

Synthese und Solvolyse von Cyclopropylidenalkylestern

Michael Hanack* und Ferdinand Pradl

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen,
Lehrstuhl für Organische Chemie II,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 12. Juli 1985

Zur Untersuchung der Solvolysereaktionen der Cyclopropylidenalkylester **8**, **9** und **10b, f, g** wurden die Cyclopropylidenalkohole **8a**, **9a** und **10a** synthetisiert. Die Darstellung von 2-Cyclopropylidencyclobutanol (**10a**) gelang durch Wittig-Reaktion des Tetrahydropyranyl-ethers **28** mit Cyclopropylidetriphenylphosphoran und Hydrolyse des entstehenden THP-Ethers **29**. Die Solvolyse der Cyclopropylidenalkylester **8f** und **10b** in Lösungsmitteln unterschiedlicher Ionisierungsstärke ergab Produkte, die sich sowohl von den mesomeren Allylkationen **11** ↔ **11'** bzw. **14** als auch von den unter Ringöffnung entstandenen Kationen **13** bzw. **36** ableiten. Umlagerungsreaktionen zu den Vinylkationen **12** bzw. **15** wurden nicht beobachtet.

Synthesis and Solvolyses of Cyclopropylidenealkyl Esters

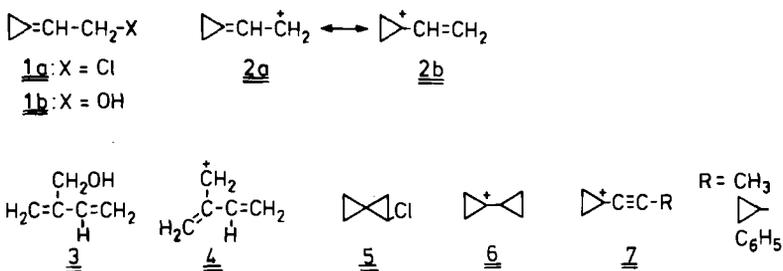
The cyclopropylidene alcohols **8a**, **9a**, and **10a** are synthesized to study the solvolyses reactions of cyclopropylidenealkyl esters **8**, **9**, and **10b, f, g**. The preparation of 2-cyclopropylidencyclobutanol (**10a**) is achieved by Wittig reaction of its tetrahydropyranyl ether **28** with cyclopropylidetriphenylphosphorane and hydrolysis of the tetrahydropyranyl ether **29** formed. The solvolyses of cyclopropylidenealkyl esters **8f** and **10b** in solvents of varying ionizing power yield products formed via the intermediate mesomeric allyl cations **11** ↔ **11'** or **14**, respectively, as well as from the ring-opened cations **13** or **36**, respectively. Rearrangement reactions to form vinyl cations **12** or **15** are not observed.

Das Verhalten von Allylderivaten bei Solvolysereaktionen war Gegenstand vieler mechanistischer Untersuchungen¹⁾. So wurde vor allem der Einfluß der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittelleffekte)²⁾ und von Substituenten in α -, β - und γ -Position der Allylderivate³⁾ auf Mechanismus, Kinetik und Produktverteilung bei Solvolysereaktionen ausführlich studiert.

Solvolysereaktionen von Allylderivaten, bei denen die allylische Doppelbindung Bestandteil einer Methylencyclopropanbindung ist, sind dagegen kaum untersucht worden. Beschrieben wurde lediglich die Solvolyse des 2-Cyclopropylidenethylchlorids (**1a**) in 80% Dioxan/Wasser, wobei über das mesomere Kation **2** die Alkohole **1b** und **3** im Verhältnis ca. 1:1 erhalten werden⁴⁾.

Bei dem zunächst entstehenden Allylkation **2** erhebt sich die Frage, inwieweit die Mesomerie eines Allylkations durch die Methylencyclopropanbindung gestört wird, wobei zu beachten ist, daß die mesomere Grenzform **2b** ein substituiertes Cyclopropylkation darstellt. Dieses kann leicht durch disrotatorische Ringöffnung

in ein Allylkation **4** übergehen⁵, wodurch offenkettige Solvolyseprodukte entstehen, wie es hier der Fall ist⁴.

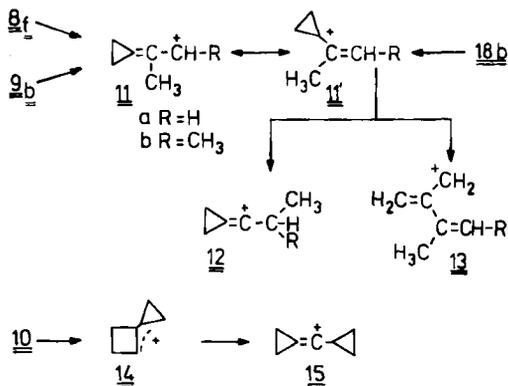
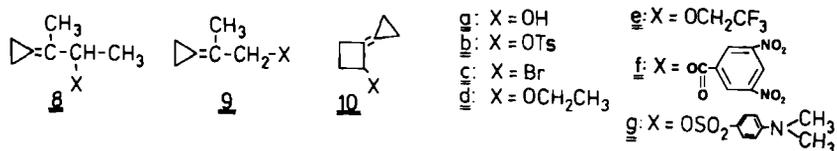


Auch bei der Hydrolyse des Spiropentylchlorids **5**⁶ wird durch eine zweimalige Cyclopropylallyl-Umlagerung das Allylkation **4** erhalten; das durch eine allylische Doppelbindung stabilisierte Cyclopropylkation **2b** kann auch hier nicht abgefangen werden.

Auch Cyclopropyltosylat⁷ und 1-Phenylcyclopropyltosylat⁸ ergeben bei der Acetolyse nur die entsprechenden Allylacetate. Mit dem durch einen Cyclopropanring stabilisierten Kation **6** wurde dagegen erstmals ein Cyclopropylkation unter Solvolysebedingungen abgefangen⁹. Auch substituierte 1-Ethynylcyclopropyl-Kationen **7** konnten in Abhängigkeit vom Substituenten R bei Solvolysereaktionen der entsprechenden Tosylate nachgewiesen werden¹⁰.

Im folgenden berichten wir über Darstellung und Solvolysereaktionen der Cyclopropylidenalkylsysteme **8**, **9** und **10**.

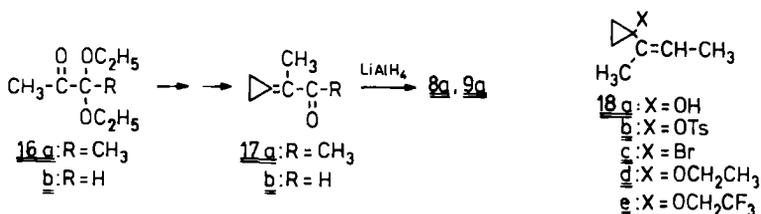
Die in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke erhaltenen Solvolyseprodukte sollten auch darüber Aufschluß geben, ob die aus **8b**, **c**, **f**, **g**, **9b**, **c**, **f**, **g** und



10b, c, f, g entstehenden Allylkationen **11**, **11'** und **14** in die stabilisierten Vinylkationen (Cyclopropyldenmethyl-Kation)¹¹ **12** und **15** umlagern können.

Synthesen

Für die Darstellung der reaktiven Cyclopropyldenalkyl-Derivate **8–10** wurden zunächst die entsprechenden Alkohole **8a–10a** benötigt. **8a** und **9a** wurden durch selektive Reduktion von 3-Cyclopropylden-2-butanon (**17a**) bzw. 2-Cyclopropyldenpropanal (**17b**) mit Lithiumaluminiumhydrid gewonnen. **17a** und **b** wurden wie beschrieben¹² durch Wittig-Reaktion und Deketalisierung aus den Vorstufen **16** erhalten. **16a** war einfacher als beschrieben¹³ durch Ketalisierung von Biacetyl mit Orthoameisensäure-triethylester zugänglich. Die Umsetzung des primären Alkohols **9a** mit *p*-Tosylchlorid in Pyridin¹⁴ ergab nicht das Tosylat **9b**, sondern zu 90% flüchtige Produkte, die nicht näher untersucht wurden. Die analogen Reaktionen des sekundären Alkohols **8a** und seines Lithiumsalzes führten ebenfalls nicht, wie erwartet, zum Tosylat **8b**, sondern neben flüchtigen Produkten zum Tosylat **18b**. Zur Erklärung nehmen wir an, daß das zunächst entstehende Tosylat **8b** durch Eliminierung von *p*-Toluolsulfonsäure teilweise zu einem flüchtigen Butadienderivat sowie durch Umlagerung nach Ionenpaarrückkehr¹⁵ zum stabileren Tosylat **18b** reagiert.



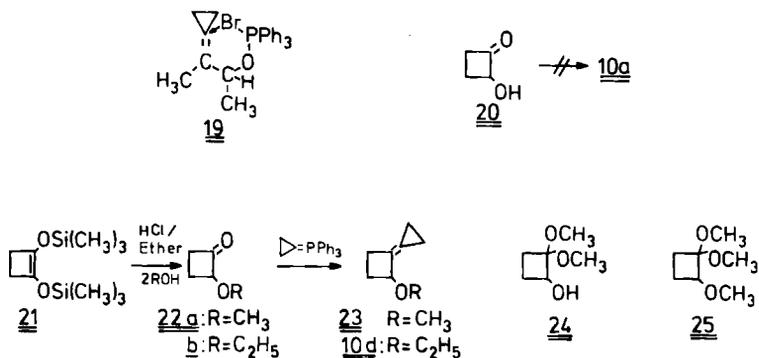
Die weniger reaktiven Dinitrobenzoate **8f** und **9f** konnten nach bekannten Methoden¹⁶ dargestellt werden.

Die Strukturzuordnung des Tosylats **18b** wurde aufgrund der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren getroffen. Im ¹H-NMR-Spektrum weist die zusätzliche Aufspaltung des vinylichen Protons durch Allylkopplung (1.6 Hz) auf den 1-Methyl-1-propenyl-Rest und das AA'BB'-System der Cyclopropylprotonen¹⁷ auf den 1,1-disubstituierten Cyclopropanring hin.

Ein weiterer Beweis für die Struktur **18b** ist ein gekoppeltes ¹³C-NMR-Spektrum, das neben den Signalen der Tosylgruppe ein Singulett und ein Dublett im vinylichen Bereich zeigt. Charakteristisch für Verbindungen mit Cyclopropyldenstruktur wie **8** ist ein breites, schlecht aufgelöstes Multiplett der Cyclopropylprotonen, ein Quartett ohne Feinaufspaltung des Methinprotons und ein meist gut aufgelöstes Quintett (1.6 Hz) der allylischen Methylgruppe durch ⁵J-Kopplung mit den Cyclopropylprotonen. Zudem sind im gekoppelten ¹³C-NMR-Spektrum die Signale von beiden vinylichen C-Atomen Singulett.

Sämtliche Versuche, den Alkohol **8a** in das Bromid **8c** zu überführen, blieben erfolglos. Mit Triphenylphosphan und Tetrabrommethan¹⁸ sowie mit Triphenylphosphan und Brom¹⁹ wurde stets das umgelagerte Bromid **18c** als Hauptprodukt

erhalten. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß in beiden Fällen **19** als Zwischenstufe vorliegen dürfte. Auch die Bromierungen von **8a** mit Dimethylsulfid und *N*-Bromsuccinimid²⁰⁾ sowie mit Chlortrimethylsilan und Lithiumbromid²¹⁾ führten zum Bromid **18c**. Auch durch Umsetzung von **8a** mit Methansulfonylchlorid und Lithiumbromid²²⁾ konnte das Bromid **8c** nicht erhalten werden.



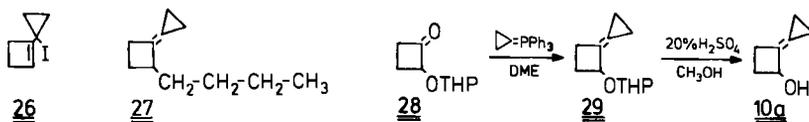
2-Cyclopropylidencyclobutanol (**10a**) sollte ausgehend von 2-Hydroxycyclobutanon (**20**)²³⁾ gewonnen werden. Obwohl Wittig-Reaktionen mit vergleichbaren Acyloinen erfolgreich durchgeführt wurden²⁴⁾, gelang es nicht, auf diese Weise das Acyloin **20** direkt in **10a** zu überführen. Dagegen konnten die entsprechenden Methyl- und Ethylether **22a** und **b** mit Cyclopropylidentriphenylphosphoran²⁵⁾ zu **23** und **10d** umgesetzt werden. Die Darstellung der Ether **22** gelang direkt aus dem Bis(trimethylsilyl)ether **21**²⁶⁾ mit chlorwasserstoff-gesättigtem Diethylether und stöchiometrischen Mengen Methanol bzw. Ethanol bei Raumtemperatur. Sämtliche Versuche, **22a** wie beschrieben²⁷⁾ aus **24** zu erhalten, ergaben stets ein Gemisch von **22a** und dessen Dimethylacetal **25**.

Trotz langwieriger Versuche konnten wir keinen Weg finden, die Ether **23** bzw. **10d** in 2-Cyclopropylidencyclobutanol (**10a**) zu überführen: Die Reaktionen des Methylethers **23** mit Chlortrimethylsilan/Natriumiodid²⁸⁾ sowie mit Iodtrimethylsilan und Pyridin²⁹⁾ ergaben bereits bei 0°C neben Polymeren eine unbekannte Verbindung, deren spektroskopische Daten mit dem Alkohol **10a** oder dessen intermediär auftretenden Trimethylsilylether nicht vereinbar waren. Mit Iodtrimethylsilan in Chloroform oder Tetrachlormethan³⁰⁾ entstand neben Polymerisationsprodukten nur das umgelagerte Iodid **26**. Mit Lewis-Säuren wie Bortrifluorid³¹⁾ und Eisen(III)-chlorid³²⁾ reagierte der Ether **23a** in Gegenwart von Acetanhydrid zu einem Acetat, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eine Methylencyclopropan-Struktur ausschloß.

Die Spaltung der Ether **23** und **10d** mit *n*-Butyllithium³³⁾ führte bei Temperaturen zwischen -78°C und Raumtemperatur stets überwiegend zum Kohlenwasserstoff **27**. Auch der Einsatz von *tert*-Butyllithium führte nicht zum Alkohol **10a**.

Die Darstellung des Alkohols **10a** gelang schließlich durch Umsetzung des Tetrahydropyranylethers **28**²⁷⁾ mit Cyclopropylidentriphenylphosphoran zu **29**

und Abspalten der Schutzgruppe. Die Strukturen von **29** und **10a** wurden durch die NMR-Spektren gesichert. Der THP-Ether **29** weist zwei Asymmetriezentren auf und liegt damit als ein Gemisch zweier Diastereomerer vor, was zu einer Verdoppelung von fast allen Signalen führt.

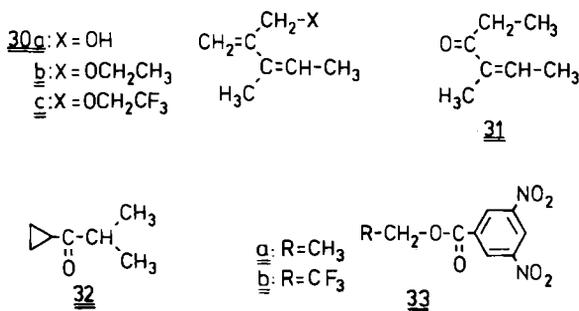


Aus dem Alkohol **10a** wurden nach bekannten Verfahren die Derivate **10b**⁽⁴⁾, **10f**⁽⁶⁾ und das 4-(Dimethylamino)benzolsulfonat (Damsylat) **10g**⁽³⁴⁾ dargestellt.

Solvolyse

Soweit nicht anders angegeben, wurden die Solvolyse mit Triethylamin als Puffer und Brombenzol als internem Standard durchgeführt. Die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte wurde gaschromatographisch ermittelt. Sie wurden zusätzlich durch ihre Massenspektren aus GC/MS-Kopplung und ihre ¹H-NMR-Spektren der durch PGC isolierten Verbindungen identifiziert.

Die Ergebnisse der Solvolyse des Dinitrobenzoats **8f** und des Tosylats **18b** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.



Die Solvolyseprodukte **8a, d, e** und **18a, d, e** leiten sich von den Allylkationen **11** und **11'**, die offenkettigen Produkte **30** von dem durch Cyclopropylallyl-Umlagerung entstandenen Kation **13** ($\text{R} = \text{CH}_3$) ab. Das Keton **31** ist vermutlich durch basenkatalysierte Ringöffnung⁽³⁵⁾ des Cyclopropanols **18a** entstanden.

Unter den Solvolyseprodukten wurde Cyclopropylisopropylketon (**32**)⁽³⁶⁾, das in wäßrigen Lösungsmittelgemischen aus dem Vinylkation **12** ($\text{R} = \text{CH}_3$) gebildet würde, nicht gefunden, d. h. eine Umlagerung des Allylkations $\text{11} \leftrightarrow \text{11}'$ durch Methylwanderung in das Vinylkation **12** ($\text{R} = \text{CH}_3$) tritt nicht ein.

Bei der Solvolyse des substituierten Vinylcyclopropyltosylats **18b** konnte nicht nur ein vinylich substituiertes Cyclopropylkation **11'**, sondern erstmals auch dessen mesomere Grenzform **11** abgefangen werden. Dies deutet auf eine hohe Stabilisierung des Cyclopropylkations **11'** hin, da es erst auf der Stufe des äußeren Ionenpaares⁽³⁷⁾ mit dem Lösungsmittel reagiert. Eine Aussage über die Ladungs-

verteilung im Allylkation $11 \leftrightarrow 11'$ aus dem Verhältnis der Solvolyseprodukte ist nur mit Vorsicht zu treffen, da das Kation $11'$ durch Cyclopropylallyl-Umlagerung zu **13** irreversibel³⁸⁾ dem mesomeren System entzogen wird.

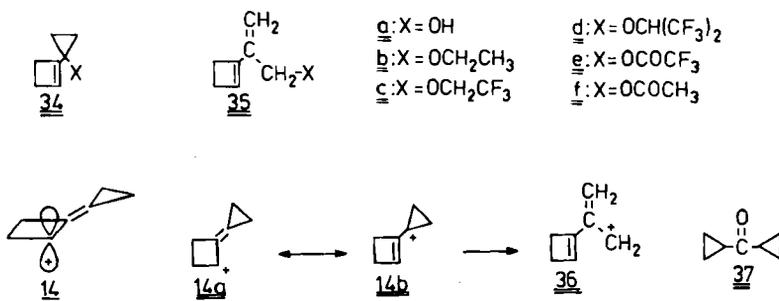
Tab. 1. Solvolyseprodukte des Dinitrobenzoats **8f** und des Tosylats **18b** in verschiedenen Lösungsmitteln (TFE = 2,2,2-Trifluorethanol)

Solvolysiertes Derivat	Lösungsmittel	Produkte in %										
		8a	8d	8e	18a	18d	18e	30a	30b	30c	31	nicht identif. Prod.
8f	100% TFE	-	-	23	-	-	29	-	-	46	-	2
	80% TFE/H ₂ O	18	-	11	17	-	13	17	-	18	-	6
	50% EtOH/H ₂ O	43	10	-	16	9	-	9	2	-	-	11
18b	100% TFE	-	-	13	-	-	25	-	-	59	-	3
	80% TFE/H ₂ O	16	-	7	18	-	11	24	-	24	-	-
	50% EtOH/H ₂ O	27	15	-	19	14	-	11	6	-	2	6

Die als „product spread“⁴¹⁾ bezeichnete unterschiedliche Produktzusammensetzung in den Solvolysen der doppelbindungsisomeren Ester **8f** und **18b** kann nach dem auf Allylkationen übertragenen Ionenpaarkonzept³⁷⁾ darauf zurückgeführt werden, daß das Allylkation $11 \leftrightarrow 11'$ teilweise bereits auf der Stufe der noch unsymmetrischen inneren Ionenpaare abgefangen wird. Dadurch wird die mesomere Grenzform mit der Struktur des solvolysierten Substrats bevorzugt. Bei den Solvolysen des Tosylats **18b** muß auch eine mit dem Austritt der Tosylgruppe konzertierte Ringöffnung zum Allylkation **13** als Konkurrenzreaktion in Betracht gezogen werden. Vor allem in den wenig nucleophilen Lösungsmitteln TFE und TFE/Wasser ergibt das Tosylat **18b** erheblich mehr Ringöffnungsprodukte **30** als das Dinitrobenzoat **8f**. Im stärker nucleophilen EtOH/H₂O-Gemisch wird die konzertierte Ringöffnung zurückgedrängt.

Alle Solvolysen des Dinitrobenzoats **9f** in absol. TFE, 80% TFE/H₂O und 50% EtOH/H₂O verliefen im Sinne einer S_N2-Reaktion am Carbonyl-Kohlenstoff: Einziges Solvolyseprodukt war stets der Alkohol **9a**, zudem konnten die Ethyl- und Trifluorethylester **33b** im Gaschromatogramm nachgewiesen werden. Das primäre Dinitrobenzoat **9f** zeigt damit ebenso wie das Cyclopropylidenethylchlorid **1a**⁴¹⁾ und das unsubstituierte Allylchlorid¹⁾ keine Tendenz zur Bildung eines primären Allylkations. Ein in Allylposition doppelt gebundener Cyclopropanring wie z. B. in Kation **2** liefert offensichtlich keinen Beitrag zur Stabilisierung eines primären Allylkations.

Da das Dinitrobenzoat **10f** in den oben genannten Lösungsmitteln und in 80proz. Hexafluorisopropylalkohol (HFIP/H₂O) ebenfalls nach S_N2 solvolysiert wurden, wurden die Solvolysen mit dem Tosylat **10b** durchgeführt. Die in Tab. 2 zusammengefaßten Solvolyseprodukte **10a, d, e, 34a–c** und **35a–e** leiten sich alle aus dem Allylkation **14** und dem aus der Cyclopropylallyl-Umlagerung resultierenden Kation **36** ab. Damit zeigen die Solvolyseprodukte auch hier, daß eine Umlagerung zum Vinylkation **15**, aus dem Dicyclopropylketon (**37**)⁴¹⁾ entstehen sollte, nicht eingetreten war.



Tab. 2. Solvolyseprodukte des Tosylats **10b** in verschiedenen Lösungsmitteln und des Damsylats **10g** in 67proz. Schwefelsäure (TFE = 2,2,2-Trifluorethanol, TFA = Trifluoressigsäure)

Solvolysiertes Derivat	Solvens	Produkte in %											
		<u>10a</u>	<u>10d</u>	<u>10e</u>	<u>34a</u>	<u>34b</u>	<u>34c</u>	<u>35a</u>	<u>35b</u>	<u>35c</u>	<u>35d</u>	<u>35e</u>	nicht identif. Prod.
<u>10b</u>	100% TFE	-	-	30	-	-	21	-	-	44	-	-	-
	80% TFE/H ₂ O	22	-	16	6	-	14	22	-	18	-	-	2
	50% EtOH/H ₂ O	39	22	-	13	8	-	13	4	-	-	-	1
	80% HFIP/H ₂ O	32	-	-	8	-	-	26	-	-	24	-	10
	100% TFA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	52	48
<u>10g</u>	67% H ₂ SO ₄	-	-	-	7	-	-	33	-	-	-	-	60 ^{a)}

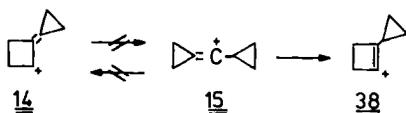
^{a)} Anteil an Dimerisierungsprodukten = 44%.

Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, trat auch bei der Solvolyse von **10b** in den stärker ionisierenden und schwächer nucleophilen Lösungsmitteln 80proz. HFIP/H₂O und abs. Trifluoressigsäure keine Umlagerung des Allylkations **14** in das Vinylkation **15** ein. Die erhöhte Lebensdauer des Allylkations **14** führte lediglich zu vermehrter Cyclopropylallyl-Umlagerung, wie die sehr hohen Anteile an **35a**, **35b** und **35e** und die vergleichsweise geringe Bildung des Alkohols **34a** zeigen. Derselbe Effekt wurde bei der Solvolyse des Damsylats **10g** in 67proz. Schwefelsäure beobachtet.

Das durch die 1-Cyclobutenylgruppe stabilisierte Cyclopropylkation **14b** konnte bei fast allen Solvolysen des Tosylats **10b** abgefangen werden. Dabei nahm, wie bei **8f** und **18b**, in der Reihe abs. TFE, 80proz. TFE/H₂O und 50proz. EtOH/H₂O der Anteil der Produkte mit Cyclopropyldenstruktur **8** zu, während der Anteil **35** mit geöffnetem Cyclopropanring bei etwa gleichbleibender Menge an Cyclopropylderivaten **34** abnahm.

Daß eine Ringverengung des Allylkations **14** zum Vinylkation **15** in keiner der kinetisch kontrollierten Solvolysen beobachtet werden konnte, zeigt, daß die Aktivierungsenergie für den Bruch der C-C-Bindung im Cyclobutanring zu hoch ist. Dies dürfte daran liegen, daß das nur teilweise gefüllte p-Orbital im Allylkation **14** zur Vierringebene senkrecht steht und so mit der zu lösenden Bindung nicht wechselwirken kann.

Über die relative Stabilität der Kationen **14** und **15** lassen sich aus diesen Ergebnissen keine quantitativen Schlüsse ziehen. Wie frühere Arbeiten³⁹⁾ gezeigt haben, tritt auch eine Ringerweiterung des Vinylkations **15** zum Allylkation **14** unter Solvolysebedingungen nicht ein. Die bessere Wechselwirkung des vakanten p-Orbitals in **15**⁽¹⁾ mit dem in der gleichen Ebene liegenden Cyclopropylydenring führt dagegen zur Umlagerung in das Cyclobutenylkation **38**⁽⁹⁾.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. — ¹H-NMR: Varian EM 360, Bruker WP 80, HFX 90, WH 90 und WH 400. — IR-Spektren: Philips PYE Unicam SP 1000. — Massenspektren: Varian MAT 311 und 1125 mit Gaschromatograph Carlo Erba Fractorap 2900.

Gaschromatographie: Für gepackte Säulen: Hewlett-Packard 5720 A (FID und 5750 G, FID und WLD); Stahlsäulen (2.5 m × 2 mm), belegt mit 10% Carbowax 20 M, OV 17, SE 30 und UCC W 982 auf Chromosorb PAW-DMCS 80/100 und Gaschrom Q 80/100; Trägergas Stickstoff. — Für Kapillarsäulen: Carlo Erba FTV 2150 mit FID, Glaskapillarsäulen (20–25 m × 0.3 mm), belegt mit Carbowax 20 M, SE 30 und UCC W 982; Auswertung mit HP-Integrator 3385 A; präparative Gaschromatographie: HP 5720 mit WLD, Stahlsäulen (2.5–3 m × 4 mm), belegt mit 10% und 8% Carbowax 20 M, 5% Carbowax 20 M + 2% KOH und 10% EGS auf Chromosorb PAW 80/100 und Chromosorb PAW-DMCS 80/100; Trägergas Helium.

3,3-Diethoxy-2-butanol (16a): Ein Gemisch aus Biacetyl (17.2 g, 0.20 mol), Orthoameisensäure-triethylester (35 ml), absol. Ethanol (30 ml) und *p*-Toluolsulfonsäure (0.50 g, 2.9 mmol) wird bei 75–80°C im Wasserbad gerührt, wobei in 2 h etwa 15 ml Ameisensäureethylester (Sdp. 52–56°C/760 Torr) über eine Vigreuxkolonne abdestilliert werden. Anschließend wird mit Triethylamin (0.9 ml, 6.5 mmol) neutralisiert und überschüssiges Ethanol bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert, Sdp. 51–56°C/1333 Pa, Ausb. 24.0 g (75%). — IR (Film): 1733 (C=O) cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1.2 (t, 6H, CH₂CH₃), 1.4 (s, 3H, CH₃-4), 2.25 (s, 3H, CH₃-1), 3.45 (q, 4H, CH₂).

3-Cyclopropylyden-2-butanol (8a) und 2-Cyclopropylyden-1-propanol (9a): Zu Lithiumaluminiumhydrid (1.0 g, 26.3 mmol) in absol. Ether (50 ml) werden unter Rühren das Keton **17a** bzw. der Aldehyd **17b** (50 mmol) in absol. Ether (10 ml) so getropft, daß der Ether mäßig siedet. Nach 30 min Erhitzen unter Rückfluß wird gekühlt, und dann zur Aufarbeitung in geringen zeitlichen Abständen Wasser (1 ml), 15proz. Natronlauge (1 ml) und Wasser (3 ml) zuge tropft, und 30 min wird bei Raumtemp. gerührt. Der dabei entstandene weiße und flockige Niederschlag von hygroskopischen, basischen Hydroxiden ließ sich leicht abfiltrieren. Die so wasserfrei erhaltene etherische Lösung wird i. Vak. eingengt und in einer Spaltrohrkolonne destilliert.

8a: Sdp. 67°C/1733 Pa, Ausb. 3.8 g (68%). — IR (Film): 3360 (OH), 3040 (C–H im Dreiring), 1705 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (80 MHz): δ = 0.98 (m, 4H, CH₂), 1.26 (d, 3H,

CH₃-1), 1.78 (quint, 3H, =CCH₃, ⁵J_H = 1.6 Hz), 2.13 (s, 1H, OH); 4.41 (q, 1H, 2-H). – ¹³C-NMR: δ = 0.0 (t, CH₂, ¹J_H = 158, ²J_H = 3 Hz); 2.7 (t), 12.6, 21.4 (2 × q, 2 × CH₃), 71.2 (d, C-2), 115.9 (s, C-1'), 127.5 (s, C-3). – MS: m/z = 112 (M⁺), 97 (– CH₃), 94 (– H₂O), 79 (– CH₃OH).

C₇H₁₂O (112.2) Ber. C 75.00 H 10.71 Gef. C 74.46 H 10.75

9a: Sdp. 74°C/2399 Pa, Ausb. 3.8 g (78%). – IR (Film): 3410 (OH), 3080 (C–H im Dreiring), 1690 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 1.00 (m, 4H, Dreiring-CH₂), 1.80 (quint, 3H, CH₃, ⁵J_H = 1.6 Hz), 1.95 (s, 1H, OH), 4.15 (quint, 2H, CH₂O, ⁵J_H = 1.4 Hz). – ¹³C-NMR: δ = 0.5, 2.1 (2 × t, Dreiring-CH₂), 17.6 (q, CH₃), 66.4 (t, CH₂O), 117.2 (s, C-1'), 123.9 (s, C-2). – MS: m/z = 98 (M⁺), 83 (– CH₃).

C₆H₁₀O (98.1) Ber. C 73.47 H 10.20 Gef. C 73.33 H 10.04

2-Ethoxycyclobutanon (22b): In absol. Ether (100 ml) wird bei Raumtemp. Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Dann werden 16 g (0.35 mol) Ethanol zugegeben und unter Rühren 20 g (87 mmol) 1,2-Bis(trimethylsiloxy)-1-cyclobuten (**21**)²³ in wenigen min zugetropft. Nach 30 min (GC-Kontrolle) ist die Reaktion beendet, und es wird mit Wasser verdünnt. Die wäßrige Phase wird mit Ether extrahiert, die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei Normaldruck und Destillation des Rückstandes i. Vak. wird das Produkt gaschromatographisch rein erhalten. Sdp. 54°C/1866 Pa, Ausb. 4.2 g (42%). – IR (Film): 2880 (CH von OCH₂), 1800 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 1.20 (t, 3H, CH₃), 1.5–3.0 (m, 4H, Ring-CH₂), 3.60 (q, 2H, CH₂), 4.65 (t, 1H, 2-H).

C₆H₁₀O₂ (114.1) Ber. C 63.14 H 8.83 Gef. C 63.43 H 8.97

(2-Cyclopropyldencyclobutyl)-methyl-ether (**23**) und -ethyl-ether (**10d**): Aus einer Natriumhydrid-Suspension (26 g) mit 60% Paraffin (enthält 16.3 g = 680 mmol Natriumhydrid) wird mit Petrolether (30–50°C) und absol. 1,2-Dimethoxyethan (DME) das Paraffin ausgewaschen. Nun werden absol. DME (700 ml), (3-Brompropyl)triphenylphosphoniumbromid²⁵ (158 g, 340 mmol) und eine katalytische Menge Ethanol zugefügt, und unter Stickstoff wird 4 h bei 70°C gerührt. Danach wird ebenfalls bei 70°C **22a** oder **22b** (170 mmol) in DME zugetropft und weitere 3 h bei gleicher Temp. gerührt. Nach Erkalten des Reaktionsansatzes wird mit Eiswasser (1 l) hydrolysiert, mehrmals mit Petrolether (30–50°C) extrahiert, die organische Phase zweimal mit Natriumchloridlösung und dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nun wird i. Vak. das Lösungsmittel entfernt und fraktioniert.

23: Sdp. 53°C/1596 Pa, Ausb. 8.9 g (42%). – IR (Film): 1630 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 1.7–2.7 (m, 4H, Cyclobutyl-H), 3.37 (s, 3H, CH₃), 4.47 (m, 1H, CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.5, 2.6 (t, Cyclopropyl-C), 24.0, 26.0 (t, Cyclobutyl-C), 55.5 (q, CH₃), 79.3 (d, CH), 113.1 (s, Cyclopropylden-C-1), 136.1 (s, Cyclobutyl-C-2). – MS: m/z = 123 (M⁺ – H), 109 (– CH₃), 91 (C₇H₇⁺).

C₈H₁₂O (124.1) Ber. C 77.36 H 9.75 Gef. C 77.50 H 9.89

10d: Sdp. 58–60°C/1596 Pa, Ausb. 10.1 g (43%). – IR (Film): 3060 (Cyclopropyl-C–H), 2880 cm⁻¹ (C–H von OCH₂). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.04 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 1.20 (t, 3H, CH₃), 1.8–2.6 (m, 4H, Cyclobutyl-H), 3.52, 3.77 (AB + q, 2H, CH₂), 4.55 (m, 1H, CH). – MS: m/z = 137 (M⁺ – H), 123 (– CH₃), 109 (– CH₂CH₃).

C₉H₁₄O (138.7) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.07 H 10.15

Spaltungsreaktionen des Methylethers 23: Mit Chlortrimethylsilan/Natriumiodid²⁶) und Iodtrimethylsilan/Pyridin²⁹) trat keine Spaltung ein.

Mit Iodtrimethylsilan³⁰: In einem trockenen Kölbchen wird der Ether **23** (93 mg, 0.75 mmol) in absol. Chloroform (0.2 ml) gelöst. Dann wird bei 0°C unter Stickstoff Iodtrimethylsilan (180 µl, 1.2 mmol) durch ein Septum zugespritzt. Dabei färbt sich die zuvor farblose Lösung sofort rotbraun. Das Gaschromatogramm einer sofort entnommenen Probe bestätigt, daß der Ether **23** spontan reagiert hat. Zur Aufarbeitung werden flüchtige Bestandteile im Wasserstrahlvak. abgesaugt. Der Rückstand wird bei Raumtemp. und 1.33 Pa umkondensiert, 1-(1-Iodcyclopropyl)-1-cyclobuten (**26**), Reinheit 90% (GC). — IR (Film): 3050 (Cyclopropyl-C—H), 1630 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.1–1.4 (AA'BB', 4H, Cyclopropyl-H), 2.1–2.3 (m, 4H, Cyclobuten-H), 5.71 (t, 1H, CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.8 (s, CI), 17.8 (t, Cyclopropyl-CH₂), 23.1 und 28.1 (t, Cyclobuten-CH₂), 129.5 (d, CH), 151.9 (s, quartäres vinyliches C). — MS: *m/z* = 220 (M⁺), 127 (I⁺), 93 (-I), 91 (C₇H₇⁺).

*Spaltung der Ether **23** und **10d** mit *n*-Butyllithium³³*

1-Butyl-2-cyclopropylidencyclobutan (**27**): Zu einer Lösung von **23** bzw. **10d** (1.2 mmol) in absol. Pentan (3 ml) wird bei Raumtemp. unter Stickstoff 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan (2.5 ml, 4 mmol) getropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird wäßrig aufgearbeitet. Es wird sowohl bei **23** als auch bei **10d** der Kohlenwasserstoff **27** erhalten, auch bei -78 und 0°C, Reinheit 70% (GC). — IR (Film): 3000 (C—H, sehr intensiv), 1640 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.9 (m, Cyclopropyl-H), 1.3 (m, Butyl-H), 1.1–2.5 (m, Cyclobutyl-H). — MS: *m/z* = 150 (M⁺), 135 (-CH₃), 121 (-C₂H₅), 107 (-C₃H₇), 93 (-C₄H₉).

Wittig-Reaktion mit 2-(Tetrahydro-2-pyranyloxy)cyclobutanon (**28**) zu 2-Cyclopropylidencyclobutyl-(tetrahydro-2-pyranyl)-ether (**29**): Ausgehend von Natriumhydrid (20.2 g, 840 mmol) und (3-Brompropyl)triphenylphosphoniumbromid²⁵ (195.2 g, 420 mmol) wird, wie bei **23** beschrieben (s. o.), das Ylid dargestellt. Zu diesem wird bei 70°C das Keton **28**²⁷ in DME zugetropft, und weitere 5 h wird bei dieser Temp. gerührt. Nach Absetzen des Niederschlags wird dekantiert, die Lösung mit Eiswasser hydrolysiert und mit Petrolether (30–50°C) extrahiert. Der Niederschlag wird mit Petrolether (30–50°C) gewaschen, und die vereinigten Extrakte werden mit gesättigter Natriumchloridlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird i. Vak. fraktioniert, Reinheit 95% (GC), Sdp. 44–45°C/5.32 Pa, Ausb. 22.6 g (57%). — IR (Film): 3060 (Cyclopropyl-C—H), 1140 cm⁻¹ (HC—O—CH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.94–1.26 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 1.46–1.65 (m, 4H, CH₂CH₂ in THP), 1.67–1.78 und 1.79–1.88 (m, 2H, CH₂CH), 1.93–2.13, 2.25–2.45 und 2.52–2.63 (m, 1, 2 und 1H, Cyclobutyl-H), 3.46–3.52 und 3.85–3.98 (m, 2H, CH₂O), 4.72 und 4.88 (2 t, 1H; *J* = 3.5 Hz, THP-CH). — ¹³C-NMR (CDCl₃)³²: δ = 0.3 und 1.0 sowie 1.6 und 1.7 (t, Cyclopropyl-CH₂), 18.4 und 18.7 (t, C-4 in THP), 23.3–23.7 (t, Cyclobutyl-CH₂), 24.9 (t, CH₂CH₂O), 26.4 und 26.8 (t, Cyclobutyl-CH₂), 29.9 und 30.0 (t, CH₂CH in THP), 60.6 und 61.6 (t, CH₂O), 73.2 und 74.1 (d, Cyclobutyl-CH), 94.4 und 97.0 (d, THP-CH), 111.5 und 112.2 (s, vinyl. Cyclopropyl-C), 129.2 und 130.5 (s, vinyl. Cyclobutyl-C). — MS: *m/z* = 194 (M⁺), 193 (-H), 85 (THP-Kation).

C₁₂H₁₈O₂ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34 Gef. C 73.88 H 9.58

2-Cyclopropylidencyclobutanol (**10a**): Zu einer Lösung von **29** (22.6 g, 116 mmol) in Methanol (115 ml) werden unter Rühren 20proz. Schwefelsäure (22 ml) analog Lit.²⁷ getropft. Nach 20 min Rühren bei Raumtemp. wird mit 10proz. Na₂CO₃-Lösung neutralisiert, mit Dichlormethan extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird destilliert. Sdp. 71–78°C/

1596 Pa, Ausb. 10.1 g (76%), Reinheit 90% (GC). Für die Spektren und Analysen wurden 600 mg der Hauptfraktion mit Dichlormethan auf Kieselgel chromatographiert, Reinheit 99% (GC). — IR (Film): 3380 (OH), 3060 cm^{-1} (Cyclopropyl C—H). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.92\text{--}0.99$ (m, 2H, Cyclopropyl- CH_2 , *trans*-ständig), 1.00–1.08 und 1.15–1.22 (m, 2H, Cyclopropyl- CH_2 , *cis*), 2.28 (s, 1H, OH), 1.82–1.95, 2.30–2.42 und 2.43–2.58 (m, 1, 2 und 1H, Cyclobutyl-H), 4.79 (m, 1H, CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.3$ und 1.6 (t, Cyclopropyl- CH_2), 23.6 und 30.2 (t, Cyclopropyl- CH_2), 71.9 (d, CH), 111.6 (s, vinyl. Cyclopropyl-C), 137.2 (s, vinyl. Cyclobutyl-C). — MS: $m/z = 110$ (M^+), 109 (–H), 91 (C_7H_7^+).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ (110.2) Ber. C 77.33 H 9.15 Gef. C 77.25 H 9.13

Die 3,5-Dinitrobenzoate **8f**, **9f** und **10f** werden nach Lit.¹⁶⁾ dargestellt:

2-Cyclopropylyden-1-methylpropyl-(3,5-dinitrobenzoat) (**8f**): Ausb. 91%, Schmp. 75 bis 76°C. — IR (KBr): 1730 (C=O), 1645 (aromat. C=C), 1575 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.08$ (m, 4H, Cyclopropyl-H), 1.55 (d, 3H, CH_3CHO), 1.90 (quint, 3H, $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$; $J = 1.6$ Hz), 5.84 (q, 1H, CHO), 9.11 und 9.17 (AB_2 , 3H, aromat.; $J = 2.23$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.1$, 3.4 (2 t, Cyclopropyl-C), 16.5, 18.7 (2 q, CH_3), 77.0 (d, CHO), 121.2 (s, vinyl. Cyclopropyl-C), 122.1 (d, Benzoat-C-4), 122.7 (s, Exomethylen-C), 129.3 (d, Benzoat-C-2), 134.7 (s, C—C=O), 148.7 (s, CNO₂), 161.7 (s, C=O).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$ (306.3) Ber. C 54.90 H 4.58 N 9.15 Gef. C 55.00 H 4.58 N 9.09

2-Cyclopropylydenpropyl-(3,5-dinitrobenzoat) (**9f**): Ausb. 82%, Schmp. 118°C. — IR (KBr): 1730 (C=O), 1645 (aromat. C=C), 1575 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.12$ (m, 4H, Cyclopropyl-H), 1.94 (quint, 3H, CH_2 ; $J = 1.6$ Hz), 5.02 (s, 2H, CH_2O), 9.15, 9.19 (AB_2 , 3 aromat. H; $J = 2.21$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.8$, 2.7 (2 t, Cyclopropyl-C), 18.0 (q, CH_3), 70.1 (t, CH_2O), 118.4 (s, vinyl. Cyclopropyl-C), 123.3 (s, Exomethylen-C), 122.2, 129.3, 134.1, 148.7 (aromat. C, Zuordnung und Multiplizität wie **8f**), 163.4 (s, C=O).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ (292.2) Ber. C 53.42 H 4.11 N 9.59 Gef. C 53.30 H 3.98 N 9.51

2-Cyclopropylyden-cyclobutyl-(3,5-dinitrobenzoat) (**10f**): Ausb. 93%, Schmp. 134°C. — IR (KBr): 3080 (Cyclopropyl-C—H), 1740 (C=O), 1630 (aromat. C=C), 1560 cm^{-1} (NO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10$ (m, 4H, Cyclopropyl-H), 2.24–2.86 (m, 4H, Cyclobutyl-H), 5.97 (m, 1H, CHO), 9.15, 9.20 (AB_2 , 3 aromat. H; $J = 2.15$ Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.7$, 2.4 (2 t, Cyclopropyl-C), 25.1, 26.8 (t, Cyclobutyl-C), 74.8 (d, CHO), 116.8 (s, vinyl. Cyclopropyl-C), 126.4 (s, vinyl. Cyclobutyl-C), 122.2, 129.3, 134.1, 148.7 (aromat. C, Zuordnung und Multiplizität wie **8f**), 161.9 (s, C=O).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ (304.3) Ber. C 55.27 H 3.98 N 9.21 Gef. C 55.13 H 3.87 N 9.12

2-Cyclopropylyden-cyclobutyl-(4-methylbenzolsulfonat) (**10b**) wird aus dem Alkohol **10a** nach Lit.¹⁴⁾ dargestellt. Ausb. 61%, Schmp. 65–66°C. — IR (KBr): 1605 (aromat. C=C), 1370, 1180 cm^{-1} (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.92\text{--}1.00$ (m, 2H, Cyclopropyl- CH_2 , *trans*-ständig), 0.83–0.91 und 1.02–1.11 (m, 2H, Cyclopropyl- CH_2 , *cis*), 2.11–2.22 und 2.25–2.35 (m, 2H, Cyclobutyl-3-H), 2.42 (s, 3H, CH_3), 2.36–2.48 und 2.56–2.67 (m, 2H, CH_2CHO), 5.38 (m, 1H, CHO), 7.31 (d, 2H, Benzol-3-H), 7.78 (d, 2H, Benzol-2-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.3$, 2.3 (2 t, Cyclopropyl-C), 21.4 (q, CH_3), 24.6 (t, Butyl-C-3), 27.6 (t, Butyl-C-4), 78.0 (d, CHO), 117.9 (s, vinyl. Cyclopropyl-C), 125.3 (s, vinyl. Cyclobutyl-C), 127.6 (d, Benzol-C-2), 129.6 (d, Benzol-C-3), 134.2 (s, CSO_2), 144.4 (s, Benzol-C-4).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (264.5) Ber. C 63.58 H 6.15 S 12.12 Gef. C 63.65 H 6.31 S 12.39

1-(1-Methyl-1-propenyl)cyclopropyl-(4-methylbenzolsulfonat) (**18b**): Ausb. 30%, Schmp. Zers. — IR (KBr): 3040 (Cyclopropyl-C—H), 1670 (C=C), 1590, 1490 (aromat. C=C), 1360, 1175 cm^{-1} (SO_2). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.7\text{--}1.3$ (AA'BB', 4H, Cyclopropyl-H), 1.39

(s, 3H, CH₃C=), 1.41 (dq, 3H, CHCH₃), 2.40 (s, 3H, CH₃ in Tosylat), 5.73 (qq, 1H, CH), 7.2–7.8 (AA'BB', 4 arom. H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.7 (t, Cyclopropyl-C), 12.8, 13.2 (q, CH₃), 21.4 (q, CH₃), 70.7 (s, C–O), 125.2 (d, vinyl. CH), 131.3 (s, quart. vinyl. C), 128.1, 129.1, 135.2, 144.1 (Zuordnung und Multiplizität wie **10b**).

C₁₄H₁₈O₃S (266.4) Ber. C 63.15 H 6.77 S 12.03 Gef. C 63.01 H 6.63 S 11.88

2-Cyclopropylidencyclobutyl-[4-(dimethylamino)benzolsulfonat] (**10g**): Darstellung analog Lit.³⁷), Ausb. 53%, Schmp. 89°C. — IR (KBr): 1620 (aromat. C=C), 1370, 1180 cm⁻¹ (S=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93–1.10 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 2.12–2.87 (m, 4H, Cyclobutyl-H), 3.04 (s, 6H, 2CH₃), 5.30 (m, 1H, CHO), 6.60 (d, 2H, Benzol-3-H), 7.75 (d, 2H, Benzol-2-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 1.7, 2.3 (t, Cyclopropyl-C), 24.5, 27.6 (t, Cyclobutyl-C), 39.7 (q, 2CH₃), 77.1 (d, CHO), 110.6 (d, Benzol-C-3), 117.2 (s, vinyl. Cyclopropyl-C), 121.7 (s, CSO₂), 125.6 (s, vinyl. Cyclobutyl-C), 129.3 (d, Benzol-C-2), 153.2 (s, C–N). — MS: m/z = 293 (M⁺), 200 [(CH₃)₂NArSO₃⁺], 184 [(CH₃)₂NArSO₂⁺], 168 [(CH₃)₂NArSO⁺], 136 [(CH₃)₂NArO⁺], 120 [(CH₃)₂NAr⁺], 91 (C₇H₇⁺).

C₁₅H₁₉NO₃S (293.4) Ber. C 61.40 H 6.53 N 4.77 S 10.93

Gef. C 61.81 H 6.77 N 4.72 S 10.85

Solvolyse

Durchführung der Solvolyse: Die Substrate werden in mit Septen verschlossenen Gläsern vorgelegt und das Lösungsmittel mit Triethylamin als Puffer und Brombenzol als internem Standard durch eine Spritze zugegeben. Dann wird magnetisch bei bestimmter Temperatur gerührt, bis die Intensität der Produktpeaks im Vergleich zum Standardpeak im Gaschromatogramm nicht mehr zunimmt. Die quantitative Zusammensetzung der Solvolyseprodukte wird direkt aus dem Solvolysegemisch durch Integration der Peakflächen im Gaschromatogramm ermittelt (Glaskapillarsäule, 23.5 m; Carbowax 20 M, Temp.-Programm 70–180°C). Der qualitative Nachweis der Solvolyseprodukte erfolgt entweder durch Nachspritzen mit authentischen Proben auf Kapillarsäulen oder Isolierung der Produkte mittels PGC. Aus GC/MS-Kopplung werden zusätzlich die Molekülmassen sämtlicher Solvolyseprodukte erhalten. Von diesen Angaben abweichende Durchführung von Solvolyse wird im einzelnen beschrieben.

*Solvolyse des Tosylats **18b** in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE), 80proz. wäßrigem TFE und 50proz. wäßrigem Ethanol:* 20 mg (0.076 mmol) **18b**, 3 mg Brombenzol und 8.3 mg (0.082 mmol) Triethylamin werden in 0.5 ml Lösungsmittel 2 h bei Raumtemp. gerührt. Diese Lösungen werden direkt für die gaschromatographischen Ermittlungen der quantitativen Produktzusammensetzung verwendet.

*Isolierung der Solvolyseprodukte von **18b** in 50proz. wäßrigem Ethanol:* 1.9 g **18b** werden wie beschrieben solvolysiert, dann wird mit 50 ml Wasser versetzt, mit Ether extrahiert und die Etherphase mehrmals mit Wasser gewaschen. Aus der getrockneten und eingeeengten etherischen Lösung können durch PGC (Stahlsäule, 2.5 m, 4 mm Innendurchmesser; 10% Carbowax 20 M) die Produkte **18a**, **30a**, **b** und **31** rein erhalten werden. Die isomeren Ether **8d** und **18d** werden gemeinsam aufgefangen und durch nochmalige PGC (Stahlsäule, 3 m, 4 mm Innendurchmesser; 5% Carbowax 20 M + 2% KOH) getrennt.

Spektroskopische Daten der isolierten Solvolyseprodukte

(2-Cyclopropyliden-1-methylpropyl)-ethyl-ether (**8d**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.01 (m, 4H, Cyclopropyl-H), 1.15 (t, 3H, CH₃CH₂), 1.24 (d, 3H, CH₃CH), 1.74 (qm, 3H, allyl. CH₃, J = 1.6 Hz), 3.31 (ABq, 2H, CH₂), 4.11 (q, 1H, CHO). — MS: m/z = 140 (M⁺), 125 (– CH₃), 111 (– C₂H₅), 79 (– CH₃, – C₂H₅OH).

1-(1-Methyl-1-propenyl)cyclopropanol (18a): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.77$ (AA'BB', 4H, Cyclopropyl-H), 1.61 (d, 3H, CH_3CH), 1.64 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$), 1.77 (s, 1H, OH), 5.61 (q, 1H, CH). – MS: $m/z = 112$ (M^+), 79 ($-\text{CH}_3$, $-\text{H}_2\text{O}$).

Ethyl-[1-(1-methyl-1-propenyl)cyclopropyl]-ether (18d): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.71$ (AA'BB', 4H, Cyclopropyl-H), 1.10 (t, 3H, CH_3CH_2), 1.60 (dq, 3H, CH_3CH , $J = 1.0$ Hz), 1.70 (q, 3H, $=\text{C}-\text{CH}_3$, $J = 1.0$ Hz), 3.33 (q, 2H, CH_2), 5.44 (qq, 1H, CH, $J = 1.3$ Hz für Allylkopplung). – MS: $m/z = 140$ (M^+), 125 ($-\text{CH}_3$), 111 ($-\text{C}_2\text{H}_5$).

3-Methyl-2-methylen-3-penten-1-ol (30a): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.57$ (s, 1H, OH), 1.73 (d, 3H, CHCH_3), 1.78 (s, 3H, $3-\text{CH}_3$), 4.32 (s, 2H, CH_2O), 5.10 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 5.68 (q, 1H, CH). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.8$, 14.0 (2 CH_3), 64.5 (CH_2O), 110.7, 122.3 (vinyl. CH_2 und CH), 133.3, 148.5 (quart. vinyl. C).

Ethyl-(3-methyl-2-methylen-3-pentenyl)-ether (30b): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (t, 3H, CH_2CH_3), 1.73 (d, 3H, CHCH_3), 1.77 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}=\text{}$), 3.48 (q, 2H, CH_2CH_3), 4.14 (s, 2H, CH_2O), 5.11 (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.74 (q, 1H, CH). – MS: $m/z = 140$ (M^+), 125 ($-\text{CH}_3$), 111 ($-\text{C}_2\text{H}_5$).

4-Methyl-4-hexen-3-on (31): IR (CDCl_3): 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1620 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.08$ (t, 3H, CH_3 -1), 1.78 (s, 3H, $4-\text{CH}_3$), 1.82 (d, 3H, CH_3 -6), 2.65 (q, 2H, 2-H), 6.70 (q, 1H, CH). – MS: $m/z = 112$ (M^+), 83 ($-\text{C}_2\text{H}_5$), 55 ($-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CO}$).

Isolierung der Solvolyseprodukte von 18b in TFE: **18b** (500 mg) wird in TFE (11 ml) sowie in 50proz. EtOH/ H_2O solvolysiert. Nach wäßriger Aufarbeitung wird restliches TFE an einer kurzen Kieselgelsäule mit Petrolether (30–50°C)/Ether (9:1) chromatographisch abgetrennt. Aus der eingengten Lösung können durch präparative Gaschromatographie (Stahlsäule 3 m, 4 mm Innendurchmesser; 5% Carbowax 20 M + 2% KOH) die Trifluoräthylether **8e**, **18e** und **30c** isoliert werden.

Spektroskopische Daten der isolierten Solvolyseprodukte

(2-Cyclopropylden-1-methylpropyl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (8e): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.01$ (m, 4H, Cyclopropyl-H), 1.31 (d, 3H, CHCH_3), 1.73 (s, 3H, allyl. CH_3), 3.62 (q, AB, 2H, CH_2), 4.30 (q, 1H, CH). – MS: $m/z = 194$ (M^+), 95 ($-\text{OCH}_2\text{CF}_3$), 79 ($-\text{OCH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_3$).

[1-(1-Methyl-1-propenyl)cyclopropyl]-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (18e): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.80$ (AA'BB', 4H, Cyclopropyl-H), 1.61 (dq, 3H, CHCH_3), 1.71 (sq, 3H, $\text{H}_3\text{CC}=\text{}$), 3.65 (q, 2H, CH_2), 5.53 (qq, 1H, CH). – MS: wie **8e**.

(3-Methyl-2-methylen-3-pentenyl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (30c): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.73$ (d, 3H, CHCH_3), 1.77 (s, 3H, $\text{H}_3\text{CC}=\text{}$), 3.76 (q, 2H, CH_2CF_3), 4.31 (s, 2H, CH_2O), 5.09 und 5.19 (s, je 1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 5.80 (q, 1H, CH). – MS: $m/z = 194$ (M^+), 179 ($-\text{CH}_3$), 139 ($-\text{CH}_2\text{C}=\text{CHCH}_3$).

Solvolysen des Dinitrobenzoats 8f in TFE, 80proz. wäßrigem TFE und 50proz. wäßrigem EtOH: **8f** (25 ml, 0.082 mmol), Triethylamin (9.1 mg, 0.09 mmol) und der GC-Standard Brombenzol (3 mg) werden in 1 ml Lösungsmittel 20 h bei 50°C gerührt. Die Ermittlung der Produktverteilung geschieht wie bei den Solvolysen von **18b**, wobei alle Produkte durch Vergleich der Retentionszeit mit den bei **18b** isolierten Substanzen identifiziert werden können.

Solvolysen des Dinitrobenzoats 9f in TFE, 80proz. wäßrigem TFE und 50proz. EtOH: **9f** (25 mg) wird wie **8f** solvolysiert und die Solvolyseprodukte **9a** und **33b** durch Vergleich der Retentionszeit mit authentischen Proben charakterisiert.

Solvolyse des Dinitrobenzoats 10f in TFE, 80proz. wäßrigem TFE und 50proz. wäßrigem EtOH: **10f** (25 mg, 0.092 mmol), Brombenzol (5 mg) und Triethylamin (10.2 mg, 0.1 mmol) werden in 1 ml Lösungsmittel wie bei **8f** beschrieben solvolysiert. In allen drei Solvolyse wird **10a** als überwiegendes Solvolyseprodukt durch Zumischen von authent. **10a** nachgewiesen.

Solvolyse des Dinitrobenzoats 10f in 80proz. wäßrigem Hexafluorisopropylalkohol (HFIP): **10f** (25 mg), Brombenzol (5 mg) und Triethylamin (10.2 mg) werden unter Erwärmen auf 50°C in 1 ml 80% HFIP/H₂O gelöst und 20 min bei dieser Temp. gerührt. Dann wird eine Probe der Solvolyselösung hydrolysiert und ausgeethert. Das Kapillar-Gaschromatogramm der etherischen Lösung zeigt ausschließliche Peaks mit sehr langen Retentionszeiten, die nicht von primären Solvolyseprodukten stammen können.

Solvolyse des Tosylats 10b in TFE, 80proz. wäßrigem TFE und 50proz. wäßrigem EtOH: **10b** (25 mg, 0.095 mmol), Brombenzol (5 mg) und Triethylamin (10.5 mg, 0.1 mmol) werden in 0.5 ml Lösungsmittel bei Raumtemp. solvolysiert. Die Reaktionsdauer beträgt bei den TFE-Solvolyse 1 h und bei der EtOH-Solvolyse 2 h. Die Lösungen werden ohne Aufarbeitung für die gaschromatographischen Untersuchungen verwendet.

Isolierung der Solvolyseprodukte von 10b in 50proz. wäßrigem EtOH: **10b** (200 mg) wird wie beschrieben solvolysiert. Es wird mit wäßriger Natriumchloridlösung versetzt, mit Ether extrahiert und die Etherphase mehrmals mit gesättigter Natriumchloridlösung und mit Wasser gewaschen. Ein Kapillargaschromatogramm der getrockneten und eingeeengten etherischen Lösung zeigt, daß die Produktzusammensetzung durch die Aufarbeitung nicht verändert wird. Aus dieser Lösung wird durch PGC (Stahlsäule, 2.5 m, 4 mm Innendurchmesser; 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb PAW) nur der Ether **34b** rein erhalten. Ein anderer Teil der etherischen Lösung wird auf einer ebenfalls stark polaren Säule gaschromatographiert (Stahlsäule 2.5 m, 4 mm Innendurchmesser; 10% EGS auf Chromosorb PAW), wodurch die Ether **10b** und **35b** in Reinsubstanz gewonnen werden. Die Alkohole **10a**, **34a** und **35a** können mit den verwendeten Säulen nicht getrennt werden. Deshalb wird **10b** (300 mg) in 40proz. wäßrigem EtOH wie beschrieben solvolysiert und aufgearbeitet. Die Verwendung einer ebenfalls polaren, aber besser desaktivierten und schwächer belegten GC-Säule (Stahlsäule, 2.5 m, 4 mm Innendurchmesser; 8% Carbowax 20 M auf Chromosorb PAW-DMCS) ermöglicht auch die Isolierung der Alkohole. Eine in mehreren Solvolyse auftretende Substanz lagert beim Versuch einer Isolierung auf dieser Säule um.

Spektroskopische Daten der isolierten Solvolyseprodukte

2-Cyclopropylidencyclobutyl-ethyl-ether (10d): ¹H-NMR- und Massenspektren entsprechen denen der synthetisierten authentischen Probe.

1-(1-Cyclobuten-1-yl)cyclopropanol (34a): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70–1.08 (AA'BB', 4H, Cyclopropyl-H), 1.70 (s, 1.5H, OH + H₂O), 2.30 (s, 4H, Cyclobutenyl-H), 5.86 (s, 1H, CH). – MS: m/z = 110 (M⁺), 109 (– H), 95 (– CH₃), 91 (C₇H₇⁺).

[1-(1-Cyclobuten-1-yl)cyclopropyl]-ethyl-ether (34b): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.63–1.00 (AA'BB', 4H, Cyclopropyl-H), 1.14 (t, 3H, CH₃), 2.32 (s, 4H, Cyclobutenyl-H), 3.56 (q, 2H, OCH₂), 5.79 (s, 1H, CH). – MS: m/z = 138 (M⁺), 137 (– H), 123 (– CH₃), 110 (– C₂H₄), 109 (– C₂H₅).

2-(1-Cyclobuten-1-yl)-2-propen-1-ol (35a): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.59 (s, 1.5H, OH + H₂O), 2.37–2.50 und 2.57–2.68 (m, 4H, Cyclobutenyl-H), 4.29 (s, 2H, CH₂O), 5.10 (AB, 2H, =CH₂), 5.99 (s, 1H, CH). – MS: wie **34a**.

[2-(1-Cyclobuten-1-yl)-2-propenyl]-ethyl-ether (**35b**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (t, 3H, CH_3), 2.36–2.50 und 2.55–2.67 (m, 4H, Cyclobutenyl-H), 3.49 (q, 2H, CH_2CH_3), 4.07 (s, 2H, CH_2O), 5.05 (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.95 (s, 1H, CH). – MS: $m/z = 138$ (M^+), 110 ($-\text{C}_2\text{H}_4$), 109 ($-\text{C}_2\text{H}_3$).

Isolierung der Solvolyseprodukte von 10b in TFE: **10b** (100 mg) werden wie beschrieben in TFE (2 ml) solvolysiert und wie bei der Solvolyse von **18b** in TFE aufgearbeitet. Aus der eingeeengten etherischen Lösung können die Trifluorethylether **10e**, **34c** und **35c** durch präparative GC (Stahlsäule, 3 m, 4 mm Innendurchmesser, 5% Carbowax 20 M + 2% NaOH) rein erhalten werden.

Spektroskopische Daten der isolierten Solvolyseprodukte

(2-Cyclopropylidencyclobutyl)-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (**10e**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.09$ (m, 4H, Cyclopropyl-H), 1.93–2.70 (m, 4H, Cyclobutyl-H), 3.86 und 3.97 (q, AB, 2H, OCH_2 , $^2J_{\text{H,H}} = 12.0$, $^3J_{\text{H,F}} = 8.8$ Hz), 4.70 (m, 1H, CH). – MS: $m/z = 192$ (M^+), 177 ($-\text{CH}_3$), 109 ($-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 91 (C_7H_7^+).

[1-(1-Cyclobuten-1-yl)cyclopropyl]-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (**34c**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.96$ –1.23 (AA'BB', 4H, Cyclopropyl-H), 2.34 (s, 4H, Cyclobutenyl-H), 3.89 (q, 2H, OCH_2), 5.87 (s, 1H, CH). – MS: $m/z = 193$ (M^+), 177 ($-\text{CH}_3$), 123 ($-\text{CF}_3$), 109 ($-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 91 (C_7H_7^+).

[2-(1-Cyclobuten-1-yl)-2-propenyl]-(2,2,2-trifluorethyl)-ether (**35c**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.36$ –2.50 und 2.55–2.67 (m, 4H, Cyclobutenyl-H), 3.79 (q, 2H, CH_2CF_3), 4.24 (s, 2H, CH_2O), 5.11 (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 5.99 (s, 1H, CH). – MS: $m/z = 192$ (M^+), 177 ($-\text{CH}_3$), 139 ($-\text{Cyclobutenylradikal}$), 113 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2^+$), 109 ($-\text{CH}_2\text{CF}_3$), 91 (C_7H_7^+).

Solvolyse von 10b in 80proz. wäßrigem HFIP: Eine Lösung von Triethylamin (10.5 mg, 0.10 mmol) und Brombenzol (5 mg) in 80% HFIP/ H_2O (0.5 ml) wird auf 0°C gekühlt und zu pulverisiertem **10b** (25 mg, 0.095 mmol), ebenfalls im Eisbad, gegeben. Nach 40 min bei 0°C wird wäßrig aufgearbeitet und mit Ether extrahiert. Die mit Wasser gewaschene, über Magnesiumsulfat getrocknete und eingeeengte etherische Lösung wird gaschromatographisch untersucht. Die drei isomeren Alkohole **10a**, **34a** und **35a** werden durch Zumischen authentischer Proben identifiziert.

Isolierung eines Solvolyseproduktes von 10b in 80proz. wäßrigem HFIP: **10b** (200 mg) wird ohne Brombenzol wie beschrieben solvolysiert, dann wird analog aufgearbeitet. Restliches HFIP läßt sich nicht wie TFE mit Pentan/Ether (9:1) auf Kieselgel chromatographisch entfernen. Trotzdem kann der HFIP-Ether **35d** durch PGC (Stahlsäule 3.5 m; 4 mm Innendurchmesser; 10% Carbowax 20 M) rein erhalten werden. Zumischen von Dicyclopropylketon (**37**) schließt dessen Auftreten aus.

[2-(1-Cyclobuten-1-yl)-2-propenyl]-(1,1,1,3,3,3-hexafluoropropyl)-ether (**35d**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.37$ –2.50 und 2.55–2.67 (m, 4H, Cyclobutenyl-H), 4.10 [sept, 1H, $\text{CH}(\text{CF}_3)_2$], 4.42 (s, 2H, CH_2O), 5.18 (s, 2H, $=\text{CH}_2$), 6.00 (s, 1H, CH). – MS: $m/z = 260$ (M^+), 109 [$-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$], 91 (C_7H_7^+).

Solvolyse von 10b in Trifluoressigsäure (TFA): Ein mit pulverisiertem **10b** (25 mg, 0.095 mmol) gefülltes Septumgläschen wird mit Stickstoff gespült, verschlossen und auf -15°C gekühlt. In einem anderen Gläschen werden Natriumtrifluoacetat (15.5 mg, 0.114 mmol) als Puffer und Brombenzol (5 mg) in TFA (0.5 ml) gelöst. Diese Lösung wird ebenfalls auf -15°C gekühlt und mit einer Spritze in das erste Gläschen mit dem Tosylat übergeführt. Dabei färbt sich die Lösung spontan rot, weshalb bereits nach wenigen Sekunden eine Probe entnommen und mit Natriumhydrogencarbonat neutralisiert wird. In einer

hiervon erhaltenen etherischen Lösung wird neben einem nicht bekannten Peak nur Trifluoracetat ($M^+ 206$) nachgewiesen. Zur Identifizierung wird die Solvolyse wiederholt und gleich wäßrig aufgearbeitet. Nach Entfernen des Ethers wird der Rückstand mit 1proz. methanolischer Kalilauge (0.5 ml) in 20 min bei 40°C verseift. Nun wird mit Wasser (3 ml) verdünnt, ausgeethert und in der etherischen Lösung der Alkohol **35a** durch Zumischen nachgewiesen. Dicyclopropylketon (**37**) ließ sich nicht nachweisen.

Solvolyse des Damsylats 10g in 67proz. Schwefelsäure: In 2.5 ml der Schwefelsäure wird bei -40°C **10g** (25 mg, 0.085 mmol) gegeben. Nach 10 min Rühren ist alles Damsylat gelöst. Die Abnahme des gelösten Damsylats wird dünnschichtchromatographisch (Kieselgel, Methylenchlorid) verfolgt. Außerdem werden in zeitlichen Abständen Proben entnommen, mit Methylenchlorid extrahiert und die Extrakte gaschromatographisch untersucht. Zur Aufklärung der Solvolyseprodukte wurden die authentischen isomeren Alkohole **10a**, **34a** und **35a** sowie Dicyclopropylketon (**37**) zugemischt. Das Auftreten von **10a** und **37** konnte ausgeschlossen werden. Die Solvolyse führte hauptsächlich zur Cyclopropylallyl-Umlagerung [**34a** (7%), **35a** (33%)] und zur Bildung eines Dimerisierungsproduktes (44%), das wie weitere Produkte mit zusammen 16% nicht aufgeklärt wurde.

- ¹⁾ R. H. De Wolfe und W. G. Young, in S. Patai (Ed.), Chemistry of Alkenes, S. 681, Interscience Publishers, London 1964; R. H. De Wolfe und W. G. Young, Chem. Rev. **56**, 753 (1956).
- ²⁾ F. A. Carey und R. J. Sundberg, Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms, S. 163, Plenum Press, New York 1977; F. Badae, Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, S. 116, Abacus Press, Kent 1977; G. S. Hammond, J. Am. Chem. Soc. **77**, 334 (1955).
- ³⁾ P. B. D. De La Mare und C. A. Vernon, J. Chem. Soc. **1954**, 2504; C. A. Vernon, ebenda **1954**, 423; H. C. Brown, C. G. Rao und M. Ravindranathan, J. Org. Chem. **43**, 4939 (1978); N. C. Deno in G. A. Olah und P. v. R. Schleyer (Ed.), Carbonium Ions, Vol. II, S. 783, Wiley, New York 1970.
- ⁴⁾ A. T. Bottini und J. E. Christensen, Tetrahedron **30**, 393 (1974).
- ⁵⁾ C. H. De Puy, Acc. Chem. Res. **1**, 33 (1968).
- ⁶⁾ D. E. Applequist und G. W. Nickel, J. Org. Chem. **44**, 321 (1979).
- ⁷⁾ J. D. Roberts und V. C. Chambers, J. Am. Chem. Soc. **73**, 5034 (1951).
- ⁸⁾ C. H. De Puy, L. G. Schnack, J. W. Hausser und W. Wiedemann, J. Am. Chem. Soc. **87**, 4006 (1965).
- ⁹⁾ J. A. Landgrebe und L. W. Becker, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2505 (1967); B. A. Howell und J. G. Jewett, ebenda **93**, 798 (1971); J. J. Gajewski und J. P. Oberdier, ebenda **94**, 6053 (1972); M. Bertrand, G. Leandri und A. Meon, Tetrahedron Lett. **1979**, 1841.
- ¹⁰⁾ J. Salain, J. Org. Chem. **41**, 1237 (1976); **42**, 28 (1977).
- ¹¹⁾ P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, Academic Press, New York 1979.
- ¹²⁾ F. Huet, A. Lechevallier und J. M. Conia, Tetrahedron Lett. **1977**, 2521; F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet und J. M. Conia, Synthesis **1978**, 63.
- ¹³⁾ F. Huet, M. Pellet und J. M. Conia, Tetrahedron Lett. **1976**, 3579.
- ¹⁴⁾ R. S. Tipson, J. Org. Chem. **9**, 235 (1944).
- ¹⁵⁾ K. Mackenzie in S. Patai (Ed.), Chemistry of Alkenes, S. 387, und zwar S. 441, Interscience Publishers, London 1964; C. E. Boozer und E. S. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3182 (1953); F. F. Caserio, G. E. Dennis, R. H. De Wolfe und W. G. Young, ebenda **77**, 4182 (1955); R. H. De Wolfe und W. G. Young in S. Patai (Ed.), Chemistry of Alkenes, S. 681, und zwar S. 710, Interscience Publishers, London 1964.
- ¹⁶⁾ M. Hanack, C. E. Harding und J. L. Derocque, Chem. Ber. **105**, 421 (1972).
- ¹⁷⁾ H. Günther, Angew. Chem. **84**, 907 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 861 (1972).
- ¹⁸⁾ J. Kelder, J. A. J. Geenevasen und H. Cerfontain, Synth. Commun. **2**, 125 (1972); E. H. Axelrod, G. M. Milne und E. E. van Tamelen, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2139 (1970).
- ¹⁹⁾ R. Machinek und W. Lüttke, Synthesis **1975**, 255; G. A. Wiley, R. L. Hershkowitz, B. M. Rein und B. C. Chung, J. Am. Chem. Soc. **86**, 964 (1964).

- ²⁰⁾ E. J. Corey, C. U. Kim und M. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4339.
- ²¹⁾ G. A. Olah, B. G. B. Gupta, R. Malhotra und S. C. Narang, *J. Org. Chem.* **45**, 1638 (1980).
- ²²⁾ E. W. Collington und A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* **36**, 3044 (1971).
- ²³⁾ J. J. Bloomfield und J. M. Nelke, *Org. Synth.* **57**, 1 (1977).
- ²⁴⁾ J. M. Denis, P. Le Perchec und J. M. Conia, *Tetrahedron* **33**, 399 (1977).
- ²⁵⁾ E. E. Schweizer, C. J. Berninger und J. G. Thompson, *J. Org. Chem.* **33**, 336 (1968); K. Utimoto, M. Tamura und K. Sisido, *Tetrahedron* **29**, 1169 (1973).
- ²⁶⁾ K. Rühlmann, H. Seevluth und H. Becker, *Chem. Ber.* **100**, 3820 (1967).
- ²⁷⁾ J. P. Barnier, J. M. Denis, J. Salaün und J. M. Conia, *Tetrahedron* **30**, 1405 (1974); X. Creary und A. J. Rollin, *J. Org. Chem.* **42**, 4231 (1977); J. Salaün und J. M. Conia, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1358; J. P. Barnier, B. Garnier, C. Girard, J. M. Denis, J. Salaün und J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1747.
- ²⁸⁾ T. Morita, Y. Okamoto und H. Sakurai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 874; G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta und R. Malhotra, *J. Org. Chem.* **44**, 1247 (1979).
- ²⁹⁾ M. E. Jung und M. A. Lyster, *Org. Synth.* **59**, 35 (1979).
- ³⁰⁾ M. E. Jung und M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* **42**, 3761 (1977).
- ³¹⁾ R. D. Youssefeyeh und Y. Mazur, *Tetrahedron Lett.* **1962**, 1287; C. R. Narayanan und K. N. Iyer, ebenda **1964**, 759.
- ³²⁾ B. Ganem und V. R. Small jr., *J. Org. Chem.* **39**, 7328 (1974).
- ³³⁾ K. Ziegler und H.-G. Gellert, *Liebigs Ann. Chem.* **567**, 185 (1950); H. Gilman, A. H. Haubein und H. Harzfeld, *J. Org. Chem.* **19**, 1034 (1954); X. Creary und A. J. Rollin, ebenda **44**, 1019 (1979).
- ³⁴⁾ M. Hanack, W. Schumacher und E. Kunzmann, *Chem. Ber.* **115**, 1467 (1982); K. Leusen und H. Schwarz, *Angew. Chem.* **88**, 589 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 509 (1976); J. M. Conia und J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 759; J. M. Conia und J. Salaün, *Acc. Chem. Res.* **5**, 33 (1972); J. P. Barnier, J. M. Denis, J. Salaün und J. M. Conia, *Tetrahedron* **30**, 1397 (1974).
- ³⁵⁾ C. H. De Puy und F. W. Breitbeil, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2176 (1963).
- ³⁶⁾ L. Eckes, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1976.
- ³⁷⁾ R. A. Sneen und J. V. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6990 (1972).
- ³⁸⁾ J. Salaün, *J. Org. Chem.* **43**, 2809 (1978); H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, S. 212, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973; R. Kopp und M. Hanack, *Chem. Ber.* **112**, 2453 (1979); S. A. Sherrod und R. G. Bergmann, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1925 (1971).
- ³⁹⁾ M. Hanack, T. Bässler, W. Eymann, W. E. Heyd und R. Kopp, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6686 (1974); C. G. Wermuth und H. Marx, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 732; V. M. Mićocić und M. L. J. Mihailović, *J. Org. Chem.* **18**, 1190 (1953).

[163/85]