

Bequeme Synthese von Vinylcyclopropanen durch intermolekularen Abfang von thermisch erzeugtem Perchlorvinylcarben

Walter Weber und Armin de Meijere*

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

Eingegangen am 25. Juni 1984

Tetrachlorcyclopropan (**1**) wird oberhalb 150°C ringgeöffnet zu Perchlorvinylcarben (**2**), welches sich mit hoher Effizienz intermolekular an Olefine addiert. In den Produkten, 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropanen **7**, **11** bzw. **14**, bleibt die Olefinkonfiguration erhalten. Mit *n*-Hexan und Adamantan entstehen durch C–H-Insertion **17–19** sowie **21** und **22**. Mit 21 Olefinen verschiedenen Substitutionsgrades und Typs liegen die isolierten Ausbeuten zwischen 24 und 88%, in den meisten Fällen oberhalb 60%. Acrylonitril (9%) und substituierte Acrylonitrile (17%) geben schlechtere Ausbeuten, Acrylsäureester dagegen normale. Die Torsionsbarrieren der Chlor(trichlorvinyl)cyclopropan-Derivate **14** sind mit 17.4–18.6 kcal/mol für Vinylcyclopropane ungewöhnlich hoch. Die Produkte **7** können reduktiv vollständig zu den entsprechenden Vinylcyclopropan-Kohlenwasserstoffen **23** dehalogeniert werden, wobei Ethylidencyclopropane **24** als Nebenprodukte auftreten.

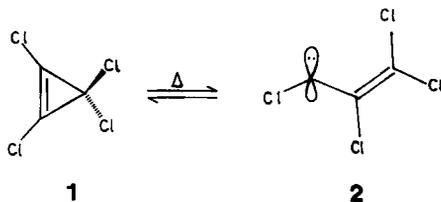
Convenient Synthesis of Vinylcyclopropanes by Intermolecular Trapping of Thermally Generated Perchlorovinylcarbene

Tetrachlorocyclopropene (**1**) is ringopened above 150°C to give perchlorovinylcarbene (**2**), which is intermolecularly trapped by olefins with high efficiency. The olefin configuration is retained in the products, 1-chloro-1-(trichlorovinyl)cyclopropanes **7**, **11**, and **14**, respectively. With *n*-hexane and adamantane **17–19** as well as **21** and **22** are obtained by C–H insertion. For 21 olefins with different degrees of substitution and types of substituents the isolated yields range from 24 to 88%, in most cases above 60%. Acrylonitrile (9%) and substituted acrylonitriles (17%) give lower yields, acrylates, however, react well. The torsional barriers of the chloro(trichlorovinyl)cyclopropane derivatives **14** are unusually high (17.4–18.6 kcal/mol) for vinylcyclopropane systems. Products **7** can be reductively dechlorinated to vinylcyclopropane hydrocarbons **23**, ethylidene-cyclopropanes **24** being observed as by-products.

Cyclopropene können thermisch oder photolytisch zu Vinylcarbenen ringöffnen^{1,2)}. Jedoch fand die umgekehrte Reaktion, die Cyclisierung aus anderen Vorstufen erzeugter Vinylcarbene, als synthetischer Zugang zu Cyclopropenen lange Zeit größere Beachtung³⁾. Zwar gibt es eine Vielzahl von Cyclopropan-Ringöffnungsreaktionen^{4,5)}, bei denen Vinylcarbene als Zwischenstufe postuliert wurden, doch nur wenige, bei denen diese intermolekular an Doppelbindungen addiert werden. Auch bei der triplettsensibilisierten Photolyse⁶⁾ und der durch Kupfersalze katalysierten⁷⁾ Zersetzung von Vinyl-diazomethan in Gegenwart von Olefinen überwiegen intramolekulare Reaktionen wie

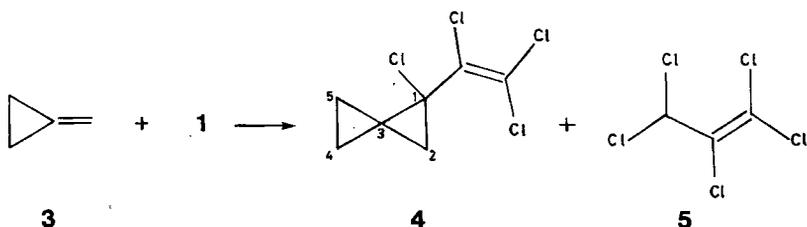
C–H-Insertion oder Umlagerung. Wegen des häufig nicht einheitlichen Reaktionsverlaufs ist dementsprechend die Addition von Vinylcarbenen an Doppelbindungen als synthetischer Zugang zu Vinylcyclopropanen bisher wenig beachtet worden. Immerhin konnten am Carbenkohlenstoff Nitril-⁸⁾, Sulfonyl-⁹⁾, Phosphoryl-¹⁰⁾ und Chlor-¹¹⁾ substituierte Vinylcarbene mit mäßigen bis guten Ausbeuten intermolekular an Olefine addiert werden.

Da σ - und π -Elektronenakzeptoren offenbar die Lebensdauer von Vinylcarbenen und damit ihre Chance zur intermolekularen Reaktion erhöhen, haben wir die thermische Reaktion von Tetrachlorcyclopropan (TCP) (**1**)¹²⁾ in Gegenwart von Monoolefinen¹³⁾ untersucht¹⁴⁾. Denn die extrem hohe thermische Stabilität von reinem TCP¹⁵⁾ ließ vermuten, daß TCP bei Temperaturen um 200°C reversibel zu Perchlorvinylcarben (**2**) ringöffnet.



Thermische Addition von TCP an Olefine

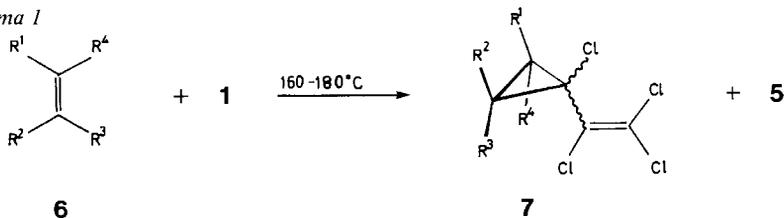
Während TCP mit hochnucleophilen Olefinen wie Bicyclopropylyden¹⁶⁾ und substituierten Ketenacetalen¹⁷⁾ bereits bei Temperaturen bis 80°C im Sinne einer S_N2' -Reaktion oder auch Chlor-En-Reaktion reagiert, trat mit Methylencyclopropan (**3**) eine Reaktion erst bei 120°C ein. Dabei ergab ein 1:1-Gemisch aus **3** und TCP als Hauptprodukt 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)spiropentan (**4**), d. h. das Addukt von Perchlorvinylcarben (**2**) an die Doppelbindung von **3**. Die Konstitution von **4** ging eindeutig aus seinen IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren hervor (s. Tab. 1).



Die Anwendungsbreite dieser neuartigen Reaktion des TCP wurde mit einer ganzen Reihe von Olefinen unterschiedlichster Konstitution und verschiedenen Substitutionstyps getestet (s. Schema 1). Dazu erhitzte man äquimolare Mengen Olefin **6** und TCP (**1**) – in Ausnahmefällen wurde ein Überschuß an Olefin eingesetzt – in dickwandigen Glasampullen auf 160–180°C. Nach Abdestillieren der leichtflüchtigen Anteile, die überwiegend aus Pentachlorpropen **5**¹⁸⁾ bestanden, wurde der Rückstand durch präparative Gaschromatographie gereinigt. In fast allen Fällen verliefen die Reaktionen einheitlich mit hohen Ausbeuten zu 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropanen **7**, deren Kon-

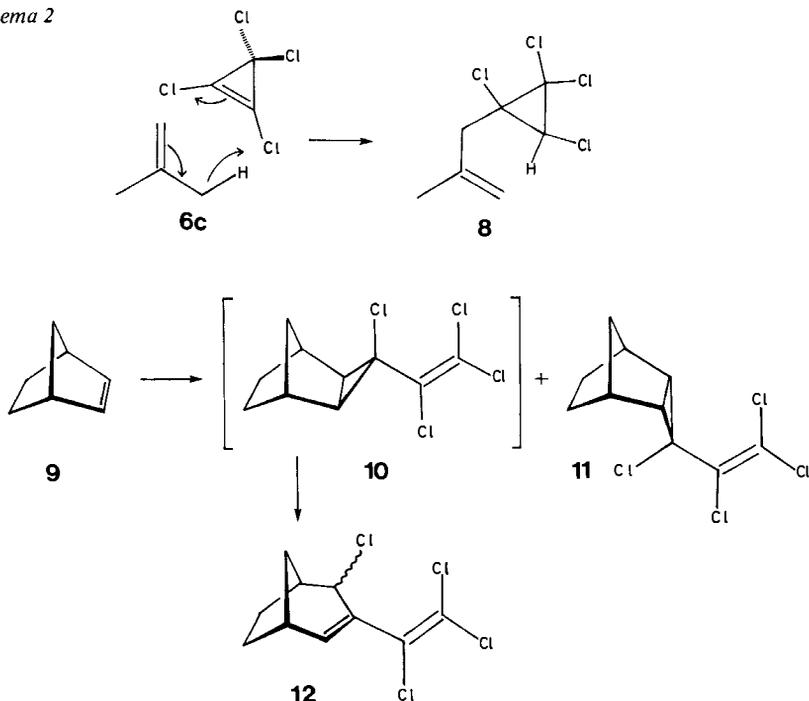
stitutionen durch IR-, $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - (zum Teil) und Massenspektren sowie Elementaranalysen sichergestellt wurden (s. Tab. 1). Als eindeutiges Strukturmerkmal diente die Trichlorvinylgruppe, deren $\nu\text{C}=\text{C}$ -Bande bei sämtlichen Produkten des Typs **7** zwischen 1570 und 1590 cm^{-1} gefunden wurde. Charakteristisch waren weiterhin die M^+ -Peaks in den Massenspektren, die ohne Ausnahme ein Isotopenaufspaltungsmuster von $27:33:18:4$ zeigten. Der fünfte M^+ -Peak mit der relativen Intensität $1/3$ wurde häufig nicht gefunden.

Schema 1



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	Me	Me	Me	Me	f	Et	H	H	Me	j	-[CH ₂] ₄ -	H	H	
b	Me	Me	Me	H	g	Et	Et	H	H	k	-[CH ₂] ₅ -	H	H	
c	Me	H	H	Me	h	Et	H	Et	H	l	-[CH ₂] ₆ -	H	H	
d	Me	Me	H	H	i	<i>n</i> Pr	H	H	H	m	-[CH ₂] ₄ -	Me	H	
e	Me	H	Me	H										

Schema 2



Die Zuordnung der *endo/exo*-¹⁹⁾ und der (*E*)/(*Z*)-Isomeren, deren Anteile in der Regel durch analytische Gaschromatographie ermittelt wurden, basiert auf einer Plausibilitätsbetrachtung der sterischen Verhältnisse in den Isomeren. Wie später (s. u.) ausgeführt wird, bevorzugt die Trichlorvinylgruppe relativ zum Dreiring eine *gauche*-Konformation, wonach im *exo*-Isomeren – mit der „größeren“ Trichlorvinylgruppe in *endo*-Stellung – eine erhöhte sterische Behinderung erwartet wird. Demnach sollte dieses Stereoisomere in untergeordnetem Maße gebildet werden.

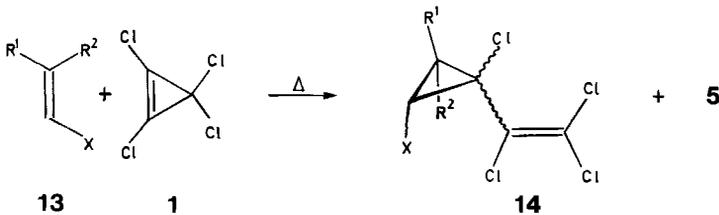
Isobuten (**6c**) bildet mit TCP außer **7c** überwiegend in einer En-Reaktion das 1,1,2,3-Tetrachlor-2-(2-methyl-2-propenyl)cyclopropan (**8**)²⁰⁾. Aus Norbornen (**9**) entstehen die beiden stereoisomeren Addukte **10** und **11**, von denen sich **10** unter den angewandten Bedingungen unter Öffnung des Dreiringes zum Bicyclo[3.2.1]octen-Derivat **12** umlagert²¹⁾.

Addition von TCP an elektronenarme Olefine

In Anbetracht der Tatsache, daß die Addition des thermisch erzeugten Perchlorvinylcarbens (**2**) selbst an monosubstituierte Olefine (z. B. **6i**) glatt und in guten Ausbeuten verläuft, wurde diese Reaktion auch an einer Serie von elektronenarmen Olefinen getestet. Immerhin könnte dies den Zugang zu 2-Chlor-3,3-dimethyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropan-carbonsäure (**14c**) eröffnen, die in einer nahen strukturellen Analogie zu 2-(2,2-Dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropan-carbonsäure steht. Ester der letzteren sind hochwirksame Pyrethroide²²⁾, synthetische Analoga des natürlichen Insektizids Pyrethrin^{23,24)}.

Daher wurde zunächst eine Probe 3,3-Dimethylacrylsäure-ethylester (**13a**) in der oben beschriebenen Weise mit TCP umgesetzt. Durch einfaches Umkondensieren erhielt man eine Verbindung in analysenreiner Form, der aufgrund ihrer spektroskopischen Daten (s. Tab. 1) die Konstitution **14a** zukommt. Da eine Trennung der (*E*)- und (*Z*)-Ethylester **14a** nur teilweise gelang, wurde versucht, durch alkalische Verseifung das Gemisch der Säuren (*E,Z*)-**14c** zu erhalten, um daraus leichter trennbare Ester zu gewinnen.

Schema 3



	R ¹	R ²	X		R ¹	R ²	X		R ¹	R ²	X
a	Me	Me	CO ₂ Et	e	Me	Me	CN	i	Me	H	CO ₂ t/Bu
b	Me	Me	CO ₂ t/Bu	f	H	H	CN	j	Me	H	CO ₂ H
c	Me	Me	CO ₂ H	g	Ph	H	CO ₂ Me	k	Me	H	COCl
d	Me	Me	COCl	h	Me	H	CO ₂ Et				

Tab. 1. Charakteristische Daten der Produkte aus der thermischen Reaktion von Tetrachlorcyclopropan (1) mit Olefinen 3, 6, 9, 13. IR-Banden in cm^{-1} , chemische Verschiebungen in δ_{TMS}

Edukt; Produkt (*E/Z*-Isomerenverhältnis) Ausb. – Charakteristische Daten

3; 4	21%. – IR (Film): 1585 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 0.90 (m, 2H), 1.06 (m, 1H), 1.45 (m, 1H), 1.71 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): 124.8, 132.8, 47.5, 26.9, 25.6, 9.1, 7.4 $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_4$ (231.9) Ber. C 36.85 H 2.61 Cl 61.14 Gef. C 36.23 H 2.65 Cl 60.96
6a; 7a	82%. – IR (Film): 1570 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 1.16 (m, 6H), 1.19 (m, 6H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): 126.0, 133.7, 59.2, 31.6, 28.6, 20.7, 19.6, 19.4 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_4$ (262.0) Ber. C 41.26 H 4.62 Cl 54.12 Gef. C 41.23 H 4.44 Cl 54.57
6b; 7b	(1:4) 88%. – IR (Film): 1601 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 1.05–1.50 (m, 10H) $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ (248.0) Ber. C 38.75 H 4.07 Cl 57.19 Gef. C 38.26 H 3.85 Cl 57.30
6c; 7c	24%. – IR (Film): 1580 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 1.11 (m, 4H), 1.32 (m, 4H) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_4$ (234.0) Ber. C 35.94 H 3.45 Cl 60.62 Gef. C 36.20 H 3.51 Cl 60.63
6d; 7d	(11:67) 78%. – IR (Film): 1590 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3), (<i>E</i>)-7d: 1.10 (m, 6H), 1.47 (m, 2H); (<i>Z</i>)-7d: 1.10 (m, 6H), 1.70 (m, 2H) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_4$ (234.0) Ber. C 35.94 H 3.45 Cl 60.62 (<i>E</i>) Gef. C 36.10 H 3.64 Cl 60.44 (<i>Z</i>) Gef. C 36.02 H 3.55 Cl 60.48
6e; 7e	76%. – IR (Film): 1585 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 1.14 (d, 3H), 1.22 (m, 2H), 1.30 (d, 3H) $\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_4$ (234.0) Ber. C 35.94 H 3.45 Cl 60.62 Gef. C 36.02 H 3.55 Cl 60.68
6f; 7f	46%. – IR (Film): 1580 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 0.80 bis 1.90 (m, 8H) $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ (248.0) Ber. C 38.75 H 4.07 Cl 57.19 Gef. C 38.90 H 4.04 Cl 57.26
6g; 7g	(1:17) 61%. – IR (Film): 1580 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.80–1.24 (m, 6H), 1.23–1.70 (m, 6H) $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_4$ (262.0) Ber. C 41.26 H 4.62 Cl 54.12 Gef. C 41.20 H 4.69 Cl 54.06
6h; 7h	52%. – IR (Film): 1580 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.60 bis 2.20 (m, 12H) $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{Cl}_4$ (262.0) Ber. C 41.26 H 4.62 Cl 54.12 Gef. C 40.98 H 4.49 Cl 53.92
6i; 7i	79%. – IR (Film): 1586 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.82 bis 1.75 (m, 10H) $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ (248.0) Ber. C 38.75 H 4.07 Cl 57.19 Gef. C 38.64 H 4.11 Cl 57.19
6j; 7j	66%. – IR (Film): 1585 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.80 bis 2.20 (m, 10H) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ (260.0) Ber. C 41.58 H 3.88 Cl 54.55 Gef. C 41.37 H 3.88 Cl 54.01
6k; 7k	(2:3) 64%. – IR (Film): 1580 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 1.20–2.50 (m, 12H) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_4$ (274.0) Ber. C 43.82 H 4.42 Cl 51.75 Gef. C 43.03 H 4.45 Cl 52.33
6l; 7l	(1:3) 73%. – IR (Film): 1580 ($\nu\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.90–2.50 (m, 14H) $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_4$ (288.1) Ber. C 45.87 H 4.90 Cl 49.23 Gef. C 45.26 H 4.90 Cl 49.77

Tab. 1 (Fortsetzung)

Edukt; Produkt (<i>E/Z</i> -Isomerenverhältnis) Ausb. – Charakteristische Daten	
6m; 7m	(1:3) 69%. – IR (Film): 1586 ($\nu_{C=C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 1.20–2.10 (m, 12H) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_4$ (274.0) Ber. C 43.82 H 4.42 Cl 51.75 Gef. C 43.68 H 4.30 Cl 52.02
9; 11	25%. – IR (Film): 1587 ($\nu_{C=C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 0.81 (d m, 1H), 1.01 (d m, 1H), 1.27 (m, 2H), 1.45 (m, 2H), 1.54 (d m, 1H), 1.82 (d m, 1H), 2.58 (m, 1H), 2.63 (m, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (15.08 MHz, CDCl_3): 132.3, 123.6, 47.7, 39.6, 37.2, 36.6, 35.4, 30.5, 28.6, 28.4
9; 12	17%. – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1.38 (m, 2H), 1.6–1.78 (m, 2H), 1.94 (m, 1H), 2.04 (d, 1H), 2.65 (m, 2H), 4.95 (d, 2H), 6.31 (d d, 1H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (15.08 MHz, CDCl_3): 142.2, 130.5, 128.9, 120.2, 61.54, 41.8, 35.6, 31.6, 30.7, 26.8
13a; 14a	61%. – IR (Film): 1740 ($\nu_{C=O}$), 1585 ($\nu_{C=C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 1.15 (s, t, 6H), 1.48 + 1.49 (2 s, 3H), 2.02 + 2.18 (2 s, 1H), 4.12 (q, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): 166.5, 166.4, 131.8, 131.0, 125.9, 124.7, 60.9, 55.4, 54.3, 39.0, 37.1, 35.5, 25.0, 24.0, 17.2, 17.1, 14.4 $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{O}_2$ (306.0) Ber. C 39.25 H 3.96 Cl 46.34 Gef. C 39.48 H 3.96 Cl 46.55
13b; 14c	64%. – IR (Film), (<i>Z</i>)- 14c : 1721 ($\nu_{C=O}$), 1584 ($\nu_{C=C}$). (<i>E</i>)- 14c : 1703 ($\nu_{C=O}$), 1585 ($\nu_{C=C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3); (<i>Z</i>)- 14c : 1.33 (s, 3H), 1.48 + 1.53 (2 s, 3H), 2.07 + 2.25 (2 s, 1H), 12.60 (s, 1H). (<i>E</i>)- 14c : 1.42 + 1.49 (2 s, 3H), 1.5 + 1.52 (2 s, 3H), 2.05 + 2.25 (2 s, 1H), 12.00 (s, 1H) $\text{C}_8\text{H}_8\text{Cl}_4\text{O}_2$ (277.9) Ber. C 34.57 H 2.80 Cl 51.02 Gef. C 34.69 H 2.84 Cl 51.01
13c; 14d	47%. – IR (Film): 1795 ($\nu_{C=O}$), 1585 ($\nu_{C=C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 1.20–1.50 (m, 6H), 2.55 + 2.72 (2 s, 1H)
13f; 14f	(2 Isomere 1:1) 9%. – IR (Film), I: 2240 ($\nu_{C\equiv N}$), 1580 ($\nu_{C=C}$). II: 2243 ($\nu_{C\equiv N}$), 1585 ($\nu_{C=C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3), I: 1.64–2.22 (m, 3H). II: 1.50–2.20 (m, 3H) $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_4\text{N}$ (230.9) Ber. C 31.21 H 1.31 Cl 61.41 N 6.07 I Gef. C 30.95 H 1.31 Cl 61.44 N 6.30 II Gef. C 31.74 H 1.45 Cl 60.86 N 5.95
13e; 14e	(2 Isomere) 18%. – IR (Film): 2250 ($\nu_{C\equiv N}$), 1585 ($\nu_{C=C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 1.2 (s, 3H), 1.42 + 1.44 (2 s, 3H), 1.88 + 2.06 (2 s, 1H) $\text{C}_8\text{H}_7\text{Cl}_4\text{N}$ (259.0) Ber. C 37.10 H 2.73 Cl 54.76 N 5.41 Gef. C 36.96 H 2.80 Cl 54.83 N 5.35
13g; 14g	(<i>E/Z</i> oder <i>Z/E</i> = 2:1) 37%. – IR (Film), (<i>E</i>) oder (<i>Z</i>): 1739 ($\nu_{C=O}$), 1587 ($\nu_{C=C}$). (<i>Z</i>) oder (<i>E</i>): 1741 ($\nu_{C=O}$), 1585 ($\nu_{C=C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CD_2NO_2), (<i>E</i>) oder (<i>Z</i>): 3.04 (d, 1H, $^3J = 8$ Hz), 3.59 (d, 1H, $^3J = 8$ Hz), 3.83 (s, 3H), 7.15–7.52 (m, 5H). (<i>Z</i>) oder (<i>E</i>): 3.24 (d, 1H, $^3J = 8$ Hz), 3.51 (d, 1H, $^3J = 8$ Hz), 3.87 (s, 3H), 7.15–7.52 (m, 5H) $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}_2$ (340.0) Ber. C 45.92 H 2.67 Cl 41.71 Gef. C 45.92 H 2.67 Cl 41.62
13h; 14h	(5:1) 66%. – IR (Film), (<i>Z</i>)- 14h : 1731 ($\nu_{C=O}$), 1591 ($\nu_{C=C}$). – (<i>E</i>)- 14h : 1736 ($\nu_{C=O}$), 1584 ($\nu_{C=C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3), (<i>Z</i>)- 14h : 1.24 (t, 3H), 1.38 (d, 3H), 2.05 (d, 1H), 2.19 (m, 1H), 4.13 (q, 2H). (<i>E</i>)- 14h : 1.27 (m, 6H), 2.15 (d, 1H), 2.28 (m, 1H), 4.24 (q, 2H) $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}_2$ (292.0) Ber. C 37.02 H 3.45 Cl 48.57 (<i>Z</i>) Gef. C 37.02 H 3.32 Cl 48.61 (<i>E</i>) Gef. C 36.87 H 3.24 Cl 48.66
13i; 14k	47%. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 1.25 (d, 3H), 1.45 (d, 3H), 2.20 bis 2.80 (m, 2H)

Jedoch gelang es weder unter alkalischen noch unter sauren Bedingungen, **14a** zur Carbonsäure **14c** zu verseifen.

Die freie Säure **14c** konnte jedoch direkt aus 3,3-Dimethylacrylsäure-*tert*-butylester (**13b**) und TCP mit 64proz. Ausbeute gewonnen werden; offenbar wurde aus dem *tert*-Butylester **14b**, durch den aus TCP und Wasserspuren gebildeten Chlorwasserstoff katalysiert, Isobuten abgespalten. Durch präparative Gaschromatographie konnten die reinen Isomeren (*E*)- und (*Z*)-**14c** in kleinen Mengen erhalten werden. Von der überwiegenden Komponente, die in kristalliner Form anfiel, wurde nach Umkristallisieren aus Pentan eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt²⁵. Danach besitzt diese (*Z*)-Konfiguration (s. Abb. 1), d. h. die Trichlorvinylgruppe in **2** ist offenbar sterisch anspruchsvoller als der Cl-Substituent. Daraus ist zu schließen, daß auch bei allen anderen thermischen Additionen von **1** an unsymmetrisch substituierte Olefine jeweils das (*Z*)-Stereoisomere überwiegt, in welchem die größeren Substituenten *trans* zur Trichlorvinylgruppe stehen. Bemerkenswert ist noch, daß die Trichlorvinylgruppe in (*Z*)-**14c** relativ zum Dreiring eine clinale Anordnung mit einem Interplanarwinkel von $\varphi = 88^\circ$ einnimmt. Dies gilt auch für 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropan in der Gasphase, wie durch Elektronenbeugungsstrukturanalyse gezeigt wurde²⁶, während Vinylcyclopropan selbst als Gleichgewichtsgemisch von antiperiplanarem (ap, $\varphi = 180^\circ$) und synclinalem (sc, $\varphi \approx 60^\circ$) Konformeren existiert²⁷.

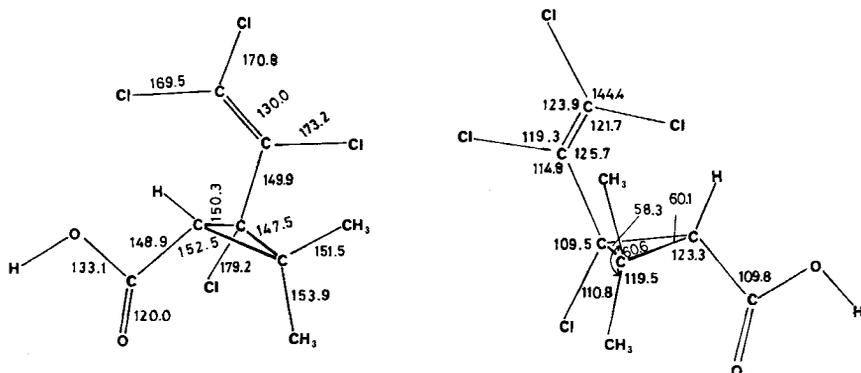
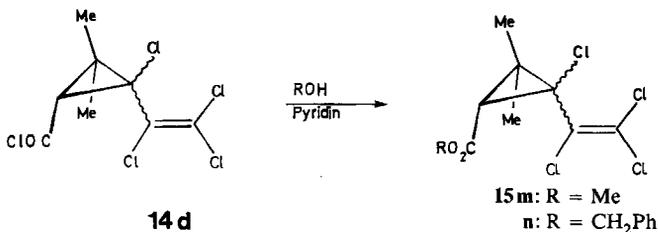


Abb. 1. Struktur der Carbonsäure (*Z*)-**14c**²⁵. Bindungslängen (pm) und -winkel ($^\circ$)

Die Addition von TCP an **13d** zur direkten Gewinnung der Säurechloride (*E/Z*)-**14d** als Ausgangsmaterial für andere Ester von **14c** gelang nur mit 9proz. Ausbeute. Dabei wurde das (*E/Z*)-Isomerenverhältnis nicht weiter untersucht. Mit besserer Ausbeute wurden (*E/Z*)-**14d** durch Umsetzung der rohen Reaktionsmischung aus **13b** und TCP



mit Thionylchlorid gewonnen (47%, bez. auf **13b**). Außer der Zeitersparnis bietet diese Arbeitsweise den Vorteil einer schonenderen Reinigung auf der Stufe des Säurechlorids **14d**. Es kann bei 0.01 Torr bei einer Badtemperatur von 100–120°C umkondensiert werden, während die Säure **14c** 140°C erfordert.

Setzt man voraus, daß bei der Bildung der Säurechloride (*E/Z*)-**14d** und anschließenden Umsetzung mit Alkoholen das (*E/Z*)-Isomerenverhältnis unverändert bleibt, so sollte auch bei den Estern dem Hauptprodukt die (*Z*)-Konfiguration zukommen. Zur Bestimmung der Isomerenverteilung bei **14c** aus **13b** wurden daher die Säurechloride (*E/Z*)-**14d** mit Methanol/Pyridin zu den Methylestern **15m** umgesetzt und gaschromatographisch das Verhältnis (*E*)-**15m**:(*Z*)-**15m** = 1:6 bestimmt. Das gleiche Verhältnis ermittelte man für die Benzylester (*E*)-**15n**:(*Z*)-**15n**, die analog dargestellt und durch präparative Dünnschichtchromatographie getrennt wurden.

Weitere Umsetzungen von TCP mit elektronenarmen Olefinen **13** gaben sehr unterschiedliche Ausbeuten (s. Schema 3 und Tab. 1). Mit stark elektronenziehenden Substituenten an der Doppelbindung wie in Acrylonitril (**13f**) fiel die Ausbeute auf 9%. Mit zusätzlichen Phenyl- oder Methylgruppen in β -Stellung sind die Ausbeuten etwas besser (18% für **14e** und 37% für **14g**).

Analog den Dimethylvinylcyclopropan-carbonsäureestern **14a**, **15m**, **n** sind auch anders substituierte (Trichlorvinyl)cyclopropan-carbonsäureester aus entsprechenden α,β -ungesättigten Carbonsäureestern zugänglich, z. B. **14g** aus **13g**. Aus Crotonsäureethylester (**13h**) erhielt man die Ethylester **14h**, aus dem *tert*-Butylester **13i** wiederum das (*E/Z*)-Gemisch der freien Säuren **14j**, das ungereinigt mit Thionylchlorid zu den Säurechloriden (*E/Z*)-**14k** umgesetzt wurde.

Mit Propiolsäure-methylester, Methylvinylketon und 1-Brom-2-methylpropen konnten außer Polymeren und **5** keine Addukte von TCP isoliert werden.

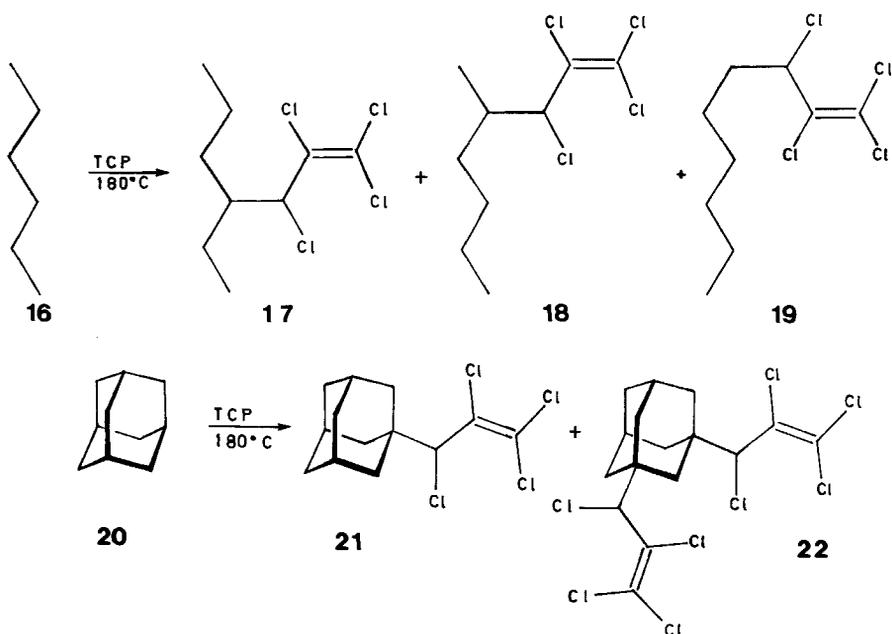
C–H-Insertion des Perchlorvinylcarbens (2)

Die Tatsache, daß bei den Additionen von TCP an *cis/trans*-Buten (**6d/6e**) und *cis/trans*-3-Hexen (**6g/6h**) die Konfiguration des Olefins in den Addukten **7d/7e** bzw. **7g/7h** im Rahmen der analytischen Erfassungsgrenze vollständig (bei mind. 99% der eingesetzten Olefine) erhalten bleibt, ist ein starkes Indiz für den oben vorgeschlagenen Mechanismus, bei dem sich in einem der eigentlichen Addition vorgelagerten Gleichgewicht aus TCP Chlor(trichlorvinyl)carben (**2**) bildet; dieses dürfte wie Dichlorcarben als Singulettcarben entstehen und das Olefin cheletrop²⁸⁾ angreifen.

Zum Nachweis von **2** wurde die Möglichkeit der Insertion in C–H-Bindungen geprüft. Tatsächlich erhielt man beim Erhitzen von TCP in *n*-Hexan (**16**) auf 180°C ein Gemisch von drei Produkten (Verhältnis nach GC 6:6:1), denen nach den ¹H-NMR-Spektren die Konstitutionen **17**, **18** und **19** zugeordnet werden konnten. Mit Adamantan (**20**) wurden ausschließlich die Brückenkopf-Einschiebungsprodukte **21** und **22** erhalten. Demnach zeigen C–H-Bindungen bei der Insertion von **2** die Reaktionsabstufung *tert.* > *sek.* > *prim.*²⁸⁾.

Rotationsisomerie der Chlor(trichlorvinyl)cyclopropane **7**, **14** bzw. **15**

Überraschenderweise tritt in den ¹H-/¹³C-NMR-Spektren der meisten Chlor(trichlorvinyl)cyclopropan-Derivate jedes Signal verdoppelt auf. Besonders augenfällig ist dies



für das Signal des Protons 1-H der 2-Chlor-2-(trichlorvinyl)cyclopropan-carbonsäure-ester **15**. Da die reinen (*E*)- und (*Z*)-Diastereomeren getrennt vermessen wurden und beide dieses Phänomen zeigten, war es nur mit dem Vorliegen jeweils zweier, bei Normaltemperatur langsam ineinander übergehender Konformerer zu deuten. Nach der Kristallstrukturanalyse (s. o.) und Betrachtungen an Molekülmodellen konnte es sich dabei eigentlich nur um die beiden diastereomeren *gauche*-Konformerer **A-15** und **B-15** handeln (s. Abb. 2).

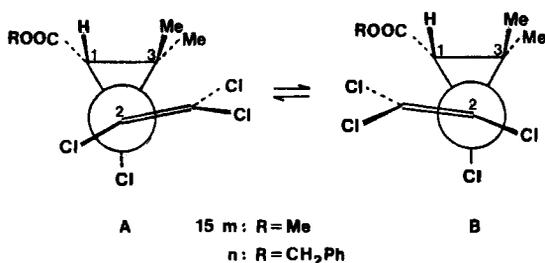


Abb. 2. Konformere der (*Z*)-2-Chlor-2-(trichlorvinyl)cyclopropan-carbonsäureester (*Z*)-**15**

Diese Vermutung ließ sich anhand der Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren von **15m** und **n** bestätigen. Bei Erhöhung der Temperatur über 300 K verbreitern sich zunächst die beiden Signale von 1-H; sie verschmelzen schließlich zu einer breiten Linie, die bei weiterem Temperaturanstieg wiederum ein scharfes Signal ergibt (s. Abb. 3). Die Signale von 1-H in (*Z*)-**15m** zeigen also ein typisches Koaleszenzverhalten²⁹⁾.

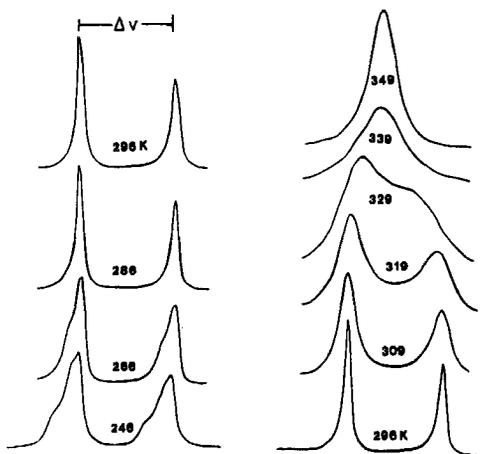


Abb. 3. Koaleszenzphänomen für das Signal von 1-H in (Z)-15m

Bei Abkühlung unterhalb 296 K wird ebenfalls eine Linienverbreiterung beobachtet (s. Abb. 3), die möglicherweise auf eine weitere, bisher nicht verstandene Konformationsumwandlung zurückgeht. Dadurch konnten die Parameter $\delta\nu$ und Δ , die für eine exakte Ermittlung der kinetischen Parameter des Austauschprozesses **A-15** \rightleftharpoons **B-15** nötig sind, nicht ausreichend genau bestimmt werden. Zur Auswertung wurde daher die bekannte Näherungsgleichung

$$\Delta G^\ddagger = 4.57 T_c \left(9.97 + \log \frac{T_c}{\delta\nu} \right) \text{ [cal/mol]}$$

verwendet³⁰⁾, die eine Abschätzung der Energiebarriere für das Austauschphänomen aus der Koaleszenztemperatur T_c erlaubt. Damit wurden für die Methyl- und Benzylester der diastereomeren (Z)- und (E)-(Trichlorvinyl)cyclopropan-carbonsäuren **15m** und **n** die Energiebarrieren der Konformationsänderung näherungsweise bestimmt (s. Tab. 2); dabei wurden, soweit möglich, jeweils mehrere koaleszierende Signalpaare

Tab. 2. Linienaufspaltungen, Koaleszenztemperaturen und freie Aktivierungsenthalpien bei den Methyl- (**15m**) und Benzylestern (**15n**)

Verb.	$\delta\nu$ [Hz] ^{a)}	T_c [K]	ΔG^\ddagger [kcal/mol] (Mittelwert)	ΔG^\ddagger [kJ/mol] (Mittelwert)
(Z)-15m	17.65	338	17.4	72.8
	64.6	368	17.8	74.5
	16.9 ^{b)}	333	17.1 (17.4)	71.6 (72.8)
(E)-15m	1.8	335	18.7	78.3
	7.54	347	18.4 (18.6)	77.0 (77.8)
(Z)-15n	26.37	340	17.9	74.9
	16.18	330	17.7	74.1
	6.15	313	17.5 (17.7)	73.3 (74.1)
(E)-15n	8.08	347	18.4 (18.4)	77.0 (77.0)

^{a)} $\delta\nu$ wurde für alle Verbindungen bei 296 K bestimmt. — ^{b)} Gemessen in [D₈]Toluol.

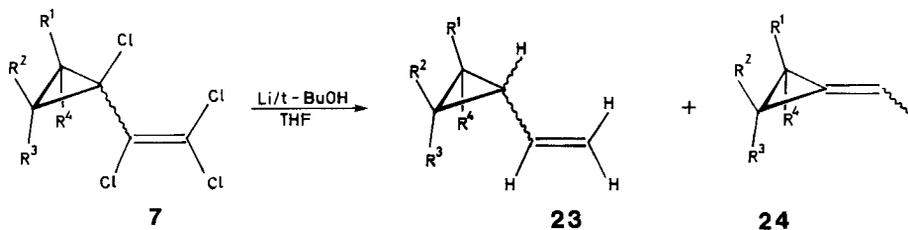
herangezogen. Die so erhaltenen Torsionsbarrieren zwischen 17.4 und 18.6 kcal/mol sind ungewöhnlich hoch für das Vinylcyclopropanssystem^{27,31}. Nach Vergleichsuntersuchungen an weniger substituierten Halogenvinylcyclopropanen sind die hohen Barrieren nur auf eine 2-Cl ... 2'-Cl-Wechselwirkung sowie einen Stützeffekt durch die 1- und 3-Substituenten auf das 2-Cl am Dreiring zurückzuführen³². Schlüssig ist, daß die (*E*)-konfigurierten Ester eine um ca. 1 kcal/mol höhere Torsionsbarriere aufweisen als die (*Z*)-konfigurierten.

Vinylcyclopropane durch reduktive Dechlorierung der 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane 7

Die oben beschriebene Addition von thermisch aus TCP erzeugtem Perchlorvinylcarben an Olefine eröffnet gleichzeitig einen neuen allgemeinen Zugang zu Vinylcyclopropanen, von denen einige wegen der häufig glatt verlaufenden Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung³³ als Vorstufen für Cyclopenten-Derivate interessant sind.

Tatsächlich gelang die vollständige reduktive Dechlorierung der Addukte 7 problemlos mit Lithium/*tert*-Butylalkohol in Tetrahydrofuran (s. Schema 4). Dabei entstanden außer den Vinylcyclopropanen 23 in wechselnden Anteilen die Ethylidencyclopropane 24 als Nebenprodukte. Die spektroskopischen Daten der jeweiligen Reduktionsprodukte (s. Tab. 3) stützen gleichzeitig die Konstitutionszuordnung der ursprünglichen Addukte 7 von TCP an die Olefine 6. Unter anderem entsprechen die ¹H-NMR-Daten von *endo*-23j, *exo*-23j und von 23a den Literaturangaben für die authentischen bzw. ähnliche Verbindungen³⁴. Die bei der Reduktion gefundenen *endo/exo*- und (*Z/E*)-Isomerenanteile beweisen allerdings nicht, daß im Ausgangsmaterial die gleiche Isomerenverteilung vorlag; denn die Bildung der Ethylidencyclopropan-Derivate 24 zeigt, daß die Reaktion offenbar über eine Zwischenstufe verläuft, auf der eine *exo/endo*- bzw. (*Z/E*)-Isomerisierung möglich ist.

Schema 4



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴		R ¹	R ²	R ³	R ⁴
a	Me	Me	Me	Me	f	Et	H	H	Me	j	-[CH ₂] ₄ -	H	H	
b	Me	Me	Me	H	g	Et	Et	H	H	k	-[CH ₂] ₅ -	H	H	
c	Me	H	H	Me	h	Et	H	Et	H	l	-[CH ₂] ₆ -	H	H	
d	Me	Me	H	H	i	<i>n</i> Pr	H	H	H	m	-[CH ₂] ₄ -	Me	H	
e	Me	H	Me	H										

Die reduktive Entfernung der vier Chlorsubstituenten aus den Verbindungen 7 verläuft auch nur dann ohne Komplikationen, wenn man Lithium mit geringem (< 1%) Natriumanteil verwendet. Denn die Wiederholung der Reduktion von 7a mit Lithium

Tab. 3. Charakteristische Daten der Vinylcyclopropane **23** und Ethylidencyclopropane **24** aus der reduktiven Dechlorierung der Addukte von TCP an die Olefine **6**. Chemische Verschiebungen in δ_{TMS}

Edukt; Produkt (Ausb.). – Charakteristische Daten

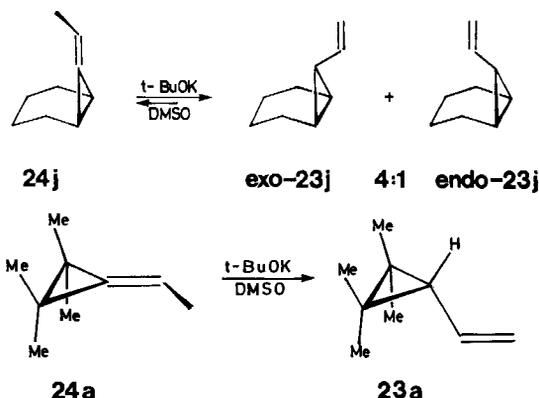
7a; 23a	(43%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.95 (bs, 6H), 1.04 (bs, 6H), 1.23 (d, 1H), 4.88–5.14 (m, 2H), 5.37–5.74 (m, 1H) C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 87.11 H 12.91
7a; 24a	(8%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 1.04 (s, 6H), 1.10 (s, 6H), 1.65 (d, 3H), 5.50 (q, 1H)
7b; (E)-23b	(18%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.50–1.11 (m, 11H), 4.82–5.06 (m, 2H), 5.35–5.70 (m, 1H)
7b; (Z)-23b	(16%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.70–1.29 (m, 11H), 4.92–5.20 (m, 2H), 5.36–5.72 (m, 1H)
7b; 24b	(7%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.99–1.18 (m, 10H), 1.73 (d, 3H), 5.60 (m, 1H) C_8H_{14} (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 (E)-23b: Gef. C 87.05 H 12.98 (Z)-23b: Gef. C 86.41 H 12.45 24b: Gef. C 87.15 H 12.84
7d; (E)-23d	(22%). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 0.63 (m, 1H), 0.73 (m, 2H), 0.97 (dd, 6H), 4.68–4.78 (m, 2H), 5.27 (m, 1H)
7d; (Z)-23d	(18%). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 0.91 (m, 8H), 1.37 (m, 1H), 4.91–5.10 (m, 2H), 5.47 (m, 1H) C_7H_{12} (96.2) Ber. C 87.42 H 12.58 (E)-23d: Gef. C 87.32 H 12.69 (Z)-23d: Gef. C 87.36 H 12.70
7e; 24e	(24%). – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 0.61 (m, 2H), 1.00 (dd, 6H), 1.73 (d, 3H), 4.69 (q, 1H) C_7H_{12} (96.2) Ber. C 87.42 H 12.58 Gef. C 87.37 H 12.64
7g; (E)-23g	(42%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.7–1.26 (m, 8H), 1.26 bis 1.6 (m, 5H), 4.75–5.12 (m, 2H), 5.27–5.70 (m, 1H)
7g; (Z)-23g	(15%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.85–1.10 (m, 8H), 1.3 bis 1.6 (m, 5H), 4.93–5.21 (m, 2H), 5.36–5.72 (m, 1H)
7g; 24g	(11%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.86–1.20 (m, 7H), 1.24–1.60 (m, 5H), 1.78 (d, 3H), 5.65 (q, 1H) C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 (E)-23g: Gef. C 87.07 H 12.89 (Z)-23g: Gef. C 87.02 H 12.88 24g: Gef. C 87.14 H 13.05
7h; 23h	(51%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.5–1.95 (m, 13H), 4.92–5.14 (m, 2H), 5.39–5.85 (m, 1H) C_9H_{16} (124.2) Ber. C 87.02 H 12.98 Gef. C 87.13 H 13.00
7i; (E)-23i	(16%). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 0.3–1.5 (m, 11H), 4.65 bis 5.05 (m, 2H), 5.15–5.50 (m, 1H)
7i; (Z)-23i	(17%). – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): 0.5–1.8 (m, 11H), 4.8 bis 5.15 (m, 2H), 5.3–5.73 (m, 1H) C_8H_{14} (110.2) Ber. C 87.19 H 12.81 (E)-23i: Gef. C 87.01 H 12.83 (Z)-23i: Gef. C 87.15 H 12.76
7j; exo-23j	(17%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 0.9–1.5 (m, 7H), 1.6 bis 2.2 (m, 4H), 4.78–5.12 (m, 2H), 5.24–5.60 (m, 1H)
7j; endo-23j	(17%). – $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 1.4–2.15 (m, 11H), 5.05–5.4 (m, 2H), 5.58–5.95 (m, 1H)

Tab. 3 (Fortsetzung)

Edukt; Produkt (Ausb.). – Charakteristische Daten	
7j; 24j	(6%). – ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): 1.2–2.0 (m, 10H), 5.8 (m, 1H) C ₉ H ₁₄ (122.2) Ber. C 88.45 H 11.55 <i>exo</i> -23j: Gef. C 88.46 H 11.61 <i>endo</i> -23j: Gef. C 88.44 H 11.63 24j: Gef. C 88.32 H 11.52
7k; <i>exo</i> -23k	(24%). – ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): 0.9–2.35 (m, 12H), 4.73–5.10 (m, 2H), 5.3–5.9 (m, 1H)
7k; <i>endo</i> -23k	(20%). – ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): 0.9–2.1 (m, 12H), 4.96 bis 5.28 (m, 2H), 5.6–5.98 (m, 1H) C ₁₀ H ₁₆ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 <i>exo</i> -23k: Gef. C 88.21 H 11.80 <i>endo</i> -23k: Gef. C 88.01 H 11.97
7l; <i>exo</i> -23l	(34%). – ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): 0.6–2.2 (m, 14H), 4.76 bis 5.1 (m, 2H), 5.27–5.8 (m, 1H)
7l; <i>endo</i> -23l	(18%). – ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): 0.75–1.10 (m, 2H), 1.1 bis 1.92 (m, 12H), 4.96–5.27 (m, 2H), 5.46–5.83 (m, 1H) C ₁₁ H ₁₈ (150.3) Ber. C 87.93 H 12.07 <i>exo</i> -23l: Gef. C 88.08 H 11.87 <i>endo</i> -23l: Gef. C 88.10 H 12.08
7m; <i>endo/exo</i> -23m	(43%). – ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): 0.70–2.14 (m, 12H), 4.8–5.22 (m, 2H), 5.32–5.86 (m, 1H)
7m; 24m	(17%). – ¹ H-NMR (100 MHz, CDCl ₃): 1.10–1.96 (m, 12H), 5.64 (dq, 1H). C ₁₀ H ₁₆ (136.2) Ber. C 88.16 H 11.84 <i>endo/exo</i> -23m: Gef. C 88.11 H 11.91 24m: Gef. C 87.93 H 11.63

aus einer anderen Bezugsquelle, das vermutlich einen höheren Anteil an Natrium enthielt, ergab neben den üblichen Produkten **23a** und **24a** zwei weitere, bisher nicht identifizierte Kohlenwasserstoffe; entsprechend ging die Ausbeute an **23a** von 43 auf 34% zurück. Aus **7e** bildete sich mit diesem Lithium nur das Ethylidencyclopropan **24e**. Eine nachträgliche Isomerisierung von **23e** zu **24e** scheidet aus, denn das Vinylcyclopropan ist thermodynamisch stabiler³⁵) als das Ethylidencyclopropan.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die Verbindungen **24j** und **24a** bei Raumtemperatur unter Stickstoff mit Kalium-*tert*-butylat in DMSO gerührt. Erwartungsgemäß trat Isomerisierung zu den entsprechenden Vinylcyclopropanen **23j** und **23a** ein; und zwar lagen beim Norcaranderivat nach der Basenbehandlung **23j** und **24j** im Verhältnis 10:1 vor, während bei **23a** gaschromatographisch kein Ausgangsmaterial mehr nachgewiesen werden konnte. Damit ist es möglich, bei der reduktiven Enthalogenie rung der Chlor(trichlorvinyl)cyclopropane **7** durch nachgeschaltete Basenbehandlung der Produktmischung weitgehend einheitliche und damit leichter isolierbare Vinylcyclopropane **23** in guten bis sehr guten Ausbeuten zu erhalten. Die Konstitutions- und Konfigurationszuordnung der Kohlenwasserstoffe **23** und **24** basiert hauptsächlich auf ihren ¹H-NMR-Spektren; alle ergaben darüber hinaus befriedigende C,H-Analysenwerte (s. Tab. 3).



Da in den meisten Fällen die Kopplungskonstanten nicht ohne größeren Aufwand zu bestimmen waren, wurden Parallelen gesucht zu solchen Vinylcyclopropan-Derivaten, deren Konstitution anhand einer Analyse der Kopplungskonstanten bekannt war. So ist seit längerem literaturkundig, daß die Signale von Vinylprotonen in Vinylcyclopropanen mit abnehmender Temperatur eine diamagnetische Verschiebung zeigen; dies ist gleichbedeutend mit einer Zunahme des Anteils des energieärmeren *ap*-Konformeren^{27,31}.

Überträgt man diesen Befund auf das Problem der *Z/E*- und *endo/exo*-Isomeren-Zuordnung, so sollte aufgrund der größeren gegenseitigen Beeinflussung der Substituenten bei den (*Z*)- bzw. *endo*-Isomeren die *sc*-Form einen relativ höheren Anteil im Konformerengleichgewicht haben und entsprechend die chemische Verschiebung der Vinylprotonen beeinflussen. Tatsächlich liegen bei diesen Isomeren die Resonanzfrequenzen für 1-H bei tieferem Feld.

Wegen der geringen sterischen Wechselwirkung in (*E*)- bzw. *exo*-Isomeren ist der Anteil der *ap*- gegenüber der *sc*-Form höher, was entsprechend das Signal der 1-Protonen zu höherem Feld verschiebt. Die Ergebnisse dieser Überlegung stehen im Einklang mit der gesicherten Isomeren-Zuordnung für **23j** bzw. **23b**, die auf einer genauen Bestimmung der Kopplungskonstanten beruht³⁴.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den Firmen *Hoechst AG*, *BASF AG* und *Dynamit Nobel AG* unterstützt. Herrn Priv.-Doz. Dr. U. Behrens, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, danken wir für die Kristallstrukturanalyse.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian HA 100, Perkin-Elmer R 32, Bruker WH 270 und WH 400 ($\delta = 0$ für Tetramethylsilan, $\delta = 7.27$ für Benzol). – ¹³C-NMR: Varian XL 100, Bruker WP 60, WP 80 und WH 270 ($\delta = 0$ für Tetramethylsilan). – IR: Bodenseewerk Perkin-Elmer 125, 257, 297 und 399. – MS: Varian MAT CH-4 und CH-7 sowie 112 (als Teile einer GC-MS-Kopplung). – GC analytisch: Hewlett-Packard F + M 810, Siemens L 402; präparativ: Varian 920 mit 3/8"-Trennsäulen aus Aluminium oder Teflon; Trägermaterial: Chromosorb W-AW-DMCS 80/100 mesh (für analytische 1/8"-Säulen) bzw. 50/80 mesh für 3/8"-Säulen.

Tetrachlorcyclopropan (**1** = TCP) wurde nach Tobey und West¹²⁾ dargestellt. Die Ausbeute der 1. Stufe, Pentachlorcyclopropan, ließ sich bis auf 45% steigern, wenn mit einem größeren Überschuß Trichlorethylen (2.5 l auf 1 kg Natriumtrichloracetat) gearbeitet wurde. Gute Ausbeuten (bis zu 83%) bei der Dehydrochlorierung zu TCP erzielte man nur, wenn max. 100 g Pentachlorcyclopropan eingesetzt wurden. Gute Durchmischung und die genaue Einhaltung einer Reaktionstemperatur von $75 \pm 5^\circ\text{C}$ (Innenthermometer) sind essentiell.

Umsetzung von Olefinen mit TCP (1), allgemeine Arbeitsvorschrift: Eine Mischung von 5.0 mmol Olefin und 5.0 mmol TCP wurde in einer abgeschmolzenen Glasampulle (Länge 300 mm, Innendurchmesser 10 mm, Wandstärke 2.5 mm), die zum Schutz von einem zylindrischen Stahlmantel (Länge 400 mm, Durchmesser 50 mm, Wandstärke 2 mm) mit verschraubbarem Deckel umgeben war, in einem Trockenschrank erhitzt. Öffnungen im Deckel des Stahlmantels sorgten für den nötigen Druckausgleich im Falle einer Explosion der Glasampulle. Die Reaktionszeiten wurden durch eine Zeitschaltuhr vorgegeben, wobei die Aufheiz- und Abkühlphase nicht in den angegebenen Reaktionszeiten berücksichtigt sind. Zur Aufarbeitung wurde die meist schwarze, zähflüssige Reaktionsmischung mit 2–3 ml Methylenchlorid aufgenommen und durch Umkondensieren unter vermindertem Druck oder präparative Gaschromatographie gereinigt. Detaillierte Angaben über Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und Aufarbeitungsbedingungen sind in den folgenden Einzelversuchsbeschreibungen enthalten. Bei größeren Ansätzen wurden entsprechend größere dickwandige Glasampullen benutzt.

1-Chlor-1-(trichlorvinyl)spiropentan (4): 880 mg (5.0 mmol) **1** und 300 mg (6.8 mmol) Methylenchloro-*cyclopropan* (**3**) wurden 1 Woche auf 120°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 3 ml Methylenchlorid verdünnt und gaschromatographisch gereinigt (GC 920, 60 cm 10% PMPE, 100°C).

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 211 mg (20%) *1,1,2,3,3-Pentachlor-1-propen* (**5**)¹⁸⁾.

II (3.5): 240 mg (21%) **4**.

1-Chlor-2,2,3,3-tetramethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (7a): 3.5 g (19.6 mmol) TCP und 1.7 g (20.0 mmol) Tetramethylethylen (**6a**) wurden, auf zwei Glasampullen verteilt, 12 h auf 180°C erhitzt. Das Produkt wurde anschließend destilliert. Ausb. 4.2 g (82%), Sdp. $75^\circ\text{C}/0.05$ Torr.

(Z/E)-1-Chlor-2,2,3-trimethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (7b): 880 mg (5.0 mmol) TCP und 350 mg (5.0 mmol) 2-Methyl-2-buten (**6b**) wurden 14 h auf 180°C erhitzt und aus dem Reaktionsgemisch alle leichtflüchtigen Anteile im Wasserstrahl-Vakuum bei einer Badtemp. von 80°C destillativ entfernt. Der Rückstand wurde bei 0.05 Torr bis 120°C Badtemp. umkondensiert, Ausb. 1082 mg (88%) *(Z/E)-7b*, Isomerenverhältnis 4:1 (GC L 402, 1.5 m 3% Trinitril, 70°C).

1-Chlor-2,2-dimethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (7c): 320 mg (5.7 mmol) Isobuten (**6c**) und 880 mg (5.0 mmol) TCP wurden 8 h auf 180°C erhitzt und die Produkte anschließend durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 0.4 m 10% PMPE, 90°C) gereinigt.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 120 mg (11%) **5**.

II (2.2): 275 mg (24%) **7c**.

III (3.9): 160 mg (14%) *1,1,2,3-Tetrachlor-2-(2-methyl-2-propenyl)cyclopropan* (**8**)²⁰⁾. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.61$ (s, 3H), 3.12 (s, 2H), 4.72 (bs, 1H), 4.88 (bs, 1H), 6.64 (s, 1H). – IR (Film): 3080, 3020, 2970, 1652 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1610, 1440, 1151, 902, 750, 690, 635, 605 cm^{-1} . – $^{13}\text{C-NMR}$ (15.08 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.10, 44.97, 48.66, 67.55, 115.11, 139.17$.

$\text{C}_7\text{H}_8\text{Cl}_4$ (234.0) Ber. C 35.94 H 3.45 Cl 60.62 Gef. C 34.30 H 3.45 Cl 60.39

(Z/E)-1-Chlor-cis-2,3-dimethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (7d): 880 mg (5.0 mmol) TCP und 280 mg (5.0 mmol) *cis*-2-Buten (**6d**) wurden 18 h auf 180°C erhitzt. 240 mg der Reaktionsmi-

schung wurden anschließend durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 1.5 m 10% Trinitril, 100 °C) getrennt.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 160 mg (67%) (Z)-7d.

II (1.1): 27 mg (11%) (E)-7d.

1-Chlor-trans-2,3-dimethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (7e): Wie vorstehend wurden 880 mg (5.0 mmol) TCP und 280 mg (5.0 mmol) *trans*-2-Buten (6e) umgesetzt. Ausb. 882 mg (76%).

(Z/E)-1-Chlor-2-ethyl-2-methyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (7f): 1.2 g (6.8 mmol) TCP und 480 mg (6.8 mmol) 2-Methyl-1-buten (6f) wurden 14 h auf 170 °C erhitzt. Die gaschromatographische Reinigung (GC 920, 0.4 m 10% PMPE, 110 °C) ergab zwei Produkte.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 115 mg (8%) 5.

II (4.6): 779 mg (46%) 7f.

(Z/E)-1-Chlor-cis-2,3-diethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (7g): 756 mg (4.3 mmol) TCP und 504 mg (6.0 mmol) *cis*-3-Hexen (6g) wurden 16 h auf 180 °C erhitzt. Das Produkt wurde gaschromatographisch isoliert (GC 920, 0.2 m 10% SE 30, 80 °C). Ausb. 709 mg (61%).

1-Chlor-trans-2,3-diethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (7h): 756 mg (4.3 mmol) TCP und 504 mg (6.0 mmol) *trans*-3-Hexen (6h) wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen umgesetzt und gereinigt. Ausb. 582 mg (52%).

(Z/E)-1-Chlor-2-propyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (7i): 350 mg (5.0 mmol) 1-Penten (6i) und 880 mg (5.0 mmol) TCP wurden 18 h auf 180 °C erhitzt. Das Produkt wurde gaschromatographisch (GC 920, 0.4 m 10% PMPE, 100 °C) gereinigt. Ausb. 916 mg (79%).

endo/exo-7-Chlor-7-(trichlorvinyl)bicyclo[4.1.0]heptan (7j): 352 mg (2.0 mmol) TCP und 164 mg (2.0 mmol) Cyclohexen (6j) wurden 72 h auf 150 °C erhitzt. Anschließend wurden aus dem Reaktionsgemisch die leichtflüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum bei 80 °C entfernt und der Rückstand bei gleicher Badtemp. und 0.01 Torr umkondensiert. Ausb. 440 mg (66%).

endo/exo-8-Chlor-8-(trichlorvinyl)bicyclo[5.1.0]octan (7k): 756 mg (4.3 mmol) TCP und 575 mg (6.0 mmol) Cyclohepten (6k) wurden 12 h auf 180 °C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie beim Cyclohexenderivat, nur wurde bei einer Badtemp. von 120 °C umkondensiert. Ausb. 746 mg (64%).

endo/exo-9-Chlor-9-(trichlorvinyl)bicyclo[6.1.0]nonan (7l): 1.02 g (5.8 mmol) TCP und 0.64 g (5.8 mmol) Cycloocten (6l) wurden 12 h auf 180 °C erhitzt und das Reaktionsgemisch wie vorstehend aufgearbeitet. Ausb. 1.22 g (73%).

endo/exo-7-Chlor-1-methyl-7-(trichlorvinyl)bicyclo[4.1.0]heptan (7m): 880 mg (5.0 mmol) TCP und 480 mg (5.0 mmol) 1-Methyl-1-cyclohexen (6m) wurden 12 h auf 180 °C erhitzt. Das Produkt wurde durch Umkondensieren bei 0.05 Torr (Badtemp. 100 °C) gereinigt. Ausb. 938 mg (69%).

Addition von TCP an Norbornen (9): 880 mg (5.0 mmol) TCP und 470 mg (5.0 mmol) 9 wurden 1 Woche auf 120 °C erhitzt. Anschließend wurden alle leichtflüchtigen Verbindungen bei 100 °C Badtemp. abdestilliert, und der Rückstand wurde durch präparative Gaschromatographie gereinigt (GC 920, 50 cm 10% SE 30, 110 °C).

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 341 mg (25%) *endo-3-Chlor-exo-3-(trichlorvinyl)-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan (11)*.

II (2.0): 231 mg (17%) *4-Chlor-3-(trichlorvinyl)bicyclo[3.2.1]oct-2-en (12)*.

(Z/E)-2-Chlor-3,3-dimethyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropan-carbonsäure-ethylester (14a): 2.8 g (25.0 mmol) 3-Methyl-2-butensäure-ethylester (13a) und 4.4 g (25.0 mmol) TCP wurden 92 h auf 150 °C erhitzt. Nach Abdestillieren der leichtflüchtigen Anteile im Wasserstrahlvak. bei 100 °C

wurde der zähflüssige Rückstand bei 0.01 Torr/Badtemp. 120°C umkondensiert. Ausb. 4.39 g (61%).

(Z/E)-2-Chlor-3,3-dimethyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropancarbonsäure (14c): 2.0 g (11.5 mmol) TCP und 1.56 g (10.0 mmol) 3-Methyl-2-butensäure-*tert*-butylester (**13b**) wurden 24 h auf 170°C erhitzt. Anschließend wurden alle flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvak./100°C Badtemp. abdestilliert und der Rückstand bei 140°C/0.01 Torr umkondensiert. Ausb. 1.79 g (64%).

(Z/E)-2-Chlor-3,3-dimethyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropancarbonylchlorid (14d): In einer ca. 400 ml fassenden Glasampulle wurden 23.0 g (0.147 mol) 3-Methyl-2-butensäure-*tert*-butylester (**13b**) und 30.0 g (0.173 mol) TCP 6 h auf 170°C erhitzt. Dann wurden im Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. bei 80°C alle leichtflüchtigen Anteile entfernt. Der zähflüssige Rückstand wurde mit 50 ml Thionylchlorid versetzt und 2 h bei 70°C gerührt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Rest bei 85–90°C/0.05 Torr destilliert. Ausb. 20.3 g (47%).

(Z/E)-2-Chlor-3,3-dimethyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropancarbonsäure-benzylester (15n): Zu 477 mg (1.8 mmol) Säurechlorid **14d** in 20 ml wasserfreiem Ether tropfte man unter Rühren bei 0°C eine Lösung von 1.0 g (12.7 mmol) Pyridin und 1.0 g (9.3 mmol) Benzylalkohol und rührte 1 h bei Raumtemperatur. Anschließend wurde die dunkelrote Lösung auf 20 ml Eis gegossen, die organische Phase 2mal mit je 50 ml verd. Salzsäure und 2mal mit je 50 ml Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt (Laufmittel Pentan/Ether 4:1).

I (rel. R_F 0.52): 450 mg (62%) (*Z*)-**15n**. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 0.80 + 0.82 (2 s, 3H), 1.46 + 1.52 (2 s, 3H), 1.98 + 2.07 (2 s, 1H), 4.96 (m, 2H), 7.13 (m, 5H). – IR (Film): 3090, 3060, 3030, 2960, 2930, 1735 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1585 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1496, 1453, 1446, 1399, 1392, 1310, 1255, 1197, 1153, 1115, 950, 909, 832, 790, 752, 698, 679 cm^{-1} .

II (0.64): 73 mg (10%), (*E*)-**15n**. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.48 + 1.55 (2 s, 3H), 1.58 (s, 3H), 2.24 + 2.45 (2 s, 1H), 5.20 (m, 2H), 7.10 (m, 5H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Cl}_4\text{O}_2$ (368.1) Ber. C 48.95 H 3.83 Cl 38.53 (*Z*) Gef. C 48.75 H 3.90 Cl 38.54
(*E*) Gef. C 48.99 H 3.84 Cl 38.90

(Z/E)-2-Chlor-3,3-dimethyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropancarbonsäure-methylester (15m): Eine Lösung von 1.0 g (31.2 mmol) Methanol und 1.0 g (12.7 mmol) Pyridin wurde unter Rühren und Eiskühlung innerhalb von 5 min zu 0.50 g (1.9 mmol) Säurechlorid **14d** in 20 ml Ether getropft, die Mischung noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann wie bei der Darstellung von **15n** aufgearbeitet. Nach Einengen der Lösung wurde der Rückstand durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 0.5 m 10% PMPE, 140°C) gereinigt. Die reinen Isomeren konnten jedoch erst nach zweimaliger Trennung erhalten werden.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 161 mg (29%) (*Z*)-**15m**. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.35 (s, 3H), 1.45 + 1.53 (2 s, 3H), 2.17 + 2.41 (2 s, 1H), 3.73 (s, 3H). – IR (Film): 2950, 1745 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1580 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1430, 1401, 1382, 1309, 1244, 1195, 1176, 1160, 1031, 935, 853, 821, 678 cm^{-1} . – $^{13}\text{C-NMR}$ (67.88 MHz, CDCl_3): δ = 17.74, 24.29, 25.22, 33.98, 36.99, 38.22, 40.17, 52.75, 55.99, 57.12, 126.20, 127.50, 132.60, 133.30, 168.43.

II (1.3): 69 mg (13%) (*E*)-**15m**. – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): δ = 1.43 + 1.51 (2 s, 3H), 1.53 + 1.54 (2 s, 3H), 2.14 + 2.35 (2 s, 1H), 3.70 + 3.71 (2 s, 3H). – IR (Film): 1741 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1584 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}_4\text{O}_2$ (292.0) Ber. C 37.02 H 3.45 Cl 48.56 (*Z*) Gef. C 36.89 H 3.42 Cl 48.76
(*E*) Gef. C 36.83 H 3.45 Cl 48.50

Versuch zur Addition von TCP an 1-Brom-2-methyl-1-propen: 675 mg (5.0 mmol) 1-Brom-2-methyl-1-propen und 880 mg (5.0 mmol) TCP wurden in einer Ampulle 12 h auf 170 °C erhitzt. Neben polymeren Anteilen wurde nur **5** mit ca. 25proz. Ausb. gefunden.

Addition von TCP an 3-Methyl-2-butenoylchlorid (13d): 880 mg (5.0 mmol) TCP und 590 mg (5.0 mmol) **13d** in 4 ml CCl₄ wurden 5 h auf 170 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel und die leichtflüchtigen Anteile abdestilliert und der Rückstand bei 0.01 Torr/Badtemp. 120 °C umkondensiert. Ausb. 132 mg (9%) (Z/E)-**14d**.

Addition von TCP und Acrylonitril (13f): 880 mg (5.0 mmol) TCP, 1.5 g (28.0 mmol) **13f** und 10 mg *tert*-Butylbrenzcatechin wurden 2 h auf 160 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt.

I ($R_F = 0.52$): 70 mg (5%) (Z)- oder (E)-2-Chlor-2-(trichlorvinyl)cyclopropancarbonitril (**14f**).
II (0.48): 61 mg (4%) (E)- oder (Z)-**14f**.

(Z/E)-2-Chlor-3,3-dimethyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropancarbonitril (14e): 405 mg (5.0 mmol) 3,3-Dimethylacrylonitril (**13e**) und 1.5 g (8.5 mmol) TCP wurden 36 h auf 160 °C erhitzt. Anschließend wurden die leichtflüchtigen Anteile im Wasserstrahlvak. bei 80 °C Badtemp. entfernt. Der Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt (Laufmittel Chloroform). Ausb. 230 mg (18%).

(Z/E)-2-Chlor-(E)-3-phenyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropancarbonsäure-methylester (14g): 810 mg (5.0 mmol) *trans*-Zimtsäure-methylester (**13g**) und 880 mg (5.0 mmol) TCP wurden 12 h auf 180 °C erhitzt. 400 mg der Reaktionsmischung wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt (Laufmittel Ether/Pentan).

I ($R_F = 0.25$): 103 mg (13%) **13g**.
II (0.31): 148 mg (37%) (Z/E)-**14g**.

(E/Z)-2-Chlor-(E)-3-methyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (14h): 2.0 g (11.5 mmol) TCP und 1.14 g (10.0 mmol) Crotonsäure-ethylester (**13h**) wurden 10 h auf 180 °C erhitzt. Die Produkte wurden durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 0.6 m 10% PMPE, 130 °C) getrennt.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 1.58 g (54%) (E)-**14h**.
II (1.2): 347 mg (12%) (Z)-**14h**.

(Z/E)-2-Chlor-(E)-3-methyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropancarbonylchlorid (14k): In einer dickwandigen Ampulle (Inhalt ca. 300 ml) wurden 14.0 g (0.10 mol) Crotonsäure-*tert*-butylester (**13i**) und 20.0 g (0.12 mol) TCP 12 h auf 180 °C erhitzt. Alle leichtflüchtigen Anteile wurden im Wasserstrahlvak./Badtemp. 100 °C abdestilliert, und der Rückstand wurde mit 50 g (0.42 mol) Thionylchlorid 2 h auf 70 °C erhitzt. Nach Abdestillieren des überschüssigen Thionylchlorids wurde der Rückstand rektifiziert. Sdp. 60–68 °C/0.05 Torr, Ausb. 12.5 g (47%).

Umsetzung von TCP mit n-Hexan (16): 700 mg (3.97 mmol) TCP und 700 mg (8.1 mmol) **16** wurden in der für Olefine beschriebenen Weise 48 h auf 180 °C erhitzt. Nach dem analytischen Gaschromatogramm (GC L 402, 1.5 m 3% Trinitril, 110 °C) enthielt das Reaktionsgemisch vier Produkte, von denen drei präparativ nicht getrennt werden konnten, sie wurden daher als Gemisch isoliert (GC 920, 0.4 m 10% Trinitril, 100 °C).

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 141 mg (17%) **5**.

II (4.2): 257 mg (23%) Gemisch von 43% 1,1,2,3-Tetrachlor-4-ethyl-1-hepten (**17**); 43% 1,1,2,3-Tetrachlor-4-methyl-1-octen (**18**) und 1,1,2,3-Tetrachlor-1-nonen (**19**). Eine präparative Trennung von **17**, **18**, **19** gelang bisher nicht. – ¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.94 - 1.25$ (m,

4H), 1.25–1.86 (br. m, 6H), 1.86–2.47 (br. m, 3H), 4.90 + 5.04 (2 d, 1H). – IR (Film): 2960, 2930, 2870, 1590 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1465, 1380, 1145, 945, 925, 916, 795, 725, 640 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_4$ (264.0) Ber. C 40.94 H 5.34 Cl 53.71 Gef. C 40.72 H 5.36 Cl 53.56

Umsetzung von TCP mit Adamantan (20): 300 mg (5.1 mmol) TCP und 800 mg (5.9 mmol) **20** wurden 5 h auf 180 °C erhitzt. Aus dem Reaktionsgemisch wurden bei 25 °C/0.01 Torr alle leichtflüchtigen Bestandteile und überschüssiges **20** abdestilliert. Das Destillat enthielt neben **20** auch 1,1,2,3,3-Pentachlor-1-propen (**5**). Der Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Pentan) gereinigt.

I ($R_{\text{F}} = 0.49$): 125 mg (5%) *1,3-Bis(1,2,3,3-tetrachlor-2-propenyl)adamantan (22)*. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3\text{--}2.3$ (m, 14H), 4.95 (s, 2H).

II (0.62): 450 mg (28%) *1-(1,2,3,3-Tetrachlor-2-propenyl)adamantan (21)*. – $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.3\text{--}2.4$ (m, 15H), 4.92 (s, 1H).

I $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Cl}_8$ (491.9) Ber. C 39.07 H 3.28 Cl 57.66 Gef. C 38.85 H 3.28 Cl 53.42

II $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_4$ (313.1) Ber. C 49.71 H 5.13 Cl 45.75 Gef. C 49.28 H 5.12 Cl 45.05

*Allgemeine Vorschrift zur reduktiven Dechlorierung der Chlor(trichlorvinyl)cyclopropane **7**³⁶:* 100 mmol in kleine Stücke geschnittenes Lithium, 50 mmol *tert*-Butylalkohol, 4 mmol Wasser und 4 mmol Chlor(trichlorvinyl)cyclopropan in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden 3 h unter Rückfluß gehalten. Anschließend wurde auf 100 ml Wasser und 50 ml Pentan gegossen, und die beiden Phasen wurden getrennt. Die wäßrige Phase wurde 2mal mit je 50 ml Pentan extrahiert und die organische Phase 5mal mit je 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen der vereinigten Lösungen über Natriumsulfat wurde das Pentan und ein Teil des Tetrahydrofurans über eine 40-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch getrennt.

*Reduktion von **7a**:* 1170 mg (4.56 mmol) **7a** lieferten nach der GC-Trennung (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 55 °C) zwei Produkte.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 46 mg (8%) *3-Ethyliden-1,1,2,2-tetramethylcyclopropan (24a)*.

II (1.4): 243 mg (43%) *1,1,2,2-Tetramethyl-3-vinylcyclopropan (23a)*.

*Reduktion von **7b**:* 806 mg (3.26 mmol) **7b** gaben nach gaschromatographischer Isolierung (GC 920, 5 m 10% SE 30, 50 °C) drei Produkte.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 23 mg (7%) *2-Ethyliden-1,1,3-trimethylcyclopropan (24b)* (Gemisch von zwei Isomeren im Verhältnis 1 : 1).

II (1.1): 62 mg (18%) *(E)-1,1,2-Trimethyl-3-vinylcyclopropan [(E)-23b]*.

III (1.2): 57 mg (16%) *(Z)-1,1,2-Trimethyl-3-vinylcyclopropan [(Z)-23b]*.

*Reduktion von **7g**:* 1300 mg (5.00 mmol) (*Z/E*)-**7g** gaben nach präparativer GC (GC 920, 2 m 10% SE 30, 60 °C):

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 262 mg (42%) *(E)-cis-1,2-Diethyl-3-vinylcyclopropan [(E)-23g]*.

II (1.3): 68 mg (11%) *cis-1,2-Diethyl-3-ethylidencyclopropan (24g)*.

III (1.8): 96 mg (15%) *(Z)-cis-1,2-Diethyl-3-vinylcyclopropan [(Z)-23g]*.

*Reduktion von **7h**:* Aus 360 mg (1.4 mmol) **7h** wurden nach präparativer GC (GC 920, 2 m 10% SE 30, 60 °C) 89 mg (51%) *trans-1,2-Diethyl-3-vinylcyclopropan (23h)* erhalten.

*Reduktion von **7d**:* 800 mg (2.7 mmol) **7d** ergaben nach der präparativen GC (GC 920, 5 m 10% SE 30, 50 °C) zwei Produkte:

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 58 mg (22%) *(E)-cis-1,2-Dimethyl-3-vinylcyclopropan [(E)-23d]*.

II (1.3): 47 mg (18%) *(Z)-cis-1,2-Dimethyl-3-vinylcyclopropan [(Z)-23d]*.

Reduktion von 7e: Aus 1500 mg (6.46 mmol) **7e** konnte nach der Reduktion nur ein Produkt isoliert werden (GC 920, 5 m 10% SE 30, 50°C). Ausb. 115 mg (24%) *1-Ethyliden-trans-2,3-dimethylcyclopropan* (**24e**).

Reduktion von 7i: 970 mg (3.9 mmol) (*E/Z*)-**7i** gaben nach präparativer GC (GC 920, 5 m 10% SE 30, 70°C):

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 10 mg, Produkt konnte nicht identifiziert werden.

II (1.1): 67 mg (16%) (*E*)-*1-Propyl-2-vinylcyclopropan* [(*E*)-**23i**].

III (1.2): 71 mg (17%) (*Z*)-*1-Propyl-2-vinylcyclopropan* [(*Z*)-**23i**].

Reduktion von 7j: 1230 mg (5.00 mmol) **7j** gaben nach präparativer GC (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 25°C) zwei Fraktionen. Die Fraktion I wurde erneut gaschromatographisch (GC 920, 2 m 10% PMPE, 50°C) getrennt und lieferte die Fraktion 1/1 und 1/2.

I/1 (rel. Ret.-Zeit 1.0): 39 mg (6%) *7-Ethylidenbicyclo[4.1.0]heptan* (**24j**).

I/2 (1.3): 106 mg (17%) *exo-7-Vinylbicyclo[4.1.0]heptan* (*exo*-**23j**).

II (1.2, bezogen auf I mit 1.0): 107 mg (17%) *endo-7-Vinylbicyclo[4.1.0]heptan* (*endo*-**23j**).

Reduktion von 7k: Aus 540 mg (1.98 mmol) **7k** erhielt man nach präparativer GC (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 55°C) zwei Fraktionen:

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 64 mg (24%) Gemisch von 95% *exo-8-Vinylbicyclo[5.1.0]octan* (*exo*-**23k**) und – nach ¹H-NMR – 5% *8-Ethylidenbicyclo[5.1.0]octan* (**24k**).

II (1.2): 54 mg (20%) *endo-8-Vinylbicyclo[5.1.0]octan* (*endo*-**23k**).

Reduktion von 7l: Aus 1.05 g (3.68 mmol) **7l** erhielt man nach präparativer GC (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 85°C) drei Fraktionen.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 188 mg (34%) *exo-9-Vinylbicyclo[6.1.0]nonan* (*exo*-**23l**).

II (1.1): 73 mg (13%), nach analytischem Gaschromatogramm (GC F + M, 1.5 m 3% SE 30, 70°C) Gemisch aus 21% *exo*-**23l**, 36% **24l** (identifiziert anhand des ¹H-NMR-Spektrums) und 43% *endo*-**23l**.

III (1.2): 97 mg (18%) *endo-9-Vinylbicyclo[6.1.0]nonan* (*endo*-**23l**).

Reduktion von 7m: Aus 785 mg (2.9 mmol) *endo/exo-7m* entstanden laut analytischem Gaschromatogramm (GC F + M, 1.5 m 3% SE 30, 70°C) drei Substanzen, die präparativ getrennt wurden (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 65°C).

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 42 mg (17%) *7-Ethyliden-1-methylbicyclo[4.1.0]heptan* (**24m**) (Gemisch aus zwei Isomeren im Verhältnis 1 : 1).

II (1.2): 145 mg (43%) *endo/exo-1-Methyl-7-vinylbicyclo[4.1.0]heptan* (**23m**).

III (1.3): 27 mg (8%), konnte nicht identifiziert werden.

Isomerisierung von 24j: In einem 25-ml-Rundkolben wurden unter Stickstoff 86 mg (0.7 mmol) **24j** mit 424 mg (3.8 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 3 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde auf 25 ml Wasser gegossen und 2mal mit je 20 ml Pentan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel über eine 40-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand durch präparative GC (GC 920, 2 m 10% PMPE, 50°C) getrennt. Ausb. 54 mg (63%) *endo/exo-23j*, Isomerenverhältnis 1 : 4 laut analytischem Gaschromatogramm (GC L 402, 1.5 m 4% PMPE, 25°C), Konstitutionsbeweis durch Vergleich mit authentischem Material (s. o.).

30 mg (0.24 mmol) eines 4 : 3-Isomeregemischs von **24a** und **23a** wurden unter Stickstoff 5 d mit 150 mg (1.34 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 2 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid gerührt. Laut analytischem Gaschromatogramm (GC L 402, 1.5 m 3% OV 101, 40°C) lagen dann **23a** und **24a** im Verhältnis 10 : 1 vor. Die anschließende präparative Trennung (GC 920, 1.5 m 10% SE 30, 60°C) ergab 21 mg (67%) **23a**, Konstitutionsbeweis durch Vergleich mit authentischem Material.

- 1) Siehe *M. G. Steinmetz, R. Srinivasan und W. J. Leigh*, *Rev. Chem. Intermediates* **5**, 57–105 (1984), und dort zit. Lit.
- 2) ^{2a)} *P. D. Gardner*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 767. – ^{2b)} *A. Padwa*, *Acc. Chem. Res.* **12**, 310 (1979), und dort zit. Lit.
- 3) Vgl. z. B. *G. L. Closs, L. E. Closs und W. A. Böll*, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3796 (1963).
- 4) *E. J. York, W. Dittmar, J. R. Stevenson und R. G. Bergman*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 5680 (1973).
- 5) Siehe hierzu auch *H. D. Hartzler* in *R. A. Moss und M. Jones jr.*, *Carbenes*, Vol. II, S. 43, Wiley, New York 1975.
- 6) *M. L. Manion und H. D. Roth*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6919 (1975).
- 7) Siehe z. B. *R. G. Salomon, M. F. Salomon und F. R. Heyne*, *J. Org. Chem.* **40**, 756 (1975).
- 8) *M. Franck-Neumann und C. Buchecker*, *Angew. Chem.* **82**, 549 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 526 (1970).
- 9) *M. Franck-Neumann und J. J. Lohmann*, *Angew. Chem.* **89**, 331 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 323 (1977).
- 10) Vgl. *M. Regitz*, *Angew. Chem.* **87**, 259 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 222 (1975), und dort zit. Lit.
- 11) *R. A. Moss und R. C. Munjal*, *Synthesis* **1979**, 425.
- 12) *S. W. Tobey und R. West*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2478 (1966).
- 13) Mit konjugierten Dienen reagiert TCP als Dienophil, siehe *D. C. F. Law und S. W. Tobey*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2376 (1968).
- 14) Vorläufige Mitteilung: *W. Weber und A. de Meijere*, *Angew. Chem.* **92**, 135 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 138 (1980).
- 15) *S. W. Tobey und R. West*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 2481 (1966).
- 16) *W. Weber, U. Behrens und A. de Meijere*, *Chem. Ber.* **114**, 1196 (1981).
- 17) *W. Weber und A. de Meijere*, unpublizierte Ergebnisse. Vgl. *W. Weber*, Dissertation, Univ. Göttingen 1980.
- 18) *A. Roedig und E. Degener*, *Chem. Ber.* **86**, 1469 (1953).
- 19) Hier wird die Bezeichnung *endo/exo-* bzw. *(E)/(Z)*-Konfiguration unter Beachtung der Sequenzregel (vgl. *V. Prelog und G. Helmchen*, *Angew. Chem.* **94**, 614 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 567 (1982); *R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog*, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 385 (1966)) angewandt, d. h. *endo* bzw. *exo* geben bei den Tetrachlorvinylcyclopropan-Derivaten immer die Stellung des Chlorsubstituenten an.
- 20) *F. Seyed-Mahdavi*, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1982.
- 21) Diese Dreiringöffnung ist vom *exo*-Dichlorcarben-Addukt des Norbornens bekannt, vgl. *W. C. Jefford und W. Wojnarowski*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 199; *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3212 (1967).
- 22) Vgl. *M. Elliott und N. F. Janes*, *Chem. Rev.* **78**, 473 (1978); *D. Arlt, M. Jautelat und R. Lantusch*, *Angew. Chem.* **93**, 719 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 703 (1981).
- 23) *H. Staudinger und L. Ruzicka*, *Helv. Chim. Acta* **7**, 177 (1924).
- 24) ^{24a)} Vgl. auch *R. W. Miller, R. D. H. Murray und R. A. Raphael*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 555. – ^{24b)} *C. F. Carbers, M. S. Beukes, C. Ehlers und M. J. McKenzie*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 77. – ^{24c)} *H. Lehmkuhl und K. Mehler*, *Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1841. – ^{24d)} *M. J. Devos, J. N. Denis und A. Krief*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1847.
- 25) Die Röntgenstrukturanalyse wurde freundlicherweise von Herrn Priv.-Doz. Dr. U. Behrens, Institut für Anorganische Chemie der Universität Hamburg, durchgeführt. Einzelheiten zur Kristall-Strukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51 213, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 26) Vgl. *S. H. Schei und A. de Meijere*, *Tetrahedron* **41** (1985), im Druck.
- 27) *A. de Meijere und W. Lüttke*, *Tetrahedron* **25**, 2047 (1969).
- 28) Vgl. *W. Kirmse*, *Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue*, S. 28, Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- 29) Vgl. *H. Günther*, *NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., S. 222 ff., Thieme, Stuttgart 1983.
- 30) Vgl. *G. Binsch*, *The Study of Intramolecular Rate Processes by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance*, in *N. L. Allinger und E. L. Eliel* Hrsg., *Topics in Stereochemistry*, Bd. 3, Interscience, New York 1968. Siehe auch in Lit.²⁹⁾, S. 229.
- 31) ^{31a)} *G. R. DeMaré und J. S. Martin*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5033 (1966). – ^{31b)} *H. Günther und H. Klose*, *Chem. Ber.* **104**, 3898 (1971). – ^{31c)} *H. Günther und D. Wendisch*, *Chem. Ber.* **104**, 3914 (1971). – ^{31d)} *G. R. DeMaré und M. Peterson*, *J. Mol. Struct.* **89**, 213 (1982), und dort zit. Lit.

- 32) *Th. Liese, W. Göthling und Sch. Keyaniyan*, unveröffentlichte Ergebnisse. Vgl. *Th. Liese*, Dissertation, Univ. Hamburg 1983.
- 33) *M. C. Flowers und H. M. Frey*, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3547. Vgl. auch *J. J. Gajewski*, *Hydrocarbon Thermal Rearrangement*, Academic Press, New York 1981.
- 34) ^{34a)} Vgl. Lit.⁷⁾. — ^{34b)} Vgl. Lit.^{31a)}.
- 35) Vgl. *W. A. Beavers, S. E. Wilson, B. Gordon, R. B. Bates und A. R. Romano*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1675.
- 36) In Anlehnung an die Methode von *T. Jacobson*, *Chem. Scr.* **2**, 121 (1972).

[207/84]