

Halogen(halogenvinyl)carbene durch α -Eliminierung aus Oligohalogenpropenen und ihr intermolekularer Abfang: Ein neuer Weg zu (Halogenvinyl)-cyclopropanen

Schahab Keyaniyan, Wolfgang Göthling und Armin de Meijere*

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

Eingegangen am 15. September 1986

Durch α -Dehydrohalogenierung von 1,1,2-Trichlor-3,3-difluor-1-propen (**4**) mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) in Gegenwart von Olefinen wurden mit Ausbeuten von 2–20% alkyl- und alkoxy-substituierte 1-Fluor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane **6** dargestellt. 1,1,3,3-Tetrachlor-1-propen (**7**) reagiert mit Lithium-hexamethyldisilazid (LiHMDS) und Olefinen in mäßigen bis guten Ausbeuten zu 1-Chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropanen des Typs **8**. Das ethoxysubstituierte Vinylcyclopropan **8g** ist auf diese Weise im 20-g-Maßstab zugänglich. Die Behandlung von (*E/Z*)-1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (**10**) mit LiHMDS in 2,3-Dimethyl-2-buten liefert 1-Chlor-1-[(*Z*)-1,2-dichlorvinyl]cyclopropan **11** und (Dichlorethenylden)cyclopropan **9** als Nebenprodukt.

Als Vorstufen zu carbocyclischen Fünfringen spielen Vinylcyclopropan-Derivate eine wichtige Rolle in Synthesen komplexer organischer Moleküle^{1,2}. Besonders attraktiv erscheint nach wie vor das Konzept, Vinylcyclopropane durch Addition von Vinylcarbenen an Olefine darzustellen³. Doch neigen Vinylcarbene stark zu intramolekularen Reaktionen⁴, und so sind die meisten Methoden zu deren Erzeugung in ihrer Anwendbarkeit auf intermolekulare Additionen wesentlich eingeschränkt. Die konsequente Ausnutzung von Substituenten^{5,6} und Katalysator-Effekten^{7,8} hat zwar Früchte getragen, doch ist man von Methoden, die so allgemein anwendbar sind wie diejenigen zur Dihalogencarben-Übertragung, noch weit entfernt. Ein gewisser Fortschritt war die Entdeckung, daß thermisch ringgeöffnetes Tetrachlorcyclopropan mit hoher Effizienz an vielfältig substituierte Olefine addiert wird und mit guten bis sehr guten Ausbeuten 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane liefert^{9,10}. Offenbar wird die Lebensdauer eines Vinylcarbens durch Oligohalogen-substitution verändert und seine Chance zur intermolekularen Reaktion ausreichend vergrößert. Konsequenterweise lag es nahe, Oligohalogenvinylcarbene durch baseninduzierte α -Eliminierung aus Oligohalogenpropenen zu erzeugen. Unsere ersten Entwicklungen in dieser Richtung¹¹ zielten vor allem auch auf eine Methode, die auf säureempfindliche Olefine wie Enolether anwendbar sein und damit donorsubstituierte Vinylcyclopropane zugänglich machen sollte.

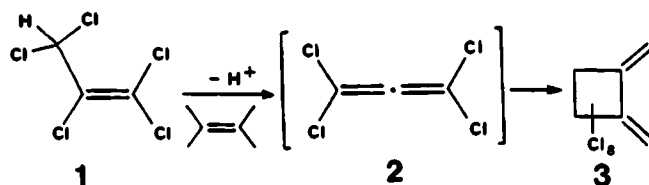
α -Dehydrohalogenierung von 1,1,2,3,3-Pentachlor-1-propen und 1,1,2-Trichlor-3,3-difluor-1-propen

Als Alternative zur Erzeugung von Chlor(trichlorvinyl)carben durch thermische Ringöffnung von Tetrachlorcyclopropan bot sich die baseninduzierte α -Eliminierung von 1,1,2,3,3-Pentachlor-1-propen (**1**)¹² an. Dessen Umsetzung

Halo(halovinyl)carbenes by α -Elimination of Oligohalopropenes and their Intermolecular Trapping: A new Route to (Halovinyl)-cyclopropanes

Alkyl- and alkoxy-substituted 1-fluoro-1-(trichlorovinyl)cyclopropanes **6** were prepared by α -dehydrohalogenation of 1,1,2-trichloro-3,3-difluoro-1-propene (**4**) with lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide (LiTMP) in the presence of olefins. 1,1,3,3-Tetrachloro-1-propene (**7**) reacts with lithium hexamethyldisilazide (LiHMDS) and olefins to give 1-chloro-1-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanes **8** with modest to good yields. The ethoxy-substituted vinylcyclopropane **8g** is obtained by this method in 20-g amounts. The treatment of (*E/Z*)-1,2,3,3-tetrachloro-1-propene (**10**) with LiHMDS in 2,3-dimethyl-2-butene gives 1-chloro-1-[(*Z*)-1,2-dichlorovinyl]cyclopropane **11**, and (dichloroethenyldene)cyclopropane **9** as a by-product.

gen mit den protonenspezifischen Basen Lithium-diisopropylamid (LDA), Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) und Lithium-hexamethyldisilazid (LiHMDS) in Gegenwart von 2,3-Dimethyl-2-buten führten jedoch nicht zu dem gewünschten 1-Chlor-1-(trichlorvinyl)cyclopropan. Als einziges Reaktionsprodukt wurde stattdessen das Dimer **3** des β -Eliminierungsproduktes Tetrachlorallen (**2**)¹³ isoliert.

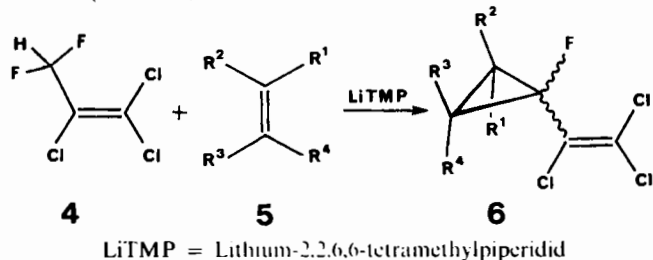


Versuche, aus **1** mit LDA bei -120 C das Pentachlorallen-Anion zu erzeugen und mit Elektrophilen abzufangen, verliefen ebenfalls nur unter β -Dehydrochlorierung zu **3**.

Überraschenderweise gelang dagegen an 1,1,2-Trichlor-3,3-difluor-1-propen (**4**)¹⁴ mit LiTMP die α -Dehydrofluorierung zum Fluor(trichlorvinyl)carben und dessen Abfang mit 2,3-Dimethyl-2-buten (**5a**) mit 20proz. Ausbeute zu 1-Fluor-2,2,3,3-tetramethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (**6a**). Fluortrichlorallen oder dessen Dimere wurden in der Reaktionsmischung nicht nachgewiesen. Die Konstitution von **6a** ging eindeutig aus dem 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR- und Massenspektrum hervor.

Analog konnte mit anderen Olefinen eine Reihe alkyl- und alkoxy-substituierter 1-Fluor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane

des Typs **6** dargestellt werden, allerdings mit schlechten Ausbeuten (s. Tab. 1).



Tab. 1. 1-Fluor-1-(trichlorovinyl)cyclopropane **6** aus 1,1,2-Trichlor-3,3-difluor-1-propen (**4**) und Olefinen **5**

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Überschuß an 5 Äquival.	Ausb. 6 (%)
a Me	Me	Me	Me	7	20
b Me	Me	Me	H	5	6 (Z/E = 5:2)
c CH ₂ OSiMe ₃	H	Me	Me	6	2 (E) ^{a)}
d H	-[CH ₂] ₄ -	H	H	7	10
e Me	H	Me	H	4	13
f Me	H	H	Me	4	7 (Z/E = 2:1)
g OEt	H	H	H	6	7 (E)

^{a)} Nach wäßriger Aufarbeitung als Alkohol **6c-OH** isoliert.

Die Reaktion mit dem Trimethylsilylether **5c** des Prenylalkohols lieferte nach hydrolytischer Aufarbeitung das Cyclopropanmethanol **6c-OH**. Bei den Umsetzungen mit *trans*- und *cis*-2-Buten (**5e** bzw. **5f**) bleibt die Konfiguration des Olefins in den Addukten **6e** bzw. **6f** vollständig erhalten. Die IR-Spektren der Verbindungen **6** wiesen die $\nu_{C=C}$ -Bande der Trichlorvinylgruppe zwischen 1580 und 1590 cm^{-1} auf, und die M^+ -Peaks in den Massenspektren zeigten das für Cl_3 -Verbindungen charakteristische Isotopenaufspaltungsmuster. Die Zuordnung der (E/Z)-Isomere¹⁵⁾ erfolgte anhand der jeweiligen Kopplungskonstanten zwischen dem 1-Fluorsubstituenten und den Ringprotonen in den ¹H-NMR-Spektren.

Das ¹³C-NMR-Spektrum von **6a** zeigt für die Methylgruppen zwei Signale bei 15.8 und 18.8 ppm, die bei Meßtemperaturen unterhalb -73°C in zwei Signalpaare aufspalten. Analog zu den Verhältnissen in den 1-Chlor-1-(trichlorovinyl)cyclopropanen¹⁶⁾ ist dieses Koaleszenzphänomen auf das Rotationsisomerie-Gleichgewicht zwischen zwei *gauche*-Konformeren zurückzuführen (s. Abb. 1).

Die Rotationsbarriere wurde aus der Koaleszenztemperatur $T_c = -73^\circ\text{C}$ nach der Näherungsformel (1)¹⁷⁾

$$\Delta G^* = 4.57 T_c (9.97 + \log(T_c/\Delta\nu)) \quad (1)$$

zu 9.7 kcal/mol abgeschätzt und liegt damit erheblich niedriger als bei dem entsprechenden 1-Chlorderivat ($\Delta G^* = 18.6$ kcal/mol).

Die unterschiedlichen Reaktionsweisen von **1** und **4** mit LiTMP sind zum einen durch die nach dem HSAB-Prinzip¹⁸⁾ gegenüber der Abspaltung von Lithiumchlorid bevorzugte Eliminierung von Lithiumfluorid bedingt. Zum anderen sollte **1** aufgrund der sterischen Wechselwirkungen

zwischen den allylischen Chlor- und dem (E)-ständigen 1-Chlor-Substituenten hauptsächlich in einer für eine *anti*- β -Eliminierung günstigen Konformation vorliegen. Ein derartiges Konformationsverhalten ist bei **4** dagegen nicht zu erwarten.

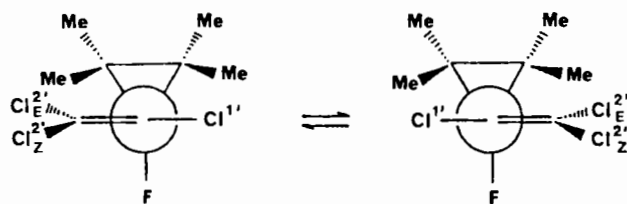
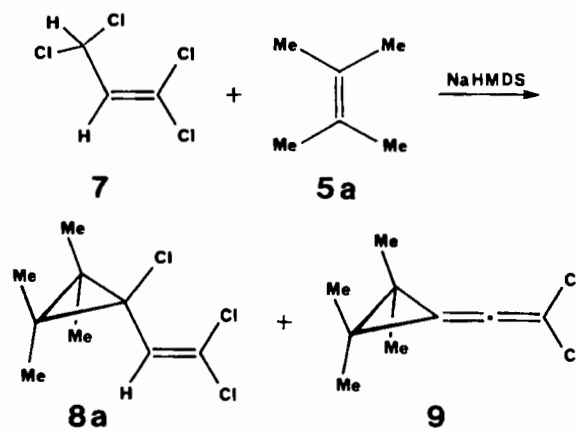


Abb. 1. Rotationsisomerie der 1-Fluor-1-(trichlorovinyl)cyclopropane **6**

1-Chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropane aus 1,1,3,3-Tetrachlor-1-propen und Olefinen

1,1,3,3-Tetrachlor-1-propen (**7**)¹⁹⁾ kann nach Abstraktion des allylischen Protons nur noch unter α -Eliminierung zum Chlor(2,2-dichlorvinyl)carben weiterreagieren. Tatsächlich lieferte die Reaktion von **7** mit LiTMP in Gegenwart von **5a** das Tetramethyl-1-chlor-1-(dichlorvinyl)cyclopropan **8a**. Die Ausbeute von 12% konnte durch Verwendung von NaHMDS auf 49% gesteigert werden. Dabei wurde neben **8a** mit 7proz. Ausbeute das (Dichloethenyliden)cyclopropan **9**²⁰⁾ isoliert.



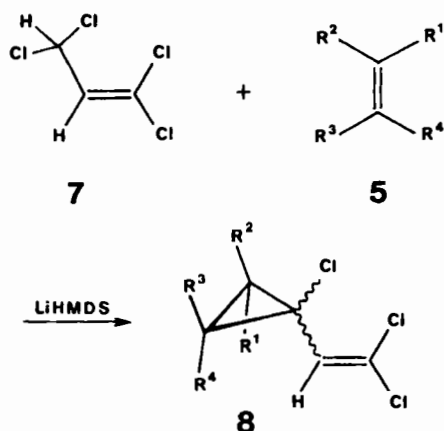
Im Unterschied dazu ergaben die Umsetzungen von **7** mit NaHMDS und Olefinen niedrigeren Substitutionsgrades nur sehr schlechte Ausbeuten (<2%) an Chlor(dichlorvinyl)cyclopropanen **8** und auffallend hohe Anteile an Polymeren. Wahrscheinlich ist dies auf bislang ungeklärte Folgereaktion der Verbindungen **8** mit NaHMDS zurückzuführen. Mit LiHMDS als Base dagegen erhielt man mit einer Reihe von Olefinen **5** unterschiedlicher Substitutionsmuster die erwarteten Vinylcyclopropane **8** (s. Tab. 2).

Dabei erwies es sich am günstigsten, eine Lösung von LiHMDS in einem Überschuß an Olefin **5** bei 0°C mit einer etherischen Lösung von **7** zu versetzen. Nach wäßriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt über Kieselgel filtriert und durch präparative Gaschromatographie oder Destillation gereinigt. Die so mit mäßigen bis guten Ausbeuten erhal-

Tab. 2. 1-Chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropane **8** aus 1,1,3,3-Tetrachlor-1-propen (**7**) und Olefinen **5**

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. 8 [%]	Iso- lierung ^{a)}
a Me	Me	Me	Me	49 ^{b)}	A
c CH ₂ OSiMe ₃	H	Me	Me	39 (<i>E/Z</i> = 5:1) ^{c)}	B
d H	-[CH ₂] ₄ -	H	H	36 (<i>endo/exo</i> = 1:3)	A
g OEt	H	H	H	46 (<i>E/Z</i> = 2:1)	B
h <i>n</i> -Bu	H	H	H	17 (<i>E/Z</i> = 4:3)	A
i SiMe ₃	H	H	H	31 (<i>E/Z</i> = 4:3)	A
j H	H	H	H	12	A

a) A: präparative Gaschromatographie, B: Destillation. — b) Mit NaHMDS als Base, 7% **9** als Nebenprodukt. — c) Nach Hydrolyse als Alkohol **8c-OH** isoliert.



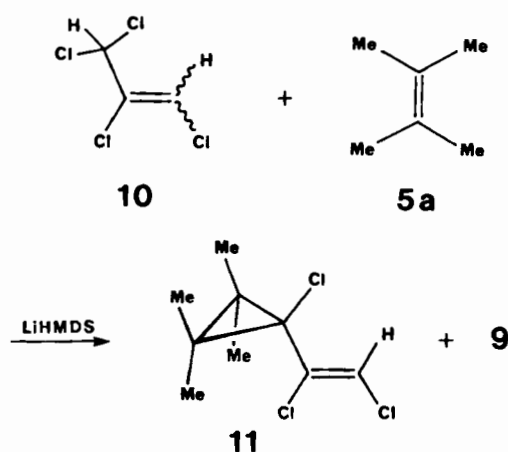
tenen 1-Chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropane **8** zeigten alle in ihren IR-Spektren zwischen 1600 und 1610 cm⁻¹ eine für die Dichlorvinylgruppe charakteristische νC=C-Bande. Die ¹H-NMR-Spektren enthielten für das vinyliche Proton Singulets zwischen 6.02 und 6.34 ppm, und die Massenspektren wiesen für die M⁺-Peaks das erwartete Cl₃-Aufspaltungsmuster auf. Die *exo/endo*- bzw. (*E/Z*)-Isomerenverhältnisse konnten leicht aus den ¹H-NMR-Spektren entnommen werden, da die Signale des vinylichen Protons der Isomere jeweils bei unterschiedlichen Feldstärken auftraten. Dabei wurde das bei tieferem Feld auftretende Singulett entsprechend literaturbekannter (*E/Z*)-Isomerenzuordnungen²¹⁾ in alkylsubstituierten Vinylcyclopropanen dem Vinylproton des jeweiligen (*E*)- bzw. *exo*-Isomers zugeordnet. Die NMR-Spektren der Verbindungen **8** wiesen bei Raumtemperatur keine auf Rotationsisomerie zurückzuführenden Signalaufspaltungen auf.

Als Vorläufer für C₅-Synthesebausteine^{9b)} erschien vor allem das unsubstituierte 1-Chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropan (**8j**) interessant. Um einen ausreichenden Überschuss an Ethen vorliegen zu haben, wurde die Reaktion von **7** mit LiHMDS und Ethen in einem Autoklaven durchgeführt. Trotz umfangreicher Optimierungsversuche erhielt man **8j** nur mit unbefriedigenden Ausbeuten (max. 12%). Besser verlief dagegen die Umsetzung mit dem Ethenäquivalent Trimethylvinylsilan (**5i**)²²⁾ aus der **8i** mit 31proz. Ausbeute isoliert wurde. Die Reaktion von **7** mit LiHMDS in Gegenwart des Trimethylsilyl ethers **5c** lieferte nach wäßriger Aufarbeitung den Alkohol **8c-OH** (39% Ausbeute). Mit dem säu-

reempfindlichen Ethylvinylether (**5g**) erhielt man das Ethoxyvinylcyclopropan **8g** (46%). Es läßt sich auf diese Weise bequem im 20-g-Maßstab darstellen und dient als Ausgangsverbindung für die Synthese donorsubstituierter Vinylcyclopropane²³⁾.

Chlor[(*Z*)-1,2-dichlorvinyl]carben aus 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen

Als (Halogenvinyl)carben-Vorläufer kam auch das leicht zugängliche 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (**10**)²⁴⁾ in Betracht. Die Umsetzung eines (*E/Z*)-Isomerenmisches von **10** (*E/Z* = 0.71) mit LiHMDS und einem sechsfachen Überschuß an 2,3-Dimethyl-2-buten (**5a**) ergab nach präparativer Gaschromatographie mit 20proz. Ausbeute das 1-Chlor-1-[(*Z*)-1,2-dichlorvinyl]cyclopropan **11** und 8% (Dichlorethenylen)cyclopropan **9**.



Die Konstitution von **11** wird eindeutig durch die spektroskopischen Daten und die Elementaranalyse belegt. Die νC=C-Bande der Dichlorvinylgruppe liegt bei 1595 cm⁻¹, und das Massenspektrum bestätigt die Cl₃-Substitution. Das ¹H-NMR-Spektrum weist bei Raumtemperatur nur zwei Signale für die Methylgruppen bei 1.13 und 1.20 ppm und ein Singulett für das vinyliche Proton bei 6.4 ppm auf. Die (*Z*)-Konfiguration der (1,2-Dichlorvinyl)-Gruppe in **11** wurde durch Vergleich mit dem ¹H-NMR-Spektrum einer authentischen Probe von 1-Chlor-1-[(*E*)-1,2-dichlorvinyl]-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan¹⁶⁾ sichergestellt.

Da letzteres im Reaktionsgemisch nicht nachgewiesen wurde, war zu vermuten, daß ausschließlich (*Z*)-**10** mit LiHMDS unter α-Eliminierung reagiert. Tatsächlich lieferte die Umsetzung eines mit dem (*E*)-Isomeren angereicherten Isomerenmisches von **10** (*E/Z* = 5.0) mit **5a** und LiHMDS laut analytischem Gaschromatogramm nur geringe Anteile an **11**. Hauptprodukt war hierbei das Allen **9** (Verhältnis 9/11 = 4.8). Offensichtlich ist dies auf das unterschiedliche Konformationsverhalten von (*E*)- und (*Z*)-**10** zurückzuführen. Ähnlich wie **1** sollte (*E*)-**10** aufgrund der Abstoßung der 1- und 3-Chlorsubstituenten die für eine anti-β-Eliminierung günstige antiperiplanare (ap) Konformation (3-H ap zu 2-Cl) haben und kann daher mit LiHMDS primär zum Trichlorallen reagieren. (*Z*)-**10** kann dagegen leichter auch synclinale Konformationen (3-Cl ap zu 2-Cl) ein-

nehmen, von denen aus β -Dehydrochlorierungen nicht möglich sind.

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

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian T 60, Bruker WP 80 und WH 270 ($\delta = 0$ für Tetramethylsilan, $\delta = 7.25$ für Chloroform). — ¹³C-NMR: Bruker WP 80 und WH 270 ($\delta = 0$ für Tetramethylsilan). — IR: Perkin-Elmer 297 und 399. — MS: Varian MAT 112 (als Teil einer GC-MS-Kopplung). — GC: analytisch: Siemens L402; präparativ: Varian 920 mit 3/8"-Trennsäulen aus Teflon; Trägermaterial: Chromosorb W-AW-DMCS 80/100 mesh (für analytische 1/8"-Säulen) bzw. 50/80 mesh für 3/8"-Säulen.

1,1,2,3,3-Pentachlor-1-propen (**1**) wurde nach Prins et al.¹²), 1,1,2-Trichlor-3,3-difluor-1-propen (**4**) nach Davis und Whaley¹⁴), 1,1,3,3-Tetrachlor-1-propen (**7**) nach Raulet und Levas¹⁹), 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (**10**) nach Prins et al.²⁰) und Natrium-hexamethyldisilazid (NaHMDS) nach Wannagat et al.²⁵) dargestellt. Alle Versuche wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel und Reagenzien wurden nach gängigen Laboratoriumsmethoden getrocknet.

1-Fluor-1-(trichlorvinyl)cyclopropane 6, allgemeine Arbeitsvorschrift: Zu einer Lösung von ca. 4–9 mmol 1,1,2-Trichlor-3,3-difluor-1-propen (**4**) in der 4–7fachen Menge Olefin wurde eine ätherische Lösung von ca. 6–18 mmol Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LiTMP) getropft. Das LiTMP erzeugte man vorher im Tropftrichter der Reaktionsapparatur durch Zugabe von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin zu einer äquimolaren Menge einer ethcrischen 1.5 M Methylithium-Lösung. Nach 8 h Rühren bei der jeweiligen Reaktionstemp. wurde auf Raumtemp. erwärmt und mit verd. Salzsäure hydrolysiert. Die organische Phase wurde dreimal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und an einer 30-cm-Füllkörperkolonne eingeeengt. Der Rückstand wurde mit *n*-Pentan über 60 g Kieselgel filtriert und durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 0.5 m 10% SE 30) gereinigt.

1-Fluor-2,2,3,3-tetramethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (6a): Aus der Reaktion von 1.68 g (9.2 mmol) **4**, 5.6 g (66 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten (**5a**) und 18.0 mmol LiTMP bei -10°C wurden nach präparativer Gaschromatographie (130°C) 456 mg (20%) **6a** isoliert. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.03$ (d, ⁴J_{H,F} = 2.1 Hz, 6H), 1.06 (d, ⁴J_{H,F} = 1.9 Hz, 6H). — ¹³C-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): $\delta = 15.8$ (d, J_{C,F} = 9.8 Hz, C-5/4), 18.8 (s, C-4/5), 27.6 (d, J_{C,F} = 11.8 Hz, C-2, 3), 88.5 (d, J_{C,F} = 225.4 Hz, C-1), 128.6 (d, J_{C,F} = 10.8 Hz), 129.4 (d, J_{C,F} = 19.7 Hz). — IR (Film): 3000 cm⁻¹, 2960, 2920, 2875, 1580 (C=C), 1482, 1453, 1379, 1229, 1120, 1074, 963, 938, 858, 720. — MS (70 eV): *m/z* = 229/231/233/235 (M – CH₃), 209/211/213 (M – Cl).

C₆H₁₂Cl₃F (245.6) Ber. C 44.02 H 4.93 Cl 43.31 F 7.74
Gef. C 43.89 H 5.07 Cl 43.46 F 7.81

(E/Z)-1-Fluor-2,2,3-trimethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (6b): 0.84 g (4.6 mmol) **4**, 3.3 g (47 mmol) 2-Methyl-2-buten (**5b**) und 7.2 mmol LiTMP wurden bei -70°C umgesetzt. Die Isolierung durch präparative Gaschromatographie (90°C) ergab 67 mg (6%) (*E/Z*)-**6b** (*E/Z* = 2:5 laut ¹H-NMR). — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.07$ (d, *J* = 2.4 Hz, rel. Int. 0.09), 1.08–1.15 (m, rel. Int. 0.81), 1.27 (d, *J* = 2.1 Hz, rel. Int. 0.1). — IR (Film): 3000 cm⁻¹, 2955, 2920, 2865, 1580 (C=C), 1452, 1375, 1255, 1196, 1150, 1055, 1021,

1000, 942, 930, 872, 870, 855, 836, 812, 744, 732. — MS (70 eV): *m/z* = 230/232 (M⁺), 215/217/219/221 (M – CH₃), 195/197/199 (M – Cl).

(E)-2-Fluor-3,3-dimethyl-2-(trichlorvinyl)cyclopropanmethanol [(E)-6c-OH]: 14.0 g (78 mmol) **4**, 80 g (505 mmol) 3-Methyl-1-(trimethylsiloxy)-2-buten (**5c**) und 108 mmol LiTMP wurden bei -40°C zur Reaktion gebracht und nach der üblichen Aufarbeitung wurde die Lösung über Florisil filtriert. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand bei 0.1 Torr durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur $80-100^\circ\text{C}$) gereinigt, Fraktion I: 400 mg (2%) 72proz. (*E/Z*)-**6c-OH** (*E/Z* = 0.28 laut ¹H-NMR); II: 1200 mg (2%) 36proz. (*E/Z*)-**6c-OH**. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): (*Z*)-**6c-OH**: $\delta = 1.12$ (d, ⁴J_{H,F} = 2.0 Hz, 3H), 1.20 (d, ⁴J_{H,F} = 2.1 Hz, 3H), 1.32–1.46 (m, 1H), 1.83 (bs, 1H), 3.83 (dd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁵J_{H,F} = 1.1 Hz, 2H). — (*E*)-**6c-OH**: $\delta = 1.16$ (d, ⁴J_{H,F} = 2.1 Hz, 3H), 1.32 (d, ⁴J_{H,F} = 2.1 Hz, 3H), 1.2–1.4 (m, 1H), 1.83 (bs, OH), 3.93 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 2H). — IR (Film): 3400 cm⁻¹ (OH), 2980, 2945, 2895, 1735, 1582, 1450, 1380, 1140, 1030, 890, 840, 775, 730. — MS (70 eV): *m/z* = 215/217/219/221 (M – OCH₃), 211/213, 179/181/183.

exo/endo-7-Fluor-7-(trichlorvinyl)bicyclo[4.1.0]heptan (6d): Aus der Reaktion von 0.84 g (4.6 mmol) **4**, 4.0 g (49 mmol) Cyclohexen (**5d**) und 7.2 mmol LiTMP bei -75°C wurden nach üblicher Aufarbeitung und präparativer Gaschromatographie (140°C) 113 mg (10%) **6d** erhalten. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.00-1.45$ und 1.60–2.00 (2m, 10H). — IR (Film): 3010 cm⁻¹, 2930, 2865, 2850, 1583 (C=C), 1340, 1336, 1240, 1223, 1130, 1100, 1029, 1005, 961, 930, 910, 865, 820, 727, 664. — MS (70 eV): *m/z* = 242/244/246 (M⁺), 222/224/226 (M – HF), 207/209/211 (M – Cl).

1-Fluor-trans-2,3-dimethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (6e): 0.7 g (3.9 mmol) **4**, 1.9 g (34 mmol) *trans*-2-Buten (**5e**) und 5.9 mmol LiTMP wurden bei -70°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung erhielt man durch präparative Gaschromatographie (80°C) 108 mg (13%) **6e**. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.04-1.13$ (m, 1H), 1.09 (dd, *J*_{H,H} = 5.8, *J*_{H,F} = 1.9 Hz, 3H), 1.16–1.33 (m, 1H), 1.25 (dd, *J*_{H,H} = 5.9, *J*_{H,F} = 1.1 Hz, 3H). — IR (Film): 3020 cm⁻¹, 2975, 2940, 2880, 1590 (C=C), 1460, 1455, 1390, 1322, 1200, 1025, 995, 978, 935, 921, 880, 862, 845, 817, 749, 738. — MS (70 eV): *m/z* = 216/218/220/222 (M⁺), 201/203/205/207 (M – CH₃), 181/183/185 (M – Cl), 145/147 (M – Cl – HCl).

(E/Z)-1-Fluor-cis-2,3-dimethyl-1-(trichlorvinyl)cyclopropan (6f): Aus der Umsetzung von 0.84 g (4.6 mmol) **4**, 1.3 g (23 mmol) *cis*-2-Buten (**5f**) und 7.2 mmol LiTMP isolierte man nach üblicher Aufarbeitung und präparativer Gaschromatographie (80°C) 72 mg (7%) (*E/Z*)-**6f** (*E/Z*-1:2). — IR (Film): 3020 cm⁻¹, 2985, 2970, 2940, 2885, 1590 (C=C), 1586, 1465, 1455, 1390, 1315, 1227, 1192, 1050, 1012, 969, 929, 910, 874, 845, 779, 731. — MS (70 eV): *m/z* = 216/218/220 (M⁺), 201/203/205/207 (M – CH₃), 181/183/185 (M – Cl), 145/147 (M – Cl – HCl). 40 mg (*E/Z*)-**6f** wurden unter starken Verlusten durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 3.5 m 10% GEXE 60, 110°C) in die Isomere aufgetrennt.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 6 mg (15%) (*Z*)-**6f**. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.11$ (m, 6H), 1.32 (m, 2H).

II (1.2): 2 mg (5%) (*E*)-**6f**. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.08$ (m, 6H), 1.63 (dm, *J*_{H,F} = 21 Hz, 2H).

(E)-[2-Fluor-2-(trichlorvinyl)cyclopropyl]ethylether [(E)-6g]: 0.84 g (4.6 mmol) **4**, 3.8 g (53 mmol) Ethylvinylether (**5g**) und 7.2 mmol LiTMP wurden bei -60°C umgesetzt. Nach Aufarbeitung und präparativer Gaschromatographie (100°C) erhielt man 73 mg (7%) (*E*)-**6g**. — ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.19$ (t, *J* = 6.9 Hz, 3H), 1.41 [ddd, *J*_{H(E),F} = 10.8, *J*_{gem} = 8.8, *J*_{trans} = 5.3 Hz, 1H,

3-H(E)), 1.67 [ddd, $J_{\text{H}_{12},\text{F}} = 22.4$, $J_{\text{cis}} = 8.1$ Hz, 1H, 3-H(Z)], AB-Teil eines ABX₃-Systems ($\delta_{\text{A}} = 3.60$, $\delta_{\text{B}} = 3.67$, $J_{\text{AB}} = 9.3$ Hz, OCH₃), 3.78 (ddd, $J_{\text{H},\text{F}} = 13.4$ Hz, 1H, 1-H). – IR (Film): 2985 cm⁻¹, 2935, 2900, 2880, 1580 (C=C), 1440, 1350, 1320, 1170, 1145, 1120, 1074, 912, 879, 769, 741. – MS (70 eV): $m/z = 203/205/207$ (M – C₂H₅), 197/199/201 (M – Cl), 169/171/173 (M – Cl – C₂H₄).

1-Chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (8a): Zu einer Lösung von 0.99 g (5.0 mmol) 1,1,3,3-Tetrachlor-1-propen (7) in 2.8 g (34 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten (5a) wurde bei –5°C eine Lösung von 1.28 g (7.0 mmol) NaHMDS in 20 ml Diethylether getropft. Nach 2 h gab man 20 ml verd. Salzsäure und 50 ml Ether hinzu und filtrierte von Polymeren ab. Die organische Phase schüttelte man je dreimal mit je 30 ml verd. Salzsäure und Wasser aus und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand über 15 g Kieselgel mit *n*-Pentan filtriert und durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 0.5 m 10% SE 30, 85°C) aufgetrennt.

I (rel. Ret.-Zeit 1.0, rel. Anteil 14%): 66 mg (7%) **1-(Dichlorethenyliden)-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (9)**. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.31$ (s, 12H). – ¹³C-NMR (20.17 MHz, CDCl₃): $\delta = 20.9$ (CH₃), 31.5 (C-2, 3), 98.5 (C-1), 113.1 (C-2'), 181.1 (C-1'). – IR (KBr): 3005–2875 cm⁻¹, 1440, 1100, 840 (C–Cl). – MS (70 eV): $m/z = 190/192/194$ (M⁺), 175/177/179 (M – CH₃), 155/157 (M – Cl).

C₉H₁₂Cl₂ (191.1) Ber. C 56.57 H 6.33 Cl 37.10
Gef. C 56.52 H 6.23 Cl 37.10

II (12.60, 86%): 553 mg (49%) **8a**. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.05$ (s, 6H), 1.20 (s, 6H), 6.16 (s, 1H). – IR (Film): 3030–2870 cm⁻¹, 1600 (C=C), 805, 745, 640. – MS (70 eV): $m/z = 226/228/230/232$ (M⁺), 211/213/215/217 (M – CH₃), 191/193/195 (M – Cl).

C₉H₁₃Cl₃ (227.6) Ber. C 47.50 H 5.76 Cl 46.74
Gef. C 47.43 H 5.79 Cl 46.81

(E/Z)-2-Chlor-2-(2,2-dichlorvinyl)-3,3-dimethylcyclopropanmethanol (8c-OH): Zu einer Lösung von 0.9 g (5.0 mmol) 7 in 2.8 g (18 mmol) 5c tropfte man bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 7 mmol Lithium-hexamethyldisilazid (LiHMDS), die vorher durch Zugabe von 5.8 ml (7 mmol) 1.2 N *n*-Butyllithium-Hexan-Lösung zu 1.2 g (7.4 mmol) Hexamethyldisilazan (HMDS) in 15 ml Diethylether dargestellt worden war. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei Raumtemp. gerührt und mit 50 ml Ether und 30 ml verd. Salzsäure versetzt. Man arbeitete wie bei **8a** auf und reinigte das Rohprodukt bei 0.5 Torr durch Kugelrohrdestillation (Ofentemp. 210°C). Ausb. 450 mg (39%) **(E/Z)-8c** (*E/Z* nach ¹H-NMR = 5:1). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.20$ (s, 3H), 1.29 (s, 3H), 1.30 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H), 1.60 (bs, 1H), 3.88 (d, 2H), 6.22 und 6.28 (2 s, 1H, Int.-Verhältnis 1:5). – IR (Film): 3350 cm⁻¹ (OH), 3040–2880, 1610 (C=C), 1020 (C–O), 845, 640.

exo/endo-7-Chlor-7-(2,2-dichlorvinyl)bicyclo[4.1.0]heptan (8d): Eine Mischung von 4 ml (6 mmol) 1.5 N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und 4.1 g (48 mmol) Cyclohexen (5d) wurde bei 0°C zuerst mit 1.00 g (6.2 mmol) HMDS, dann tropfenweise mit 0.90 g (5.0 mmol) 7 in 5 ml Diethylether versetzt. Nach 1 h Rühren und üblicher Aufarbeitung erhielt man durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 0.5 m 10% SE 30, 100°C) 409 mg (36%) **exo/endo-8d** (*exo/endo* nach ¹H-NMR = 3:1). – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.32$ (m, 6H), 1.66 (m, 2H), 1.94 (m, 2H), 6.12 und 6.25 (2 s, 1H, Int.-Verhältnis 1:3). – IR (Film): 3020–2850 cm⁻¹, 1600 (C=C), 1440, 900.

C₉H₁₁Cl₃ (225.5) Ber. C 47.93 H 4.92 Cl 47.16
Gef. C 47.56 H 5.05 Cl 47.32

(E/Z)-[2-Chlor-2-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropyl]ethylether (8g): Zu 230 ml (0.30 mol) 1.3 N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan tropfte man bei –50°C eine Lösung von 67 g (0.42 mol) HMDS in 132 g (1.8 mol) Ethylvinylether (5g). Man ließ auf Raumtemp. erwärmen und tropfte innerhalb 3 h eine Lösung von 36 g (0.20 mol) 7 in 150 ml Diethylether hinzu. Nach weiteren 2 h wurde vorsichtig mit 200 ml verd. Salzsäure versetzt und noch 1 h gerührt. Nach Filtrieren über Celite und dreimaligem Waschen des Filterkuchens mit je 100 ml Ether wurden die vereinigten Filtrate je zweimal mit je 200 ml verd. Salzsäure und Wasser, einmal mit 100 ml gesättigter NaCl-Lösung geschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und leichtflüchtige Bestandteile über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen bei 18 Torr und einer Badtemp. von 70°C abdestilliert. Nach Umkondensieren des Rückstandes bei 0.01 Torr und 60°C Badtemp. erhielt man 19.9 g (46%) **(E/Z)-8g** [(*E/Z*)-Verhältnis laut ¹H-NMR 2:1]. Die Mischung zeigte: ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): rel. Anteil 67%, (*E*)-**8g**: $\delta = 1.22$ (t, ³ $J = 7.1$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), A-Teil eines ABX-Systems ($\delta_{\text{A}} = 1.30$, ² $J_{\text{AB}} = -7.8$ Hz, ³ $J_{\text{AX}} = 4.5$ Hz, 1H, 3-H_(Z)), B-Teil eines ABX-Systems ($\delta_{\text{B}} = 1.51$, ³ $J_{\text{BX}} = 7.5$ Hz, 1H, 3-H_(E)), X-Teil eines ABX-Systems ($\delta_{\text{X}} = 3.56$, 1H, 1-H), 3.63 (q, 2H, OCH₂), 6.17 (s, 1H); rel. Anteil 33%, (*Z*)-**8g**: X-Teil eines ABX₃-Systems ($\delta_{\text{X}} = 1.27$, ³ $J_{\text{AX}} = 3$, ³ $J_{\text{BX}} = 7.2$ Hz, 3H, OCH₂CH₃), A-Teil eines ABX-Systems ($\delta_{\text{A}} = 1.36$, ² $J_{\text{AB}} = -8.0$, ³ $J_{\text{AX}} = 4.9$ Hz, 1H, 3-H_(Z)), B-Teil eines ABX-Systems ($\delta_{\text{B}} = 1.39$, ³ $J_{\text{BX}} = 8.9$ Hz, 1H, 3-H_(E)), X-Teil eines ABX-Systems ($\delta_{\text{X}} = 3.33$, 1H, 1-H), AB-Teil eines ABX₃-Systems ($\delta_{\text{A}} = 3.67$ und $\delta_{\text{B}} = 3.85$, ² $J_{\text{AB}} = -9.0$ Hz, 2H, OCH₂), 6.12 (s, 1H). – IR (Film): 3030–2950 cm⁻¹, 1605 (C=C), 1190 (C–O), 1110–1060 (C–O) cm⁻¹. – MS (70 eV): $m/z = 214/216/218/220$ (M⁺), 179/181/183 (M – Cl).

C₇H₉Cl₃O (215.5) Ber. C 39.01 H 4.21 Cl 49.35
Gef. C 39.05 H 4.27 Cl 49.15

(E/Z)-2-Butyl-1-chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropan (8h): Eine Lösung von 0.90 g (5.0 mmol) 7 in 2.7 g (32 mmol) 1-Hexen (5h) wurde bei 0°C langsam mit 6.0 mmol LiHMDS in 15 ml Diethylether versetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 0.5 m 10% SE 30, 90°C) isoliert. Ausb. 196 mg (17%) **(E/Z)-8h** [(*E/Z*)-Verhältnis laut ¹H-NMR 1.3:1]. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 0.7$ –1.8 (m, 12H), 6.18 und 6.25 (2 s, 1H, Int.-Verhältnis 0.75:1). – IR (Film): 3030–2850 cm⁻¹, 1600 (C=C), 1450.

C₉H₁₃Cl₃ (227.6) Ber. C 47.50 H 5.76 Cl 46.74
Gef. C 47.71 H 5.88 Cl 47.03

(E/Z)-1-Chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)-2-(trimethylsilyl)cyclopropan (8i): 4 ml (6.0 mmol) 1.5 N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und 2.66 g (26 mmol) Trimethylvinylsilan (5i) wurden bei 0°C zuerst mit 1.00 g (6.2 mmol) HMDS und dann mit 0.90 g (5.0 mmol) 7 in 5 ml Diethylether versetzt. Nach 1 h Rühren wurde wie üblich aufgearbeitet und das Rohprodukt durch Säulenchromatographie an 15 g Kieselgel mit *n*-Pentan gereinigt. Ausb. 380 mg (31%) **(E/Z)-8i** [(*E/Z*)-Verhältnis laut ¹H-NMR 1.3:1]. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): rel. Anteil 57%, (*E*)-**8i**: $\delta = 0.14$ (s, 9H), 0.4 (dd, ² $J = -11.8$, ³ $J_{\text{cis}} = 9.8$ Hz, 1H, 3-H_(E)), 1.18 (dd, ³ $J_{\text{trans}} = 5.0$ Hz, 1H, 2-H), 1.33 (dd, 1H, 3-H_(Z)), 6.34 (s, 1H); rel. Anteil 43%, (*Z*)-**8i**: $\delta = 0.04$ (s, 9H), 0.62 (dd, ² $J = -12.0$, ³ $J_{\text{cis}} = 9.4$ Hz, 1H, 3-H_(E)), 1.18 (dd, ³ $J_{\text{trans}} = 5.5$ Hz, 1H, 2-H), 1.57 (dd, 1H, 3-H_(Z)), 6.23 (s, 1H). – IR (Film): 3030–2950 cm⁻¹, 1600 (C=C), 1240, 840.

C₈H₁₃Cl₃Si (243.6) Ber. C 39.44 H 5.38 Cl 43.65
Gef. C 39.89 H 5.41 Cl 42.75

1-Chlor-1-(2,2-dichlorvinyl)cyclopropan (8j): In einem unter Stickstoff gehaltenen, ausgeheizten Monelzylinder (300-ml-sampling cylinder, Fa. Hoke, Frankfurt a. M.) gab man zu einer Lösung

von 7.8 g (28 mmol) HMDS in 15 ml Diethylether 20 ml (24 mmol) 1.2 N *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Der Zylinder wurde mit einem Ventil verschlossen, auf -190°C gekühlt und evakuiert. Man kondensierte ca. 100 ml -100°C kaltes Ethen ein, füllte mit Stickstoff, gab 1.8 g (10 mmol) **7** hinzu und verschloß den Zylinder mit einem Blindstopfen. Dann wurde 24 h bei Raumtemp. geschüttelt, auf -190°C gekühlt und das Ethen nach Ersetzen des Stopfens durch ein Ventil über eine mit 100 ml Ether gefüllte Waschflasche abgelassen. Man nahm das Reaktionsgemisch in dem Ether und 100 ml Wasser auf, schüttelte die organische Phase dreimal mit je 50 ml verd. Salzsäure und Wasser aus und trocknete sie mit Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels über eine 30-cm-Füllkörperkolonne wurde der Rückstand i. Ölpumpenvak. umkondensiert. Das Kondensat trennte man durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 0.5 m 10% SE 30, 50°C) auf.

I (rel. Ret.-Zeit 1.00, rel. Anteil 57%): 290 mg (16%) **7**.

II (2.00, 43%): 200 mg (12%) **8j**. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): AA'BB'-System ($\delta = 1.24, 4\text{H}$), 6.28 (s, 1H). — IR (Film): 3030 cm^{-1} , 3000, 1605 (C=C), 865. — MS (70 eV): $m/z = 170/172/174/176$ (M^+), 135/137/139 ($\text{M} - \text{Cl}$).

1-Chlor-1-[(*Z*)-1,2-dichlorvinyl]-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (**11**): Zu einer Lösung von 0.77 g (4.3 mmol) 1,2,3,3-Tetrachlor-1-propen (**10**) in 2.05 g (24.4 mmol) 2,3-Dimethyl-2-buten (**5a**) in 10 ml Diethylether tropfte man bei -20°C unter Rühren eine frisch bereitete Lösung von 8.8 mmol LiHMDS in 7 ml Diethylether. Nach 4 h wurde die Mischung auf Raumtemp. erwärmt und mit je 10 ml Wasser und Ether versetzt. Die abgetrennte wäßrige Phase wurde nochmals mit 10 ml Ether extrahiert, und die vereinigten organischen Lösungen wurden dreimal mit je 10 ml verd. Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand über 10 g Florisil mit 70 ml Pentan filtriert. Das Lösungsmittel wurde weitgehend über eine 20-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert und das Konzentrat durch präparative Gaschromatographie (GC 920, 0.5 m 10% SE 30, 100°C) aufgetrennt.

I (rel. Ret.-Zeit 1.00): 66 mg (8%) **9**.

II (2.19): 196 mg (20%) **11**. — $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.13$ (s, 6H), 1.20 (s, 6H), 6.40 (s, 1H). — IR (Film): 3090 cm^{-1} , 3005–2880, 1595 (C=C), 1450, 1375, 1200, 1140, 1110, 1015, 895, 880, 795. — MS (70 eV): $m/z = 211/213/215/217$ ($\text{M} - \text{CH}_3$), 191/193/195 ($\text{M} - \text{Cl}$), 175/177/179 ($\text{M} - \text{CH}_3 - \text{HCl}$).

$\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Cl}_3$ (227.6) Ber. C 47.50 H 5.76 Cl 46.74
Gef. C 47.65 H 5.83 Cl 46.61

CAS-Registry-Nummern

4: 433-59-0 / **5a**: 563-79-1 / **5b**: 513-35-9 / **5c**: 71821-61-9 / **5d**: 110-83-8 / **5e**: 624-64-6 / **5f**: 590-18-1 / **5g**: 109-92-2 / **5h**: 592-41-6 / **5i**: 754-05-2 / **6a**: 94398-45-5 / **6b** ((*E*)-Isomer): 94398-47-7 / **6b** ((*Z*)-Isomer): 94398-46-6 / **6c-OH** ((*E*)-Isomer): 105501-16-4 / **6d** (*endo*-Isomer): 105501-17-5 / **6d** (*exo*-Isomer): 105501-18-6 / **6e**: 105561-81-7 / **6f**: ((*E*)-Isomer): 94480-92-9 / **6f** ((*Z*)-Isomer): 94398-48-8 / **6g** ((*E*)-Isomer): 94398-51-3 / **7**: 18611-43-3 / **8a**: 89879-24-3 / **8c-OH** ((*E*)-Isomer): 105501-19-7 / **8c-OH** ((*Z*)-Isomer): 105501-20-0 / **8d** (*endo*-Isomer): 105501-21-1 / **8d** (*exo*-Isomer): 105501-22-2 / **8g** ((*E*)-Isomer): 98065-70-4 / **8g** ((*Z*)-Isomer): 98065-69-1 / **8h** ((*E*)-Isomer): 105501-23-3 / **8h** ((*Z*)-Isomer): 105501-24-4 / **8i** ((*E*)-Isomer): 105501-25-4 / **8i** ((*Z*)-Isomer): 105501-26-6 / **8j**: 94398-57-9 / **9**: 94106-62-4 / **10**: 20589-85-9 / **11**: 94398-58-0 / Ethen: 74-85-1

- ¹⁾ Übersicht: T. Hudlicky, T. M. Kutchan, S. M. Naqui, *Org. React.* **33** (1985) 247; siehe auch J. Salaün, *Chem. Rev.* **83** (1983) 619.
- ²⁾ Siehe z. B. E. Piers, J. Banville, C. K. Lau, I. Nagakura, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 2965; E. Piers, J. Banville, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 1138; J. P. Barnier, J. Salaün, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1273; J. Salaün, Y. Almirantis, *Tetrahedron* **39** (1983) 2421; B. M. Trost, Y. Nishimura, K. Yamamoto, S. S. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 1328, und zitierte Literatur.
- ³⁾ ^{a)} R. G. Salomon, M. F. Salomon, T. R. Heyne, *J. Org. Chem.* **40** (1979) 756. — ^{b)} R. A. Moss, R. C. Munjal, *Synthesis* **1979**, 425.
- ⁴⁾ Übersicht: H. D. Hartzler in *Carbenes*, Vol. II, S. 57ff., R. A. Moss, M. Jones jr., Hrsg., Wiley, New York 1975.
- ⁵⁾ ^{a)} M. Franck-Neumann, C. Buchecker, *Angew. Chem.* **82**, (1970) 549; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 526. — ^{b)} M. Franck-Neumann, J. J. Lohmann, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3729. — ^{c)} M. Franck-Neumann, M. Miesch, *Tetrahedron* **39** (1983) 1247, und dort zitierte frühere Arbeiten.
- ⁶⁾ ^{a)} M. S. Baird, S. R. Buxton, J. S. Whitley, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 1509. — ^{b)} D. L. Boger, C. E. Brotherton, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 805.
- ⁷⁾ ^{a)} Y. Ito, K. Yonezawa, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1763. — ^{b)} Yu. V. Tomilov, V. G. Bordakov, N. M. Tsvetkova, I. E. Dolgii, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1982**, 2413; engl. Übers. **31** (1983) 2129. — ^{c)} Yu. V. Tomilov, V. G. Bordakov, N. M. Tsvetkova, A. Ya. Shteinsneider, I. E. Dolgii, O. M. Nefedov, *ibid.* **1983**, 336; engl. Übers. **32** (1983) 300.
- ⁸⁾ Vgl. auch C. P. Casey, W. H. Miles, *Organometallics* **3** (1984) 808; C. P. Casey, W. H. Miles, H. Fukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2924; G. H. Kuo, P. Helquist, R. C. Kerber, *Organometallics* **3** (1984) 806.
- ⁹⁾ ^{a)} W. Weber, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2450. — ^{b)} T. Liese, G. Splettschöcker, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3341. — ^{c)} R. Kostikov, A. de Meijere, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1528.
- ¹⁰⁾ Dem Nachteil hoher Reaktionstemperaturen konnte inzwischen durch Verwendung von CuCl als Katalysator abgeholfen werden: A. Weier, A. de Meijere, unpublizierte Ergebnisse.
- ¹¹⁾ Vorläufige Mitteilung: W. Göthling, Sch. Keyaniyan, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4101.
- ¹²⁾ H. J. Prins, F. J. W. Engelhard, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **54** (1935) 307; J. M. Heilbronn, R. N. Heslop, F. Irving, *J. Chem. Soc.* **1936**, 781.
- ¹³⁾ A. Roedig, E. Degener, *Chem. Ber.* **86** (1953) 1469.
- ¹⁴⁾ H. W. Davis, A. M. Whaley, *J. Am. Chem. Soc.* **72** (1950) 4637.
- ¹⁵⁾ Die Bezeichnung (*E*)/(*Z*) bzw. *exo/endo* erfolgt unter der Beachtung der Sequenzregel [Vgl. V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **94** (1982) 614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 567; R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **78** (1966) 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 385].
- ¹⁶⁾ T. Liese, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **119** (1986) 2995.
- ¹⁷⁾ Vgl. G. Binsch, *The Study of Intramolecular Rate Processes by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance* in N. L. Allinger, E. L. Eliel, Hrsg., *Topics in Stereochemistry*, Bd. 3, Interscience, New York 1968.
- ¹⁸⁾ Vgl. R. R. Pearson, *Hard and Soft Acids and Bases*, Benchmark Papers, Stroudsburg, Pennsylvania 1973.
- ¹⁹⁾ C. Raullet, M. Levas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 2147.
- ²⁰⁾ Sch. Keyaniyan, W. Göthling, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 4105.
- ²¹⁾ Vgl. Lit.^{9a)}, und dort zitierte Literatur.
- ²²⁾ Vgl. F. Cooke, R. Moerck, J. Schwindemann, P. Magnus, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1046.
- ²³⁾ Sch. Keyaniyan, M. Apel, J. P. Richmond, A. de Meijere, *Angew. Chem.* **97** (1985) 763; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 770.
- ²⁴⁾ H. Gerding, H. J. Prins, G. W. A. Rijnders, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **65** (1946) 165.
- ²⁵⁾ U. Wannagat, H. Niederpruem, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1540.

[220/86]