

Desaminierungsreaktionen, 45¹⁾

Zerfall von 1-Arylcyclopropandiazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse* und Jutta Rode

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 21. Juli 1986

1-Arylcyclopropandiazonium-Ionen wurden durch alkalische Spaltung der entsprechenden Nitrosocarbamate in Methanol erzeugt. Mit zunehmenden π -Donor-Eigenschaften des Arylrests steigt die Erhaltung des Dreirings an, während die Stereoselektivität (bestimmt mit Hilfe von 2-D-Markierung) abnimmt oder völlig verlorenght (4-Methoxyphenyl). Soweit feststellbar, ist die Stereoselektivität der Ringöffnung geringer als die der nucleophilen Substitution. Die Ergebnisse lassen sich durch konkurrierende Reaktionen (k_s , k_c , k_A) der Cyclopropandiazonium-Ionen deuten.

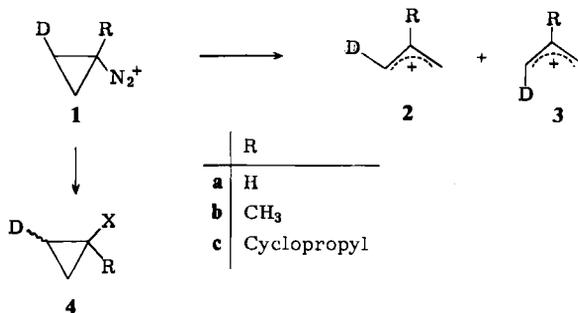
Deamination Reactions, 45¹⁾

Decomposition of 1-Arylcyclopropanediazonium Ions

1-Arylcyclopropanediazonium ions have been generated by alkaline cleavage of the analogous nitrosocarbamates in methanol. With increasing π -donor capacity of the aryl groups, retention of the three-membered ring was enhanced while the stereoselectivity (as probed with the aid of 2-D labels) was diminished or entirely lost (4-methoxyphenyl). Where applicable, the stereoselectivity of ring opening is inferior to that of nucleophilic displacement. The data may be interpreted in terms of competing reactions (k_s , k_c , k_A) of the cyclopropanediazonium ions.

Die Ringöffnung von Cyclopropandiazonium-Ionen (**1a**) verläuft stereospezifisch unter Rotation eines *trans*-2-Substituenten „nach außen“ (**1a** \rightarrow **2a**)²⁾. 1-Methylcyclopropandiazonium-Ionen (**1b**) reagieren im gleichen Sinne stereoselek-

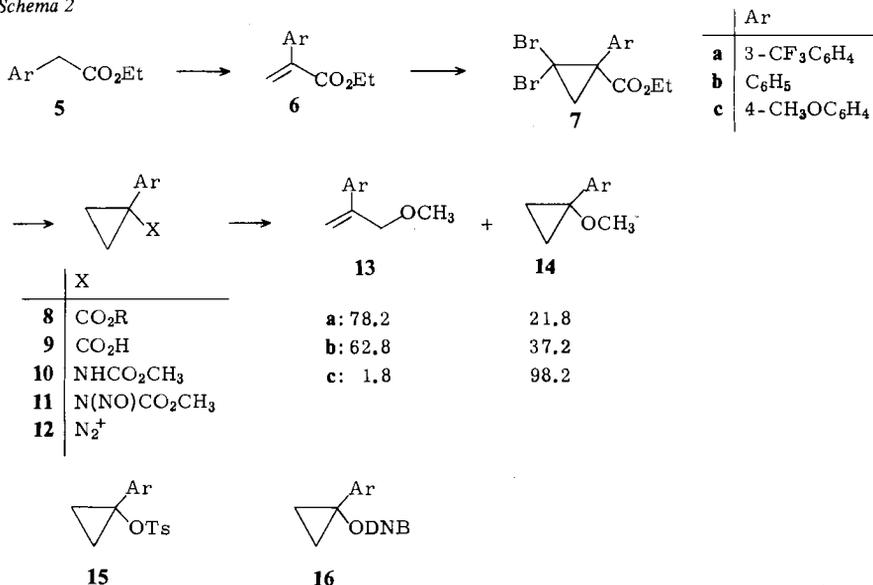
Schema 1



тив (**2b:3b** = 85:15), [1,1'-Bicyclopropyl]-1-diazonium-Ionen (**1c**) völlig unselektiv (**2c:3c** = 50:50)¹⁾. Ähnliche Abstufungen gelten für die ringerhaltende Substitution **1** → **4**¹⁾. Offenbar kommt es mit zunehmender Ladungsstabilisierung an C-1 zu einem Übergang von konzertierten zu mehrstufigen Reaktionsabläufen (Schema 1).

In dieser Arbeit untersuchen wir die Wirkung von 1-Arylgruppen auf den Zerfall von Cyclopropandiazonium-Ionen. Der ladungsstabilisierende Effekt läßt sich hier mit Hilfe von Kernsubstituenten kontinuierlich verändern. Zur Synthese der Edukte gingen wir von Arylessigsäureestern **5** aus, die in bekannter Weise³⁾ (Claisen-Kondensation mit Oxalester, gefolgt von Aldol-Reaktion mit Formaldehyd) in die 2-Arylacrylester **6** übergeführt wurden. Umsetzung von **6** mit Bromoform und Natronlauge unter Phasentransfer-Katalyse⁴⁾ ergab die Dibromcyclopropane **7**, die mit Tributylzinnhydrid zu den 1-Arylcyclopropancarbonsäureestern **8** reduziert wurden (Schema 2). Verseifung (**8** → **9**), Curtius-Abbau (**9** → **10**) und Nitrosierung führte zu den Nitrosocarbamaten **11**. Bei alkalischer Spaltung von **11** mit Kaliumcarbonat in Methanol entstanden 2-Aryl-3-methoxypropene (**13**) und 1-Aryl-1-methoxycyclopropane (**14**), die durch PGC getrennt und spektroskopisch identifiziert wurden. Wegen der geringen Ausbeute an **13c** wurde diese Verbindung unabhängig dargestellt (vgl. exp. Teil).

Schema 2

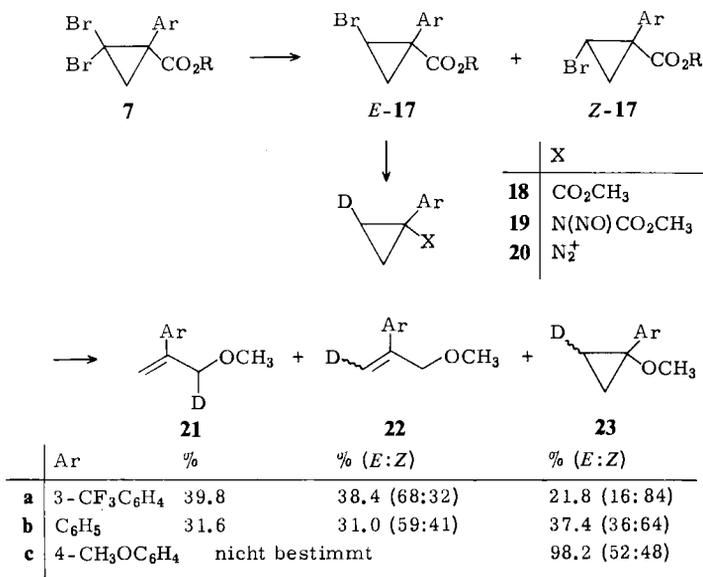


Die Produktverhältnisse **13:14** in Schema 2 zeigen, daß mit zunehmenden Donor-Eigenschaften des Arylrests die Ringöffnung unterdrückt und die Ringerhaltung begünstigt wird. Bei Acetolysen der 1-Arylcyclopropyltosylate **15a, b** fand *De Puy*⁵⁾ keine Cyclopropylacetate (obwohl diese unter den Reaktionsbedingungen

stabil waren). Solvolysé des 1-(4-Methoxyphenyl)cyclopropyl-3,5-dinitrobenzoats (**16c**)⁶ in wäßrigem Aceton ergab 11% **13-OH** und 89% **14-OH**, Brown⁶ stellte für eine Reihe Donor-substituierter Edukte **16** Hammett-Beziehungen für Ringöffnung ($\rho^+ = -2.47$) und Ringerhaltung ($\rho^+ = -7.07$) auf, die den unterschiedlichen Elektronenbedarf sehr deutlich erkennen lassen. In allen Beispielen finden wir beim Zerfall der Diazonium-Ionen **12** mehr Ringerhaltung als bei den Solvolysen von **15** bzw. **16**. Der „frühe“ Übergangszustand des Diazonium-Zerfalls bietet hierfür eine Erklärung (vgl. analoge Beobachtungen und Diskussionen in Lit.¹⁾), doch dürfte auch die niedrigere Temperatur unserer Umsetzungen zu diesem Effekt beitragen.

Zur Gewinnung stereoselektiv deuterierter Edukte reduzierten wir **7** zu Gemischen von *E*- und *Z*-**17***, die chromatographisch getrennt wurden. Der Austausch von Brom gegen Deuterium (mit Mg/CH₃OD) verlief – wie in der aliphatischen Reihe¹⁾ – nur bei *E*-**17** mit weitgehender Konfigurationserhaltung. Die aus **18** dargestellten Nitrosocarbamate **19** ergaben bei alkalischer Spaltung in Methanol die bereits bekannten Produkte, deren Deuterium-Verteilung durch ²H-NMR-Spektroskopie bestimmt wurde. Die Angaben in Schema 3 sind mit der stereochemischen Reinheit der Ausgangsmaterialien korrigiert (vgl. exp. Teil). Erwartungsgemäß sinkt die Stereoselektivität von Ringöffnung und Substitution mit zunehmender Donor-Eigenschaft des Arylrests. Bereits das Diazonium-Ion **20a**

Schema 3**)



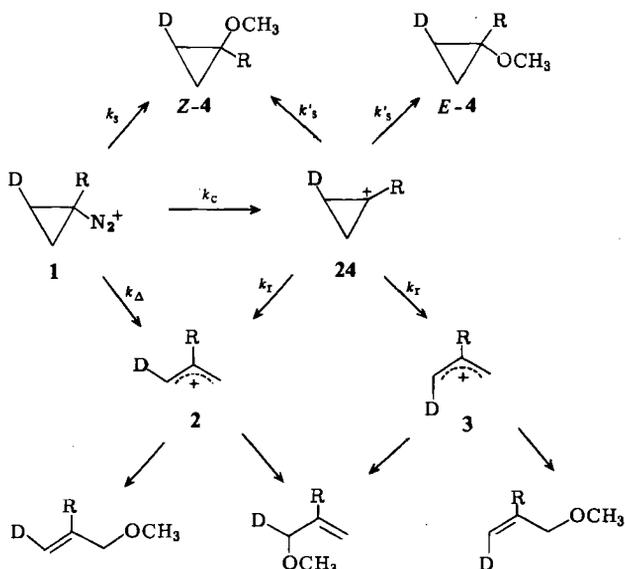
* Bei den Cyclopropan-Derivaten muß die für Doppelbindungen reservierte *E/Z*-Notation nach den IUPAC-Regeln durch die *r,c,t*- oder nach Chem. Abstr. durch die α/β -Notation ersetzt werden.

(mit Akzeptor-substituiertem Phenylrest) reagiert weniger stereoselektiv als das 1-Methylcyclopropandiazonium-Ion¹⁾.

Der 4-Methoxyphenylrest in **20c** führt zum völligen Verlust der Stereoselektivität. Auf die enge Analogie im Verhalten von 1-(4-Methoxyphenyl)-⁷⁾ und 1-Methoxycyclopropylhalogeniden⁸⁾ hat schon *de Boer* hingewiesen (letztere solvolytieren unter vollständiger Ringerhaltung; die Stereochemie wurde bisher nicht untersucht).

Für die „Grenzfälle“ **20a** und **20b** fanden wir – wie auch für 1-Methylcyclopropandiazonium-Ionen¹⁾ – eine höhere Stereoselektivität der Substitution (**20** → **23**) im Vergleich zur Ringöffnung (**20** → **21** + **22**). Quantitativ lassen sich diese Verhältnisse am besten durch konkurrierende Reaktionen der 1-substituierten Cyclopropandiazonium-Ionen (**1**) deuten. Wir verwenden (nach Winstein) k_s für die invertierende Substitution, k_c für den Zerfall zu einem Cyclopropylkation (**24**) und k_Δ für die konzertierte Ringöffnung (**1** → **2**). Unter der Voraussetzung, daß **24** keine Stereoselektivität zeigt (also *Z*- und *E*-**4** sowie **2** und **3** jeweils im Verhältnis 1:1 bildet) und **2**, **3** keine Regioselektivität aufweisen (Vernachlässigung eines sekundären Isotopeneffekts), kann man aus den experimentellen Daten in Schema 3 und in Lit.¹⁾ die Anteile der verschiedenen Reaktionswege ableiten und auch eine Konkurrenzkonstante k_c/k'_s (Ringöffnung:Substitution) für die Zwischenstufe **24** erhalten (Tab. 1). Schema 4 beschreibt die abnehmende Stereoselektivität durch eine Zunahme von k_c ; die Ergebnisse mit $R = 4\text{-Methoxyphenyl}$ und $R = \text{Cyclopropyl}$ ¹⁾ lassen sich wegen mangelnder Stereoselektivität nicht auswerten ($k_c/\Sigma k \geq 0.98$). In dieser Betrachtungsweise wird die höhere Stereoselektivität der Substitution im Vergleich zur Ringöffnung darauf zurückgeführt, daß

Schema 4



k_r/k'_s stets größer ist als k_Δ/k_s . Dies entspricht der höheren Ladungsdichte der Zwischenstufe **24** im Vergleich zu den Übergangszuständen der konzertierten Prozesse (k_s und k_Δ). Der starke Abfall von k_r/k'_s mit zunehmender Donor-Eigenschaft von R ist plausibel, wenn man k'_s als annähernd konstant (diffusionskontrolliert) ansieht, während die Geschwindigkeit der Ringöffnung (k_r) einem starken Substituenteneffekt unterliegt. Trotz innerer Konsistenz sollte Schema 4 als Mittel der Veranschaulichung und nicht als exakte Beschreibung des Reaktionsverlaufs verstanden werden.

Tab. 1. Konkurrenzkonstanten nach Schema 4

	$k_s/\Sigma k^{a)}$	$k_c/\Sigma k$	$k_\Delta/\Sigma k$	k_r/k'_s
CH ₃	0.05	0.27	0.68	59
3-CF ₃ C ₆ H ₄	0.15	0.57	0.28	7.2
C ₆ H ₅	0.11	0.79	0.10	1.9

^{a)} $\Sigma k = k_s + k_c + k_\Delta$.

Experimenteller Teil

2-Arylacrylsäure-ethylester 6: Zu 16.1 g (0.24 mol) frisch dargestelltem Natriummethylat in 200 ml trockenem Benzol tropfte man nacheinander 35.5 g (0.24 mol) Oxalsäure-diethylester und 54.5 g (0.24 mol) [3-(Trifluormethyl)phenyl]essigsäure-ethylester (**5a**), rührte über Nacht bei Raumtemp., filtrierte das ausgefallene Natriumsalz ab und wusch gründlich mit Ether. Das Salz nahm man in Wasser auf und säuerte mit verd. Salzsäure an. Nach Ausschütteln mit Ether, Trocknen der Etherauszüge über Magnesiumsulfat und Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer blieb ein zähes, gelbes Öl, das in 70 ml Wasser suspendiert und mit 21 ml 30proz. wäBr. Formaldehyd-Lösung versetzt wurde. Bei 15°C tropfte man innerhalb 30 min 18.8 g Kaliumcarbonat in 50 ml Wasser zu und rührte weitere 2 h kräftig. Man schüttelte mehrmals mit Ether aus, trocknete die Auszüge über Magnesiumsulfat, entfernte den Ether im Rotationsverdampfer und fraktionierte i. Vak.: Ausb. 23.6 g (41%) **6a**, Sdp. 86–89°C/0.4 Torr. Ein kleiner Teil wurde mittels präp. GC gereinigt. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.35$ t ($J = 7$ Hz, 3H), 4.32 q ($J = 7$ Hz, 2H), 5.98 d ($J = 1$ Hz, 1H), 6.48 d ($J = 1$ Hz, 1H), 7.3–7.8 m (4H). – ¹⁹F-NMR (CDCl₃): $\delta = -63.85$.

C₁₂H₁₁F₃O₂ (244.2) Ber. C 59.02 H 4.54 Gef. C 59.28 H 4.62

6b³⁾: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.27$ t ($J = 7$ Hz, 3H), 4.17 q ($J = 7$ Hz, 2H), 5.72 s, br (1H), 6.17 s, br (1H), 7.2 m (5H).

6c²⁾: Ausb. 50%. – ¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.23$ t ($J = 7$ Hz, 3H), 3.67 s (3H), 4.12 q ($J = 7$ Hz, 2H), 5.63 d ($J = 2$ Hz, 1H), 6.05 d ($J = 2$ Hz, 1H), 6.65, 7.20 AA'BB'-Signal (4H).

1-Aryl-2,2-dibromcyclopropan-carbonsäure-ethylester 7: 47 mmol **6**, 15 ml Dichlormethan, 14.1 g (56 mmol) Bromoform und 0.14 g Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) versetzte man langsam mit 8.9 ml 50proz. Natronlauge und rührte 18 h kräftig bei Raumtemperatur. Man verdünnte mit 200 ml Wasser, trennte die organische Phase ab und schüttelte die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether aus. Nach Trocknen der organischen Phasen über Magnesiumsulfat wurde im Rotationsverdampfer eingengt und i. Vak. fraktioniert.

7a: Ausb. 96%, Sdp. 98–101 °C/0.001 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.31 t (*J* = 7 Hz, 3H), 2.25 d (*J* = 8 Hz, 1H), 2.85 d (*J* = 8 Hz, 1H), 4.23 q (*J* = 7 Hz, 2H), 7.35–7.85 m (4H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –63.82.

C₁₃H₁₁Br₂F₃O₂ (416.1) Ber. C 37.53 H 2.67 Gef. C 37.62 H 2.66

7b¹⁰: Ausb. 82%, Sdp. 85 °C/0.02 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.23 t (*J* = 7 Hz, 3H), 2.13 d (*J* = 8 Hz, 1H), 2.72 d (*J* = 8 Hz, 1H), 4.15 q (*J* = 7 Hz, 2H), 7.3 m (5H).

7c: Ausb. 85%, Schmp. 38–39 °C (aus Chloroform). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.20 t (*J* = 7 Hz, 3H), 2.02 d (*J* = 8 Hz, 1H), 2.58 d (*J* = 8 Hz, 1H), 3.67 s (3H), 4.03 q (*J* = 7 Hz, 2H), 6.62, 7.18 AA'BB'-Signal (4H).

C₁₃H₁₄Br₂O₃ (378.1) Ber. C 41.30 H 3.73 Gef. C 41.35 H 3.81

1-Arylcyclopropancarbonsäureester 8: Zu 8.0 g (19.2 mmol) **7a** und 5.0 g (0.21 mol) Magnesium-Spänen tropfte man 150 ml trockenes Methanol. Nach Anspringen der Reaktion (Aufschäumen, Erwärmung) kühlte man mit Eiswasser und ließ nach Abklingen noch 1 h bei Raumtemp. rühren. Anschließend wurde bis zur völligen Auflösung mit gesättig. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der Etherauszüge über Magnesiumsulfat und Entfernen des Ethers i. Vak. erhielt man 4.2 g (89%) rohes **8a** (R = CH₃, während der Reduktion findet Umesterung statt), von dem ein kleiner Teil durch präp. GC gereinigt wurde.

8a (R = CH₃): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13, 1.64 AA'BB'-Signal (4H), 3.63 s (3H), 7.35–7.7 m (4H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –63.77.

C₁₂H₁₁F₃O₂ (244.2) Ber. C 59.02 H 4.54 Gef. C 59.13 H 4.53

Zu 13.3 g (38 mmol) **7b** in 20 ml trockenem Ether ließ man innerhalb 5 min unter Eiskühlung 26.7 g (92 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid in 20 ml Ether tropfen und rührte anschließend 4 h bei Raumtemp. Destillation ergab 3.07 g (42%) **8b** (R = C₂H₅)¹¹, Sdp. 48 °C/0.04 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 t (*J* = 7 Hz, 3H), 1.29, 1.55 AA'BB'-Signal (4H), 3.98 q (*J* = 7 Hz, 2H), 7.17 s, br (5H).

Analog wurde **8c** dargestellt, jedoch war hier die destillative Trennung von den Zinnverbindungen nicht möglich. Die Hauptmenge wurde ohne Aufarbeitung verseift (s. u.), ein kleiner Teil durch HPLC abgetrennt. **8c** (R = C₂H₅): ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.13, 1.49 AA'BB'-Signal (4H), überlagert von 1.15 t (*J* = 7 Hz, 3H), 3.70 s (3H), 3.93 q (*J* = 7 Hz, 2H), 6.60, 7.03 AA'BB'-Signal (4H).

1-Arylcyclopropancarbonsäuren 9: 11.6 mmol **8**, 3.9 g (70 mmol) Kaliumhydroxid, 10 ml Wasser und 10 ml Methanol wurden 3 h unter Rückfluß erhitzt. Ansäuern mit 50proz. Schwefelsäure bei 0 °C, Ausschütteln mit Ether, Trocknen über Magnesiumsulfat, Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer und Kurzwegdestillation im Ölvakuum ergab **9**.

9a: Ausb. 92%, Schmp. 80–81 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32, 1.76 AA'BB'-Signal (4H), 7.5 m (4H), 10.2 s, br (1H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = –63.78.

C₁₁H₉F₃O₂ (230.2) Ber. C 57.40 H 3.94 Gef. C 57.37 H 3.99

9b: Ausb. 98%, Schmp. 85 °C (Lit.¹² 87–88 °C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25, 1.67 AA'BB'-Signal (4H), 7.28 s, br (5H), 8.2 s, br (1H).

9c: Ausb. 64%, Schmp. 122–123 °C (Lit.¹³ 120–124 °C). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.13, 1.50 AA'BB'-Signal (4H), 3.67 s (3H), 6.53, 6.98 AA'BB'-Signal (4H) (CO₂H nicht erfaßt).

(1-Arylcyclopropyl)carbamidsäure-methylester 10: Der Curtius-Abbau von **9** folgte der Vorschrift für (1-Methylcyclopropyl)carbamidsäure-methylester in Lit.¹¹.

10a: Ausb. 62%, Schmp. 78°C (aus Ether/Hexan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3 m (4H), 3.70 s (3H), 5.4 s, br (1H), 7.45 m (4H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -63.82.

C₁₂H₁₂F₃NO₂ (259.2) Ber. C 55.60 H 4.67 N 5.40 Gef. C 55.70 H 4.56 N 5.49

10b: Ausb. 34%, Schmp. 63–64°C (aus Ether/*n*-Hexan). — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.1 m (4H), 3.88 s (3H), 5.85 s, br (1H), 7.1 s, br (5H).

C₁₁H₁₃NO₂ (191.2) Ber. C 69.09 H 6.85 N 7.32 Gef. C 69.21 H 6.90 N 7.31

10c: Ausb. 61%, Schmp. 101–102°C (aus Ether/*n*-Hexan). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.2 m (4H), 3.63 s (3H), 3.78 s (3H), 5.35 s, br (1H), 6.79, 7.20 AA'BB'-Signal (4H).

C₁₂H₁₅NO₃ (221.3) Ber. C 65.14 H 6.83 N 6.33 Gef. C 65.15 H 6.75 N 6.34

(1-Arylcyclopropyl)nitrosocarbamidsäure-methylester (**11**): Die Nitrosierung von **10** folgte den Angaben für (1-Methylcyclopropyl)carbaminsäure-methylester in Lit.¹⁾ Die Nitrosocarbamate fielen als zersetzliche gelbe Öle an, von denen keine Elementaranalysen angefertigt werden konnten.

11a: Ausb. 41%. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25, 1.55 AA'BB'-Signal (4H), 4.08 s (3H), 7.4 m (4H). — ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -63.63.

11b: Ausb. 72%. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28, 1.52 AA'BB'-Signal (4H), 4.08 s (3H), 7.2 m (5H).

11c: Ausb. 56%. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08, 1.35 AA'BB'-Signal (4H), 3.71 s (3H), 4.05 s (3H), 6.74, 7.20 AA'BB'-Signal (4H).

Desaminierung von 11: 3.8 mmol frisch dargestelltes **11** in 5 ml trockenem Methanol tropfte man unter Rühren zu einer Suspension von 2.1 g (15.2 mmol) wasserfreiem Kaliumcarbonat in 10 ml Methanol. Nach Ende der Stickstoffentwicklung (ca. 2 h) verdünnte man mit 50 ml Wasser, sättigte mit Natriumchlorid und schüttelte dreimal mit je 5 ml Pentan aus. Nach Trocknen über Calciumchlorid wurde die Produktverteilung durch GC mit Kapillarsäulen ermittelt (vgl. Schema 2). Man engte ein und isolierte die Produkte durch präp. GC.

11a: 2-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 120°C.

3-Methoxy-2-[3-(trifluormethyl)phenyl]-1-propen (**13a**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.41 s (3H), 4.35 s, br (2H), 5.45 s, br (1H), 5.61 s, br (1H), 7.4–7.85 m (4H); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -63.83.

1-Methoxy-1-[3-(trifluormethyl)phenyl]cyclopropan (**14a**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05, 1.25 AA'BB'-Signal (4H), 3.25 s (3H), 7.5 m (4H); ¹⁹F-NMR (CDCl₃): δ = -63.83.

C₁₁H₁₁F₃O (216.2) Ber. C 61.11 H 5.13 **13a:** Gef. C 61.09 H 5.25

14a: Gef. C 61.18 H 5.28

11b: 1-m-Säule mit 20% Siliconöl SE 30 auf Chromosorb W, 100°C.

3-Methoxy-2-phenyl-1-propen (**13b**)¹⁴⁾: ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 3.31 s (3H), 4.30 s, br (2H), 5.31 s, br (1H), 5.51 s, br (1H), 7.4 m (5H).

1-Methoxy-1-phenylcyclopropan (**14b**)¹⁵⁾: ¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 0.98, 1.11 AA'BB'-Signal (4H), 3.18 s (3H), 7.5 m (5H).

11c: 2-m-Säule mit 15% Carbowax + KOH auf Chromosorb W, 150°C.

1-Methoxy-1-(4-methoxyphenyl)cyclopropan (**14c**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90, 1.10 AA'BB'-Signal (4H), 3.19 s (3H), 3.80 s (3H), 6.85, 7.26 AA'BB'-Signal (4H).

3-Methoxy-2-(4-methoxyphenyl)-1-propen (13c) konnte wegen geringer Ausbeute (Schema 2) nicht aus der Reaktionsmischung abgetrennt werden; es wurde zum Vergleich synthetisiert. Analog Lit.¹⁶⁾ tropfte man zu 8.0 g (0.14 mol) Propargylalkohol und 3.8 g (20 mmol) Kupfer(I)-iodid in 140 ml trockenem Ether eine Grignard-Lösung aus 93 g (0.50 mol) 4-Bromanisol und 12.1 g (0.50 mol) Magnesium in 250 ml Ether. Nach Rühren über Nacht, Hydrolyse mit gesätt. wäbr. Ammoniumchlorid-Lösung, Ausschütteln mit Ether, Trocknen und Einengen der Etherphase erhielt man 4.7 g (20%) 2-(4-Methoxyphenyl)-2-propen-1-ol, Schmp. 75°C (aus Chloroform/Ether). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5 s, br (OH), 3.80 s (3 H), 4.51 s (2H), 5.23 s, br (1 H), 5.38 s, br (1 H), 6.85, 7.38 AA'BB'-Signal (4 H).

C₁₀H₁₂O₂ (164.2) Ber. C 73.15 H 7.37 Gef. C 73.18 H 7.34

2.0 g (12 mmol) dieses Alkohols, 0.77 g (18 mmol) einer 60proz. Dispersion von Natriumhydrid in Paraffin, 15 ml (0.24 mol) Methyljodid und 45 ml trockenes Tetrahydrofuran erhitzte man 16 h unter Rückfluß und hydrolysierte vorsichtig mit 50 ml Wasser. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Waschen mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Einengen der organischen Phasen ergab 1.56 g (72%) **13c**, von dem ein Teil durch präp. GC (1.5-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 160°C) gereinigt wurde. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.39 s (3H), 3.83 s (3H), 4.28 s (2H), 5.22 s, br (1 H), 5.43 s, br (1 H), 6.85, 7.39 AA'BB'-Signal (4H).

C₁₁H₁₄O₂ (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 **13c**: Gef. C 74.05 H 7.94

14c: Gef. C 74.18 H 7.81

1-Aryl-2-bromcyclopropancarbonsäureester 17: Die Reduktion von **7** erfolgte nach den Angaben für **8**, für **8b** jedoch mit 1.05 Äquivalenten Tri-*n*-butylzinnhydrid. **17** wurde zunächst von den Zinnverbindungen durch LPLC (30-cm-Säule mit Silicagel 254 (Fa. Grace), 20–40 µm, *n*-Hexan/Ether 97:3) abgetrennt; anschließend isolierte man durch HPLC (Säule 25 × 1.5 cm, Kieselgel Si 60, 5 µm (Macherey & Nagel), *n*-Hexan/Ether 97:3) *E*- und *Z*-**17**.

17a (R = CH₃), Ausb. 61%. *E*-**17a** (Isomerenreinheit 98.8%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.61 t (*J* = 6 Hz, 1 H), 2.28 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 1 H), 3.64 s (3H), 3.79 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 1H), 7.5 m (4H). — *Z*-**17a** (Isomerenreinheit 98.6%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.78 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 1 H), 2.23 t (*J* = 6 Hz, 1 H), 3.38 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 1 H), 3.73 s (3H), 7.5 m (4H).

C₁₂H₁₀BrF₃O₂ (323.1) Ber. C 44.61 H 3.12 *E*-**17a**: Gef. C 44.55 H 3.26

Z-**17a**: Gef. C 44.65 H 3.30

17b (R = C₂H₅)¹⁰⁾, Ausb. 89%. *E*-**17b** (Isomerenreinheit 99.4%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 t (*J* = 7 Hz, 3H), 1.69 dd (*J* = 6 und 5 Hz, 1 H), 2.19 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 1 H), 3.78 dd (*J* = 8 und 5 Hz, 1 H), 4.09 q (*J* = 7 Hz, 2H), 7.3 m (5H). *Z*-**17b** (Isomerenreinheit 98.5%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.24 t (*J* = 7 Hz, 3H), 1.70 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 1 H), 2.15 dd (*J* = 6 und 5 Hz, 1 H), 3.38 dd (*J* = 8 und 5 Hz, 1 H), 4.18 q (*J* = 7 Hz, 2H), 7.3 m (5H).

17c (R = C₂H₅), Ausb. 83%. *E*-**17c** (Isomerenreinheit 95.7%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 t (*J* = 7 Hz, 3H), 1.64 t (*J* = 6 Hz, 1 H), 2.18 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 1 H), 3.75 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 1 H), 3.80 s (3H), 4.09 q (*J* = 7 Hz, 2H), 6.86, 7.22 AA'BB'-Signal (4H). *Z*-**17c** (Isomerenreinheit 98.7%). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21 t (*J* = 7 Hz, 3H), 1.65 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 1 H), 2.10 t (*J* = 6 Hz, 1 H), 3.32 dd (*J* = 8 und 6 Hz, 1 H), 3.78 s (3H), 4.15 q (*J* = 7 Hz, 2H), 6.80, 7.25 AA'BB'-Signal (4H).

C₁₃H₁₅BrO₃ (299.2) Ber. C 52.19 H 5.05 *E*-**17c**: Gef. C 52.10 H 5.00

Z-**17c**: Gef. C 52.89 H 5.19

[2-D]-1-Arylcyclopropancarbonsäure-methylester **18**: Nach den Angaben für **8a** wurde **17** mit Magnesium in CH₃OD reduziert. Vom Rohprodukt wurde ein kleiner Teil zur Bestimmung der Isomerenreinheit durch präp. GC (1.5-m-Säule mit 20% Carbowax auf Chromosorb W, 160°C) abgetrennt; die Hauptmenge wurde ohne weitere Reinigung verseift.

E-17a → *E-18a* (93.8%) + *Z-18a* (6.2%); *Z-17a* → *E-18a* (33.2%) + *Z-18a* (66.8%). – ²H-NMR (CCl₄): δ = 1.14 (*E*), 1.59 (*Z*).

E-17b → *E-18b* (96.0%) + *Z-18b* (4.0%); *Z-17b* → *E-18b* (34.5%) + *Z-18b* (65.5%). – ²H-NMR (CCl₄): δ = 1.13 (*E*), 1.54 (*Z*).

E-17c → *E-18c* (93.8%) + *Z-18c* (6.2%); *Z-17c* → *E-18c* (37.3%) + *Z-18c* (62.7%). ²H-NMR (CCl₄): δ = 1.05 (*E*), 1.46 (*Z*).

([2-D]-1-Arylcyclopropyl)nitrosocarbamidsäure-methylester (**19**): Der Curtius-Abbau von **18**, die Darstellung und Desaminierung der Nitrosocarbamate **19** folgte den Angaben für die undeutierten Verbindungen (**10**, **11**). Die Produkte (Schema 3) wurden durch präp. GC abgetrennt und die D-Verteilung durch ²H-NMR-Spektroskopie (CCl₄, 61.42 MHz) ermittelt.

21a + **22a**: δ = 4.25 (50.9%), 5.40 (16.9%), 5.58 (32.2%). **23a**: δ = 0.96 (20.2%), 1.20 (79.8%). – **21b** + **22b**: δ = 4.32 (50.4%), 5.36 (20.8%), 5.57 (28.8%). **23b**: δ = 0.89 (37.4%), 1.18 (62.2%). – **23c**: δ = 0.82 (52.1%), 1.04 (47.9%).

Diese Werte beziehen sich auf *E-18* als Ausgangsmaterial und sind unkorrigiert. In Schema 3 ist die Isomerenreinheit nach dem Verfahren in Lit.¹⁾ berücksichtigt.

CAS-Registry-Nummern

5a: 331-33-9 / **6a**: 104173-36-6 / **6b**: 22286-82-4 / **6c**: 39729-00-5 / **7a**: 104173-37-7 / **7b**: 65655-78-9 / **7c**: 104173-38-8 / **8a** (R = CH₃): 104173-39-9 / **8b** (R = C₂H₅): 87328-17-4 / **8c** (R = C₂H₅): 104173-40-2 / **9a**: 104173-41-3 / **9b**: 6120-95-2 / **9c**: 16728-01-1 / **10a**: 104173-42-4 / **10b**: 104173-43-5 / **10c**: 104173-44-6 / **11a**: 104173-45-7 / **11b**: 104173-46-8 / **11c**: 104173-47-9 / **12a**: 104173-80-0 / **12b**: 104173-81-1 / **12c**: 104173-82-2 / **13a**: 104173-48-0 / **13b**: 19149-98-5 / **13c**: 104173-50-4 / **14a**: 104173-49-1 / **14b**: 29526-97-4 / **14c**: 65374-26-7 / *E-17a* (R = CH₃): 104173-51-5 / *Z-17a* (R = CH₃): 104173-52-6 / *E-17b* (R = C₂H₅): 66078-16-8 / *Z-17b* (R = C₂H₅): 66078-17-9 / *E-17c* (R = C₂H₅): 104173-53-7 / *Z-17c* (R = C₂H₅): 104173-54-8 / *E-18a*: 104173-55-9 / *Z-18a*: 104173-56-0 / *E-18b*: 104173-57-1 / *Z-18b*: 104173-58-2 / *E-18c*: 104196-38-5 / *Z-18c*: 104173-59-3 / *E-19a*: 104173-63-9 / *E-19a* (Amid-Vorläufer): 104173-60-6 / *E-19b*: : 104173-64-0 / *E-19b* (Amid-Vorläufer): 104173-61-7 / *E-19c*: 104173-65-1 / *E-19c* (Amid-Vorläufer): 104173-62-8 / *E-20a*: 104173-77-5 / *E-20b*: 104173-78-6 / *E-20c*: 104173-79-7 / **21a**: 104173-66-2 / **21b**: 104173-70-8 / *E-22a*: 104173-67-3 / *Z-22a*: 104198-87-0 / *E-22b*: 104173-71-9 / *Z-22b*: 104173-72-0 / *E-23a*: 104173-68-4 / *Z-23a*: 104173-69-5 / *E-23b*: 104173-73-1 / *Z-23b*: 104173-74-2 / *E-23c*: 104173-75-3 / *Z-23c*: 104173-76-4 / 4-Bromanisol: 104-92-7 / 2-(4-Methoxyphenyl)-2-propen-1-ol: 89619-03-4 / Oxalsäure-diethylester: 95-92-1 / Bromoform: 75-25-2 / Propargylalkohol: 107-19-7

¹⁾ 44. Mitteilung: W. Kirmse, J. Rode und K. Rode, Chem. Ber. **119**, 3672 (1986), vorstehend.

²⁾ W. Kirmse und T. Engbert, Angew. Chem. **91**, 240 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 228 (1979).

³⁾ G. R. Ames und W. Davey, J. Chem. Soc. **1958**, 1794; vgl. auch H. Schinz und M. Hinder, Helv. Chim. Acta **30**, 1349 (1947).

⁴⁾ K. L. Sydnés, Acta Chem. Scand. Ser. B **31**, 823 (1977); vgl. auch E. V. Dehmlow, Liebigs Ann. Chem. **758**, 148 (1972).

⁵⁾ C. H. De Puy, L. G. Schnack und J. W. Hausser, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3343 (1966).

- ⁶⁾ H. C. Brown, C. G. Rao und M. Ravindranathan, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7946 (1978).
- ⁷⁾ J. R. van der Vecht, R. J. Dirks, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **96**, 309 (1977).
- ⁸⁾ J. R. van der Vecht, H. Steinberg und Th. J. de Boer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **96**, 313 (1977).
- ⁹⁾ J. Dutta und R. N. Biswas, *J. Indian Chem. Soc.* **40**, 629 (1963) [*Chem. Abstr.* **59**, 13841c (1963)].
- ¹⁰⁾ L. K. Sydnes, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **32**, 47 (1978).
- ¹¹⁾ P. Bravo, G. Guadino, C. Ticozzi und A. Umani-Ronchi, *Gazz. Chim. Ital.* **100**, 566 (1970).
- ¹²⁾ J. W. Wilt und H. Philip, *J. Org. Chem.* **24**, 616 (1959).
- ¹³⁾ D. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **33**, 2712 (1968).
- ¹⁴⁾ M. G. Baldwin und S. F. Reed jr., *J. Polym. Sci A-1* **6**, 2627 (1968).
- ¹⁵⁾ A. De Boer und C. H. De Puy, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4008 (1970).
- ¹⁶⁾ J. G. Duboidin und B. Jousseau, *J. Organomet. Chem.* **168**, 1 (1979).

[153/86]