

Cycloadditionen und iterative Cycloadditionen mit akzeptorsubstituierten Cyclopropylalkinen

Gisela Bengtson, Schahab Keyaniyan und Armin de Meijere*

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

Eingegangen am 2. Juli 1986

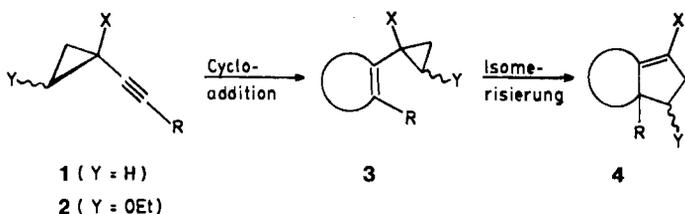
Die erstmals dargestellten Cyclopropylpropionsäureester **1**- und **2**-CO₂Me sind mäßig reaktive [4 + 2]- und [2 + 2]-Cyclophile. Die mit einer Reihe von Dienen erhaltenen Primäraddukte aromatisierten z. T. unter Abspaltung von H₂ bzw. Ethylen, aus 4-Methyloxazol erhielt man mit **1a, b, e**-CO₂Me die 3-Furancarbonsäureester **21a, b, e**. Bei thermischen [2 + 2]-Cycloadditionen von **1**- und **2**-CO₂Me an cyclische Enamine resultierten die ring-erweiterten Enamine **25a–e**, **26a–e** und (*E/Z*)-**27**. Die daraus durch Hydrolyse erhaltenen β-Ketoester **28a–e** und **30** spalten unter Blitz-Thermolyse-Bedingungen relativ leicht Methanol ab zu cyclischen Acylketenen. Über eine derartige Zwischenstufe entstand aus **28c** das Benzosuberonderivat **42**, aus (*Z*)-**30** das Hexahydroazulen **39**. Die Cyclopropylfurane **21a, b, e** erlitten bei der thermolytischen Öffnung der Dreiringe H-Verschiebungen zu den 4-Vinyl- **35a, e**, **33**, bzw. 4-Propenylfuranen **34a, e** statt Ringschluß zu 2-Oxabicyclo[3.3.0]octadienen.

Cycloadditions and Iterative Cycloadditions with Acceptor-substituted Cyclopropylalkynes

The newly prepared cyclopropylpropiolates **1**- and **2**-CO₂Me are fairly reactive [4 + 2] and [2 + 2] cyclophiles. Some of the primary adducts obtained with a series of dienes underwent aromatization by splitting off H₂ and ethylene, respectively; the 3-furancarboxylates **21a, b, e** were obtained from 4-methyloxazol and **1a, b, e**-CO₂Me. Thermal [2 + 2] cycloadditions of **1**- and **2**-CO₂Me to cyclic enamines yielded the ring-enlarged enamines **25a–e**, **26a–e** and (*E/Z*)-**27**. The β-ketoesters **28a–e** and **30** obtained from these enamines by hydrolysis readily split off methanol upon flash thermolysis to give cyclic acylketenes. Via such intermediates the benzosuberone derivative **42** and the hexahydroazulene **39** were obtained from **28c** and (*Z*)-**30**, respectively. The cyclopropylfurans **21a, b, e** solely underwent hydrogen shift reactions upon thermolytic ring-opening to yield 4-vinyl- **35a, b**, **33** and 4-propenylfurans **34a, e** rather than ring closure to 2-oxabicyclo[3.3.0]octadienes.

Mangels allgemeiner Zugänglichkeit¹⁾ sind Alkynylcyclopropane bisher nur vereinzelt^{1a)} zum Aufbau komplexer organischer Moleküle verwendet worden. Die von uns entwickelte vielseitige Synthese beliebig substituierter Alkynylcyclopropane²⁾ eröffnet daher neue Perspektiven. Gerade mit der Kombination der spezifischen Reaktivität von Dreifachbindung und Dreiring bieten sich Transformationen an, die mit anderen Bausteinen nicht oder nicht so elegant erzielt werden können. So sollten bei Cycloadditionen an die Dreifachbindung geeignet substituierter Cyclopropylalkine **1**, **2** Cycloalkene **3** entstehen, deren Vinylcyclopropaneinheit durch Isomerisierung zur nachfolgenden Anellierung eines Fünfringes dienen könnte (s. Schema 1).

Schema 1

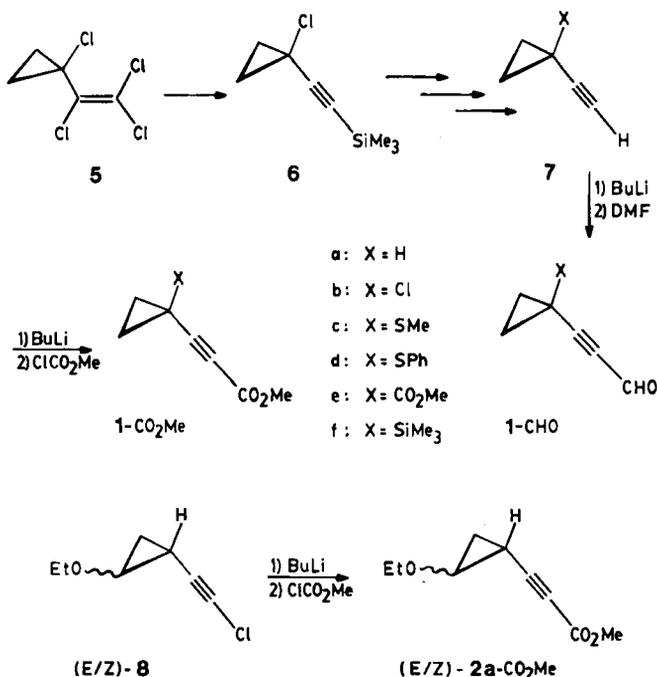


Mit einem Baustein könnten so in zwei Schritten Systeme des Typs 4 mit zwei anellierten Ringen aufgebaut werden. Beide Reaktionsschritte werden beeinflusst von den jeweiligen Substituenten R an der Dreifachbindung und X,Y am Dreiring; ein elektronenziehender Rest R erleichtert Cycloadditionen an elektronenreiche Ene und Diene³⁾, während Elektronendonatoren X und/oder Y die Aktivierungsenergie der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Isomerisierung herabsetzen⁴⁾.

Darstellung der Cyclopropylalkine 1, 2

Nach den von uns entwickelten Methoden²⁾ lassen sich aus 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (**5**) über 1-Chlor-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**6**), des-

Schema 2*)



*) Nach den IUPAC-Regeln ist bei den Verbindungen **2**, **8**, **27**, **30** die für Doppelbindungen reservierte *E/Z*-Notation durch die *trans/cis*-Notation zu ersetzen.

sen elektrophile Substitution und Desilylierung die verschiedensten 1-substituierten Ethinylcyclopropane **7** gewinnen. Die daraus mit Butyllithium erzeugten Acetylde lieferten mit Chlorameisensäure-methylester die 1'-substituierten Cyclopropylpropinsäureester **1-CO₂Me** mit guten Ausbeuten (s. Tab. 1).

1a-CO₂Me ließ sich bequemer direkt aus dem unsubstituierten Cyclopropylacetylen (**7a**)⁵ darstellen. Das Trimethylsilylderivat **7f**, erhalten aus 1-(Trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan^{2a,c}, führte so zu **1f-CO₂Me**; durch Abfangen des Acetylids aus **7f** mit Dimethylformamid erhielt man das entsprechende Cyclopropylpropinal **1f-CHO** (59% Ausbeute).

Tab. 1. Ausbeuten und physikalische Eigenschaften der Cyclopropylpropinsäureester **1-CO₂Me**, **2-CO₂Me**

Verb.	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	IR [cm ⁻¹]		¹ H-NMR [ppm] Cyclopropyl-H
			C≡C	C=O	
1a-CO₂Me	62	f1.	2230	1700	0.82-0.94(4H), 1.29-1.42(1H)
1b-CO₂Me	78	30-31	2220	1710	1.44-1.48(2H), 1.49-1.54(2H)
1c-CO₂Me	80	f1.	2220	1710	1.20-1.24(2H), 1.44-1.48(2H)
1d-CO₂Me	87	42-43	2230	1710	1.42-1.47(2H), 1.66-1.72(2H)
1e-CO₂Me	92	38-40	2230	1710	1.45-1.50(2H), 1.63-1.68(2H)
1f-CO₂Me	77	f1.	2220	1705	0.82-0.87(2H), 1.09-1.15(2H)
(E)-2a-CO₂Me	45	f1.	2230	1705	0.63(1H), 0.83(1H), 1.09(1H), 3.10(1H)
(Z)-2a-CO₂Me	55	f1.	2230	1705	0.50(1H), 0.81(1H), 0.90(1H), 2.80(1H)

Das mit 3 Äquivalenten Butyllithium aus **5** erzeugte Dianion^{2a,c} gab mit Chlorameisensäure-methylester nicht den Dicarbonsäureester **1e-CO₂Me**, doch konnte durch Abfangen mit CO₂ die entsprechende Dicarbonsäure, allerdings mit schlechter Ausbeute, erhalten werden. Der Diester **1e-CO₂Me** wurde daraus durch Umsetzung mit Diazomethan gewonnen.

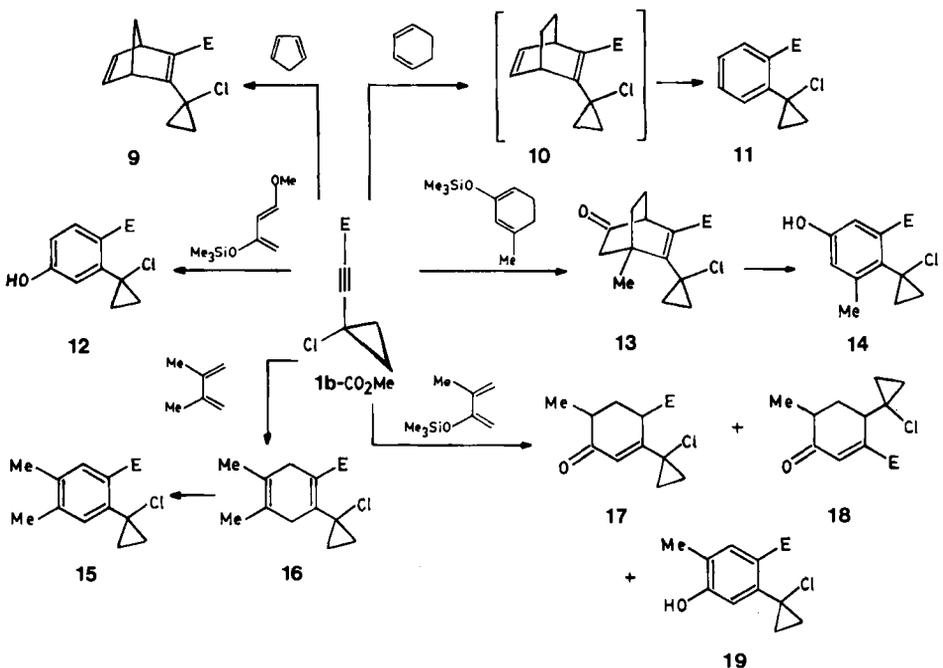
Für 2-donorsubstituierte Cyclopropylalkine des Typs **2** wurde eine andere Methodik entwickelt^{6,7}. Der danach aus Ethylvinylether in drei Stufen erhaltene (*E/Z*)-2-(Chlorethinyl)cyclopropylether (*E/Z*)-**8**^{*} wurde mit Butyllithium/Chlorameisensäureester zu (*E/Z*)-**2a-CO₂Me** umgesetzt (s. Tab. 1). Die Diastereomeren ließen sich durch Chromatographie an Kieselgel trennen.

* Siche Fußnote S. 3608.

[4 + 2]-Cycloadditionen der Cyclopropylpropinsäureester 1-CO₂Me

Der 3-(1-Chlorcyclopropyl)propinsäureester **1b**-CO₂Me reagierte als Dienophil im Temperaturbereich 80 – 150 °C mit verschiedenen substituierten 1,3-Butadienen und 1,3-Cyclohexadienen sowie mit Cyclopentadien (s. Schema 3 und Tab. 2)⁹⁾. Die erwarteten 1,4-Cyclohexadienderivate konnten aber nur in zwei Fällen isoliert werden, die Mehrzahl der Reaktionen führte unter Aromatisierung zu substituierten Benzoesäureestern. Besonders leicht bildete sich der Aromat **12** aus dem Addukt von **1b**-CO₂Me an 1-Methoxy-3-(trimethylsiloxy)butadien. Das Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-Derivat **10** und auch das Bicyclo[2.2.2]octenenon **13**, letzteres über sein Enol, spalteten unter den Bildungsbedingungen Ethylen zu den Benzoesäureestern **11** bzw. **14** ab. Auch das 1,4-Cyclohexadien **16** aromatisierte z. T. durch Abspaltung von Wasserstoff. Im Gegensatz zu **1b**-CO₂Me reagierten **1a**- und **1c**-CO₂Me rein thermisch bis 180 °C nicht mit Cyclopentadien; das könnte auf deren geringe elektronische Aktivierung zurückzuführen sein. Auch der Aldehyd **1f**-CHO addierte sich nicht an Cyclopentadien; dabei könnten allerdings auch sterische Einflüsse mitspielen.

Schema 3 (E = CO₂Me)



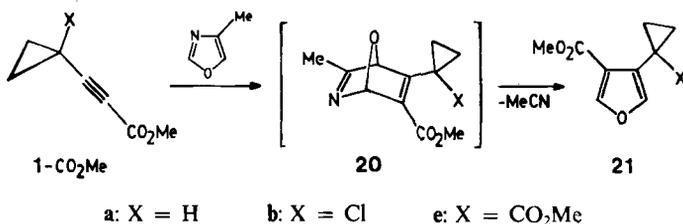
Die [4 + 2]-Cycloaddition von Alkinen an 4-substituierte Oxazole lieferte Furane⁹⁾, da das Primäraddukt **20** unter den angewandten Bedingungen nach Art einer Retro-Diels-Alder-Reaktion ein entsprechendes Nitril abspaltet. Die aus 4-Methyloxazol und 1-CO₂Me unter drastischen Bedingungen (160 – 220 °C) erhal-

tenen Furane **21a, b, e** verkörpern Modellverbindungen eines anderen Typs als **9, 13** oder **16**, an denen ebenfalls das Konzept der iterativen Cycloaddition (s. Schema 1) getestet werden kann.

Tab. 2. Bildungsbedingungen und Eigenschaften der [4 + 2]-Cycloaddukte von 1-CO₂Me (s. Schema 3)

Pro- dukt	X	Reaktions- bedingungen	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]
9	Cl	80°C/ 3h	90	f1.
11	Cl	150°C/24h	43	f1.
12	Cl	90°C/24h	63	131
13	Cl	100°C/24h	16	f1.
14	Cl	100°C/24h	40	f1.
15	Cl	140°C/24h	21	f1.
16	Cl	140°C/24h	30	f1.
17/18	Cl	120°C/24h	46	f1.
19	Cl	120°C/24h	38	f1.
21a	H	220°C/16h	45	-15
21b	Cl	150°C/18h	30	f1.
21e	CO ₂ Me	220°C/20h	87	99

Schema 4



Thermische [2 + 2]-Cycloadditionen mit 1-CO₂Me und 2-CO₂Me

Als elektronenarme Alkine reagieren Propinsäureester mit elektronenreichen Olefinen (Enaminen, Ketenacetalen u. ä.¹⁰⁾ rein thermisch zu [2 + 2]-Cycloaddukten, die meist konjugierte Doppelbindungen enthalten. Die Umsetzungen der

Cyclopropylpropinsäureester **1a–e**-CO₂Me mit den cyclischen Enaminen **22** und **23** bei 80–140°C führten zu gelblichen, kristallinen Produkten, die anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren als die ringerweiterten Enamine **25a–e** und **26a–e** identifiziert wurden (s. Tab. 3).

Tab. 3. Cycloaddukte aus Cyclopropylpropinsäureestern **1**-CO₂Me, **2**-CO₂Me und cyclischen Enaminen

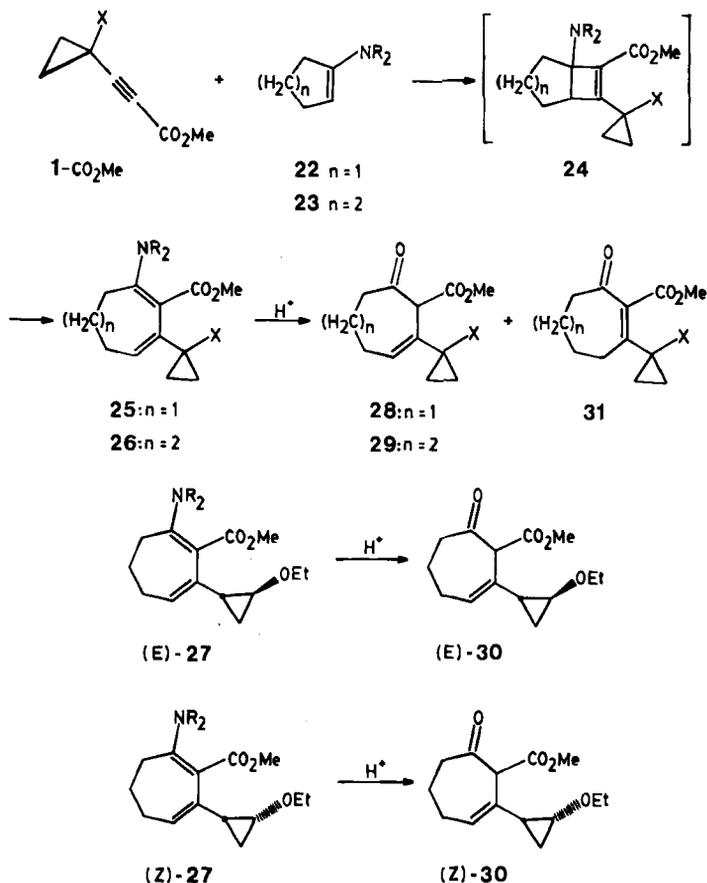
Edukt	X	Reaktionsbeding.		Produkt	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]
		T [°C]	t [h]			
1a -CO ₂ Me	H	120	3	25a	53	85–87
1b -CO ₂ Me	Cl	120	4	25b	44	123
1c -CO ₂ Me	SMe	120	2	25c	55	93–95
1d -CO ₂ Me	SPh	120	4	25d	49	104–105
1e -CO ₂ Me	CO ₂ Me	120	4	25e	80	109–110
1a -CO ₂ Me	H	130	4	26a	60	110
1b -CO ₂ Me	Cl	140	4	26b	57	109–111
1c -CO ₂ Me	SMe	140	6	26c	74	113–114
1d -CO ₂ Me	SPh	140	6	26d	68	111–113
1e -CO ₂ Me	CO ₂ Me	140	5	26e	50	138
(<u>E</u>)- 2 -CO ₂ Me	H	125	8	(<u>E</u>)- 27	55	Ö1
(<u>Z</u>)- 2 -CO ₂ Me	H	135	8	(<u>Z</u>)- 27	47	Ö1

Unter den hier nötigen Bedingungen tritt also eine Öffnung der anellierten Cyclobutanringe in den Primäraddukten **24** ein. Ein derartiges Verhalten wurde auch von *Brannock et al.*¹¹⁾ für [2 + 2]-Cycloaddukte von Enaminen und dem im Vergleich zu **1**-CO₂Me reaktiveren Acetylendicarbonsäureester beschrieben; letztere ließen sich zwar bei niedrigen Temperaturen isolieren, isomerisierten aber bei wenig erhöhter Temperatur. Der Trimethylsilyl-substituierte Propinsäureester **1f**-CO₂Me reagierte unter den für **1a**-CO₂Me – **1e**-CO₂Me erfolgreichen Bedingungen nicht.

Bei der Umsetzung von 1-(1-Pyrrolidinyl)-1-cyclopenten (**22**) mit dem Diastereomergemisch (*E/Z*)-**2a**-CO₂Me konnten keine Cycloaddukte isoliert, sondern lediglich Zersetzung des Alkyls beobachtet werden. Mit den getrennten Stereoisomeren (*E*)-**2a**-CO₂Me und (*Z*)-**2a**-CO₂Me und **22** wurden in getrennten Versuchen die ringerweiterten Enamine (*E*)-**27** und (*Z*)-**27** erhalten. Dabei fiel auf, daß

(*E*)-**2a**-CO₂Me schon bei 125 °C zu (*E*)-**27** reagierte, das sich bei höherer Temperatur zersetzte, während (*Z*)-**2a**-CO₂Me, offenbar aufgrund eines sterischen Effektes, erst ab 135 °C zu reagieren begann.

Schema 5 (NR₂ = 1-Pyrrolidinyl)



Die Sieben- und Achtring-Enamine **25** bzw. **27** und **26** ließen sich am besten im Zweiphasensystem aus Diethylether und 0.5 N HCl zu den β -Ketoestern **28**, **29** und **30** hydrolysieren¹²⁾ (s. Tab. 4). Unter den von Brannock et al.¹¹⁾ verwendeten Bedingungen (2 N HCl) erhielt man aus **25b** vorwiegend den durch säurekatalysierte Umlagerung gebildeten Ester **31b** mit konjugierter Doppelbindung. Im Fall der Enamine **25a** und **25c** konnte die Hydrolyseausbeute durch Arbeiten mit reinem Wasser unter Ultrabeschallung verbessert werden. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß nahezu kein Nebenprodukt des Typs **31** entsteht. Bei der Hydrolyse der Ethoxycyclopropyl-Derivate (*E*)-**27** und (*Z*)-**27** traten auch mit 2 N HCl keine Probleme auf.

Tab. 4. Hydrolyse der ringerweiterten Enamine **25**, **27** und **26** zu **28–30**

Verb.	X	Reaktions- bedingungen	Ausbeute [%]	Schmp. [°C]	Enol/ Keton
28a	H	H ⁺ , 4h	42	34–36	10:1
28a	H	H ₂ O, US, 30min	50	"	"
28b	Cl	H ⁺ , 12h	63	68–69	10:1
28c	SMe	H ⁺ , 2h	25	f1.	1:1.3
28c	SNe	H ₂ O, US, 30min	38	"	"
28d	SPh	H ⁺ , 5h	75	f1.	5.6:1
28e	CO ₂ Me	H ⁺ , 20h	50	f1.	2:1
(<u>E</u>)- 30	H	H ⁺ , 24h	61	f1.	1:1.2
(<u>Z</u>)- 30	H	H ⁺ , 24h	37	f1.	1:1
29a	H	H ⁺ , 4h	58	f1.	1:0.2
29b	Cl	H ⁺ , 14h	40	61–64	0.6:1
29c	SMe	H ⁺ , 12h	30	f1.	1:0.2
29d	SPh	H ⁺ , 20h	38 ^{a)}	f1.	b)

^{a)} Bezogen auf umgesetztes **26d**. – ^{b)} Das Keton **29d** konnte durch eine Nachtrennung auf Kieselgel in reiner Form isoliert werden.

Thermische Umlagerungen der Cycloaddukte von 1-CO₂Me und 2a-CO₂Me

Die [4 + 2]-Cycloaddukte **9**, **13** und **16** enthalten Vinylcyclopropan-Einheiten, deren thermische Isomerisierung zu Fünfring-anellierten Derivaten führen könnte. Orientierende Pyrolyseversuche mit dem Cyclopentadien-Addukt **9** zeigten jedoch, daß unter Bedingungen, die normalerweise für die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung geeignet sind, das erwartete Fünfring-Anellierungsprodukt nicht entstand. Tatsächlich war zu erwarten, daß in **9** die zur Cyclopropylgruppe *cis*-ständige 2-Methoxycarbonylgruppe die Umlagerung erschwert¹³⁾ und das Chlor am Cyclopropylrest darüber hinaus dessen Öffnung zu einer Alkylgruppe begünstigt¹⁴⁾.

Die aromatischen Sekundärprodukte **11**, **12**, **14**, **15** und **19** enthalten zwar formal auch Vinylcyclopropan-Einheiten mit freier *cis*-2'-Position, doch dürfte deren Isomerisierung zu

einem Fünfring-anellierten Gerüst der Verlust der Benzolresonanz entgegenstehen. Ausichtsreicher erschienen daher die Cyclopropylfuran-Derivate **21**, da die Resonanzenergie des Furans erheblich kleiner ist als diejenige des Benzols¹⁵⁾.

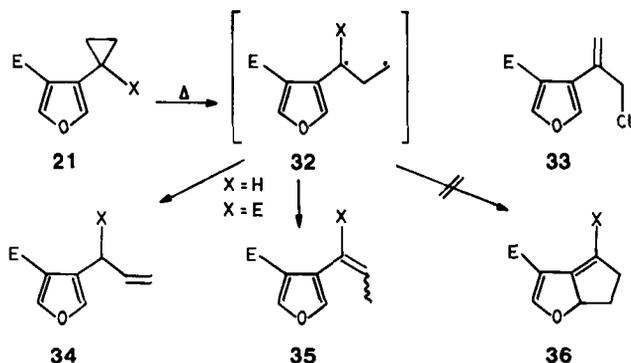
Der Chlorcyclopropylfuran-carbonsäureester **21 b** geht zwar bei 440°C/0.01–0.1 Torr eine Umlagerung ein, jedoch bevorzugt zu **33** unter Öffnung der Chlorcyclopropyl-Einheit zu einer 3-Chlorallyl-Einheit. Die Ester **21 a** und **21 e** lagern sich erst bei 600 bzw. 720°C/0.01–0.1 Torr um, und zwar zu Gemischen der Furane **34 a**/(*E/Z*)-**35 a** bzw. **34 e**/(*E/Z*)-**35 e**; dabei variiert die Produktverteilung mit der Pyrolysetemperatur (s. Tab. 5).

Tab. 5. Thermolyseprodukte aus 4-Cyclopropyl-3-furan-carbonsäure-methylester (**21 a**, X = H)

Temperatur [°C]	Ausbeute ^{a)} [%]	Produktzusammensetzung [%]			
		21 a	34 a	(<i>E</i>)- 35 a	(<i>Z</i>)- 35 a
450	72	100	0	0	0
600	66	51	2 ^{b)}	34 ^{b)}	12 ^{b)}
660	40	60 ^{c)}	40 ^{c)}	0	0

^{a)} Isolierte Gesamtmenge bzw. auf Einwaage. — ^{b)} Nach ¹H-NMR. — ^{c)} Nach Gaschromatogramm.

Schema 6

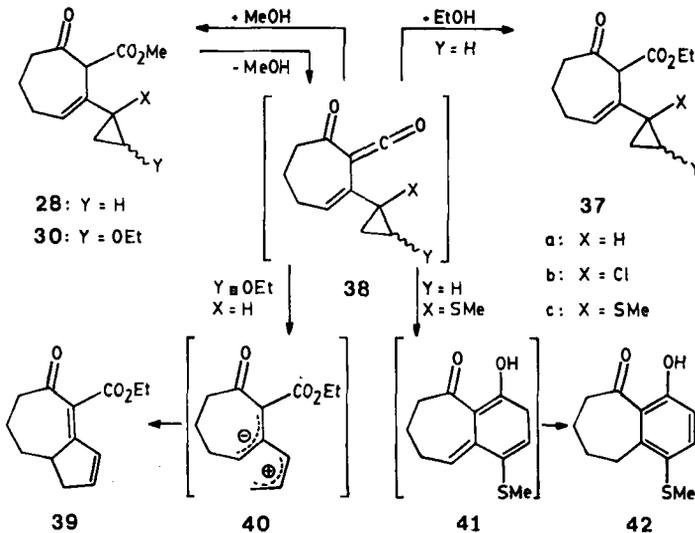


Obwohl also in **21 a** und **21 e** thermisch die richtige Cyclopropyl-C–C-Bindung geöffnet wird, tritt keine Cyclisierung des intermediären Diradikals **32** zum Cy-

cloptenderivat **36**, sondern lediglich 1,2-Wasserstoffverschiebung unter Ausbildung von Propenylseitenketten ein.

Wie orientierende Versuche ergaben, gelingt die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung auch nicht an den ringerweiterten Enaminen **25** oder **26**, da sie thermolytisch primär an der Enamingruppierung fragmentieren. Bei der Blitzvakuumthermolyse der β -Ketoester **28a–e** entstanden auch nicht die erwarteten Fünfringanellierungsprodukte, sondern bereits oberhalb 300°C die α -Ketoketene **38**, die allerdings beim Auftauen des Pyrolysates mit dem co-kondensierten Abspaltungsprodukt Methanol¹⁶⁾ die Edukte **28a–e** zurückbildeten. Nachgewiesen wurden die Ketoketene **38** durch Abfangen mit Ethanol, wobei Gemische der Ethyl- **37** und Methylester **28** entstanden. Bei höheren Pyrolysetemperaturen wurden aus **28a, b, d** und **e** schwer identifizierbare, komplexe Gemische verschiedener Substanzen erhalten. Lediglich beim Methylthio-derivat **28c** konnte aus dem Produktgemisch mit 26% Ausbeute das Phenol **42**, ein Derivat des α -Benzosuberons, isoliert werden. Offensichtlich kann das Keten intramolekular von der nucleophilen 1-(Methylthio)cyclopropylgruppe angegriffen werden, wobei primär **41** entstehen dürfte.

Schema 7



Wesentlich einheitlicher reagierte der β -Ketoester (*Z*)-**30** mit dem (*Z*)-Ethoxycyclopropyl-Substituenten. Bereits bei 250°C/0,02 Torr trat vollständiger Umsatz ein, als einziges Produkt wurde der Fünfring-anellierte Ethylester **39** isoliert (69% Ausbeute) und anhand seiner 2D-H,H-COESY- und 2D-J-resolved ¹H-NMR-Spektren identifiziert. Auch diese Umlagerung verläuft höchstwahrscheinlich über

ein Ketoketen **38**, die darin *syn*-ständig vorhandene Ethoxygruppe muß dann von der Cyclopropylposition an die Ketencarbonylgruppe wandern, wahrscheinlich unter Öffnung des Dreiringes und nachfolgender Cyclisierung der zwitterionischen Untereinheit in **40**. Dieser neuartige Reaktionstyp erscheint aussichtsreich für die Konstruktion des Hexahydroazulengerüsts.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Me 405/14-1), dem *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell sowie den Firmen *Hoechst AG*, *BASF AG* und *BAYER AG* durch Sachspenden unterstützt.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer 297 und 399. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 270 (270 MHz) und WM 400 (400 MHz), $\delta = 0$ für Tetramethylsilan, $\delta = 7.26$ für CDCl_3 und $\delta = 7.16$ für C_6D_6 . — $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker WP 80 (20.17 MHz), $\delta = 0$ für Tetramethylsilan, $\delta = 77.0$ für CDCl_3 und $\delta = 128.0$ für C_6D_6 . — Massenspektren (70 eV): GC/MS-Kombination aus Gaschromatograph Varian Aerograph Typ 1400 (betrieben mit Kapillarsäule 25 m, Se 54, Trägergas Helium) und Massenspektrometer Varian MAT 112. — GC analytisch: Siemens Typ 402 und Sichromat 3, Hewlett-Packard 5710 A; GC präparativ: Varian Aerograph Typ 920. — Thermolysen: Standardapparatur nach Lit.^{17b)}, Quarzrohr (Länge 40 cm, Durchmesser 1 cm), Mantelofen (Länge 30 cm), Thermoelement Pt 100 und Steuergerät Haake TP 24. — Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Cyclopropylpropinsäureester **1** und **2**

Alle Versuche mit *n*-Butyllithium (verwendet als Lösung in Hexan) wurden in wasserfreien Lösungsmitteln und unter Stickstoff durchgeführt.

3-Cyclopropyl-2-propinsäure-methylester (1a-CO₂Me): Zu 3.5 g (53 mmol) Cyclopropylacetylen (**7a**)⁵⁾ in 200 ml wasserfreiem Diethylether wurden bei -78°C innerhalb von 2 h 35 ml (55 mmol) einer 1.58 *n*-Butyllithiumlösung getropft und die Reaktionsmischung 20 min bei -78°C belassen. Nach Aufwärmen auf ca. 0°C gab man 5.5 g (58 mmol) Chlorameisensäure-methylester zu. Nach 3 h bei Raumtemp. wurden 80 ml einer gesätt. Ammoniumchloridlösung zugegeben und die Phasen getrennt. Die wäßrige Phase extrahierte man dreimal mit je 50 ml Diethylether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 und entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wurde i. Vak. destilliert (Siedebereich $85-88^\circ\text{C}/30$ Torr). Ausb. 4.1 g (62%), farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 2950, 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1700 ($\text{C}=\text{O}$), 1250 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.82-0.94$ (m, 4H), 1.29–1.42 (m, 1H, 1'-H), 3.69 (s, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20.17 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.72$ (d), 9.09 (m), 52.27 (q), 68.14 (s), 93.38 (s), 154.04 (s). — MS (70 eV): $m/z = 124$ (M^+), 93 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 100%).

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$ (124.1) Ber. C 67.73 H 6.49 Gef. I C 67.51 H 6.73
Gef. II C 67.98 H 6.75

3-(1-Chlorcyclopropyl)-2-propinsäure-methylester (1b-CO₂Me): Zur Mischung aus 5.0 g (25 mmol) 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (**5**)²⁶⁾ und 30 ml (55 mmol) 2 *n*-Butyllithiumlösung gab man nach 1 h 2.2 g (27 mmol) Chlorameisensäure-methylester. Nach der Aufarbeitung wurde das Rohprodukt i. Vak. destilliert, Siedebereich $120-126^\circ\text{C}/30$ Torr. Ausb. 3.3 g (83%), zerfließliche Kristalle, Schmp. $30-31^\circ\text{C}$. — IR (KBr): 2950, 2220 ($\text{C}-\text{C}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1220 ($\text{C}-\text{O}$), 620 ($\text{C}-\text{Cl}$) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.44-1.48$ (m, 2H), 1.49–1.54 (m, 2H), 3.78 (s, 3H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20.17 MHz, CDCl_3): $\delta =$

20.73 (m), 27.15 (s), 52.59 (q), 73.07 (s), 87.99 (s), 153.30 (s). – MS (70 eV): $m/z = 158/160$ (M^+), 127/129 ($M^+ - OCH_3$), 99 ($M^+ - CO_2CH_3$).

$C_7H_7ClO_2$ (158.6) Ber. C 53.02 H 4.45 Cl 22.35 Gef. C 53.51 H 4.42 Cl 22.37

3-[1-(Methylthio)cyclopropyl]-2-propinsäure-methylester (1c-CO₂Me): Zur Lösung aus 5.0 g (29 mmol) 1-Chlor-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan (**6**)^{2a,c} und 22 ml (30 mmol) 1.4 N n-Butyllithiumlösung wurden 3.6 ml (35 mmol) Methanthiosulfonsäure-S-methylester gegeben. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde im Wasserstrahlvak. destilliert, Siedebereich 90–92°C. Ausb. 4.8 g (90%) 1-(Methylthio)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan, farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 3080, 2160 (C–C), 1440 (Si–CH₃) cm^{-1} . – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.13$ (s, 9H), 1.02–1.08 (m, 2H), 1.24–1.30 (m, 2H), 2.28 (s, 3H). – ¹³C-NMR (20.17 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.13$ (s), 15.19 (q), 15.99 (s), 19.43 (m), 82.14 (s), 108.22 (s). – MS (70 eV): $m/z = 184$ (M^+ , 100%).

3.5 g (19 mmol) 1-(Methylthio)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan, gelöst in 30 ml Methanol, wurden mit 5.0 g Kaliumcarbonat versetzt und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 20 ml Wasser zugegeben, bis sich das Kaliumcarbonat fast völlig gelöst hatte; man extrahierte fünfmal mit je 10 ml Pentan und trocknete die Pentanlösung mit MgSO₄. Das Pentan wurde über eine 10-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und der Rückstand über dieselbe Kolonne fraktioniert. Ausb. 1.7 g (79%) 1-Ethinyl-1-(methylthio)cyclopropan (**7c**), farblose Flüssigkeit, Sdp. 86–88°C. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.05$ –1.12 (m, 2H), 1.27–1.33 (m, 2H), 2.10 (s, 1H), 2.31 (s, 3H). – ¹³C-NMR (67.92 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.16$ (s und q), 19.02 (m), 65.76 (d), 86.43 (s).

Die Lösung aus 1.13 g (10 mmol) **7c** und 8 ml (12.6 mmol) 1.58 N n-Butyllithiumlösung wurde nach dem Aufwärmen mit 1.1 g (11 mmol) Chlorameisensäure-methylester versetzt, 2 h bei Raumtemp. nachgerührt und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt chromatographierte man an 50 g Kieselgel (Laufmittel *tert*-Butylmethylether (MTBE)/Petrolether (PE) 1:4). Ausb. 1.1 g (80%) **1c**-CO₂Me, farblose Flüssigkeit. – IR (Film): 2850, 2220 (C–C), 1710 (C=O), 1210 (C–O) cm^{-1} . – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20$ –1.24 (m, 2H), 1.44–1.48 (m, 2H), 2.31 (s, 3H), 3.75 (s, 3H). – ¹³C-NMR (20.17 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.01$ (s), 15.54 (q), 20.07 (m), 52.50 (q), 69.83 (s), 91.31 (s), 153.90 (s).

$C_8H_{10}O_2S$ (170.2) Ber. C 56.45 H 5.92 S 18.83 Gef. C 56.43 H 5.99 S 19.05

3-[1-(Phenylthio)cyclopropyl]-2-propinsäure-methylester (1d-CO₂Me): Analog **1c**-CO₂Me wurde die Lösung aus 5.3 g (31 mmol) **6** und 26 ml (39 mmol) 1.5 N n-Butyllithiumlösung bei –78°C mit 5.5 g (38 mmol) Benzolsulfenylchlorid in 20 ml Ether versetzt und nach 12 h aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde im Ölpumpenvak. im Kugelrohr destilliert (100–130°C). Ausb. 3.0 g (25%) 1-(Phenylthio)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan, farbloses Öl. – IR (Film): 2970, 2170 (C≡C), 1590, 1490 cm^{-1} . – ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 0.07$ (s, 9H), 1.21–1.26 (m, 2H), 1.39–1.45 (m, 2H), 7.23–7.29 (m, 1H), 7.34–7.40 (m, 2H), 7.43–7.49 (m, 2H). – ¹³C-NMR (20.17 MHz, CDCl₃): $\delta = -0.03$ (s), 16.26 (s), 20.21 (m), 82.48 (s), 108.90 (s), 126.38, 128.61, 129.45, 130.20, 136.02. – MS (70 eV): $m/z = 246$ (M^+ , 100%), 231 ($M^+ - CH_3$).

$C_{14}H_{18}SSi$ (246.4) Ber. C 68.23 H 7.36 S 13.01 Gef. C 68.31 H 7.35 S 13.23

2.7 g (11 mmol) 1-(Phenylthio)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan wurden mit 6 g Kaliumcarbonat in 50 ml Methanol desilyliert, das Rohprodukt kondensierte man um (30–40°C/2 Torr). Ausb. 1.5 g (78.5%) 1-Ethinyl-1-(phenylthio)cyclopropan (**7d**), gelbliche Flüssigkeit. – IR (Film): 3320 (≡C–H), 2960, 2620 (C≡C), 1610, 1500, 1460 cm^{-1} . – ¹H-NMR (270 MHz, [D₄]Methanol): $\delta = 1.18$ –1.25 (m, 2H), 1.39–1.44 (m, 2H), 2.43 (s, 1H),

7.19–7.26 (m, 1H), 7.29–7.37 (m, 2H), 7.47–7.52 (m, 2H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20.17 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.88$ (s), 19.88 (m), 65.81 (d), 86.97 (s), 129.21, 128.57, 128.77, 135.97. – MS (70 eV): $m/z = 174$ (M^+), 173 ($\text{M}^+ - \text{H}$), 141 (100%).

Die Mischung aus 1.2 g (6.8 mmol) **7d** und 4.5 ml (7.2 mmol) 1.6 N n-Butyllithiumlösung wurde mit 0.7 ml (9 mmol) Chlorameisensäure-methylester versetzt und das Rohprodukt an 120 g Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 2:1) chromatographiert. Ausb. 1.4 g (87.5%) **1d-CO₂Me**, farblose Kristalle, Schmp. 42–43°C. – IR (Film): 2920, 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1220 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.42$ –1.47 (m, 2H), 1.66–1.72 (m, 2H), 3.64 (s, 3H), 7.24–7.32 (m, 1H), 7.36–7.47 (m, 4H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20.17 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.06$ (s), 20.95 (m), 52.51 (q), 69.65 (s), 91.67 (s), 126.90, 128.97, 129.37, 134.94, 153.85 (s). – MS (70 eV): $m/z = 232$ (M^+), 217 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 173 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$).

3-[1-(Methoxycarbonyl)cyclopropyl]-2-propinsäure-methylester (1e-CO₂Me): Das Gemisch aus 4.8 g (23 mmol) **5^{2a)}** und 48 ml (75 mmol) 1.58 N n-Butyllithiumlösung in 250 ml THF wurde nach 1.5 h bei 0°C auf 400 g gepulvertes Trockeneis gegossen. Nachdem die dunkle Lösung Raumtemp. erreicht hatte, wurde sie im Rotationsverdampfer stark eingengt und mit 100 ml Wasser aufgenommen. Die alkalische wäßrige Lösung wurde zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert und dann mit konz. Salzsäure angesäuert. Die ausfallende Säure wurde zweimal mit je 30 ml Ether und zweimal mit je 30 ml Essigester ausgeschüttelt. Nach Trocknen und Einengen wurde das dunkle Rohprodukt mehrfach mit Chloroform, Methylenchlorid und Essigester gewaschen und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 300 mg (8.3%) **3-(1-Carboxycyclopropyl)-2-propinsäure**, cremefarbenes Pulver, Zersetzung oberhalb 220°C unter CO_2 -Entwicklung. – IR (KBr): 3400–2500 (OH), 2220 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1680 ($\text{C}=\text{O}$), 1260, 1200 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.45$ –1.52 (m, 2H), 1.60–1.65 (m, 2H), 11.0 (bs, 2H).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$ (154.1) Ber. C 54.55 H 3.92 Gef. C 54.20 H 4.01

0.52 g (3.3 mmol) **3-(1-Carboxycyclopropyl)-2-propinsäure** in 44 ml Methanol/Wasser (10:1) wurden mit 8.8 mmol Diazomethanlösung verestert. Das Rohprodukt wurde bei 100°C im Ölpumpenvak. im Kugelrohr destilliert. Ausb. 560 mg (92%) **1e-CO₂Me**, farblose Kristalle, Schmp. 38–40°C. – IR (KBr): 2230 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1290, 1230 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.45$ –1.50 (m, 2H), 1.63–1.68 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 3.76 (s, 3H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20.17 MHz, CDCl_3): $\delta = 15.27$ (s), 21.19 (m), 52.51 (q), 53.02 (q), 71.54 (s), 87.48 (s), 153.69 (s), 170.52 (s). – MS (70 eV): $m/z = 182$ (M^+), 124 ($\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$, 100%).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4$ (182.1) Ber. C 59.34 H 5.53 Gef. C 59.19 H 5.57

3-[1-(Trimethylsilyl)cyclopropyl]-2-propinsäure-methylester (1f-CO₂Me): Das bereits früher beschriebene^{2a,c)} 1-(Trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan wurde mit Kaliumcarbonat/Methanol an der Dreifachbindung desilyliert^{2c)}. Das Gemisch aus 1.0 g (7.2 mmol) 1-Ethinyl-1-(trimethylsilyl)cyclopropan (**7f**) und 6 ml (8.4 mmol) 1.4 N n-Butyllithiumlösung wurde mit 0.80 g (8.4 mmol) Chlorameisensäure-methylester versetzt. Das Rohprodukt chromatographierte man an 100 g Kieselgel (Laufmittel *tert*-Butylmethylether/Petrolether 1:4). Ausb. 1.1 g (77%), blaßgelbe Flüssigkeit. – IR (Film): 2200 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1705 ($\text{C}=\text{O}$), 1205 ($\text{C}-\text{O}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.07$ (s, 9H), 0.82–0.87 (m, 2H), 1.09–1.15 (m, 2H), 3.72 (s, 3H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20.17 MHz, CDCl_3): $\delta = -3.57$ (s), -2.01 (s), 13.07 (m), 52.14 (q), 66.23 (s), 96.45 (s), 154.36 (s). – MS (70 eV): $m/z = 196$ (M^+), 181 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

(*E/Z*)-3-(2-Ethoxycyclopropyl)-2-propinsäure-methylester (**2a**-CO₂Me): 6 ml (9.6 mmol) 1.6 N n-Butyllithiumlösung wurden unter Rühren bei -78°C zuerst mit 20 ml Tetrahydrofuran (THF) verdünnt und dann mit einer Lösung von 1.06 g (7.4 mmol) (*E/Z*)-**8** in 10 ml THF versetzt. Nach 3 h bei -78°C wurden 1.8 g (19 mmol) Chlorameisensäure-methylester zugetropft, und nach 12 h arbeitete man auf. Das Rohprodukt wurde im Ölpumpenvak. umkondensiert. Ausb. 980 mg (78%) (*E/Z*)-**2a**-CO₂Me, das durch Säulenchromatographie an 500 g Kieselgel (Laufmittel Pentan/Ether 4:1) in die Diastereomeren aufgetrennt wurde.

I (*R_f* = 0.41, rel. Anteil 45%): 410 mg (33%) (*E*)-**2a**-CO₂Me. — IR (Film): 3030–2850 (C–H), 2230 (C≡C), 1705 (C=O), 1250–1030 (C–O) cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Toluol): δ = 0.63 (ddd, 1H, ³J_{1,3'E} = 6.0, ³J_{2,3'E} = 6.4, ²J = 5.8 Hz, 3'-H(*E*)), 0.83 (ddd, 1H, ³J_{1,3'Z} = 10.0, ³J_{2,3'Z} = 4.4 Hz, 3'-H(*Z*)), 0.91 (X-Teil eines ABX₃-Systems, 3H, ³J_{AX} = ³J_{BX} = 7.1 Hz, 2'-H), 1.09 (ddd, 1H, ³J_{1,2} = 2.5 Hz, 1'-H), 3.10 (ddd, 1H, 2'-H), 3.13 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 2H, 1'-H), 3.35 (s, 3H). — MS (70 eV): *m/z* = 168 (M⁺), 139.

II (0.25, 55%): 500 mg (40%) (*Z*)-**2a**-CO₂Me. — IR (Film): 3030–2850 (C–H), 2230 (C≡C), 1705 (C=O), 1250–1030 (C–O) cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Toluol): δ = 0.50 (ddd, 1H, ³J_{1,3'E} = 9.4, ³J_{2,3'E} = 6.4, ²J = 5.8 Hz, 3'-H(*E*)), 0.81 (ddd, 1H, ³J_{1,3'Z} = 6.4, ³J_{1,2} = 5.4 Hz, 1'-H), 0.90 (ddd, 1H, ³J_{2,3'Z} = 4.4 Hz, 3'-H(*Z*)), 1.12 (X-Teil eines ABX₃-Systems, 3H, ³J_{AX} = ³J_{BX} = 7.0 Hz, 2'-H), 2.80 (ddd, 1H, 2'-H), 3.30 (s, 3H), 3.31 und 3.53 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 2H, ²J_{AB} = 9.0 Hz, 1'-H). — MS (70 eV): *m/z* = 168 (M⁺), 139.

C₉H₁₂O₃ (168.2) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 63.93 H 7.35

3-[(Trimethylsilyl)cyclopropyl]-2-propinal (**1f**-CHO): Die Mischung aus 1.19 g (8.6 mmol) 1-Ethynyl-1-(trimethylsilyl)cyclopropan (**7f**) und 6.5 ml (10 mmol) 1.58 N n-Butyllithiumlösung wurde nach kurzem Aufwärmen auf 0°C mit 0.82 g (11 mmol) frisch destilliertem Dimethylformamid versetzt. Nach 4 h bei Raumtemp. wurde aufgearbeitet, wobei die etherische Phase zusätzlich zweimal mit je 10 ml verd. Salzsäure gewaschen wurde. Das Rohprodukt reinigte man durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvak. bis 100°C. Ausb. 0.85 g (59%), farblose, luftempfindliche Flüssigkeit. — IR (Film): 2180 (C≡C), 1660 (C=O), 1250, 910, 845 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.08 (s, 9H), 0.89–0.94 (m, 2H), 1.12–1.17 (m, 2H), 9.10 (s, 1H). — ¹³C-NMR (20.17 MHz, CDCl₃): δ = -3.53 (s), -1.05 (s), 14.03 (m), 75.98 (s), 107.45 (s), 176.97 (d). — MS (70 eV): *m/z* = 166 (M⁺), 151 (M⁺ - CH₃), 73 (Si(CH₃)₃⁺, 100%).

Cycloadditionen der Cyclopropylpropinsäureester 1-CO₂Me

Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Reaktionspartner in einem inerten Lösungsmittel (Toluol, Benzol) unter Schutzgas zusammengegeben und in einem verschließbaren Gefäß im Ölbad erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand chromatographiert oder umkristallisiert.

Umsetzung von **1b**-CO₂Me mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 50 mg (0.30 mmol) **1b**-CO₂Me und 0.12 g (1.4 mmol) Dien wurden im geschlossenen Röhrchen 24 h auf 140°C erhitzt. Das Rohprodukt wurde präparativ gaschromatographisch getrennt (2 m 15% OV 101, 120–130°C).

Fraktion I: 0.023 g (30%) 2-(1-Chlorethyl)cyclopropyl)-4,5-dimethyl-1,4-cyclohexadien-1-carbonsäure-methylester (**16**), farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 1720 (C=O), 1430, 1280, 1260 (C–O), 690 cm⁻¹. — ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): δ = 0.8–1.0 (m, 2H), 1.1–1.3 (m, 2H), 1.67 (s, 3H), 2.9 (s, 4H), 3.8 (s, 3H). — MS (70 eV): *m/z* = 240/242 (M⁺), 225/227 (M⁺ - CH₃), 205 (M⁺ - Cl).

II: 0.016 g (21%) 2-(1-Chlorcyclopropyl)-4,5-dimethylbenzoesäure-methylester (**15**), farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 1730 (C=O), 1430, 1320, 1260 (C—O), 700 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.16\text{--}1.26$ (m, 2H), 1.44–1.50 (m, 2H), 2.26 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 7.35 (bs, 1H), 7.62 (bs, 1H). — MS (70 eV): $m/z = 238/240$ (M^+), 203 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

3-(1-Chlorcyclopropyl)bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester (**9**): 0.27 g (1.7 mmol) **1b**-CO₂Me und 0.14 g (2.1 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden 3 h auf 80–90°C erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt an 25 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:20) chromatographiert. Vorweg eluierte Dicyclopentadien, danach 0.35 g (90%) **9**, farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 1710 (C=O), 1625 (C=C), 1220 (C—O), 720 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.05\text{--}1.21$ (m, 2H), 1.27–1.43 (m, 2H), 2.00–2.13 (AB, 2H, $^2J_{\text{AB}} = 6.6$ Hz), 3.73–3.77 (m, 1H), 3.80 (s, 3H), 3.92–3.97 (m, 1H), 6.80–6.89 (m, 2H, $^3J = 7.8$ Hz). — MS (70 eV): $m/z = 224/226$ (M^+), 189 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$), 193 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$).

2-(1-Chlorcyclopropyl)benzoesäure-methylester (**11**): 0.51 g (0.32 mmol) **1b**-CO₂Me und 0.40 g (5.0 mmol) 1,3-Cyclohexadien erhitzte man 24 h auf 150°C. Das Rohprodukt wurde über 10 g Kieselgel mit Essigester/Petrolether (1:20) filtriert. Ausb. 0.15 g (49%), farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 1720 (C=O), 1600, 1570, 1250 (C—O), 700 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20\text{--}1.27$ (m, 2H), 1.45–1.52 (m, 2H), 3.97 (s, 3H), 7.28–7.36 (dt, 1H, $^3J = 7.2$, $^4J = 1.4$ Hz), 7.41–7.48 (dt, 1H), 7.52–7.57 (m, 1H, $^3J = 7.2$, $^4J = 1.4$ Hz), 7.73–7.78 (m, 1H). — MS (70 eV): $m/z = 210/212$ (M^+), 175 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

2-(1-Chlorcyclopropyl)-4-hydroxybenzoesäure-methylester (**12**): 0.12 g (0.79 mmol) **1b**-CO₂Me und 0.50 g (2.7 mmol) 1-Methoxy-3-(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien erhitzte man 24 h auf 90°C. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde mit verd. Salzsäure in methanol. Lösung hydrolysiert. Das erhaltene dunkelrote Rohprodukt chromatographierte man an 30 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 7:3). Ausb. 0.10 g (63%), farblose Kristalle, Schmp. 131°C. — IR (KBr): 3350 (OH), 1700 (C=O), 1600, 1570, 1260 (C—O), 1100 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, [D_6]Aceton): $\delta = 1.22\text{--}1.30$ (m, 2H), 1.37–1.45 (m, 2H), 3.75 (s, 3H), 6.61–6.67 (ABX, 1H, $^3J_{\text{AB}} = 8.4$, $^4J_{\text{AX}} = 2.4$ Hz), 6.82 (ABX, 1H, $^4J_{\text{AX}} = 2.4$ Hz), 7.51 (ABX, 1H, $^3J_{\text{AB}} = 8.4$ Hz), 8.87 (s, 1H).

Umsetzung von **1b**-CO₂Me mit 2-Methyl-3-(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien: 0.16 g (1.0 mmol) **1b**-CO₂Me und 0.34 g (2.1 mmol) Dien wurden 24 h auf 120–130°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde analog der von **12** hydrolysiert und durch Chromatographie an 30 g Kieselgel (Laufmittel Chloroform) aufgetrennt.

Fraktion I: 0.09 g (38%) 2-(1-Chlorcyclopropyl)-4-hydroxy-5-methylbenzoesäure-methylester (**19**), farblose Flüssigkeit. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.18$ (m, 2H), 1.44–1.50 (m, 2H), 2.24 (s, 3H), 6.96 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), phenol. Proton tauscht aus. — MS (70 eV): $m/z = 240/242$ (M^+), 205 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$).

II: 0.118 g (46%) Gemisch der Isomeren **17** und **18**, die dünnschichtchromatographisch nicht zu trennen waren. Mit präparativer Gaschromatographie (2 m 15proz. OV 101, 120°C) konnte ein Isomeres abgetrennt werden, Ausb. 0.025 g 6-(1-Chlorcyclopropyl)-4-methyl-3-oxo-1-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (**18**). — IR (Film): 1725 (C=O), 1675 (C=O), 1610 (C=C), 1180 (C—O), 1160 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.12\text{--}1.40$ (m, 5H), 1.14 (d, 3H), 1.95–2.10 (dt, 1H), 2.32–2.43 (dm, 1H), 2.5–2.7 (m, 1H), 3.79 (s, 3H), 6.03 (s, 1H). — MS (70 eV): $m/z = 242/244$ (M^+), 207 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$), 206 ($\text{M}^+ - \text{HCl}$).

2-(1-Chlorcyclopropyl)-5-methyl-4-oxo-2-cyclohexen-1-carbonsäure-methylester (**17**) konnte nicht rein isoliert werden. — GC/MS (70 eV): $m/z = 206 (M^+ - HCl)$, 174 (206 — HOCH₃), 147 (206 — CO₂CH₃), M^+ fehlt.

Umsetzung von **1b**-CO₂Me mit 1-Methyl-3-(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclohexadien: 0.089 g (0.56 mmol) **1b**-CO₂Me und 0.38 g (2.0 mmol) Dien wurden 24 h auf 100°C erwärmt. Nach hydrolytischer Aufarbeitung wurde das Rohprodukt über 15 g Kieselgel (Laufmittel Chloroform/Methanol 9:1) aufgetrennt.

Fraktion I: 0.022 g (16%) 3-(1-Chlorcyclopropyl)-4-methyl-6-oxobicyclo[2.2.2]oct-2-en-2-carbonsäure-methylester (**13**), gelbliche Flüssigkeit. — IR (Film): 1720 (C=O), 1660, 1430, 1250 (C—O), 700 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17-1.26$ (m, 4H), 1.24 (s, 3H), 1.57–1.64 (m, 2H), 1.75–2.35 (m, 4H), 3.40–3.43 (dt, 1H), 3.78 (s, 3H). — MS (70 eV): $m/z = 268/270 (M^+)$, 233 ($M^+ - Cl$), 232 ($M^+ - HCl$).

II: 0.054 g (40%) 2-(1-Chlorcyclopropyl)-5-hydroxy-3-methylbenzoesäure-methylester (**14**), farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 3370 (OH), 1720 (C=O), 1605, 1580, 1430, 1260 (C—O), 770 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17-1.23$ (m, 2H), 1.32–1.39 (m, 2H), 2.25 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 6.585 (d, 1H, ⁴J = 2.8 Hz), 6.62 (bs, 1H), 6.79 (d, 1H, ⁴J = 2.8 Hz). — MS (70 eV): $m/z = 240/242 (M^+)$, 212/214 ($M^+ - CO$), 178 ($M^+ - Cl/CH_3$).

4-Cyclopropyl-3-furancarbonsäure-methylester (**21a**): 0.70 g (5.6 mmol) **1a**-CO₂Me und 0.50 g (5.8 mmol) 4-Methyloxazol in 5 ml Toluol wurden in eine dickwandige Glasampulle eingeschmolzen und 16 h bei 220–230°C gehalten. Das Rohprodukt wurde an 40 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:5) chromatographiert. Ausb. 420 mg (45%), farblose Flüssigkeit, die bei ca. –15°C zu großen rhombischen Kristallen erstarrt. — IR (Film): 1720 (C=O), 1540, 1240 (C—O) cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.48-0.55$ (m, 2H), 0.85–0.94 (m, 2H), 1.99–2.11 (m, 1H), 3.82 (s, 3H), 7.03–7.05 (m, 1H, 5-H, ⁴J_{5,2} = 1 Hz), 7.89 (d, 1H, 2-H). — ¹³C-NMR (20.17 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.08$ (d), 7.18 (m), 51.02 (q), 118.87 (s), 128.43 (s), 139.17 (d), 148.68 (d), 163.75 (s). — MS (70 eV): $m/z = 166 (M^+)$, 134 ($M^+ - HOCH_3$, 100%).}

4-(1-Chlorcyclopropyl)-3-furancarbonsäure-methylester (**21b**): 0.30 g (1.9 mmol) **1b**-CO₂Me und 0.16 g (1.9 mmol) 4-Methyloxazol in 2 ml Toluol wurden 18 h auf 150°C erhitzt, das Rohprodukt wurde gaschromatographisch gereinigt (1.5 m SE 30, 100°C, rel. Retentionszeit 4.9). Ausb. 110 mg (30%), farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.14-1.20$ (m, 2H), 1.36–1.42 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 7.42 (d, 1H, ⁴J = 1 Hz), 7.90 (d, 1H). — MS (70 eV): $m/z = 200/202 (M^+ (1 Cl))$, 133 (100%).

4-[1-(Methoxycarbonyl)cyclopropyl]-3-furancarbonsäure-methylester (**21e**): 0.50 g (2.7 mmol) **1e**-CO₂Me und 0.28 g (3.2 mmol) 4-Methyloxazol wurden in einer zugeschmolzenen Ampulle 20 h auf 220°C erhitzt. Das Rohprodukt chromatographierte man an 120 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:4), Ausb. 0.54 g (87%), farblose Kristalle, Schmp. 99°C. — IR (KBr): 3140, 1720 (C=O), 1550, 1200, 1190 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton): $\delta = 1.09-1.14$ (m, 2H), 1.44–1.48 (m, 2H), 3.54 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 7.55 (d, 1H, ⁴J = 0.08 Hz), 8.08 (d, 1H). — ¹³C-NMR (20.17 MHz, CDCl₃): $\delta = 16.51, 19.08, 51.19, 52.08, 119.14, 124.85, 141.92, 148.78, 163.16, 173.91$. — MS (70 eV): $m/z = 224 (M^+)$, 133 (100%).

C₁₁H₁₂O₅ (224.2) Ber. C 58.93 H 5.39 Gef. C 59.14 H 5.51

7-Cyclopropyl-2-(1-pyrrolidinyl)-1,6-cycloheptadien-1-carbonsäure-methylester (**25a**): 0.80 g (6.0 mmol) **1a**-CO₂Me und 0.90 g (6.5 mmol) 1-(1-Pyrrolidinyl)-1-cyclopenten (**22**) wurden 3 h auf 120°C erwärmt. Ausb. 0.89 g (53%), gelbe Kristalle, Schmp. (aus Diethyl-

ether) 85–87°C. — IR (KBr): 1670 (C=O), 1610, 1230, 1190 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.63–0.69 (m, 4H), 1.26–1.32 (m, 5H), 1.72–1.80 (m, 2H), 1.80–1.89 (m, 2H), 1.95–1.99 (m, 2H), 2.91–2.97 (m, 4H), 3.66 (s, 3H), 5.73 (t, 1H). — ¹³C-NMR (20.17 MHz, [D₆]Benzol): δ = 7.11, 16.33, 25.38, 25.71, 31.08, 36.75, 50.28, 51.13, 101.53, 121.06, 145.28, 158.44, 167.82.

C₁₆H₂₃NO₂ (261.3) Ber. C 73.53 H 8.87 N 5.36 Gef. C 73.41 H 8.87 N 5.38

7-(1-Chlorcyclopropyl)-2-(1-pyrrolidinyl)-1,6-cycloheptadien-1-carbonsäure-methylester (**25b**): 0.90 g (5.6 mmol) **1b**-CO₂Me und 0.88 g (6.4 mmol) **22** wurden 3 h auf 120°C erhitzt. Ausb. 0.75 g (44%), gelbliche Kristalle, Schmp. (aus Hexan) 123°C. — IR (KBr): 1670 (C=O), 1600, 1240, 1190 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Benzol): δ = 1.23–1.27 (m, 8H), 1.71–1.75 (m, 4H), 1.96–1.99 (m, 2H), 2.38–2.89 (m, 4H), 3.66 (s, 3H), 6.15 (t, 1H, ³J = 7 Hz).

C₁₆H₂₂ClNO₂ (295.8) Ber. C 64.97 H 7.50 Cl 11.98 N 4.73
Gef. C 64.96 H 7.50 Cl 11.76 N 4.81

7-[1-(Methylthio)cyclopropyl]-2-(1-pyrrolidinyl)-1,6-cycloheptadien-1-carbonsäure-methylester (**25c**): 0.60 g (3.5 mmol) **1c**-CO₂Me und 0.60 g (4.3 mmol) **22** wurden 2 h auf 120°C erwärmt. Ausb. 0.60 g (55%), gelbliche Kristalle, Schmp. (aus Hexan) 93–95°C. — IR (Film): 1670 (C=O), 1600, 1210, 1180 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 1.08–1.14 (m, 2H), 1.22–1.27 (m, 4H), 1.28–1.32 (m, 2H), 1.71–1.86 (m, 4H), 2.02–2.08 (m, 2H), 2.07 (s, 3H), 2.86–2.92 (m, 4H), 3.62 (s, 3H), 6.02 (t, 1H, ³J = 7.2 Hz).

C₁₇H₂₅NO₂S (307.4) Ber. C 66.41 H 8.19 N 4.56 S 10.43
Gef. C 66.37 H 8.21 N 4.56 S 10.49

7-[1-(Phenylthio)cyclopropyl]-2-(1-pyrrolidinyl)-1,6-cycloheptadien-1-carbonsäure-methylester (**25d**): 0.50 g (2.1 mmol) **1d**-CO₂Me und 0.35 g (2.5 mmol) **22** wurden 4 h auf 120°C erwärmt. Ausb. 0.38 g (49%), gelbe Kristalle, Schmp. (aus Diethylether) 104–105°C. — IR (KBr): 1675 (C=O), 1580, 1510, 1220, 1180 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 1.17–1.23 (m, 4H), 1.27–1.32 (m, 2H), 1.51–1.54 (m, 2H), 1.63–1.71 (m, 4H), 1.72–1.80 (m, 2H), 2.77–2.85 (m, 4H), 3.70 (s, 3H), 5.82 (t, 1H), 6.90–6.97 (m, 1H), 7.05–7.12 (m, 2H), 7.50–7.54 (m, 2H).

C₂₂H₂₇NO₂S (369.5) Ber. C 71.51 H 7.36 N 3.79 S 8.68
Gef. C 71.64 H 7.47 N 3.99 S 8.57

7-[1-(Methoxycarbonyl)cyclopropyl]-2-(1-pyrrolidinyl)-1,6-cycloheptadien-1-carbonsäure-methylester (**25e**): 0.10 g (0.50 mmol) **1e**-CO₂Me und 0.10 g (0.70 mmol) **22** wurden 4 h auf 120°C erwärmt; Ausb. 0.14 g (80%), gelbliche Kristalle, Schmp. (aus Hexan) 109–110°C. — IR (KBr): 1715 (C=O), 1670 (C=O), 1225, 1190 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 1.02–1.08 (m, 2H), 1.17–1.24 (m, 4H), 1.54–1.59 (m, 2H), 1.72–1.89 (m, 4H), 1.92–1.98 (t, 2H), 2.83–2.89 (m, 4H), 3.45 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 6.13 (t, 1H).

C₁₈H₂₅NO₄ (319.3) Ber. C 67.69 H 7.89 N 4.38 Gef. C 67.66 H 7.94 N 4.57

8-Cyclopropyl-2-(1-pyrrolidinyl)-1,7-cyclooctadien-1-carbonsäure-methylester (**26a**): 0.24 g (1.9 mmol) **1a**-CO₂Me und 0.30 g (2.0 mmol) **23** wurden 4 h auf 130°C erhitzt; Ausb. 0.36 g (60%), blaßgelbe Kristalle, Schmp. (aus Hexan) 110°C. — IR (KBr): 1675 (C=O), 1220, 1180 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.58–0.84 (m, 4H), 0.88–1.09 (m, 2H), 1.27–1.65 (m, 7H), 1.80–1.92 (m, 1H, 1'-H), 1.92–2.04 (m, 1H, 3-H), 2.19–2.32 (m, 2H), 2.71–2.80 (m, 2H), 3.40–3.54 (m, 2H), 3.73 (s, 3H), 5.57 (ABX, 1H, 7-H).

C₁₇H₂₅NO₂ (275.3) Ber. C 74.14 H 9.15 N 5.09 Gef. C 74.07 H 9.16 N 5.05

8-(1-Chlorcyclopropyl)-2-(1-pyrrolidinyl)-1,7-cyclooctadien-1-carbonsäure-methylester (**26b**): 1.0 g (6.3 mmol) **1b**-CO₂Me und 1.1 g (7.3 mmol) **23** wurden 4 h bei 140°C gehalten. Ausb. 1.1 g (57%), gelbliche Kristalle, Schmp. (aus Ether/Hexan) 109–110°C. — IR (KBr): 1675 (C=O), 1530, 1215, 1185 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.72–1.51 (m, 12H), 1.68–1.83 (m, 1H), 2.02–2.14 (m, 1H), 2.17–2.25 (m, 2H), 2.56–2.65 (m, 2H), 3.22–3.36 (m, 2H), 3.60 (s, 3H), 5.84 (ABX, 1H).

C₁₇H₂₄ClNO₂ (309.8) Ber. C 65.90 H 7.81 N 4.52 Gef. C 65.78 H 7.64 N 4.53

8-[1-(Methylthio)cyclopropyl]-2-(1-pyrrolidinyl)-1,7-cyclooctadien-1-carbonsäure-methylester (**26c**): 0.30 g (1.7 mmol) **1c**-CO₂Me und 0.30 g (2.0 mmol) **23** wurden 6 h auf 140°C erhitzt. Ausb. 0.42 g (74%), farblose Kristalle, Schmp. (aus Benzol/Hexan) 113–114°C. — IR (KBr): 1675 (C=O), 1540, 1240, 1220, 1180 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.75–0.82 (m, 1H), 0.84–1.00 (m, 4H), 1.11–1.18 (m, 1H), 1.36–1.72 (m, 7H), 1.96 (s, 3H), 2.02–2.19 (m, 2H), 2.22–2.32 (m, 1H), 2.73–2.80 (m, 2H), 3.24–3.34 (m, 2H), 3.48 (s, 3H), 5.80 (ABX, 1H).

C₁₈H₂₇NO₂S (321.4) Ber. C 67.25 H 8.47 N 4.36 S 9.97
Gef. C 67.24 H 8.49 N 4.41 S 10.05

8-[1-(Phenylthio)cyclopropyl]-2-(1-pyrrolidinyl)-1,7-cyclooctadien-1-carbonsäure-methylester (**26d**): 0.50 g (2.1 mmol) **1d**-CO₂Me und 0.39 g (2.5 mmol) **23** wurden 6 h auf 140°C erhitzt. Ausb. 0.56 g (68%), gelbe Kristalle, Schmp. (aus Ether/Petrolether) 111–113°C. — IR (KBr): 1670 (C=O), 1510, 1470, 1210, 1170 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.72–1.03 (m, 2H), 1.14–1.39 (m, 8H), 1.43–1.53 (m, 1H), 1.64–1.72 (m, 1H), 1.77–1.92 (m, 1H), 1.93–1.98 (m, 2H), 2.07–2.18 (m, 1H), 2.58–2.67 (m, 2H), 3.20–3.30 (m, 2H), 3.61 (s, 3H), 5.91 (ABX, 1H), 6.91–6.98 (m, 1H), 7.07–7.15 (m, 2H), 7.54–7.58 (m, 2H).

C₂₃H₂₉NO₂S (383.5) Ber. C 72.03 H 7.62 N 3.65 S 8.36
Gef. C 72.36 H 7.86 N 3.51 S 8.20

8-[1-(Methoxycarbonyl)cyclopropyl]-2-(1-pyrrolidinyl)-1,7-cyclooctadien-1-carbonsäure-methylester (**26e**): 0.20 g (1.1 mmol) **1e**-CO₂Me und 0.17 g (1.1 mmol) **23** wurden 5 h auf 140°C erwärmt. Ausb. 0.18 g (50%), blaßgelbe Kristalle, Schmp. (aus Ether) 138°C. — IR (KBr): 1710 (C=O), 1665 (C=O), 1295, 1235, 1195 cm⁻¹. — ¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.82–1.03 (m, 3H), 1.14–1.21 (m, 1H), 1.23–1.36 (m, 6H), 1.48–1.56 (m, 2H), 1.57–1.63 (m, 1H), 1.74–1.84 (q, 1H), 2.17–2.32 (m, 3H), 2.67–2.73 (m, 2H), 3.33–3.40 (m, 2H), 3.46 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 5.82 (ABX, 1H).

7-(*(E)*-2-Ethoxycyclopropyl)-2-(1-pyrrolidinyl)-1,6-cycloheptadien-1-carbonsäure-methylester (*(E)*-**27**): 0.10 g (0.60 mmol) *(E)*-**2a**-CO₂Me und 90 mg (0.66 mmol) **22** wurden 8 h auf 125°C gehalten. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 0.10 g (55%) *(E)*-**27**, orangefarbenes luftempfindliches Öl. — IR (Film): 1645 (C=O), 1585, 1200 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.98 (ddd, 1H, ²J = 6.0, ³J_{1,3E} = 6.0, ³J_{2,3E} = 6.0 Hz, 3'-H(*E*)), 1.20 (mc, 1H, 3'-H(*Z*)), 1.20 (X-Teil eines ABX₃-Systems, 3H, ³J_{AX} = ³J_{BX} = 6.0 Hz, OCH₂CH₃), 1.32 (mc, 4H, NCH₂CH₂), 1.74–2.02 (m, 6H, 3,4,5-H), 2.27 (ddd, 1H, 1'-H), 2.97 (mc, 4H, NCH₂), 3.33 (ddd, 1H, ³J_{1,2} = 3.0, ³J_{2,3Z} = 3.5 Hz), 3.60 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 2H, OCH₂), 3.71 (s, 3H), 5.61 (mc, 1H, 6-H).

7-(*(Z)*-2-Ethoxycyclopropyl)-2-(1-pyrrolidinyl)-1,6-cycloheptadien-1-carbonsäure-methylester (*(Z)*-**27**): 0.10 g (0.60 mmol) *(Z)*-**2a**-CO₂Me und 90 mg (0.66 mmol) **22** wurden 8 h auf 135°C erhitzt. Ausb. 0.085 g (47%), Öl. — IR (Film): 1645 (C=O), 1585, 1200 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.71 (dd, 1H, ²J = 5.8, ³J_{1,3E} = 9.8, ³J_{2,3E} = 6.4 Hz, 3'-H(*E*)), 0.90 (ddd, 1H, ³J_{1,3Z} = 7.4, ³J_{2,3Z} = 3.6 Hz, 3'-H(*Z*)), 1.13 (X-Teil eines ABX₃-

Systems, 3H, $^3J_{AX} = ^3J_{BX} = 7.0$ Hz, OCH_2CH_3), 1.32 (mc, 4H, NCH_2CH_3), 1.8–2.07 (m, 5H), 2.24–2.33 (m, 2H), 2.99 (mc, 4H, NCH_2), 3.17 (ddd, 1H, $^3J_{1,2} = 6.4$ Hz), 3.53 (AB-Teil eines ABX_3 -Systems, 2H, OCH_2), 3.68 (s, 3H), 6.05 (mc, 1H, 6-H).

2-(1-Chlorcyclopropyl)-7-oxo-1-cyclohepten-1-carbonsäure-methylester (**31b**, X = Cl, n = 1): 0.28 g (0.90 mmol) **25b** wurden mit 5 ml 2 N HCl 5 h gerührt, wobei die Kristalle schnell in Lösung gingen und sich die Lösung tiefgelb färbte. Es wurde mit Diethylether aufgenommen, die wäßrige Phase mehrfach extrahiert und die etherische Lösung mit Hydrogencarbonat säurefrei gewaschen. Nach Trocknen und Einengen chromatographierte man das Rohprodukt über eine Kieselgel-Dickschichtplatte (20 × 20 × 0.02 cm) mit Essigester/Petrolether (1:1). Ausb. 0.10 g (43%), farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 1730 (C=O), 1440, 1240 (C—O) cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.01$ – 1.07 (m, 2H), 1.13–1.24 (m, 2H), 1.74–1.83 (m, 4H), 2.53–2.59 (m, 2H), 2.63–2.69 (m, 2H), 3.78 (s, 3H). — Drei Nebenprodukte (20 mg), nicht identifiziert.

2-Cyclopropyl-7-oxo-2-cyclohepten-1-carbonsäure-methylester (**28a**)

a) 0.50 g (1.9 mmol) **25a** in 10 ml Diethylether wurden mit 5 ml 0.5 N HCl 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die Etherphase wurde abgetrennt und die wäßrige Säure mehrfach mit 3 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen entsäuerte man mit wäßriger Hydrogencarbonatlösung. Nach Trocknen wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wurde an 25 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:2) chromatographiert. Fraktion I: 0.18 g (42%) **28a**, farblose Kristalle, Schmp. 34–36°C. Verhältnis Keto(A)/Enol(B)form ($^1\text{H-NMR}$) 1:10. — IR (KBr): 3430 (OH(B)), 1640 ($\text{CO}_2\text{R(B)}$), 1590, 1250, 1220 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.36$ – 0.43 (m, 2H (B)), 0.57–0.64 (m, 2H, (B)), 1.56–1.66 (m, 1H (B)), 1.90–1.99 (m, 2H (B)), 2.01–2.10 (m, 2H (B)), 2.14–2.20 (m, 2H (B)), 2.35–2.58 (m, 2H (A)), 2.73–2.83 (dt, 1H (A)), 3.76 (s, 3H (A)), 3.78 (s, 3H (B)), 3.88 (s, 1H (A)), 5.73 (m, 1H (B)), $^3J = 7.0$ Hz, $^4J = 1$ Hz, 8.28 (bs, 1H (B)).

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (208.2) Ber. C 69.20 H 7.74 Gef. C 69.30 H 7.76

II: 0.025 g (5%) 2-Cyclopropyl-7-oxo-1-cyclohepten-1-carbonsäure-methylester (**31a**, X = H, n = 1), farbloses Öl. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.72$ – 0.82 (m, 2H), 0.90–0.97 (m, 2H), 1.62–1.72 (m, 2H), 1.77–2.01 (m, 5H), 2.52–2.56 (m, 2H), 3.78 (s, 3H).

b) Die trübe, inhomogene Mischung aus 0.10 g (0.40 mmol) **25a**, 2 ml Wasser und 2 ml Ethanol wurde 30 min mit Ultraschall behandelt, worauf sie sich klärte. Ethanol wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der wäßrige Rest aufgearbeitet. Ausb. 40 mg (50%) **28a**.

2-(1-Chlorcyclopropyl)-7-oxo-2-cyclohepten-1-carbonsäure-methylester (**28b**): Die Hydrolyse von 0.60 g (2.0 mmol) **25b** wurde analog dem vorigen Versuch a) durchgeführt; Ausb. 0.31 g (63%), farblose Kristalle, Schmp. 68–69°C. Verhältnis Keton(A)/Enol(B) 1:10. — IR (KBr): 3430 (OH), 1710 ($\text{CO}_2\text{R(A)}$), 1635 ($\text{CO}_2\text{R(B)}$), 1600 (C=C), 1260, 1240, 1205 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.20$ – 1.23 (m, 4H), 1.95–2.04 (m, 2H), 2.10–2.20 (m, 2H), 2.26–2.32 (m, 2H), 3.78 (s, 3H (A)), 3.81 (s, 3H (B)), 6.16 (t, 1H, $^3J = 7.3$ Hz). Die aufgeführten Signale sind überwiegend der Enolform zuzuordnen.

2-[1-(Methylthio)cyclopropyl]-7-oxo-2-cyclohepten-1-carbonsäure-methylester (**28c**)

a) 0.40 g (1.3 mmol) **25c** wurden innerhalb von 2 h mit 4 ml 0.5 N HCl hydrolysiert. Das Rohprodukt wurde an 10 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:3) chromatographiert. Fraktion I: 80 mg (25%) **28c**, gelbliches Öl. Verhältnis Keton(A)/Enol(B) 1:0.7. — IR (Film): 1755 (C=O (A)), 1720 ($\text{CO}_2\text{R(A)}$), 1650 ($\text{CO}_2\text{R(B)}$), 1600 (C=C), 1250, 1210 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.82$ – 0.96 (m, 2H (A)), 0.97–1.09 (m, 2H (B) und 2H (A)), 1.12–1.17 (m, 2H (B)), 1.72–1.87 (m, 1H, (A)), 1.92–2.02 (m, 2H (B)),

2.01 (s, 3H (A + B)), 2.04–2.16 (m, 2H (B) und 1H (A)), 2.16–2.23 (m, 1H (A)), 2.28–2.35 (t, 2H (B)), 2.43–2.62 (m, 2H (A)), 2.65–2.76 (m, 1H, (A)), 3.76 (s, 3H (A + B)), 4.45 (s, 1H (A)), 5.85 (t, 1H (A), $^3J = 7.2$ Hz), 5.95 (t, 1H (B), $^3J = 7.2$ Hz), 8.05 (bs, 1H (B)). II: 60 mg, drei bis vier Substanzen, darunter das Isomerisierungsprodukt **31c**.

b) Die trübe Emulsion aus 0.50 g (1.6 mmol) **25c**, 10 ml Ether und 10 ml Wasser wurde 30 min mit Ultraschall behandelt. Das Rohprodukt filtrierte man über 10 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:2), Ausb. 0.16 g (38%) **28c**.

7-Oxo-2-[1-(phenylthio)cyclopropyl]-2-cyclohepten-1-carbonsäure-methylester (28d): Die Hydrolyse von 0.15 g (0.40 mmol) **25d** wurde analog zur Darstellung von **28b** durchgeführt. Ausb. 90 mg (75%), gelbliches Öl. Verhältnis Keton(A)/Enol(B) 0.2:1. — IR (Film): 3450 (OH), 1750 (C=O(A)), 1710 (CO₂R(A)), 1640 (CO₂R(B)), 1590 (C=C), 1480, 1445, 1250, 1210 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.81–0.89 (m, 4H (A)), 1.19–1.28 (m, 4H), 1.34–1.42 (m, 2H), 1.60–1.69 (m, 2H), 1.85–1.93 (m, 4H (B)), 3.72 (s, 3H (A)), 3.79 (s, 3H (B)), 4.58 (s, 1H (A)), 5.67 (t, 1H (A)), 5.93 (t, 1H (B)), 7.05–7.12 (m, 1H (A + B)), 7.15–7.24 (m, 2H (A + B)), 7.27–7.33 (m, 2H, (A + B)), 8.78 (s, 1H (B)).

2-[1-(Methoxycarbonyl)cyclopropyl]-7-oxo-2-cyclohepten-1-carbonsäure-methylester (28e): 0.12 g (0.40 mmol) **25e** wurden mit 2 ml 0.5 N HCl 20 h in Ether gerührt. Das Rohprodukt chromatographierte man an 10 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:2). Ausb. 50 mg (50%), farbloses Öl. Verhältnis Keton(A)/Enol(B) 0.5:1. — IR (Film): 3420 (OH), 1740 (C=O(A)), 1650 (CO₂R(B)), 1600 (C=C), 1280, 1260, 1240 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.91–0.94 (m, 2H (B)), 0.96–1.02 (m, 1H (A)), 1.12–1.30 (m, 3H (A)), 1.32–1.36 (m, 2H (B)), 1.80–1.95 (m, 1H (A)), 1.98–2.26 (2 m, 6H (B) und 2H (A)), 2.41–2.65 (m, 2H, (A)), 2.75–2.88 (m, 1H (A)), 3.61 (s, 3H (B)), 3.63 (s, 3H (A)), 3.69 (s, 3H (B)), 3.73 (s, 3H (A)), 4.15 (s, 1H (A)), 6.00 (t, 1H (A)), 6.16 (t, 1H (B)), 8.07 (s, 1H (B)).

2-((E)-2-Ethoxycyclopropyl)-7-oxo-2-cyclohepten-1-carbonsäure-methylester ((E)-30): 70 mg (0.23 mmol) **(E)-27** wurden innerhalb von 24 h mit 5 ml 2 N HCl hydrolysiert. Das Rohprodukt chromatographierte man an 15 g Kieselgel (Laufmittel Pentan/Ether 4:1), Ausb. 35 mg (61%). — IR (Film): 3400 (OH), 1640 (C=O), 1590 (C=C), 1240, 1030 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.65 (ddd, 1H, $^2J = 5.8$, $^3J_{1,3E} = 6.2$, $^3J_{2,3E} = 6.4$ Hz, 3'-H(E)), 0.96 (ddd, 1H, $^3J_{1,3Z} = 9.2$, $^3J_{2,3Z} = 3.5$ Hz, 3'-H(Z)), 1.02 (X-Teil eines ABX-Systems, 3H, $^3J_{AX} = ^3J_{BX} = 7.3$ Hz, OCH₂CH₃), 1.59–1.76 (m, 4H), 1.95–2.06 (m, 3H), 3.00 (ddd, 1H, $^3J_{1,2} = 3.0$ Hz, 2'-H), 3.27 (s, rel. Int. 0.6, 2H), 3.28 (s, 3H), 3.36 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 2H, OCH₂CH₃), 5.37 (mc, 1H, 3-H), 7.41 (bs, rel. Int. 0.4, Enol-H).

2-((Z)-2-Ethoxycyclopropyl)-7-oxo-2-cyclohepten-1-carbonsäure-methylester ((Z)-30): Analog wurden 85 mg (0.28 mmol) **(Z)-27** umgesetzt, Ausb. 26 mg (37%). — IR (Film): 3400 (OH), 1640 (C=O), 1590 (C=C), 1240, 1030 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.61 (ddd, 1H, $^2J = 5.8$, $^3J_{1,3E} = 9.6$, $^3J_{2,3E} = 6.2$ Hz, 3'-H(E)), 0.70 (ddd, 1H, $^3J_{2,3Z} = 3.6$ Hz, 3'-H(Z)), 1.02 (X-Teil eines ABX₃-Systems, 3H, $^3J_{AX} = ^3J_{BX} = 7.0$ Hz, OCH₂CH₃), 1.75–2.03 (m, 5H, 5,6,1'-H), 2.25–2.58 (m, 2H, 4-H), 3.04 (ddd, 1H, $^3J_{1,2} = 6.4$ Hz, 2'-H), 3.30 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 2H, OCH₂CH₃), 3.36 (s, rel. Int. 0.5, 2-H), 3.37 (s, 3H), 5.93 (mc, 1H, 3-H), 7.44 (bs, rel. Int. 0.5, Enol-H).

2-Cyclopropyl-8-oxo-2-cycloocten-1-carbonsäure-methylester (29a): 0.15 g (0.50 mmol) **26a** wurden mit 1 ml 0.5 N HCl innerhalb von 4 h hydrolysiert. Das Rohprodukt chromatographierte man über 10 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:5). Ausb. 70 mg (58%), farbloses Öl (Verhältnis Keton (A)/Enol (B) 0.2:1). — IR (Film): 1720 (CO₂R(A)), 1645

(CO₂R(B)), 1605 (C=C), 1250, 1240 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.15–0.25 (m, 1H), 0.42–0.65 (m, 2H), 0.80–0.95 (m, 2H), 1.00–1.15 (m, 1H), 1.30–1.45 (m, 1H), 1.52–1.62 (m, 1H), 1.68–1.87 (m, 3H), 2.08–2.32 (2 m, 3H), 3.73 (s, 3H(A)), 3.78 (s, 3H(B)), 5.51–5.58 (m, 1H(A + B)), ³J = 7, ⁴J = 1 Hz, 8.38 (s, 1H(B)).

2-(1-Chlorcyclopropyl)-8-oxo-2-cycloocten-1-carbonsäure-methylester (**29b**): 0.30 g (0.97 mmol) **26b** hydrolysierte man mit 3 ml 0.5 N HCl in 14 h und chromatographierte das Rohprodukt über 10 g Kieselgel (Laufmittel Diethylether). Ausb. 0.10 g (40%), farblose Kristalle, Schmp. 61–64°C (Verhältnis Keton(A)/Enol(B) 1:0.6). — IR (KBr): 1735 (C=O(A)), 1680 (CO₂R), 1620, 1230 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.8–0.87 (m, 1H(A)), 1.07–1.32 (m, 4H(A) und 5H(B)), 1.72–1.95 (m, 4H(A) und 4H(B)), 2.15–2.37 (m, 2H(A) und 3H(B)), 2.67–2.77 (m, 1H(A)), 3.76 und 3.78 (2 s, je 3H(A + B)), 4.50 (s, 1H(A)), 5.97 (ABX, 1H(B)), ³J = 7 Hz, 6.05 (ABX, 1H(A)); ³J = 7.6 Hz, 8.16 (s, 1H(B)).

2-[1-(Methylthio)cyclopropyl]-8-oxo-2-cycloocten-1-carbonsäure-methylester (**29c**): 0.20 g (0.60 mmol) **26c** wurden mit 2 ml 0.5 N HCl in 14 h hydrolysiert. Das Rohprodukt chromatographierte man über 10 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:2). Ausb. 50 mg (30%), farbloses Öl (Verhältnis Keton (A)/Enol(B) 0.2:1). — IR (Film): 1750 (C=O(A)), 1710 (CO₂R(A)), 1650 (CO₂R(B)), 1610 (C=C), 1240 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 0.82–1.02 (m, 4H(B)), 1.05–1.17 (m, 3H(B)), 1.70–1.90 (m, 3H(B)), 2.02 (s, 3H(B)), 2.18–2.35 (m, 2H(B)), 2.65–2.72 (m, 2H(A)), 3.73 (s, 3H(B)), 3.75 (s, 3H(A)), 4.48 (s, 1H(A)), 5.75 (ABX, 1H(A)), 5.95 (ABX, 1H(B)), 8.31 (s, 1H(B)).

8-Oxo-2-[1-(phenylthio)cyclopropyl]-2-cycloocten-1-carbonsäure-methylester (**29d**): 0.36 g (0.94 mmol) **26d** hydrolysierte man mit 3 ml 0.5 N HCl 20 h. Das Rohprodukt wurde über 10 g Kieselgel (Laufmittel Essigester/Petrolether 1:2) chromatographiert. Fraktion I: 0.10 g (38%, bez. auf umgesetztes **26d**) **29d**, farbloses Öl (nur Keton, kein Enol). — IR (Film): 1650 (CO₂R), 1600 (C=C), 1485, 1450, 1260, 1240 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.02–1.15 (m, 2H), 1.17–1.25 (m, 2H), 1.52–1.60 (m, 2H), 1.67–1.85 (m, 4H), 1.92–2.00 (m, 1H), 2.07–2.22 (m, 1H), 3.75 (s, 3H), 4.75 (s, 1H), 5.96 (ABX, 1H), 7.07–7.12 (m, 1H), 7.17–7.25 (m, 2H), 7.32–7.37 (m, 2H).

II: 60 mg (20%) Edukt **26d**.

Thermolyseversuche, allgemeine Arbeitsvorschrift: Die Apparatur¹⁷⁾ wurde mit Hexamethyldisilazan gespült, evakuiert und der Ofen vorgeheizt, dann wurde mit Stickstoff unter Normaldruck gefüllt und der Reaktionskolben mit Edukt beschickt. Bei Bedarf wurde die Substanz vor dem erneuten Evakuieren mit flüssiger Luft eingefroren. Nachdem der gewünschte Enddruck erreicht war (0.1–0.001 Torr), wurde die Substanz verdampft, entweder durch Entfernen der Kühlung oder durch Erhitzen mit einem Kugelrohr-Destillationsofen. Nach vollständiger Sublimation bzw. Destillation wurde die Kühlung der Kondensationsfläche entfernt und die Apparatur vorsichtig mit Stickstoff gefüllt. Das Thermolysat wurde dann mit einem Lösungsmittel entweder in ein Auffanggefäß oder direkt in ein NMR-Röhrchen gespült.

4-[1-(Chlormethyl)vinyl]-3-furancarbonsäure-methylester (**33**): 0.10 g (0.50 mmol) **21b** wurden bei 440°C und 0.001 Torr thermolysiert. Das Rohprodukt wurde präparativ GC-gereinigt (GC 920, 1.5 m SE 30, 120°C), Ausb. 0.048 g (48%), farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 3150, 1720 (C=O), 1530, 1440, 1250 cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 3.81 (s, 3H), 4.44 (d, 2H, ⁴J = 1 Hz, CH₂Cl), 5.37 (d, 1H, ²J_{2,2} = 1.2 Hz, 2'-H), 5.47 (dd, 1H, ²J = 1.2, ⁴J = 1 Hz, 2'-H), 7.45 (d, 1H, ⁴J_{5,2} = 1.8 Hz, 5-H), 7.98 (d, 1H, ⁴J_{2,5} = 1.8 Hz, 2-H). — MS (70 eV): m/z = 200/202 (M⁺ (1 Cl)), 169, 165 (M⁺ – Cl, 100%). — Ber. für C₉H₉ClO₃ = 200.6.

Thermolysen des Furancarbonsäureesters 21a

a) 0.12 g (0.70 mmol) **21a** wurden bei 600°C/0.1 Torr thermolysiert. Die Zusammensetzung des Produktes wurde dem ¹H-NMR-Spektrum entnommen: I (rel. Anteil 51%) Edukt **21a**. II (rel. Anteil 12%) 4-(1-Propenyl)-3-furancarbonsäure-methylester (**35a**), höchstwahrscheinlich das Z-Isomere. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 1.87 (d, 3H, ³J = 7 Hz), 3.64 (s, 3H), 5.74–5.86 (m, 1H, ³J = 7 Hz); die Zuordnung der übrigen Signale war nicht möglich. III (rel. Anteil 34%), entsprechend (E)-**35a**. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 1.99 (dd, 3H, ³J = 6.6, ⁴J = 1.8 Hz), 3.64 (s, 3H), 5.9–6.03 (m, 1H, ³J = 6.6 Hz); weitere Zuordnung wegen Überlagerung der Signale nicht möglich.

b) 0.25 g (1.5 mmol) **21a** wurden bei 660°C/0.1 Torr thermolysiert. Die beiden Produkte wurden GC-getrennt (1.5 m SE 30, 80°C): I (rel. Retentionszeit 1.0) 40 mg (16%) 4-(2-Propenyl)-3-furancarbonsäure-methylester (**34a**). — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 3.40 (s, 3H), 3.38–3.43 (2 m, 2H, 1'-H, ⁴J = 2.6 Hz), 4.95–5.08 (3 m, 2H, 3'-H, ²J = 3.2, ³J(cis) = 10, ³J(trans) = 17 Hz), 5.83–5.98 (m, 1H, 2'-H, ³J = 3.5 Hz), 6.82 (dd, 1H, 5-H, ⁴J_{2,5} = 1.8, ⁴J_{5,1'} = 2.6 Hz), 7.72 (d, 1H, 2-H). II (rel. Retentionszeit 1.5): 60 mg (24%) Edukt **21a**.

Thermolyse des Furancarbonsäureesters 21e: 0.12 g (0.50 mmol) **21e** wurden bei 700°C/0.05 Torr thermolysiert. Das gelbe Produktgemisch (70 mg) wurde an 10 g Kieselgel (Laufmittel Diethylether/Petrolether 1:1) getrennt. I: 10 mg (10%) 4-[1-(Methoxycarbonyl)-2-propenyl]-3-furancarbonsäure-methylester (**34e**). — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Aceton): δ = 3.63 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 4.67 (dd, 1H, 1'-H, ³J = 8, ⁴J = 1 Hz), 5.12–5.15 (m, 3'-H, ²J = 2.8 Hz), 5.18–5.21 (m, 1H, 3'-H), 6.03–6.15 (m, 1H, 2'-H), 7.53 (dd, 1H, 5-H, ⁴J_{5,1'} = 1, ⁴J_{5,2} = 1.8 Hz), 8.10 (d, 1H, 2-H). II: 0.025 g (21%) (E/Z)-4-[1-(Methoxycarbonyl)-1-propenyl]-3-furancarbonsäure-methylester (**35e**). — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Aceton): (Isomeres A) δ = 1.78 (d, 3H, 3'-H, ³J = 7 Hz), 3.60 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 7.02 (q, 1H, ³J = 7 Hz), 7.54 (d, 1H, ⁴J = 1.8 Hz), 8.14 (d, 1H, ⁴J = 1.8 Hz). — (Isomeres B) δ = 2.08 (d, 3H, ³J = 7.2 Hz), 3.58 (s, 3H), 3.68 (s, 3H), 6.34 (q, 1H, ³J = 7.2 Hz), 7.56 (d, 1H, ⁴J = 1.8 Hz), 8.04 (d, 1H, ⁴J = 1.8 Hz). Verhältnis A/B 1: 0.6.

3-Oxobicyclo[5.3.0]deca-1,9-dien-2-carbonsäure-ethylester (**39**): 25 mg (0.10 mmol) (Z)-**30** wurden bei 270°C/0.02 Torr thermolysiert. Das Rohprodukt wurde durch Chromatographie an 5 g Kieselgel (Laufmittel Pentan/Ether 1:2) gereinigt. Ausb. 15 mg (69%). — IR (Film): 1710, 1640 (C=O), 1600, 1220, 1180, 1020 (C–O) cm⁻¹. — ¹H-NMR (270 MHz, [D₆]Benzol): δ = 0.84 (mc, 1H, 6-H_a), 0.96 (X-Teil eines ABX₃-Systems, 3H, ³J_{AX} = ³J_{BX} = 7.0 Hz, 3'-H), 1.08–1.20 (m, 2H, 5-H_a, 6-H_b), 1.35 (mc, 1H, 5-H_b), 1.50 (dddd, 1H, ²J = 19.2, ³J_{8a,7} = 1.8 Hz, ³J_{8a,9} = 2.2, ³J_{8a,10} = 2.8 Hz, 8-H_a), 2.03–2.18 (m, 2H, 4-H_a, 8-H_b), 2.27 (mc, 1H, ²J = 15.2 Hz, 4-H_b), 4.11 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, 2H, 2'-H), 5.96 (ddd, 1H, ³J_{cis} = 5.5, ⁴J_{10,8a} = 2.8 Hz, 10-H), 6.81 (ddd, 1H, ³J_{9,8a} = ³J_{9,8b} = 2.2 Hz, 9-H). — ¹³C-NMR (100.62 MHz, CDCl₃): δ = 14.2 (C-3'), 20.5 (C-6), 30.7 (C-5), 41.1 (C-7), 41.4, 41.9 (C-4/C-9), 60.9 (C-2'), 126.9 (C-2), 131.8 (C-10), 149.3 (C-9), 166.8, 167.0 (C-1/C-1'), 201.3 (C-3). — MS (70 eV): m/z = 220 (M⁺), 151 (M⁺ – C₂H₅).

Thermolysen des β-Ketoesters 28a: Bei allen Thermolyseversuchen mit β-Ketoestern wurde vor dem Versuch Ethanol (ca. 20facher molarer Überschuß) auf die Kühlfläche kondensiert, der Vorlagenwechsel wurde unter Stickstoff durchgeführt. 20 mg (0.090 mmol) **28a** wurden bei 40°C/0.05 Torr durch das 250°C heiße Quarzrohr sublimiert. Das Thermolysat (16 mg) enthielt nach ¹H-NMR-Spektrum zwei Substanzen, mit 66% rel. Anteil Methylester **28a** und 22% 2-Cyclopropyl-7-oxo-2-cyclohepten-1-carbonsäure-ethylester (**37a**, Y = H). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.30 (t, 3H, OCH₂CH₃, ³J = 7.2 Hz), 4.26 (q, 2H, OCH₂CH₃), das übrige Spektrum gleicht demjenigen von **28a**. Weitere Pyrolyseversuche s. Tab. 6.

Tab. 6. Produktverteilung in Thermolysen von **28a**

Temperatur [°C]	28a [%]	37a [%]
250	66	34
350	38	62
450	47	53
550	55	45

*Thermolysen des β -Ketoesters **28b***

a) 20 mg (0.080 mmol) **28b** wurden bei 60°C/0.01 Torr durch das 400°C heiße Quarzrohr sublimiert. Das Pyrolysat (15 mg) enthielt 66% **28b** und 34% 2-(1-Chlorcyclopropyl)-7-oxo-2-cyclohepten-1-carbonsäure-ethylester (**37b**, Y = H). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (t, 3H), 4.25 (q, 2H); die übrigen Signale entsprechen denjenigen von **28b**. Beide Substanzen liegen teilweise als Enol vor, eine quantitative Auswertung ist nicht möglich.

b) 45 mg (0.080 mmol) **28b** thermolysierte man bei 480°C/0.01 Torr. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum waren im Pyrolysat **28b** und **37b** in äquimolaren Mengen enthalten, außerdem zeigte sich beginnende Zersetzung durch zahlreiche Signale geringerer Intensität im Bereich von 2–3 ppm und zwischen 4 und 7 ppm.

c) 20 mg (0.080 mmol) **28b** wurden bei 500°C thermolysiert. Im Produkt waren weder **28b** noch **37b** enthalten, definierte Produkte wurden nicht nachgewiesen.

*Thermolyse des β -Ketoesters **28c***: 30 mg (0.12 mmol) **28c**, pyrolysiert bei 350°C/0.1 Torr, ergaben 23 mg Produkt, das laut ¹H-NMR-Spektrum 60% **28c** und 40% 2-[1-(Methylthio)cyclopropyl]-7-oxo-2-cyclohepten-1-carbonsäure-ethylester (**37c**, Y = H) enthielt. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.33 (t, 3H, OCH₂CH₃, ³J = 7 Hz), 4.24 (q, 2H, OCH₂CH₃), 7.87 (s, Enol-OH), übrige Signale übereinstimmend mit denen von **28c**.

6,7,8,9-Tetrahydro-4-hydroxy-1-(methylthio)-5H-benzocyclohepten-5-on (**42**): Jeweils 40 mg (0.16 mmol) **28c** wurden thermolysiert bei 550°C/0.1 Torr, 600°C/0.1 Torr und 650°C/0.05 Torr. Die Produktzusammensetzung stimmte annähernd überein, deshalb wurden die vereinigten Gemische zusammen über eine Kieselgel-Dickschichtplatte getrennt (Laufmittel Toluol, Platte 20 × 20 × 0.05 cm). I: (R_f = 0.45) 10 mg Edukt **28c**. II: (R_f = 0.37) 25 mg (26%) **42**. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 1.73–1.95 (m, 4H), 2.35 (s, 3H), 2.77–2.85 (m, 2H), 3.18–3.23 (m, 2H), 3.63 (bs, 1H), 6.83 (d, 1H, ³J = 10.7 Hz), 7.48 (d, 1H).

CAS-Registry-Nummern

1a (R = CO₂Me): 80866-48-4 / **1b** (R = CO₂Me): 83662-44-6 / **1c** (R = CO₂Me): 104462-85-3 / **1d** (R = CO₂Me): 104462-86-4 / **1e** (R = CO₂Me): 104462-87-5 / **1f** (R = CO₂Me): 104462-88-6 / **1g** (R = CHO): 104463-27-6 / **2a** ((E)-Isomer, R = CO₂Me): 98065-86-2 / **2a** ((Z)-Isomer, R = CO₂Me): 98065-85-1 / **5**: 82979-27-9 / **6**: 83662-45-7 / **7c**: 104463-22-1 / **7d**: 104463-24-3 / **7f**: 104463-26-6 / **8** ((E)-Isomer): 98065-78-2 / **8** ((Z)-Isomer): 98065-77-1 / **9**: 83662-51-5 / **11**: 83662-52-6 / **12**: 83662-53-7 / **13**: 104462-90-0 / **14**: 104462-91-1 / **15**: 104462-92-2 / **16**: 104462-93-3 / **17**: 104462-94-4 / **18**: 104462-95-5 / **19**: 104462-96-6 / **21a**: 104462-89-7 / **21b**: 104462-97-7 / **21e**: 104462-98-8 / **22**: 7148-07-4 / **23**: 1125-99-1 / **25a**: 104462-99-9 / **25b**: 104463-00-5 / **25c**: 104463-01-6 / **25d**: 104487-34-5 / **25e**:

104463-02-7 / **26a**: 104463-03-8 / **26b**: 104463-04-9 / **26c**: 104463-05-0 / **26d**: 104463-06-1 / **26e**: 104463-07-2 / **27** ((*E*)-Isomer): 98065-92-0 / **27** ((*Z*)-Isomer): 98065-93-1 / **28a**: 104463-08-3 / **28b**: 104463-09-4 / **28c**: 104463-10-7 / **28d**: 104463-11-8 / **28e**: 104463-12-9 / **29a**: 104463-13-0 / **29b**: 104463-14-1 / **29c**: 104463-15-2 / **29d**: 104463-16-3 / **30** ((*E*)-Isomer): 98065-94-2 / **30** ((*Z*)-Isomer): 98167-43-2 / **31a**: 104463-29-8 / **31b**: 104463-28-7 / **31c**: 104463-30-1 / **33**: 104463-31-2 / **34a**: 104463-17-4 / **34e**: 104463-32-3 / **35a** ((*E*)-Isomer): 104463-18-5 / **35a** ((*Z*)-Isomer): 104463-19-6 / **35e** ((*E*)-Isomer): 104463-33-4 / **35e** ((*Z*)-Isomer): 104463-34-5 / **37a** (Y = H): 104463-20-9 / **37b**: 104463-35-6 / **37c**: 104463-36-7 / **39**: 98065-97-5 / **42**: 104463-37-8 / 2-Methyl-3-(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien: 54781-31-6 / 1-Methyl-3-(trimethylsilyloxy)-1,3-cyclohexadien: 54781-27-0 / 1-(Trimethylsilyl)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan: 83662-48-0 / 3-(1-Carboxycyclopropyl)-2-propionsäure: 104463-25-4 / 1-(Phenylthio)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan: 104463-23-2 / Benzol-sulfenylchlorid: 931-59-9 / Methanthiosulfonsäure-S-methylester: 2949-92-0 / 1-(Methylthio)-1-[(trimethylsilyl)ethinyl]cyclopropan: 104463-21-0 / Cyclopropylacetylen: 6746-94-7 / Chlorameisensäure-methylester: 79-22-1 / 2,3-Dimethyl-1,3-butadien: 513-81-5 / Cyclopentadien: 542-92-7 / 1,3-Cyclohexadien: 592-57-4 / 4-Methyloxazol: 693-936 / 1-Methoxy-3-(trimethylsilyloxy)-1,3-butadien: 59414-23-2

- ¹⁾ ^{1a)} P. Skell und J. Kleber, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 247 (1960). — ^{1b)} L. Vo Quang und P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1518 und 1525. — ^{1c)} I. A. Dyakonov und L. P. Danilkina, *Zh. Obschch. Khim.* **32**, 1008 (1964). — ^{1d)} G. Köbrich, K. W. Thiem und D. Merkel, *Chem. Ber.* **105**, 1683 (1972). — ^{1e)} H. H. Wasserman, R. Cochoy und M. S. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 2375 (1969). — ^{1f)} J. Salaün, *J. Org. Chem.* **41**, 1237 (1976). — ^{1g)} J. Salaün, F. Bennani, J. C. Compain und A. Fadel, *J. Org. Chem.* **45**, 4129 (1980).
- ²⁾ **2a)** T. Liese und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **94**, 65 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 790 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 34. — ^{2b)} T. Liese, G. Spletstösser und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **23**, 3341 (1982). — ^{2c)} T. Liese und A. de Meijere, *Chem. Ber.* **119**, 2995 (1986).
- ³⁾ H. G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes*, M. Dekker, New York 1969.
- ⁴⁾ ^{4a)} Vgl. Übersichten: T. Hudlicky, T. M. Kutchan und S. M. Naqvi, *Org. React.* **33**, 247 (1985); M. Ramaiah, *Synthesis* **1984**, 529; A. de Meijere, *Angew. Chem.* **91**, 809 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 809 (1979). — ^{4b)} B. M. Trost und P. H. Scudders, *J. Org. Soc.* **46**, 506 (1981). — ^{4c)} B. K. Carpenter, *Tetrahedron* **34**, 1877 (1978).
- ⁵⁾ W. Schoberth und M. Hanack, *Synthesis* **1972**, 703.
- ⁶⁾ S. Keyaniyan, W. Göthling und A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **25**, 4105 (1984).
- ⁷⁾ ^{7a)} S. Keyaniyan, M. Apel, J. P. Richmond und A. de Meijere, *Angew. Chem.* **97**, 763 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 770 (1985). — ^{7b)} S. Keyaniyan, Dissertation, Univ. Hamburg 1985.
- ⁸⁾ G. Bengtson, Diplomarbeit, Univ. Hamburg 1982.
- ⁹⁾ ^{9a)} H. König, F. Graf und V. Weberndörfer, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 668. — ^{9b)} D. Liotta, M. Saindane und W. Ott, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2473 (1983).
- ¹⁰⁾ J. Bastice und O. Henri-Rousseau in S. Patai, *The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Vol. 1, S. 447, John Wiley, Chichester 1978.
- ¹¹⁾ K. C. Brannock, R. D. Burpitt, V. W. Goodlett und J. G. Thweatt, *J. Org. Chem.* **29**, 818 (1964).
- ¹²⁾ W. Verboom, G. W. Visser, W. P. Trompenaars und D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **37**, 3525 (1981).
- ¹³⁾ ^{13a)} R. J. Ellis und H. R. Frey, *J. Chem. Soc.* **1964**, 959. — ^{13b)} R. J. Ellis und H. R. Frey, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5578.
- ¹⁴⁾ N. P. Neureiter, *J. Org. Chem.* **24**, 2044 (1954).
- ¹⁵⁾ R. M. Acheson, *An Introduction to the Chemistry of Heterocycles*, 3. Aufl., J. Wiley, New York 1976.
- ¹⁶⁾ C. Wentrup und K. P. Netsch, *Angew. Chem.* **96**, 792 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, (1984).
- ¹⁷⁾ ^{17a)} G. Seybold, *Angew. Chem.* **89**, 377 (1977); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **16**, 365 (1977). — ^{17b)} U. E. Wiersum, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **101**, 317 und 356 (1982).

[134/86]