des Esters 58: Nach der allgemeinen Vorschrift in Lit.^{1,2}), jedoch 18 h bei 70 °C, werden dargestellt:

1-Chlor-2,2-dimethyl-1-3-phenyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (21a): Aus 7.8 g (35 mmol) **15a** werden 8.5 g (87 %) erhalten. – ¹H-NMR übereinstimmend mit Lit.¹⁾. – ¹³C-NMR: δ = 18.5, 26.0 (2q; 2Me), 30.8 (s; C-2), 44.8 (d; C-3), 53.9 (s; C-1); CO₂CMe₃: 166.6 (s), 82.4 (s), 27.7 (q).

1-Chlor-2,2-dimethyl-c-3-phenyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (21b): Aus 4.45 g (20 mmol) **15b** (mit etwa 40 % **15a**, wie voranstehend beschrieben) werden 4.6 g (82 %) erhalten. – ¹H-NMR übereinstimmend mit Lit.¹⁾.

1-Chlor-2,2,t-3-triphenyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (22a): Aus 3.5 g (10 mmol) **16a** werden 3.55 g (88 %) erhalten. – ¹H-NMR: δ = 1.21 (s; *t*Bu), 3.57 (s; 3-H)¹⁹⁾, 7.1–7.7 (m; Ph). – ¹³C-NMR übereinstimmend mit Lit.¹⁾.

1-Chlor-2,2,c-3-triphenyl-r-1-cyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (22b): Aus 3.8 g (11 mmol) **16b** (mit etwa 30 % **16a**, wie voranstehend beschrieben) werden 3.8 g (87 %) erhalten. – ¹H-NMR: δ = 1.63 (s; *t*Bu), 4.07 (s; 3-H), 7.1–7.6 (m; 14 arom. H), 7.8–8.0 (m; 1 arom. H).

1-Chlor-t-2-phenyl- (23a) und 1-Chlor-c-2-phenylspiro[2.3]hexan-r-1-carbonsäure-tert-butylester (23b): Aus 5.7 g (24 mmol) **17a/b**-Gemisch werden 5.7 g (81 %) erhalten. Nach mehreren Tagen im Kühlschrank war **23a** auskristallisiert, Schmp. 62 °C. – IR: 1730 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.10 (s; *t*Bu), 2.0–2.7 (m; 3CH₂), 2.79 (s; 2-H), 7.1–7.3 (m; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 15.8 (t; C-5), 25.4, 29.6 (2t; C-4, -6), 39.8 (s; C-3), 44.8 (d; C-2), 51.3 (s; C-1); CO₂CMe₃: 166.2 (s), 82.2 (s), 27.7 (q). – MS: *m/e* = kein M⁺, 236, 238 (M – C₄H₈, 30 %), 208, 210 (M – C₄H₈, – CO, 28), 200 (M – Cl, – C₄H₉, 19), 57 (100).

C₁₇H₂₁ClO₂ (292.8) Ber. C 69.73 H 7.23 **23a:** Gef. C 69.66 H 7.19

23b: Gef. C 70.01 H 7.16

SC der Mutterlauge ergab reines **23b**, ölig. – IR: 1720 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 1.41 (s; Me), 1.53 (s; 2Me), 1.9–2.5 (m; 3CH₂), 2.93 (s; 2-H), 7.2 (mc; Ph). Bei 70 °C ([D₆]DMSO): δ = 1.50 (s; CMe₃). – ¹³C-NMR: δ = 15.6 (t; C-5), 24.0, 28.8 (2t; C-4, -6), 38.7 (d; C-2), 39.6 (s; C-3), 52.3 (s; C-1); CO₂CMe₃: 167.8 (s), 82.5 (s), 28.2 (q).

1-Chlor-t-2-phenylspiro[2.4]heptan-r-1-carbonsäure-tert-butylester (24a): Aus 5.5 g (22 mmol) **18a** werden 5.9 g (88 %) erhalten, Schmp. 67 °C. – IR: 1720 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (s; *t*Bu), 1.85 (mc; 7H), 2.35 (mc; 1H), 2.79 (s; 2-H), 7.25 (mc; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 25.3, 27.0 (2t; C-5, -6), 28.6, 37.3 (2t; C-4, -7), 43.1 (d; C-2), 46.0 (s; C-3), 53.4 (s; C-1); CO₂CMe₃: 166.6 (s), 82.4 (s), 27.7 (q). – MS: *m/e* = kein M⁺, 250, 252 (M – C₄H₈, 54 %), 233, 235 (M – *Or*Bu, 8), 215 (M – C₄H₈, – Cl, 100), 197 (M – *Or*Bu, – HCl, 22), 169 (M – CO₂*t*Bu, – Cl, 90).

C₁₈H₂₃ClO₂ (306.8) Ber. C 70.46 H 7.56 Gef. C 70.19 H 7.59

1-Chlor-c-2-phenylspiro[2.4]heptan-r-1-carbonsäure-tert-butylester (24b): Aus 6.0 g (24 mmol) **18b** (mit etwa 10 % **18a**, wie voranstehend beschrieben) werden 6.3 g (86 %) erhalten, Sdp. 80 °C/0.03 Torr (KRD). – ¹H-NMR: δ = 1.52 (s; *t*Bu), 1.8 (mc; 4CH₂), 3.01 (s; 2-H), 7.2 (mc; Ph).

1-Chlor-t-2-phenylspiro[2.5]octan-r-1-carbonsäure-tert-butylester (25a): Aus 5.6 g (21 mmol) **19a** werden nach 36 h im Einschlußrohr 5.5 g (80 %) erhalten, Sdp. 100 °C/0.03 Torr (KRD), Schmp. 68 °C. – IR: 1720 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 1.30 (s; *t*Bu), 1.4–2.0 (m; 5CH₂), 2.53 (s; 2-H), 7.2 (mc; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 25.3, 25.4, 26.2 (3t; C-5, -6, -7), 28.7, 36.6 (2t; C-4, -8), 38.1 (s; C-3), 45.6 (d; C-2), 54.1 (s; C-1); CO₂CMe₃: 166.9 (s), 82.3 (s), 27.6 (q).

C₁₉H₂₅ClO₂ (320.9) Ber. C 71.12 H 7.85 Gef. C 71.19 H 7.77

1-Chlor-1-phenylspiro[2.6]nonan-1-carbonsäure-tert-butylester (26a): Aus 2.8 g (10 mmol) **20a** werden nach 48 h im Einschlußrohr 3.1 g (92%) erhalten, Sdp. 110°C/0.03 Torr. – IR: 1720 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 1.31 (s; *t*Bu), 0.9–2.0 (m; 6CH₂), 2.82 (s; 2-H), 7.2 (mc; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 25.0, 25.5, 27.6, 28.7, 28.9, 31.7 (6t; C-4 bis -9), 35.9 (s; C-3), 38.0 (d; C-2), 55.4 (s; C-1); CO₂CMe₃: 168.4 (s), 82.2 (s), 28.0 (q).

C₂₀H₂₇ClO₂ (334.9) Ber. C 71.73 H 8.13 Gef. C 71.60 H 8.18

1-Chlor-2-phenylspiro[2.6]nonan-1-carbonsäure-tert-butylester (26b): Aus 2.1 g (7.5 mmol) **20b** (mit etwa 50% **20a**, wie voranstehend beschrieben) werden 2.25 g (90%) erhalten, Sdp. 110°C/0.03 Torr. – ¹H-NMR: δ = 1.52 (s; *t*Bu), 2.56 (s; 2-H).

Triphenylpropensäure-tert-butylester (58): Aus 1.5 g (5.0 mmol) Triphenylpropensäure²⁰ werden 1.5 g (84%) erhalten, Schmp. 172°C. – IR: 1705 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 1.26 (s; *t*Bu), 6.9–7.4 (m; Ph).

C₂₅H₂₄O₂ (356.5) Ber. C 84.24 H 6.79 Gef. C 84.12 H 6.62

Darstellung der 1-Cyclopropen-1-carbonsäure-tert-butylester 27–32. Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 10 mmol 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäure-tert-butylester in 20 ml THF wird bei 0°C unter N₂ eine Lösung von 1.15 g (10 mmol) KO^{*t*}Bu in 20 ml THF gegeben und 30 min bei 0°C, dann 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Ether wird 2mal mit eiskalter 5proz. NH₄Cl-Lösung und 3mal mit Eiswasser gewaschen, eingengt und an 100 g Kieselgel mit Benzin/Ether (7:3) chromatographiert.

*3,3-Dimethyl-2-phenyl-1-cyclopropen-1-carbonsäure-tert-butylester (27)*¹⁾.

*2,3,3-Triphenyl-1-cyclopropen-1-carbonsäure-tert-butylester (28)*¹⁾.

2-Phenylspiro[2.3]hex-1-en-1-carbonsäure-tert-butylester (29): Aus 2.93 g **23a** werden 1.97 g (77%) erhalten, ölig. – IR: 1820 (Cyclopropen), 1700 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 1.60 (s; *t*Bu), 1.8–2.6 (m; 3CH₂), 7.2–7.5 (m; 3 aromat. H), 7.72 (dd, *J* = 8 und 2 Hz; 2-*o*-H). – ¹³C-NMR: δ = 15.7 (t; C-5), 31.7 (s; C-3), 32.7 (t; C-4, -6), 117.9 (s; C-1); CO₂CMe₃: 160.9 (s), 81.3 (s), 28.3 (q).

C₁₇H₂₀O₂ (256.3) Ber. C 79.65 H 7.86 Gef. C 79.92 H 7.94

2-Phenylspiro[2.4]hept-1-en-1-carbonsäure-tert-butylester (30): Aus 3.07 g **24a** werden 2.38 g (88%) erhalten, ölig. – IR: 1815 (Cyclopropen), 1695 cm⁻¹ (CO). – UV (Heptan): λ_{max} = 293 nm (ε = 6470). – ¹H-NMR: δ = 1.57 (s; *t*Bu), 1.6–2.0 (m; 4CH₂), 7.3–7.5 (m; 3 aromat. H), 7.64 (dd, *J* = 8 und 2 Hz; 2-*o*-H). – ¹³C-NMR: δ = 26.9 (t; C-5, -6), 33.8 (t; C-4, -7), 34.8 (s; C-3), 114.9 (s; C-1); CO₂CMe₃: 160.9 (s), 81.2 (s), 28.3 (q). – MS: *m/e* = kein M⁺, 213 (M – *t*Bu, 48%), 197 (M – *o**t*Bu, 6), 169 (M – CO₂*t*Bu, 28), 141 (52), 105 (100).

C₁₈H₂₂O₂ (270.4) Ber. C 79.96 H 8.20 Gef. C 80.09 H 8.24

2-Phenylspiro[2.5]oct-1-en-1-carbonsäure-tert-butylester (31): Aus 3.21 g **25a** werden 2.16 g (76%) erhalten, Sdp. 80°C/0.03 Torr (KRD). – IR: 1805 (Cyclopropen), 1680 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 1.60 (s; *t*Bu), 1.2–1.9 (m; 5CH₂), 7.2–7.5 (m; 3 aromat. H), 7.75 (dd, *J* = 8 und 2 Hz; 2-*o*-H). – ¹³C-NMR: δ = 26.7 (t; C-6), 27.4 (t; C-5, -7), 32.8 (s; C-3), 37.1 (t; C-4, -8), 119.8 (s; C-1); CO₂CMe₃: 161.3 (s), 81.1 (s), 28.4 (q).

C₁₉H₂₄O₂ (284.4) Ber. C 80.24 H 8.51 Gef. C 80.09 H 8.33

2-Phenylspiro[2.6]non-1-en-1-carbonsäure-tert-butylester (32): Aus 3.35 g **26a** werden 1.97 g (66%) erhalten, ölig. – IR: 1805 (Cyclopropen), 1690 cm⁻¹ (CO). – ¹H-NMR: δ = 0.9–1.9 (m; 6CH₂), 1.58 (s; *t*Bu), 7.3–7.5 (m; 3 aromat. H), 7.78 (dd, *J* = 8 und 2 Hz; 2-*o*-H).

C₂₀H₂₆O₂ (298.4) Ber. C 80.50 H 8.78 Gef. C 80.66 H 8.62

Reaktion von 25 und 34 mit Lithium-dialkylamiden: Aus 10 mmol Dialkylamin und 10 mmol Butyllithium-Lösung wird in THF wie üblich eine Lithium-dialkylamid-Lösung hergestellt, die bei 0°C zu einer Lösung von 10 mmol 1-Chlor-1-cyclopropancarbonsäure-*tert*-butylester in 20 ml THF getropft wird. Danach wird 12 h bei Raumtemp. gerührt und wie bei der Darstellung von 27–32 beschrieben aufgearbeitet.

N,N-Diisopropyl-2-phenylspiro[2.5]oct-1-en-1-carboxamid (36): Aus 3.2 g 25a und Lithiumdiisopropylamid (LDA) werden 0.24 g (8%) erhalten, dunkelrote Kristalle, Schmp. 67°C. – IR: 1790 (Cyclopropen), 1600 cm⁻¹ (Amid). – UV: λ_{max} = 452 nm (ε = 410). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.27, 1.55 (2 d, J = 7 Hz; 2Me₂CH), 1.3–1.8 (m; 5CH₂), 3.52, 4.48 (2 sept., J = 7 Hz; 2 H₂CMe₂), 7.35–7.5 (m; 3 arom. H), 7.98 (dd, J = 8 und 2 Hz; 2 o-H). – ¹³C-NMR: δ = 121.6 (s; C-1), 161.6 (s; CO).

C₂₁H₂₉NO (311.5) Ber. C 80.98 H 9.39 Gef. C 80.77 H 9.25

N,N-Dicyclohexyl-2-phenylspiro[2.5]oct-1-en-1-carboxamid (37): Aus 3.2 g 25a und Lithiumdicyclohexylamid werden 0.35 g (9%) erhalten, hellrote Kristalle, Schmp. 84°C. – IR: 1790 (Cyclopropen), 1590 cm⁻¹ (Amid). – UV: λ_{max} = 386 nm (ε = 7230). – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): δ = 1.3–1.9 (m; 30H), 3.75, 3.78 (2 mc; 2 HC), 7.2–7.5 (m; 3 arom. H), 7.82 (dd, J = 8 und 2 Hz; 2 o-H).

C₂₇H₃₇NO (391.6) Ber. C 82.81 H 9.52 Gef. C 82.56 H 9.40

Umsetzung von 34 mit LDA: Aus 2.5 g 34a/b-Gemisch¹⁾ und LDA werden 2.6 g Rohprodukt erhalten, das laut DC aus mehreren Substanzen besteht und sich rasch zersetzt. – IR: 1630 cm⁻¹ (Amid).

Reaktion der Ester 27–33 mit Diazomethan. Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 1.0 mmol Ester in 10 ml Ether wird bei 0°C mit frisch hergestellter Diazomethan-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Dann wird 30 min bei 0°C und 30 min bei Raumtemp. stehengelassen, eingengt und rasch mit Benzin/30% Ether chromatographiert.

6,6-Dimethyl-5-phenyl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en-1-carbonsäure- (38a) und 6,6-Dimethyl-1-phenyl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (38b): 0.24 g 27 ergeben 0.22 g (77%) eines 38a/b-Gemisches (1.2:1 nach ¹H-NMR), das durch SC nicht getrennt werden konnte. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.77, 0.81 (2s; 2 *endo*-Me), 1.36, 1.37 (2s; 2 *exo*-Me), 1.43, 1.53 (2 s; 2 *t*Bu), 4.44, 5.28 (AB, J = 20 Hz; CH₂, b), 4.57, 4.60 (AB, J = 20 Hz; CH₂, a), 7.0–7.4 (m; Ph).

C₁₇H₂₂N₂O₂ (286.4) Ber. C 71.30 H 7.74 Gef. C 71.04 H 7.63

5,6,6-Triphenyl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en-1-carbonsäure- (39a) und 1,6,6-Triphenyl-2,3-diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en-5-carbonsäure-*tert*-butylester (39b): 0.37 g 28 ergeben 0.40 g (98%) eines 39a/b-Gemisches (2:1 nach ¹H-NMR), das durch SC nicht getrennt werden konnte. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.30, 1.31 (2 s; 2 *t*Bu), 4.67, 5.27 (AB, J = 20 Hz; CH₂, b), 4.69, 4.79 (AB, J = 20 Hz; CH₂, a), 6.8–7.8 (m; Ph).

C₂₇H₂₆N₂O₂ (410.5) Ber. C 79.00 H 6.38 Gef. C 79.21 H 6.47

5'-Phenylspiro[cyclobutan-1,6'-[2,3]diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en]-1'-carbonsäure- (40a) und 1'-Phenylspiro[cyclobutan-1,6'-[2,3]diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en]-5'-carbonsäure-*tert*-butylester (40b): 0.26 g 29 ergeben nach SC 2 Fraktionen. – 1. Fraktion: 0.14 g (48%) 40b, ölig. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.22 (s; *t*Bu), 1.5–2.7 (m; 3 CH₂), 4.37, 5.30 (AB, J = 20 Hz; CH₂), 7.4 (mc; Ph). – ¹³C-NMR: δ = 15.5 (t; C-3), 23.0, 26.0 (2t; C-2, -4), 40.0, 41.9 (2s; C-1, -5), 79.2 (t; C-4), 91.3 (s; C-1'); CO₂CMe₃: 167.2 (s), 81.7 (s), 27.9 (q).

C₁₈H₂₂N₂O₂ (298.4) Ber. C 72.46 H 7.43 Gef. 40b: C 72.20 H 7.29
Gef. 40a: C 72.38 H 7.31

2. Fraktion: 0.11 g (37%) **40a**, ölig. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.48$ (s; *t*Bu), 1.5–2.7 (m; 3 CH_2), 5.18, 5.28 (AB, $J = 19$ Hz; CH_2), 7.3 (mc; Ph).

5'-Phenylspiro[cyclopentan-1,6'-[2,3]diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en]-1'-carbonsäure- (41a) und 1'-Phenylspiro[cyclopentan-1,6'-[2,3]diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en]-5'-carbonsäure-tert-butylester (41b): 0.27 g **30** ergeben nach SC 2 Fraktionen. – 1. Fraktion: 83 mg (27%) **41b**, ölig. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.33$ (s; *t*Bu), 1.0–2.0 (m; 4 CH_2), 4.40, 5.28 (AB, $J = 19$ Hz; CH_2), 7.35 (mc; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 24.6, 26.2, 26.4, 29.9$ (4t; C-2, -3, -4, -5), 40.3, 45.3 (2s; C-1, -5'), 80.9 (t; C-4), 92.7 (s; C-1'); CO_2CMe_3 : 167.8 (s), 81.8 (s), 27.9 (q). – MS: $m/e = 312$ (M^+ , 2%), 297 (M – Me, 4), 284 (M – N_2 , 0.5), 256 (M – C_4H_8 , 12), 228 (M – N_2 , – C_4H_8 , 56), 211 (M – N_2 , – *Or*Bu, 50), 183 (M – N_2 , – CO_2 *t*Bu, 100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (312.4) Ber. C 73.05 H 7.74 Gef. **41b**: C 73.19 H 7.85

Gef. **41a**: C 73.33 H 7.62

2. Fraktion: 0.10 g (32%) **41a**, ölig. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.43$ (s; *t*Bu), 1.1–2.0 (m; 4 CH_2), 4.53, 3.57 (AB, $J = 19.5$ Hz; CH_2), 6.9–7.4 (m; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 24.9, 25.9, 26.8, 29.6$ (4t; C-2, -3, -4, -5), 46.0, 47.1 (2s; C-1, -5'), 82.2 (s; C-1'), 85.4 (t; C-4'); CO_2CMe_3 : 166.0 (s), 81.0 (s), 28.1 (q).

5'-Phenylspiro[cyclohexan-1,6'-[2,3]diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en]-1'-carbonsäure- (42a) und 1'-Phenylspiro[cyclohexan-1,6'-[2,3]diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en]-5'-carbonsäure-tert-butylester (42b): 0.28 g **31** ergeben nach SC 2 Fraktionen. – 1. Fraktion: 0.12 g (36%) **42a**, ölig. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.50$ (s; *t*Bu), 1.1–2.0 (m; 5 CH_2), 4.41 (s; CH_2), 6.9–7.4 (m; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.4$ (t; C-4), 25.9 (t; C-3, -5), 26.2, 29.1 (2t; C-2, -6), 41.7, 47.5 (2s; C-1, -5'), 84.5 (t; C-4), 86.4 (s; C-1'); CO_2CMe_3 : 166.2 (s), 82.2 (s), 28.1 (q).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (326.4) Ber. C 73.59 H 8.03 Gef. **42a**: C 73.40 H 8.08

Gef. **42b**: C 73.51 H 8.27

2. Fraktion: 55 mg (17%) **42b**, ölig. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.35$ (s; *t*Bu), 1.0–2.0 (m; 5 CH_2), 4.20, 5.18 (AB, $J = 20$ Hz; CH_2), 7.3 (mc; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.4, 25.9, 26.1, 29.3, 35.0$ (5t; C-2, -3, -4, -5, -6), 38.8, 40.8 (2s; C-1, -5'), 80.0 (t; C-4'), 93.9 (s; C-1'); CO_2CMe_3 : 167.9 (s), 81.8 (s), 27.9 (q).

5'-Phenylspiro[cycloheptan-1,6'-[2,3]diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en]-1'-carbonsäure- (43a) und 1'-Phenylspiro[cycloheptan-1,6'-[2,3]diazabicyclo[3.1.0]hex-2-en]-5'-carbonsäure-tert-butylester (43b): 0.30 g **32** ergeben nach SC 2 Fraktionen. – 1. Fraktion: 68 mg (20%) **43b**, ölig. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.40$ (s; *t*Bu), 0.8–2.0 (m; 6 CH_2), 4.45, 5.27 (AB, $J = 21$ Hz; CH_2), 7.1–7.5 (m; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 24.7, 25.6, 26.6, 28.2, 28.5, 32.1$ (6t; C-2 bis -7), 41.1, 42.4 (2s; C-1, -5'), 81.9 (t; C-4'), 94.1 (s; C-1'); CO_2CMe_3 : 168.1 (s), 82.3 (s), 27.9 (q).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (340.4) Ber. C 74.08 H 8.29 Gef. **43b**: C 73.90 H 8.22

Gef. **43a**: C 74.27 H 8.34

2. Fraktion: 0.17 g (50%) **43a**, ölig. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.47$ (s; *t*Bu), 0.8–1.9 (m; 6 CH_2), 4.57, 4.68 (AB, $J = 20$ Hz; CH_2), 7.2–7.3 (m; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.7, 26.2, 26.8, 27.7, 28.1, 31.4$ (6t; C-2 bis -7), 42.9, 48.1 (2s; C-1, -5'), 85.0 (t; C-4'), 86.9 (s; C-1'); CO_2CMe_3 : 166.2 (s), 82.2 (s), 28.1 (q).

Umlagerung der Pyrazoline 39, 41 und 42 in die 1,4-Dihydropyridazine 44–46. Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 1.0 mmol des jeweiligen Pyrazolins in 10 ml Ether wird mit einer Spatelspitze fein gepulvertem NaOH 12 h gerührt. Danach werden noch 100 ml Ether zugegeben, 2mal wird mit Wasser gewaschen, eingengt und mit Ether/Benzin (1:1) chromatographiert.

1,4-Dihydro-4,4,5-triphenyl-3-pyridazincarbonsäure- (44a) und 1,4-Dihydro-3,4,4-triphenyl-5-pyridazincarbonsäure-tert-butylester (44b): Aus 0.41 g **39a/b**-Gemisch werden 2 Fraktionen er-

halten. – 1. Fraktion: 0.27 g (66%) **44a**, ölig. – IR: 3280 (NH), 1720 cm^{-1} (CO). – UV: λ_{max} = 250 nm (ϵ = 5200). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.20 (s; *t*Bu), 6.6–7.6 (m; CH =, 3 Ph), 8.5 (s, br.; NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 53.3 (s; C-4), 116.5 (s; C-5), 142.9 (s; C-3); CO_2CMe_3 : 169.8 (s), 81.8 (s), 27.7 (q).

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (410.5) Ber. C 79.00 H 6.38 Gef. **44a**: C 78.82 H 6.33
Gef. **44b**: C 79.15 H 6.30

2. Fraktion: 80 mg (20%) **44b**, ölig. – UV: λ_{max} = 335 nm (ϵ = 5620). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.15 (s; *t*Bu), 6.9–7.6 (16H), 8.15 (s, br.; NH).

5'-Phenylspiro[cyclopentan-1,4'(1'H)-pyridazin]-3'-carbonsäure-tert-butylester (**45a**): Aus 0.31 g **41a** werden 0.29 g (94%) erhalten, Schmp. 85 °C. – UV: λ_{max} = 243 nm (ϵ = 5900). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.53 (s; *t*Bu), 1.1–2.2 (m; 4CH₂), 6.08 (d, *J* = 3 Hz; 6'-H), 7.2–7.4 (m; Ph), 8.38 (d, *J* = 3 Hz; NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 26.3, 26.5 (2t; C-3, -4), 39.7, 40.6 (2t; C-2, -5), 44.0 (s; C-1), 111.4 (s; C-5'), 150.6 (s; C-3'); CO_2CMe_3 : 169.7 (s), 80.3 (s), 28.1 (q).

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (312.4) Ber. C 73.05 H 7.74 Gef. **45a**: C 72.72 H 7.61
Gef. **45b**: C 72.79 H 7.55

3'-Phenylspiro[cyclopentan-1,4'(1'H)-pyridazin]-5'-carbonsäure-tert-butylester (**45b**): Aus 0.31 g **41b** werden 0.27 g (87%) erhalten, Schmp. 112 °C. – UV: λ_{max} = 322 nm (ϵ = 4780). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.50 (s; *t*Bu), 1.0–2.2 (m; 4CH₂), 6.72 (d, *J* = 4 Hz; 6'-H), 7.3 (mc; Ph), 8.45 (d, *J* = 4 Hz; NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 26.4 (t; C-3, -4), 40.6 (t; C-2, -5), 44.7 (s; C-1), 104.9 (s; C-5), 154.9 (s; C-3'); CO_2CMe_3 : 166.3 (s), 79.3 (s), 28.5 (q). – MS: *m/e* = 312 (M^+ , 1%), 255 ($\text{M} - t\text{Bu}$, 10), 239 ($\text{M} - \text{OtBu}$, 4), 227 ($\text{M} - t\text{Bu}$, – HCN, – H, 14), 211 ($\text{M} - \text{CO}_2t\text{Bu}$, 100).

5'-Phenylspiro[cyclohexan-1,4'(1'H)-pyridazin]-3'-carbonsäure-tert-butylester (**46a**): Aus 0.33 g **42a** werden 0.31 g (94%) erhalten, Schmp. 63 °C. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.54 (s; *t*Bu), 1.1–2.0 (m; 5CH₂), 6.27 (d, *J* = 3 Hz; 6'-H), 7.2–7.4 (m; Ph), 8.16 (d, *J* = 3 Hz; NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 22.6, 24.6, 24.8, 29.7, 31.7 (5t; C-2 bis -6), 39.1 (s; C-1), 118.0 (s; C-5'), 142.2 (s; C-3'); CO_2CMe_3 : 170.9 (s), 82.1 (s), 27.9 (q). – UV: λ_{max} = 250 nm (ϵ = 4940).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (326.4) Ber. C 73.59 H 8.03 Gef. **46a**: C 73.82 H 8.09
Gef. **46b**: C 73.29 H 7.90

3'-Phenylspiro[cyclohexan-1,4'(1'H)-pyridazin]-5'-carbonsäure-tert-butylester (**46b**): Aus 0.10 g (0.30 mmol) **42b** werden 95 mg (95%) erhalten, Schmp. 55 °C. – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.48 (s; *t*Bu), 1.1–2.1 (m; 5CH₂), 6.89 (d, *J* = 4 Hz; 6'-H), 7.3 (mc; Ph), 8.76 (d, *J* = 4 Hz; NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 22.6, 25.7, 28.0, 28.1, 31.6 (5t; C-2 bis -6), 35.0 (s; C-1), 104.7 (s; C-5'), 152.9 (s; C-3'); CO_2CMe_3 : 167.2 (s), 79.6 (s), 28.4 (q).

Reaktion der Ester 27–30 mit Thiophenolat. Allgemeine Vorschrift: Zu 5.0 mmol einer Thiophenolat-Lösung (dargestellt aus 0.55 g [5.0 mmol] Thiophenol und 5.0 mmol BuLi-Lösung bei 0 °C) in 20 ml THF wird bei 0 °C unter N₂ langsam eine Lösung von 5.0 mmol des jeweiligen Esters in 5 ml THF gegeben und noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 100 ml Ether wird 2mal mit NaHCO₃-Lösung und 2mal mit Wasser gewaschen, eingengt und mit Benzin/30% Ether chromatographiert. Dabei wird Diphenyldisulfid stets als Kopffraktion isoliert.

*2,2-Dimethyl-*t*-3-phenyl-*c*-3-(phenylthio)- (47a) und 2,2-Dimethyl-*c*-3-phenyl-*t*-3-(phenylthio)-*r*-1-cyclopropan-carbonsäure-tert-butylester (47b):* 1.2 g **27** ergeben 0.74 g (42%) eines nicht trennbaren **47a/b**-Gemisches (2:1 nach $^1\text{H-NMR}$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): δ = 1.29, 1.38 (2s; 2 *t*Bu), 1.23, 1.53, 1.57 (3s; 4Me), 2.66 (s; 1-H, a), 2.97 (s; 1-H, b), 7.1–7.7 (m; 4Ph).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$ (354.5) Ber. C 74.54 H 7.39 Gef. C 74.68 H 7.39

t-2,2,3-Triphenyl-*c*-3-(phenylthio)- (**48a**) und *c*-2,2,3-Triphenyl-*t*-3-(phenylthio)-*r*-1-cyclopropancarbonsäure-*tert*-butylester (**48b**): Aus 0.60 g (1.6 mmol) **28** werden 0.40 g (52%) **48a/b**-Gemisch (1:1.2 nach $^1\text{H-NMR}$) erhalten, das rechromatographiert wird. – 1. Fraktion: **48a**, ölig. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.22$ (s; *t*Bu), 3.55 (s; 1-H), 6.8–7.7 (m; 4Ph).

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}$ (478.7) Ber. C 80.30 H 6.32 Gef. **48a**: C 80.62 H 6.20

Gef. **48b**: C 80.55 H 6.16

2. Fraktion: **48b**, ölig. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s; *t*Bu), 3.65 (s; 1-H), 6.8–7.7 (m; 4Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 35.8$ (d; C-1), 49.9 (s; C-3), 56.3 (s; C-2); CO_2CMe_3 : 167.7 (s), 81.2 (s), 28.1 (q).

t-2-Phenyl-*c*-2-(phenylthio)- (**49a**) und *c*-2-Phenyl-*t*-2-(phenylthio)spiro[2.3]hexan-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**49b**): 1.28 g **29** ergeben 1.17 g (64%) eines nicht trennbaren **49a/b**-Gemisches (1.5:1 nach $^1\text{H-NMR}$). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.27, 1.35$ (2s; 2 *t*Bu), 0.8–2.8 (m; 6 CH_2), 2.17 (s; 1-H, **a**), 2.37 (s; 1-H, **b**), 6.8–7.4 (m; 4Ph).

$\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$ (366.5) Ber. C 75.37 H 7.15 Gef. C 75.49 H 7.42

t-2-Phenyl-*c*-2-(phenylthio)- (**50a**) und *c*-2-Phenyl-*t*-2-(phenylthio)spiro[2.4]heptan-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**50b**): 1.35 g **30** ergeben 1.46 g (77%) eines nicht trennbaren **50a/b**-Gemisches (1:1 nach $^1\text{H-NMR}$). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.34, 1.41$ (2s; *t*Bu), 1.2–2.0 (m; 8 CH_2), 2.26 (s; 1-H, **a**), 2.37 (s; 1-H, **b**), 6.7–7.7 (m; 4Ph).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}$ (380.5) Ber. C 75.75 H 7.42 Gef. C 75.94 H 7.40

Reaktion der Ester **28** und **31** mit Malonsäure-dimethylester. Allgemeine Vorschrift: 1.0 mmol Ester wird in 10 ml Methanol mit 0.26 g (2.0 mmol) Malonsäure-dimethylester und 3.0 mmol einer NaOMe-Lösung 12 h unter N_2 gerührt. Danach wird in 100 ml Ether aufgenommen, 2mal mit Wasser gewaschen, eingengt und mit Benzin/20% Ether chromatographiert.

2-[*r*-3-(Methoxycarbonyl)-*t*-1,2,2-triphenylcyclopropyl]- (**51a**) und 2-[*r*-3-(Methoxycarbonyl)-*c*-1,2,2-triphenylcyclopropyl]propandisäure-dimethylester (**51b**): 0.37 g **28** ergeben 0.20 g (44%), ölig. – IR: 1740, 1700 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.05, 3.43$ (2s; CO_2Me), 3.38, 3.42 (2s; CH), 6.8–7.5 (m; Ph).

$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (458.5) Ber. C 73.35 H 5.72 Gef. C 73.22 H 5.60

Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches tritt teilweise, bei versuchter Destillation bei 100°C/0.02 Torr (KRD) vollständige Umwandlung zu 2,4,4-Triphenyl-2-buten-1,1,3-tricarbonensäure-trimethylester (**53**) ein. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.18$ (s, 1Me), 3.45 (s, 2Me), 3.52 (s; 4-H), 5.18 (s; 1-H), 6.8–7.5 (m; Ph).

2-[*r*-2-(Methoxycarbonyl)-*t*-1-phenylspiro[2.5]oct-1-yl]- (**52a**) und 2-[*r*-2-(Methoxycarbonyl)-*c*-1-phenylspiro[2.5]oct-1-yl]propandisäure-dimethylester (**52b**): 0.28 **31** ergeben 0.10 g (28%), ölig. – IR: 1740 cm^{-1} (CO). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2–2.2$ (m; 5 CH_2 + 2-H), 3.22, 3.31, 3.42 (3s; 3OMe), 3.40, 3.45 (2s; CH), 7.3 (mc; Ph).

$\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (374.4) Ber. C 67.36 H 7.00 Gef. C 67.49 H 6.92

Beim Erhitzen auf 90°C tritt vollständige Umwandlung zu 3-Cyclohexyl-2-phenyl-2-propen-1,1,3-tricarbonensäure-trimethylester (**54**) ein. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.2–1.8$ (m; 5 CH_2), 2.0 (mc; 1H), 3.53, 3.68 (2s; 3Me), 4.77 (s; 1-H), 7.2–7.6 (mc; Ph).

Reaktion der Ester **27**, **28** und **31** mit Malonodinitril. Allgemeine Vorschrift: 1.0 mmol Ester wird in 10 ml Methanol mit 0.33 g (5.0 mmol) Malonodinitril und 8.0 mmol einer NaOMe-Lösung wie bei der Reaktion mit Malonester umgesetzt und aufgearbeitet.

2-Amino-3-cyan-5,5-dimethyl-4-phenyl-1,3-cyclopentadien-1-carbonsäure-*tert*-butylester (**55**): 0.24 g **27** ergeben 0.15 g (49%), Schmp. 125°C. – IR: 3495, 3360 (NH), 2225 (CN), 1655 cm^{-1}

(CO). – UV (Hexan): λ_{\max} = 358 nm (ϵ = 3500). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.40 (s; 2Me), 1.58 (s; *t*Bu), 5.84 (s, br.; NH_2), 7.5 (mc; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 22.3 (q; 2Me), 53.4 (s; C-5), 107.8, 108.4 (2s; C-1, -3), 113.6 (s; CN), 152.3 (s; C-4), 176.5 (s; C-2); CO_2CMe_3 : 165.1 (s), 79.5 (s), 28.8 (q). – MS: m/e = 310 (M^+ , 22%), 254 (M – *t*Bu, 97), 239 (M – C_4H_8 , – Me, 44), 237 (M – *Or*Bu, 17), 209 (M – CO_2tBu , 100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (310.4) Ber. C 73.52 H 7.14 Gef. C 73.59 H 7.00

2-Amino-3-cyan-4,5,5-triphenyl-1,3-cyclopentadien-1-carbonsäure-*tert*-butylester (56): 0.37 g 28 ergeben 0.28 g (64%), Schmp. 184°C. – IR: 3490, 3360 (NH), 2220 (CN), 1655 cm^{-1} (CO). – UV (Hexan): λ_{\max} = 380 nm (ϵ = 2900). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.20 (s; *t*Bu), 6.20 (s, br.; NH_2), 7.2–7.5 (m; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 69.8 (s; C-5), 109.6, 110.0 (2s; C-1, -3), 113.7 (CN), 153.8 (s; C-4), 173.6 (s; C-2); CO_2CMe_3 : 165.0 (s), 79.8 (s), 28.3 (q). – MS: m/e = 434 (M^+ , 9%), 378 (M – C_4H_8 , 25), 361 (M – *Or*Bu, 4), 333 (M – CO_2tBu , 100).

$\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (434.5) Ber. C 80.16 H 6.03 Gef. C 79.94 H 5.92

2-Amino-3-cyan-4-phenylspiro[4.5]deca-1,3-dien-1-carbonsäure-*tert*-butylester (57): 0.28 g 31 ergeben 0.20 g (57%), Schmp. 161°C. – IR: 3495, 3360 (NH), 2230 (CN), 1655 cm^{-1} (CO). – UV (Hexan): λ_{\max} = 348 nm (ϵ = 4000). – $^1\text{H-NMR}$: 1.1–2.6 (m; 5 CH_2), 1.50 (s; *t*Bu), 5.84 (s, br.; NH_2), 7.1–7.7 (m; Ph). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 23.0 (t; C-7, -9), 24.8 (t; C-8), 30.0 (t; C-6, -10), 57.0 (s; C-5), 108.2, 111.1 (2s; C-1, -3), 112.9 (s; CN), 151.8 (s; C-4), 179.5 (s; C-2); CO_2CMe_3 : 164.9 (s), 79.8 (s), 28.8 (q).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (350.5) Ber. C 75.40 H 7.48 Gef. C 75.44 H 7.42

Umsetzung von 58 mit Malonodinitril: Nach 72 h Rühren bei 25°C und 8 h bei 40°C wird 58 fast quantitativ zurückerhalten.

- 1) V. Sander und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **111**, 3879 (1978).
- 2) A. L. McCloskey, G. S. Fouken, R. W. Kluiber und W. S. Johnson, Org. Synth. **34**, 26 (1954).
- 3) B. Neises und W. Steglich, Angew. Chem. **90**, 556 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 522 (1978).
- 4) M. Franck-Neumann und C. Dietrich-Buchecker, Tetrahedron Lett. **1969**, 2659.
- 5) R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963).
- 6) M. L. Deem, Synthesis **1972**, 675.
- 7) D. H. Aue, R. B. Lorens und G. S. Helwig, J. Org. Chem. **44**, 1202 (1979).
- 8) M. Franck-Neumann und C. Dietrich-Buchecker, Tetrahedron Lett. **1980**, 671.
- 9) E. E. Schweizer, C. J. Berninger und J. G. Thompson, J. Org. Chem. **33**, 336 (1968).
- 10) K. V. Scheerer und R. S. Lunt, J. Org. Chem. **30**, 3215 (1965).
- 11) T. A. Albright, W. J. Freeman und E. E. Schweizer, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2942 (1975).
- 12) D. G. Peters, W. M. Moore und A. Salajeghah, J. Am. Chem. Soc. **97**, 4954 (1975).
- 13) H.-J. Bestmann und E. Kranz, Angew. Chem. **79**, 95 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 81 (1967).
- 14) G. Wittig und G. Haag, Chem. Ber. **88**, 1654 (1955).
- 15) K. Komatsu, M. Fujinori und K. Okamoto, Tetrahedron **33**, 2791 (1977).
- 16) K.-O. Henseling und P. Weyerstahl, Chem. Ber. **108**, 2803 (1975).
- 17) E. Dunkelblum und B. Singer, Synthesis **1975**, 323.
- 18) E. V. Dehmlow und J. Schönefeld, Liebigs Ann. Chem. **744**, 42 (1971).
- 19) In Lit.¹⁾ ist für 3-H versehentlich δ = 3.37 angegeben.
- 20) P. J. Hamrick und C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1957 (1960).

[7/83]