

JOM 23161

Zur Reaktion von Vinyl- und Allylphosphonaten mit Dihalocarbenen — Dihalocyclopropyl- und Dihalocyclopropylmethylphosphonate

Steffen Bieler und Kurt Kellner

Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, PF 8, Weinbergweg 16, O-4050 Halle / S. (Deutschland)

(Eingegangen den 15. Juni 1992)

Abstract

2,2-Dihalocyclopropyl phosphonates and 2,2-dihalocyclopropylmethyl phosphonates are obtained by reaction of vinyl or allyl phosphonates with dihalocarbenes generated under phase-transfer reaction conditions. For the reaction of vinyl phosphonates with dichlorocarbene specific conditions are required; otherwise 3,3,3-trichloropropyl phosphonate is produced by addition of the CCl_3 anion to the olefin.

Zusammenfassung

2,2-Dihalocyclopropyl- und 2,2-Dihalocyclopropylmethylphosphonate werden durch Reaktion von Vinyl- bzw. Allylphosphonaten mit Dichlorcarben oder Dibromcarben unter Phasen-Transfer-Bedingungen erhalten. Im Fall der Reaktion von Vinylphosphonaten mit Dichlorcarben sind besondere Bedingungen einzuhalten, andernfalls werden 3,3,3-Trichlorpropylphosphonate durch Addition des CCl_3 -Anions an das Olefin erhalten.

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen zum Einfluß von Phosphoryl- und Phosphonylsubstituenten auf die Reaktivität kleiner Ringsysteme [1,2] war die Darstellung von α - und β -Halogencyclopropylphosphorderivaten von Interesse. Über derartige Verbindungen liegen in der Literatur nur wenige Angaben vor [11].

Phosphorylierte Cyclopropane stehen seit den ersten Arbeiten von Seyferth [3] unter strukturellen, synthetischen und biologischen Gesichtspunkten wiederholt im Interesse verschiedener Autoren. Die eingehend untersuchten Synthesen α -phosphorylierter Cyclopropanderivate durch Umsetzung von Diazomethylenphosphonaten mit C–C-Mehrfachbindungen sind durch Regitz zusammengefaßt [4]. Diese Methode wurde vor kurzem durch Kupfertrifluormethansul-

fonat-katalysierte Umsetzung der Reaktanden optimiert [5].

Ein weiterer Syntheseweg nutzt die α -CH-Acidität von Phosphonsäurederivaten in Umsetzungen mit 1,2-Dibromalkanen in Gegenwart von Basen zur Cyclopropanbildung [6–8].

Als effektiver Weg zu Phosphorylcyclopropanen mit elektronenziehenden Substituenten in 2-Position wird die Reaktion von α -Bromphosphonsäureestern mit Michael-Akzeptoren in Gegenwart von Basen beschrieben [9]. Die Umsetzung von Halogencyclopropanen mit P^{III} -Estern nach Michaelis-Arbusov erweist sich nur in wenigen Fällen erfolgreich, wobei häufig unerwartete Nebenreaktionen dominieren [10,11].

Untersuchungen zur Cyclopropanierung von Vinylphosphonaten mit Carbenoiden werden nur vereinzelt beschrieben. So setzt Seyferth derartige Phosphonate erfolgreich mit α -Diazophosphonaten zu 1,2-Bisphosphorylcyclopropanen um [3]. Reaktionen von Diazoverbindungen mit Vinylphosphonaten verlaufen dann

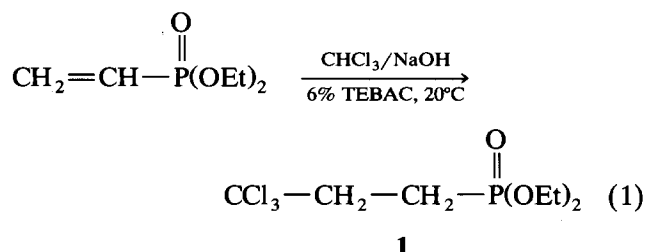
Correspondence to: Prof. Dr. K. Kellner.

unter Cyclopropanierung, wenn die α -Position des Phosphonats substituiert ist [12], anderenfalls wird eine Stabilisierung zu Pyrazolinen [13] beobachtet. Als erfolgreich erweist sich die von Dötz beschriebene Übertragung nucleophiler Carbene auf Michael-Akzeptoren [14] durch Fischer-Carben-Komplexe auch bei Verwendung von Vinylphosphonaten [15].

2. Ergebnisse und Diskussion

Zur Einführung von Dihalosubstituenten in 2-Position von Cyclopropylphosphonaten untersuchten wir die Reaktion von Dichlor- bzw. Dibromcarben mit Vinylphosphonaten unter Phasen-Transfer-katalytischen Bedingungen. Die Bildung von Dichlor- und Dibromcarbenen aus Trihalomethanen gehört zu den Standardreaktionen der flüssig-flüssig Phasen-Transfer-Katalyse [16]. Die Halocarbenen weisen Singulett-Charakter auf und reagieren zu Dihalocyclopropanen bevorzugt mit elektronenreichen C=C-Doppelbindungssystemen [17]. Die C=C-Bindung der Vinylphosphonate wird durch die Phosphorylgruppe stark polarisiert, wobei ihr elektrophiler Charakter dominiert.

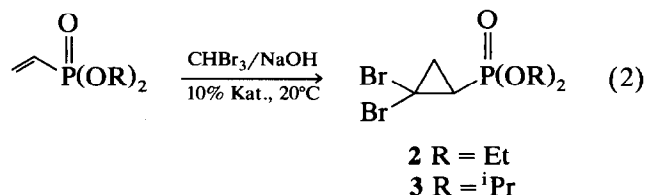
Die Umsetzung von Vinylphosphonsäuredialkylester im System CHCl_3 (40)/50% NaOH (20)/Olefin (1) in Gegenwart von 1 Mol-% Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBAC) ergab keinerlei Hinweis auf eine Cyclisierungsreaktion. Unter verändertem Verhältnis der Reaktanden CHCl_3 (10)/50% NaOH (15)/Olefin (1) und 6 Mol-% TEBAC wurde nach 48 Stunden bei Raumtemperatur neben der Ausgangsverbindung 3,3,3-Trichlorpropanphosphonsäurediethylester (1) isoliert (Gl. (1)).



Ausbeute an 1: 18-Krone-[6] (53%) > TEBAC (30%) > $\text{Bu}_4\text{P}^+\text{Br}^-$ (18%) > Dibenzo-18-Krone-[6] (15%) > Me_4NCl (15%). Die untersuchte Abhängigkeit der Ausbeute an 1 von verschiedenen PT-Katalysatoren zeigt, daß bei dieser Umsetzung der Transport des CCl_3 -Anions und dessen Michael-analoge Reaktion favorisiert und die Carbenaddition am akzeptorsubstituierten Olefin unterdrückt wird [18].

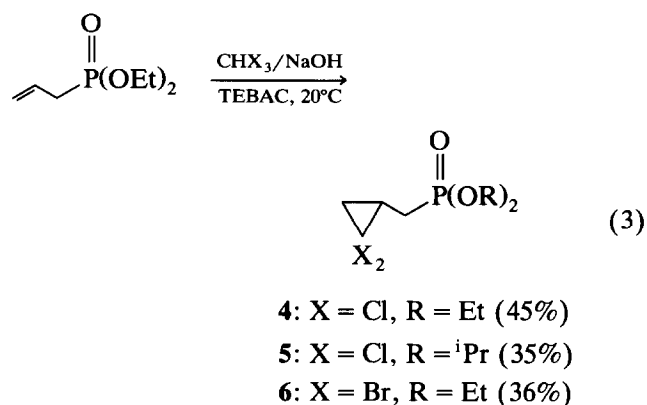
Die Cyclopropanierung von Vinylphosphorsäureestern mit Dibromcarben unter PT-Bedingungen ergibt unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanden 2,2-Dibromcyclopropylphosphonsäureester. Als optimales

Verhältnis der Reaktion hat sich ein Verhältnis von CHBr_3 (5)/50% NaOH (5)/Olefin (1) in Gegenwart von 10 Mol-% Katalysator erwiesen (Gl. (2)).

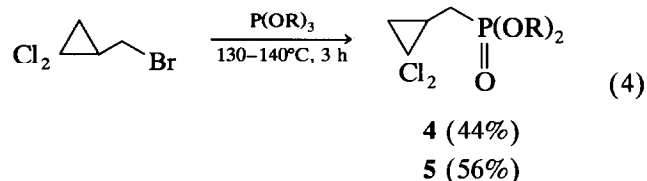


Ausbeute an 2: $\text{Me}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ (46%) > 18-Krone [6] (34%) > Dibenzo-18-Krone [6] (34%) > TEBAC (28%) > $\text{Bu}_4\text{P}^+\text{Br}^-$ (26%).

Zur Untersuchung eines möglichen Effekts der Phosphorylgruppe auf Cyclopropanierungen mittels Dichlor- und Dibromcarben wurde Allylphosphonsäuredialkylester unter PT-Bedingungen mit CHCl_3 bzw. CHBr_3 zur Reaktion gebracht. In allen Umsetzungen resultieren die entsprechenden 2,2-Dihalocyclopropylmethylphosphonsäureester 4–6 in befriedigenden Ausbeuten (Gl. (3)). Zu ähnlichen Aussagen kommen Liorber und Mitarbeiter in einer kürzlich publizierten Notiz [19].

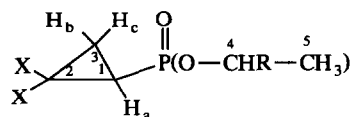


Zur Beweisführung wurden 4 und 5 alternativ durch eine Umsetzung von 2,2-Dichlorcyclopropylmethylbromid mit Triethyl- bzw. Triisopropylphosphit nach Michaelis-Arbusov synthetisiert. Die so erhaltenen Verbindungen erwiesen sich als strukturidentisch zu den Cycloadditionprodukten nach Gl. (3).



Die Synthese von 4–6 nach Gl. (3) zeigt, daß die Phosphorylgruppe auf die Carbenreaktion keinen Einfluß hat. Das Ausbleiben einer Cyclisierung mit Dichlorcarben analog Gl. (2) findet seine Ursache im

TABELLE 1. NMR-Daten der 2,2-Dihalocyclopropylphosphonsäureester 2, 3 und 7



Verb		Pos.				
		2	1	3	4	5
^1H						
2	δ (ppm)		2.4–2.9 m	1.6–2.3 m	3.6 dq	0.98 t
	J (Hz)		H_aH_b 7.7 H_aH_c 6.6 PH_a 12.0	H_bH_c 4.3 ^a PH_b 1.4 ^a PH_c 15.3	HH 7.1 PH 6.9	HH 7.1
7	δ (ppm)		2.5–3.9 m	1.65–2.2 m	3.85 dq	1.10 t
	J (Hz)		H_aH_b 6.7 H_aH_c 7.6 PH_a 8.9	H_bH_c 5.8 ^a PH_b 3.4 ^a PH_c 25.6	HH 7.1 PH 7.2	HH 7.1
^{13}C						
2	δ	40.5 d	26.3 d	52.6 s	61.7 d	16.2 d
	$J(\text{PC})$	30.9	141.9	–	6.5	6.0
3	δ	40.9 d	27.6 d	53.2 s	70.5 d	23.9 s
	J	30.5	143.2	–	7.0	–
7	δ	99.1 d	23.4 d	48.5	61.6 d	16.1 d
	J	28.6	147.6	–	6.6	5.4

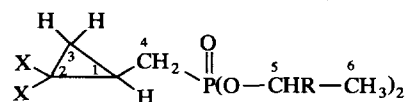
^a Berechnete Werte.

Polarisationseffekt des Phosphorylrestes. Die Reaktion von Dichlorcarbennen mit elektronenarmen Doppelbindungssystemen zu Cyclopropylderivaten läßt sich realisieren, wenn die CCl_3^- -Anionen-Konzentrationen möglichst niedrig gehalten wird. Bei Generierung des Dichlorcarbenns aus Trichlornatriumacetat [20] in Gegenwart von Vinylphosphonat und TEBAC in einer fest-flüssig PT-Reaktion bei 80°C resultiert 2,2-Di-

chlorcyclopropylphosphonsäurediethylester (7) (Gl. (5)) in Ausbeuten um 40%.

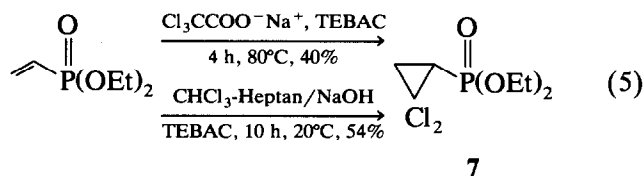
Die nucleophile Addition von CCl_3^- an das Vinylphosphonat wird durch die Lebensdauer des Anions unter den angewandten Phasen-Transfer-Bedingungen begünstigt. Durch eine weniger polare organische Phase sollte die Carbenbildung begünstigt werden. Die Umsetzung von Vinylphosphonsäureethyles-

TABELLE 2. NMR-Daten der (2,2-Dihalocyclopropyl)methylphosphonsäureester 4–6



Verb.		Pos.					
		2	1	3	4	5	6
^1H							
4	δ (ppm)		1.5–2.1 m		2.5 dd	4.45 dq	1.2 dt
	J (Hz)		(3H)		HH 6.1 PH 21.9	HH 6.2 PH 1.6	HH 6.2 PH 2.6
6	δ		1.4–2.0 m		2.4 dd	3.9 dq	1.2 dt
	J		(3H)		HH 7.1 PH 20.9	HH 7.1 PH 1.7	HH 7.1 PH 3.1
^{13}C							
4	δ	59.9 d	24.2 d	24.6 d	26.2 d	61.3 d	15.9 d
	$J(\text{PC})$	17.5	4.0	6.7	143.0	6.6	6.0
5	δ	60.1 d	24.6 d	26.6 d	27.5 d	70.1 d	23.7 d
	J	17.9	4.2	6.0	144.7	6.7	4.2
6	δ	35.5 s	28.3s	10.3 s	29.9 d	61.3 d	16.5 d
	J	–	–	–	144.9	4.6	5.8

ter mit Dichlorcarben gelingt unter flüssig-flüssig PTC-Bedingungen bei Raumtemperatur, wenn als organische Phase ein CHCl_3 /Heptan-Gemisch (40/60) mit wesentlich geringerer Polarität gegenüber CHCl_3 [21] eingesetzt wird (Gl. (5)). Eine Additionsreaktion nach Gl. (1) wird dabei nicht beobachtet.



Die 2,2-Dihalocyclopropyl- und 2,2-Dihalocyclopropylmethylphosphonate erweisen sich als thermisch beständige Verbindungen, die durch Destillation gereinigt werden können. Sie sind durch ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -Spektren in ihrer Struktur gesichert (Tabellen 1 und 2).

In den Massenspektren der Dichlor- und Dibromcyclopropylphosphonsäurediethylester (7, 2) treten die Molekülpeaks in großer Intensität (50–60%) und in den dem jeweiligen Halogenid entsprechenden Isotopenmustern der Massezahlen auf. Die schweren Fragmente sind in beiden Verbindungen durch (M–28) und (M–2 × 28) Masseinheiten gekennzeichnet, die aus einer bevorzugten Ethylenabspaltung aus dem Phosphonat resultieren. Die $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_2$ - bzw. $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2$ -Einheiten lassen sich in verschiedenen größeren Fragmenten wiederfinden. In den Spektren fehlen Masseinheiten um 83 bzw. 173, die einer Carbeneliminierung (CX_2) entsprechen würden.

3. Experimentelles

Die NMR-Spektren wurden als CDCl_3 -Lösungen mit den Geräten AC 80 bzw. WP 200 der Firma Bruker aufgenommen. Die Berechnung der Protonenspektren erfolgte mit dem Programm PANIK von Bruker.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem Spektrometer Finnigan MAT 8230 mit einer Anregungsenergie von 80 eV.

Die elementaranalytische Bestimmung der Verbindungen wurde mit einem Gerät der Firma Carlo Erba durchgeführt. Die Phosphor-Bestimmung erfolgte gravimetrisch nach Woy.

3.1. 3,3,3-Trichlorpropanphosphonsäurediethylester (1)

Vinylphosphonsäurediethylester [22] (9.0 g, 55 mmol) wird mit 44 ml CHCl_3 und 60 ml NaOH (50%) unter Zusatz von 6 Mol-% Katalysator bei Raumtemperatur 48 h gerührt. Bei Verwendung von Bu_4PBr , Dibenzo-18-Krone-[6] und 18-Krone-[6] verläuft die Reaktion zu Beginn stark exotherm, so daß eine Wasserbadkühlung

notwendig ist. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch filtriert, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, die wäßrigen Phasen werden dann 2 × mit CHCl_3 extrahiert. Nach Trocknung der organischen Phase (Na_2SO_4) wird destilliert. Ausbeute: katalysatorabhängig, 5–52% (Gl. (1)). Fp.: 104–106°C/0.1 Torr. Analyse gef. (ber. für $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_3\text{O}_3\text{P}$; 285.5): C 29.33 (29.65), H 5.04 (4.97), Cl 35.61 (35.51), P 10.10 (10.92%). NMR-Daten: ^{31}P : δ 27.8 ppm; ^{13}C : 16.1 d, $J(\text{PC})$ 5.6 Hz; 23.2 d, J 143.6; 48.3 d, J 1.1; 61.6 d, J 6.6; 98.9 d, J 28.6; ^1H : 1.1 t (6H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), $J(\text{HH})$ 7.1; 1.96 dt (2H, P-CH_2), $J(\text{PH})$ 19.6, 2.93 dt (2H, $\text{P-CH}_2\text{CH}_2$), $J(\text{HH})$ 8.7, 3.88 dq (4H, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$), $J(\text{HH})$ 7.1, $J(\text{PH})$ 1.3.

3.2. 2,2-Dibromcyclopropylphosphonsäuredialkylester (2, 3)

Vinylphosphonsäureester (9.0 g; 55 bzw. 46 mmol) werden zu dem System CHBr_3 (70 ml)/NaOH (75 ml, 50%ig)/6 Mol-% Kat. gegeben und 56 h bei Raumtemperatur gerührt. Mit Ausnahme der Verwendung von Me_4NCl wird die Wärmetönung zu Beginn der Reaktion durch ein Kühlwasserbad abgeführt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung filtriert, zur Phasentrennung 150 ml CHCl_3 zugesetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mit CHCl_3 extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet und CHX_3 abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert.

3.2.1. 2,2-Dibromcyclopropylphosphonsäurediethylester (2)

Ausbeute: 26–46% (katalysatorabhängig). Kp.: 150–153°C/0.1 Torr. Analyse gef. (ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{O}_3\text{P}$, 335.9): C 23.60 ((25.02), H 3.85 (3.90), Br 46.3 (47.57), P 8.95 (9.22%). NMR s. Tabelle 2. MS (70 eV), m/z (%): 337 (60) [M^+], 309 (22) [$M^+ - \text{Et}$], 281 (28) [$M^+ - 2\text{Et}$], 255 (9) [$M^+ - \text{Br}$], 227 (25) [309 – Br], 199 (82) [$M^+ - \text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$], 137 (15) [$\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2$].

3.2.2. 2,2-Dibromcyclopropylphosphonsäurediisopropylester (3)

Ausbeute: 25% (TEBAC). Kp.: 135–137°C/0.1 Torr. Analyse gef. (ber. für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{O}_3\text{P}$, 364.0): C 28.67 (29.70), H 5.11 (4.71), Br 44.10 (43.90%). ^1H NMR: 1.3 d (12H, $\text{CH}_3\text{-CH}$), $^3J(\text{HH})$ 6.2; 1.85–2.65 m (2H) $^2J(\text{H}_b\text{H}_c)$ 4.1 *, $^3J(\text{PH}_b)$ 1.8 *, $^3J(\text{PH}_c)$ 19.5; 2.65–3.1 m (1H), $^2J(\text{PH}_a)$ 10.7, $^3J(\text{H}_a\text{H}_b)$ 6.3, $^3J(\text{H}_a\text{H}_c)$ 8.8; 4.65 m (2H, OCHCH_3), $^3J(\text{PH})$ 1.7, $^3J(\text{HH})$ 6.2.

* Werte berechnet.

3.3. Allylphosphonsäuredialkylester (4–6)

3.3.1. Synthese über Phasen-Transfer-Katalyse

Analog zur Darstellung von **2** und **3** werden 50 mmol Allylphosphonsäure [23] im System CHX₃ (40)/NaOH(20)/Olefin(1) in Gegenwart von 6 Mol-% Katalysator bei Raumtemperatur innerhalb von 56 Stunden zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschieht analog **2**.

3.3.1.1. 2,2-Dichlorcyclopropylmethylphosphonsäure-diethylester (**4**). Ausbeute: 45% (TEBAC); 40% (Bu₄PBr), 35% (Dibenzo-18-Krone [6]), 22% (Me₄NCl) 20% (18-Krone [6]). Kp.: 100–102°C/0.1 Torr. Analyse gef. (ber. für C₈H₁₅Cl₂O₃P, 261.1): C 36.59 (36.80), H 5.99 (5.79), Cl 26.76 (27.16), P 11.54 (11.86%).

3.3.1.2. 2,2-Dichlorcyclopropylmethylphosphonsäure-diisopropylester (**5**). Ausbeute: 35% (TEBAC). Kp.: 103–105°C/0.15 Torr. Analyse gef. (ber. für C₁₀H₁₉Cl₂O₃P, 283.14): C 39.82 (41.54), H 6.68 (6.62), Cl 24.70 (24.52%).

3.3.1.3. 2,2-Dibromcyclopropylmethylphosphonsäure-diethylester (**6**). Ausbeute: 38% (TEBAC). Kp.: 142–145°C/0.1 Torr. Analyse gef. (ber. für C₈H₁₅Br₂O₃P, 349.9): C 28.02 (27.45), H 4.69 (4.32), Br 45.96 (45.66%).

3.3.2. Synthese über Michaelis–Arbusov-Reaktion

4: 2,2-Dichlorcyclopropylmethylbromid (15.0 g, 74 mmol) und Triethylphosphit (12.3 g, 78 mmol) werden 6 h auf 130–140°C erhitzt. Der Ansatz wird anschließend im Vakuum destilliert. Ausbeute: 8.6 g (45%), Fp.: 96–99°C/0.1 Torr. ³¹P NMR: δ = 27.8 ppm.

5: 2,2-Dichlorcyclopropylmethylbromid (15.0 g, 74 mmol) und Triisopropylphosphit (15.3 g, 74 mmol) werden 3 h auf 130–140°C erhitzt. Nachfolgend wird das Gemisch im Vakuum destilliert. Ausbeute: 11.8 g (56%). Fp.: 101–103°C/0.1 Torr. ³¹P NMR: δ 25.6 ppm.

3.4. 2,2-Dichlorcyclopropylphosphonsäurediethylester (**7**)

(a) Trichlornatriumacetat (4.5 g, 24 mmol) wird mit einem Überschuß an Vinylphosphonsäurediethylester (16 g, ca. 100 mmol) und TEBAC (0.5 g, 2 mmol) bei 80°C intensiv gerührt. Nach ca. 2 h wird keine CO₂-Entwicklung mehr beobachtet. Die Mischung wird filtriert und im Vakuum fraktioniert destilliert. Ausbeute: 2.8 g (47%), Fp.: 110–112°C/0.1 Torr. Analyse

gef. (ber. für C₇H₁₄Cl₂O₃P, 247.1): C 32.48 (34.03), H 5.56 (5.30), Cl 26.79 (28.70%). ³¹P NMR: δ = 26.8 ppm. MS (70 eV): m/z (%) 247 (48) [M⁺], 219 (26) [M – Et], 211 (18) [M – Cl], 191 (30) [M – 2Et], 155 (62) [P(O)(OEt)₂], 109 (100) [M – P(O)(OEt)₂].

(b) Vinylphosphonsäurediethylester wird im System CHCl₃ (40 ml)/Heptan (70 ml)/NaOH 50% (60 ml) in Gegenwart von TEBAC (0.75 g, 3.3 mmol) innerhalb von 10 Stunden bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Reaktionsansatz zeigt nur geringe Verfärbung, gebildete Feststoffe lassen sich leicht abtrennen. Nach Aufarbeitung analog **2** wird der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausbeute: 7.3 g (54%). Fp.: 108–111°C/0.1 Torr.

Literatur

- 1 C. Preußler, K. Schnepf und K. Kellner, *Liebigs Ann. Chem.*, (1991) 1165.
- 2 K. Kellner, C. Preußler und M. Dargatz, *Phosphorus Sulfur Silicon*, 51/52 (1990) 15.
- 3 D. Seyferth, R. S. Marmor und P. Hippert, *J. Org. Chem.*, 36 (1971) 1379.
- 4 M. Regitz, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 259.
- 5 R. T. Lewis und W. B. Motherwell, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 5033.
- 6 J. Nasser, E. About-Jaudet und N. Collignon, *Phosphorus Sulfur Silicon*, 54 (1990) 171.
- 7 P. J. Diel und L. Maier, *Phosphorus Sulfur*, 20 (1984) 313.
- 8 D. W. Hutchinson und D. M. Thornton, *Synthesis*, (1990) 135.
- 9 Cheng Yuan, Chaozhong Li und Yixiang Ding, *Synthesis*, (1991) 854.
- 10 T. Hirao, M. Hagihara, Y. Ohshiro und T. Agawa, *Synthesis*, (1984) 60.
- 11 J. Svava und E. Fluck, *Chem. Ztg.*, 109 (1985) 11.
- 12 T. Minami, S. Tokumaru, R. Mimasu und I. Hirao, *Chem. Lett.* (1985) 1099.
- 13 R. D. Gareev und A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, 52 (1982) 2637; *Chem. Abstr.*, 98 (1983) 143529.
- 14 K. H. Dötz und E. O. Fischer, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1356.
- 15 A. Wienand und H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.*, 29 (1988) 2315.
- 16 W. Keller, *Phase Transfer Reactions*, FLUKA-Compendium Vol. 1, 1986, pp. 106–160 und Vol. 2, 1987, pp. 356–403, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- 17 T. Tsuji und S. Nishida, *Preparation of Cyclopropyl Derivatives*, in Z. Rappoport (ed.), *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, John Wiley, 1987, p. 327.
- 18 E. V. Dehmlow und J. Wilkenloh, *Liebigs Ann. Chem.*, (1990) 125.
- 19 B. G. Liorber, G. V. Urmancheeva, V. A. Pavlov und T. I. Evdokimova, *Zh. Obshch. Khim.*, 58 (1988) 1918.
- 20 E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 91.
- 21 C. Reichardt, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 119.
- 22 G. M. Kosolapoff, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 1971.
- 23 R. G. Gills, J. F. Horwood und G. L. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 2999.