Liebigs Ann. Chem. 1978, 1841 - 1853

Addition von Organomagnesiumhalogeniden an C = C-Bindungen, XIII¹⁾

Anlagerungen von Alkylmagnesiumhalogeniden an 3,3-Dimethylcyclopropen; ein neuer Weg zu *cis*- oder *trans*-Chrysanthemsäure

Herbert Lehmkuhl*) und Klaus Mehler

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim (Ruhr)

Eingegangen am 7. März 1978

Die 2-Alkenylmagnesiumhalogenide 4-7 addieren sich zwischen 0 und $20\,^{\circ}\mathrm{C}$ glatt cis-ständig an 3,3-Dimethylcyclopropen (8). Die Addukte 12-15 liefern mit CO_2 die 2(Z)-Alkenyl-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäuren $22\,a$, $24\,a$, $26\,a$ und $28\,a$ sowie mit Chlorameisensäureethylester die Ethylester $23\,a$, $25\,a$, $27\,a$ und $29\,a$ in Mindestausbeuten von $50-70\,\%$. Die Alkenylmagnesiumhalogenide 1-3 mit 1-, 3- bzw. 4-Stellung der $\mathrm{C}=\mathrm{C}$ -Bindung reagieren mit 8 weniger einheitlich. Neben der 1:1-Addition zu 9-11 wird auch die Bildung höhermolekularer Produkte beobachtet. - cis-Isochrysanthemsäure-ethylester ($25\,a$) läßt sich durch Säurekatalyse zum cis-Chrysanthemsäureester $30\,a$ in den trans-Chrysanthemsäureester $30\,a$ und 31 in eine Mischung von cis- und trans-Chrysanthemsäure ($32\,a$ und $32\,a$) überführbar. Die cis-Verbindung $32\,a$ wird basenkatalysiert zur trans-Verbindung $32\,a$ isomerisiert.

Addition of Organomagnesium Halides to C = C Bonds, XII 1). – Addition of Alkylmagnesium Halides to 3,3-Dimethylcyclopropene; a New Route to cis- or trans-Chrysanthemic Acid

Stereoselective cis addition of the 2-alkylmagnesium halides 4-7 to 3,3-dimethylcyclopropene (8) occurs readily between 0 and 20 °C. The adducts 12-15 react with CO_2 to give 2(Z)-alkenyl-3,3-dimethylcyclopropanecarboxylic acids 22a, 24a, 26a and 28a or with ethyl chloroformate to form the corresponding esters 23a, 25a, 27a and 29a. The alkylmagnesium halides 1-3 with a C=C bond in the 1-, 3- or 4-position react less uniformly with 8. Apart from 1:1 addition to 9-11, the formation of higher molecular products is observed. — Ethyl cis-isochrysanthemate (25a) isomerizes on acid catalysis to cis-chrysanthemic ester 30a, whereas cis-isochrysanthemic acid (24a) gives the lactone 31. Base-catalyzed isomerization of 25a and 30a gives the trans isomers 25b and 30b, respectively. The lactone 31 is isomerized on base catalysis to a mixture of cis-and trans-chrysanthemic acid (32a and b).

Triethylboran- und Triethylaluminium-Diethylether katalysieren die Dimerisierung von 3,3-Dimethylcyclopropen (8) zum *trans*-3,3,6,6-Tetramethyltricyclo[3.1.0.0^{2,4}]-

^{*)} Korrespondenz bitte an diesen Autor richten.

¹⁾ XI. Mitteilung: H. Lehmkuhl, D. Reinehr, K. Mehler, G. Schomburg, H. Kötter, D. Henneberg und G. Schroth, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1449.

[©] Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1978

hexan, während etherfreies Triethylaluminium in stöchiometrischer Umsetzung zunächst mit 8 unter Ringöffnung eine Allylaluminiumverbindung bildet, die sich dann mit der Al-Allyl-Bindung an die C=C-Bindung eines weiteren 3,3-Dimethylcyclopropens anlagert²⁾.

Bei der Reaktion etherischer Lösungen von Ethylmagnesiumbromid mit 1,3,3-Trimethylcyclopropen wird Ethan freigesetzt³⁾. Dies wird auf den besonderen Hybridisierungszustand der olefinischen C-Atome im Cyclopropen zurückgeführt, der dem in Acetylenen ähnlich ist. 1-Alkine reagieren mit Grignardverbindungen unter Substitution des Wasserstoffs durch Magnesium⁴⁾. Eingehendere Untersuchungen⁵⁾ mit Methyl-, Ethyl-, Propyl- sowie Butylmagnesiumhalogenid und 1,3,3-Trimethylcyclopropen sowie 1-Methylcyclopropen zeigten, daß neben Substitution auch Addition erfolgt.

Addition der Alkenylmagnesiumhalogenide 1-7 an 3,3-Dimethylcyclopropen (8)

Die Anlagerung von Mg-C_{prim}-Bindungen an Cyclopropen unter so milden Bedingungen wie etherische Lösung bei 0°C erscheint auf den ersten Blick überraschend, da n-Alkylmagnesiumverbindungen sich im allgemeinen nicht an C=C-Bindungen addieren⁶⁾, und deutet auf eine ähnlich hohe Additionsfähigkeit von Cyclopropen gegenüber Grignardverbindungen hin, wie wir sie beim ebenfalls gespannten Norbornen^{6,7)} und Allylmagnesiumhalogeniden beobachtet hatten. Allylmagnesiumverbindungen sind gegenüber Olefinen reaktiver als Alkylmagnesiumverbindungen. Wir haben die Reaktion zwischen den verschieden substituierten Allylmagnesiumhalogeniden 1-7 und 3,3-Dimethylcyclopropen (8) untersucht. Die Magnesiumverbindungen 4-7 addieren sich bereits bei 0 bis 20°C glatt zu den Magnesiumverbindungen 12-15. Aus der bei 6 und 7 beobachteten Inversion des Allylrestes⁸⁾ kann auf einen sechsgliedrigen Übergangszustand geschlossen werden, siehe Schema 1. Substitution des vinylständigen Wasserstoffs in 8 durch Magnesium wurde nicht beobachtet, obwohl im Vergleich zum 1,3,3-Trimethylcyclopropen eine erhöhte Acidität beider vinylständigen Wasserstoffe zu erwarten war.

Die Magnesiumverbindungen 9-15 wurden mit Kohlendioxid⁹⁾ umgesetzt und als 2(Z)-Alkenyl-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäuren 16a, 18a, 20a, 22a, 24a, 26a und 28a charakterisiert oder durch die ebenfalls glatt verlaufende Reaktion mit Chlorameisensäure-ethylester 10 in die entsprechenden Ethylester 17a, 19a, 21a, 23a, 25a, 27a und 29a verwandelt, vgl. Schema 1. Die Ausbeuten an Säuren bzw. Estern aus

²⁾ P. Binger und H. Schäfer, Tetrahedron Lett. 1975, 4673.

³⁾ O. A. Nesmeyanova, T. Yu. Rudashevskaya und M. Yu. Lukina, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1965, 1510; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1965, 1485.

⁴⁾ K. Nützel in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. XIII/2a, S. 135, Thieme, Stuttgart 1973.

⁵⁾ M. Yu. Lukina, T. Yu. Rudashevskaya und O. A. Nesmeyanova, Dokl. Akad. Nauk SSSR. Ser. Khim. 190, 1109 (1970); Dokl. Chem. 190, 133 (1970).

⁶⁾ H. Lehmkuhl, D. Reinehr, G. Schomburg, D. Henneberg, H. Damen und G. Schroth, Liebigs Ann. Chem. 1975, 103.

⁷⁾ H. Lehmkuhl, D. Reinehr, D. Henneberg, G. Schomburg und G. Schroth, Liebigs Ann. Chem. 1975, 119.

⁸⁾ Vgl. auch Lit.^{6,7)}.

⁹⁾ Siehe Lit.⁴⁾, dort S. 247. 10) Siehe Lit.⁴⁾, dort S. 462.

den Produkten der Anlagerung der Allylmagnesiumhalogenide 4-7 an 8 betrugen nach der Isolierung zwischen 50 und 70%. Die isomeren E-Verbindungen b wurden nicht gefunden. Daraus kann auf eine stereospezifische cis-Addition der Magnesiumverbindungen an 8 geschlossen werden.

Die Addition von $\mathbf{5}$ an $\mathbf{8}$ wurde außer in Ether auch in THF und – als heterogene Reaktion – in Cyclohexan durchgeführt. Die Ausbeuten unterscheiden sich nicht wesentlich. Überraschend ist die hohe Additionsfähigkeit in THF, da 2-Alkenylmagnesiumverbindungen sich im allgemeinen im stark basischen THF nicht oder nur sehr langsam an Olefine addieren^{6,7)}.

Schema 1

| | | R^1 | R ² | | | $X = C_2H_5$ |
|---|----|-----------------|-----------------|-----------------|------|--------------|
| 4 | 12 | Н | H | Н | 22a | 23a |
| 5 | 13 | CH ₃ | H | H | 24a | 25a |
| 6 | 14 | Н | H | СН | 26 a | 27a |
| 7 | 15 | Н | $\mathrm{CH_3}$ | $\mathrm{CH_3}$ | 28a | 29a |

Bei der Addition der Alkenylmagnesiumhalogenide 1-3 mit 1-, 3- bzw. 4-Stellung der C=C-Bindung an 8 zu 9-11 sinken die Ausbeuten an den Säuren 16a, 18a, 20a bzw. deren Ethylestern 17a, 19a, 21a auf 20-45% ab (s. Tabelle 1). Aus nicht umgesetztem 2 sowie 3 erhielt man zu etwa 20% die entsprechenden Säuren oder Ester sowie höhermolekulare Produkte, die wahrscheinlich durch Weiterreaktion der Verbindungen 10 bzw. 11 mit Dimethylcyclopropen zu 1:2-, 1:3-Addukten usw. entstehen, vgl. Schema 2. Die einem 1:2-Addukt (n=1) entsprechende Säure konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Schema 2

10 + n
$$\xrightarrow{\text{H}_3\text{C CH}_3}$$
 $\xrightarrow{\text{Br-Mg}}$ $\xrightarrow{\text{H}_3\text{C CH}_3}$ $\xrightarrow{\text{H}_3\text{C CH}_2\text{CH$

Bei den 2-Alkenylmagnesiumverbindungen 4-7 bleibt die Reaktion auf der Stufe der 1:1-Addukte stehen, bei den Alkylmagnesiumverbindungen 1-3 reagieren die Reaktionsprodukte 9-11 relativ schnell mit 8 weiter. Der durch Folgereaktion verursachte Mehrverbrauch an 8 erklärt dann auch, daß bei Ansätzen im Molverhältnis 1:1 Anteile von 2 bzw. 3 übrig bleiben.

Bei der Umsetzung von Vinylmagnesiumchlorid (1) mit 8 scheinen neben der "normalen" Addition andere Folge- und Nebenreaktionen vorzuherrschen. Die Ausbeuten an 16a bzw. 17a betrugen 37 bzw. 42%; Acrylsäure bzw. deren Ethylester, die aus nicht umgesetztem 1 entstehen sollten, werden nur in Spuren gefunden.

Die *cis*-Konfiguration der Säuren 16a, 18a, 20a, 22a, 24a, 26a und 28a und die der Ethylester 17a, 19a, 21a, 23a, 25a, 27a und 29a konnte ¹H-NMR-spektroskopisch bewiesen werden: Die Spin-Spin-Kopplungen beider *cis*-ständiger Ringprotonen betragen bei den Säuren und Estern 16 – 27 8.5 bis 9.0 Hz in Übereinstimmung mit dem Wert von 8.7 Hz^{11,12}) bei *cis*-Chrysanthemsäure und dem berechneten Wert von 8.2 Hz¹¹) für einen Diederwinkel beider *cis*-ständiger Protonen von 0°. Für *trans*-ständige Protonen ist bei einem Diederwinkel von 130°C $J = 3.8 \text{ Hz}^{13}$ zu erwarten. Bei den Verbindungen 28a und 29a wird ein ungewöhnlich hoher Wert von 11 Hz gefunden.

Durch Hydrolyse von 13 erhält man 1,1-Dimethyl-2-(2-methylallyl)cyclopropan mit J(cis-2-H,cis-3-H) = 8.5 Hz, J(trans-2-H,trans-3-H) = 4.5 Hz und $J(cis-3-H,trans-3-H) \approx 4$ Hz.

cis- und trans-Chrysanthemsäure sowie deren Ethylester

3,3-Dimethylcyclopropen (8) ist aus Isobuten und Chloroform in einer dreistufigen Synthese zu 50-60% leicht zugänglich¹⁴⁾. Über die Addition von 2-Methyl-2-propenylmagnesiumchlorid (5) (aus 2-Methylallylchlorid und Magnesium in ca. 85proz. Ausbeute¹⁵⁾ erhältlich) an 8 erhält man mit Kohlendioxid oder Chlorameisen-

¹¹⁾ H. M. Hutton und T. Schaefer, Can. J. Chem. 40, 875 (1962).

¹²⁾ A. F. Bramwell, L. Crombie, P. Hemesley, G. Pattenden, M. Elliott und N. F. Janes, Tetrahedron 25, 1727 (1969).

¹³⁾ H. Günther, NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., S. 114, Thieme, Stuttgart 1973.

¹⁴⁾ P. Binger, Synthesis **1974**, 190.

¹⁵⁾ H. Lehmkuhl und W. Bergstein, Liebigs Ann. Chem. 1978, 1436.

säure-ethylester cis-Isochrysanthemsäure (24a) bzw. deren Ethylester 25a. Durch säurekatalysierte Isomerisierung¹⁶⁾ entsteht aus 25a nahezu quantitativ cis-Chrysanthemsäure-ethylester (30a) in mindestens 95proz. Reinheit. 30a kann durch Basenkatalyse in trans-Chrysanthemsäure-ethylester (30b) übergeführt werden, siehe Schema 3. Schema 3

Aus **25a** erhält man mit Natriumethylat in Ethanol (Schema 3) zu 86% *trans*-Isochrysanthemsäure-ethylester **(25b)**, den man durch Säurekatalyse in *trans*-Chrysanthemsäure-ethylester **(30b)** überführen kann.

Mit katalytischen Mengen konz. Schwefelsäure entsteht aus cis-Isochrysanthemsäure (24a) das Lacton 31 (Schema 3), verunreinigt mit cis-Chrysanthemsäure (32a). Der Anteil an 32a steigt an, wenn man 24a mit wäßriger Schwefelsäure in Dioxan im wäßrigen Medium aufarbeitet. Bei längerem Erhitzen des Lactons 31 mit Natriumhydroxid in Diethylenglykol wird ein Gemisch aus cis- und trans-Chrysanthemsäure (32a und b) erhalten 18.

Für die Mithilfe bei der Durchführung dieser Arbeit danken wir den Damen G. Hauschild und B. Heinecke (GC) sowie den Herren H. Kötter (präparative GC) und G. Schroth (NMR).

¹⁶⁾ M. Matsui und M. Uchiyama, Agri. Biol. Chem. 26, 532 (1962).

¹⁷⁾ S. Julia, M. Julia und G. Linstrumelle, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 3499.

¹⁸⁾ R. Sobti und Sukh Dev, Tetrahedron 30, 2927 (1974).

Experimenteller Teil

Wegen der Luft- und Wasserempfindlichkeit der Organomagnesiumverbindungen wurden die Versuche in sorgfältig getrockneten Apparaturen, mit über Natriumtetraethylaluminat destilliertem THF oder Ether unter Argon durchgeführt. Die Identifizierung der Reaktionsprodukte erfolte durch Protonenresonanzspektroskopie (¹H-NMR, t-Werte; TMS als Standard), Massenspektrometrie (MS)¹⁹⁾ oder Infrarotspektroskopie (IR), die Analyse der Reaktionsmischungen durch Gaschromatographie (GC) unter folgenden Bedingungen: GC 1 = Varian-Doppelsäulengerät; 22m und 140 m Squalan (Glas); 80 °C, 2.5 bar N_2 und 3.5 bar N_2 ; FID. – GC 2 = 179 m Squalan (Glas); 26° C, 2.5 bar N_2 ; FID. – Präp. GC 3 = 4 m DC 550 (20%), \varnothing 40 mm; 110° C, 1.9 bar, 1300 ml/min N₂. – GC 4 = 129 m Squalan (Glas); 80° C, 1.1 bar H₂; FID. – GC 5 = 4 m FFAP; 100-220 °C (6 °C/min), 35 ml/min He; WLD. - GC 6 = 44 m PXE; 100-150 °C (6°C/min), 1.3 bar N₂; FID. - GC 7 = 3 m FFAP; 100°C (6°C/min), 35 ml/min He; WLD. -Präp. GC 8 = 6m DC 200 (20 %), \varnothing 20 mm; 150 °C, 2.0 bar, 650 ml/min N₂. – GC 9 = 135 m Squalan (Glas); 20°C, 2.5 bar N₂; FID. – GC 10 = 30 m CW 20M (Glas); 120°C, 1.0 bar N₂; FID. – GC 11 = 50 m CW 20M; $50 - 260 ^{\circ}\text{C}$ temperatur programmiert, $4^{\circ}/\text{min.}$ – GC 12 = 20m CW 20M (Glas); 50 – 220°C temperaturprogrammiert, 6°C/min. – Präp. GC 13 = 6 m XE 60 (20% auf Chromosorb P), Ø 20 mm; 130°C, 4.0 bar N₂. - Präp. GC 14 = 1.8 m Diethylhexylsebacinat (5 % auf Chromosorb G), Ø 8 mm; 120 °C, 1.5 bar N₂, 440 ml/min. – Durchmesser der Glaskapillarsäulen: ca. 0.25 mm.

3,3-Dimethylcyclopropen (8): Es wurde entsprechend Lit.^{20,21,14)} verfahren und 35.9 g (0.529 mol) 8 in 96.8proz. Reinheit (GC 9) erhalten; Ausbeute 53 %.

Grignard-Verbindungen 1 und 4 – 7: Allylmagnesiumbromid (4) (Ausbeute 99%), 2-Methyl-2-propenylmagnesiumchlorid (5) (Ausbeute 82%), 2-Butenylmagnesiumchlorid (6) (Ausbeute 94%) und 3-Methyl-2-butenylmagnesiumchlorid (7) (Ausbeute 82%) wurden entsprechend Lit. 6,15) hergestellt. Vinylmagnesiumchlorid (1) (Ausbeute 73%) wurde entsprechend Lit. 22) hergestellt.

3-Butenylmagnesiumbromid (2): Zu 18.2 g (0.75 mol) Magnesiumspänen in 300 ml Ether gab man 0.5 ml Ethylbromid und nach 15 min 0.5 ml 4-Brom-1-buten. Nach wenigen Minuten setzte die Reaktion mit Mg ein. Man kühlte dann auf -5°C und tropfte unter Rühren innerhalb von 72 h eine Lösung von 83.7 g (0.6 mol) 4-Brom-1-buten in 400 ml Ether zu; Ausbeute 83 %0.

4-Methyl-4-pentenylmagnesiumchlorid⁶⁾ (3): 11 g (100 mmol) 5 in 80 ml Ether wurden im 200-ml-Autoklaven mit Ethylen von 50 bar 2 h bei 80°C gehalten; Ausbeute 70 %.

Addition von Alkenylmagnesiumhalogeniden an 3,3-Dimethylcyclopropen (8). – Allgemeine Vorschrift: Zu ca. 80 ml einer etherischen Lösung von ca. 100 mmol Alkenylmagnesiumhalogenid wurden bei 0°C unter Rühren innerhalb von 2 h 6.8 g (100 mmol) 3,3-Dimethylcyclopropen (8) getropft. Die Reaktionsmischung ließ man anschließend innerhalb 20 h auf 20°C erwärmen.

Umsetzung mit Kohlendioxid. – Allgemeine Vorschrift: In einem 500-ml-Dreihalskolben wurde festes CO₂ vorgelegt, und unter kräftigem Rühren wurde die voranstehend beschriebene magnesiumorganische Reaktionslösung zugetropft. Nach Erwärmen auf 20 °C wurde mit 1 N Salzsäure hydrolysiert und die etherische Phase abgetrennt. Nach mehrmaligem Ausethern der wäßrigen Phase wurden die vereinigten Etherphasen mit 100 ml 1 N Natronlauge unterschichtet, gut durchgeschüttelt und die etherische Phase abgetrennt. Man überschichtete dann die wäßrige Pha-

¹⁹⁾ Bei den beschriebenen Massenspektren sind die den Basispeaks zuzuordnenden Werte kursiv gesetzt.

²⁰⁾ M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, Tetrahedron Lett. 1969, 4659.

²¹⁾ D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. Org. Chem. 28, 703 (1963).

²²⁾ Siehe Lit.⁴⁾, dort S. 87.

se mit 100 ml Ether und säuerte mit 5proz. Salzsäure an. Die etherische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase mehrmals mit Ether extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten etherischen Phasen über Na₂SO₄ wurde fraktionierend destilliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Umsetzung mit Chlorameisensäureester. – Allgemeine Vorschrift: Zu 13.6 g (125 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 80 ml Ether ließ man die oben beschriebene magnesiumorganische Reaktionslösung (mit 125 mmol Mg-Verbindung) bei ca. 20 °C innerhalb von 2 h tropfen, die Innentemp. stieg bis zur Siedetemp. des Ethers an, Magnesiumchlorid fiel aus. Anschließend wurden ca. 20 ml verd. H₂SO₄ zugegeben, die Phasen kräftig durchmischt und dann getrennt. Die wäßrige Phase wurde mehrmals mit Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen trocknete man über Na₂SO₄ und destillierte anschließend fraktionierend über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Hydrolyse von 13: Das Reaktionsgemisch aus 190 mmol 5 und 190 mmol 3,3-Dimethylcyclopropen (8) in 100 ml Ether wurde bei 20 °C/1 Torr von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der abdestillierte Ether enthielt kein unumgesetztes 8 (GC 1, GC 2). Der Rückstand wurde wiederum in 100 ml Ether aufgenommen und mit luftfreier verd. Salzsäure hydrolysiert. Es wurde dabei kein Isobuten aus eventuell nicht umgesetztem 5 abgespalten (MS). Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase mehrmals mit wenig Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Phasen neutralisierte man durch Zugabe von festem NaHCO3 und trocknete über Na2SO4. Anschließend destillierte man fraktionierend über eine 30-cm-Vigreux-Kolonne. 24.9 g einer zwischen 45 und 65°C/79 Torr übergehenden Fraktion enthielten 146.1 mmol 1,1-Dimethyl-2-(2methylallyl)cyclopropan (GC 1), isoliert durch präp. GC 3, Reinheit 98% (GC 4). - ¹H-NMR (100 MHz; Benzol): $\tau = 5.20$ (m; = CH), 5.25 (m; = CH), 8.08 (d; Allyl-CH₂), 8.33 (s; CH₃ an Allylgruppe), 9.02 (s; CH₃), 9.04 (s; CH₃), 9.43 (m; 2-CH), 9.61 [dd; 3-CH (cis)], 10.11 [m; 3-CH (trans)]; J(cis-2-H, cis-3-H) = 8.5 Hz, J(trans-2-H, trans-3-H) = 4.5 Hz, J(cis-3-H), trans-3-H) =4 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 2.0(2):1.9(2):2.9(3):6.2(6):2.0(2):1.0(1). - MS (70 eV): $m/e = 124 \text{ (M}^+\text{)}$, 109 (M - CH₃)⁺, 95, 81. 69, 41, 29, 27. - IR: 3050, 3070 ($v_{\text{=CH}2}$ bzw. $v_{Ring-CH_2}$), 1645 ($v_{C=CH_2}$), 1372 ($\delta_{C(CH_3)_2}$), 884 cm⁻¹ ($\delta_{=CH_2}$). – Gaschromatographische Retentions indices $I_{\text{Temp. °C}}^{\text{Phase. °C}}$: $I_{80}^{\text{S}} = 806.4$, $I_{100}^{\text{S}} = 808.6$, $I_{80}^{\text{PPG}} = 850.1$, $I_{100}^{\text{PPG}} = 851.5$.

Charakterisierung der 3(Z)-Alkenyl-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäuren²³⁾ und deren Ethylester 16a - 29a (s. Tabelle 1).

2,2-Dimethyl-3(Z)-vinylcyclopropancarbonsäure (16a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = -0.79$ (s; COOH), 3.88 (m; -CH = 1), 4.77 [m; = C - H (trans)], 4.90 [m; = C - H (cis)], 8.10 (dd; 3-CH), 8.31 (d; 1-CH), 8.71 (s; CH₃), 8.80 (s; CH₃); J(3-H,1-H) = 8.5 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 1.2(1):1.2(1):2.2(2):2.1(2):5.4(6). - MS (70 eV): m/e = 140 (M⁺), 125, 95, 81. 79, 77, 67, 55, 53, 43, 41, 39, 29, 27. - IR: 3300 - 2500 (v_{OH}), 1690 ($v_{C=OH}$), 1630 ($v_{C=CH_2}$), 1390, 1376 cm⁻¹ ($\delta_{C(CH_3)_2}$).

2,2-Dimethyl-3(Z)-vinylcyclopropancarbonsäure-ethylester (17a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃: $\tau = 3.81$ (m; -CH=), 4.79 [m, =C-H (*trans*)], 4.89 [m; =C-H (*cis*)], 5.87 (q; OCH₂), 8.07 (dd; 3-CH), 8.30 (d; 1-CH), 8.71 (s; CH₃), 8.81 (s; CH₃), 8.75 (t; Ethyl-CH₃); J(3-H,1-H) = 8 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 1.1 (1):2.2 (2):2.2 (2):2.0 (2):8.4 (9). MS (70 eV): m/e = 168 (M⁺), 95, 79, 67, 55, 53, 43, 41, 39, 29.

3(Z)-(3'-Butenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure (18a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): τ = 4.19 (m; 3'-CH=), 5.02 [m; 4'-CH=(trans)], 5.07 [m; 4'-CH=(cis)], 7.93 (dt; Allyl-CH₂), 8.27 (m; 1'-CH₂), 8.58 (d; 1-CH), 8.78 (s; CH₃ an C-2), 8.86 (s; CH₃ an C-2), 8.8 – 8.9 (m; 3-CH);

²³⁾ Der Einheitlichkeit halber wurde im folgenden diese Bezifferung beibehalten.

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen, Produktausbeuten und -reinheiten bei der Bildung der 2(Z)-Alkenyl-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäuren und deren Ethylester [Molverhältnis Grignard-Verbindung/3,3-Dimethylcyclopropen (8) = 1:1]

| | | | | | |) | • | | | | | | | |
|----|--|--|---------------------------|------|-----------|-----------------------|--|-------------------------------|-----------------------|--|--------------------------------|--------------|---------------|---|
| z. | Grignard-Verbindu Menge Kon [mmol] [mmol | /erbindung Konz. [mmol·1 ⁻¹] | nng Lösungs- 2. mittel | Z. | Me [g] | 2(Z)-All Menge [mmol] | kenyl-3,3-dimethylcyc % Ausb. % Rein- beute heit | methylcycl % Rein- heit | opropanc GC Nr. | 2(Z)-Alkenyl-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure und -ethylester % Ausb. % Rein- GC Siedebereich Schmp. nmol] beute heit Nr. [°C/0.001 Torr] [°C] | ethylester Schmp. J [°C] | 7 | Analyse C | Н |
| - | 167 | 1.5 | THF | 16 a | 8.6 | 61.8 | 37.3 | 9.66 | 9 | 99 | 54 | Ber. Gef. | 68.57 | 8.57 |
| _ | 100 | 1.7 | THF | 17a | 4.4 | 26.5 | 26.5 | 93.2 | 9 | 40 – 42 | _ a) | Ber. Gef. | 71.43 | 9.52 |
| 7 | 100 | 1.8 | Ether | 18a | 3.6 | 21.6 | 21.6 | 95.4 | 9 | 65 – 70 | _ a) | Ber. Gef. | 71.43 | 9.52 |
| 7 | 100 | 1.8 | Ether | 19a | 5.2 | 26.5 | 26.4 | 9.68 | 9 | 38 48 | _ a) | Ber. Gef. | 73.47 | 10.20 10.26 |
| 60 | 113 | 1.4 | Ether | 20a | 4.9 | 24.6 | 21.8 | 86 | 14 (präp.) | 75 – 85 | _ a) | Ber. Gef. | 73.47 | 10.20 10.24 |
| က | 100 | 1.7 | Ether | 21a | 4.4 | 19.9 | 19.9 ^{b)} | 2.96 | 13 (präp.) | 46 – 50 | _ a) | Ber. Gef. | 75.0 75.2 | $\begin{array}{c} 10.71 \\ 10.71 \end{array}$ |
| 4 | 100 | 1.25 | Ether | 22 a | 9.4 | 61.6 | 61.6 | 99.2 | 8 | 70 | 49 | Ber. Gef. | 70.13 70.1 | 9.09 |
| 4 | 104 | 1.3 | Ether | 23a | 9.4 | 53.8 | 51.5 | 0.96 | 9 | 47 – 52 | _ a) | Ber. Gef. | 72.53 72.0 | 9.89 |

Tabelle 1 (Fortsetzung)

| 9 | rignard-V | Grignard-Verbindung | | | | 2(Z)-Alker | 1yl-3,3-dime | thylcyclopr | opancarl | 2(Z)-Alkenyl-3,3-dimethylcyclopropancarbonsäure und -ethylester | hylester | | | |
|----|-----------------|------------------------|---|------------|--------|-----------------|-------------------------------|-----------------|----------|---|----------|--------------|---------------|----------------|
| z. | Menge [mmol] | Menge Konz. [mmol·1-1] | Losungs- mittel | Ņ. | Me [g] | Menge [mmol] | % Ausb. % Rein- beute heit | % Rein- heit | ğ. | Siedebereich Schmp. [°C/0.001 Torr] [°C] | Schmp. | | Analyse C | н |
| S | 06 | 2.0 | Ether | 24a | 10.1 | 60.1 | 67.1 | 7.66 | S | 62 | 37 | Ber. Gef. | 71.39 | 9.58 |
| ß | 125 | 1.6 | Ether | 25a | 16.3 | 83.2 | 6.79 | 6:96 | 9 | 43 – 46 | _ a) | Ber. Gef. | 73.47 73.4 | 10.20 10.10 |
| w | 100 | 1.25 | THF | 25a | 11.0 | 56.3 | 56.3 | 85.3 | 9 | 43 – 46 | _ a) | | 1 1 | 1 1 |
| 3 | 100 | S. C | Suspension in Cyclohexan ^{c)} | 25a | 11.3 | 57.7 | 57.7 | 91.1 | 9 | 43 – 46 | _ a) | | 1 1 | 1 1 |
| 9 | 100 | 1.25 | Ether | 26a | 8.5 | 50.6 | 50.6 | 8.66 | \$ | 68 – 70 | 95 | Ber. Gef. | 71.39 | 9.58 |
| 9 | 100 | 1.25 | Ether | 27a | 12.6 | 64.3 | 64.3 | 6.86 | 9 | 34-36 | _ a) | Ber. Gef. | 73.47 73.5 | 10.20 10.25 |
| 7 | 100 | 1.25 | Ether | 28a | 9.3 | 51.1 | 51.1 | 9.66 | S | 77 | 36 | Ber. Gef. | 72.52 72.6 | 9.89 |
| 7 | 100 | 1.25 | Ether | 29a | 14.1 | 0.79 | 67.0 | 8.96 | 9 | 44 – 46 | – a) | Ber. Gef. | 74.28 | 10.47 10.50 |

a) Flüssigkeit.
 b) Aus nicht an 8 angelagertem 3 wurden außerdem 23.1 mol 5-Methyl-5-hexensäure-ethylester erhalten.
 c) Unter Abänderung der allgemeinen Vorschrift wurde zur Optimierung der Ausbeute die Suspension bei 25°C gehalten und 8 in Cyclohexan während

- J(3-H,1-H)=8.5 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern Ber.) 1.2(1):2.2(2):2.0(2):2.0(2):1.1(1):6.3(7). MS (70 eV): m/e=168 (M⁺), 153, 139, 123, 113, 95, 81, 67, 55, 41, 29, 27.
- 5-Pentensäure: MS (GC-MS; 70 eV): $m/e = 100 \, (M^+)$, 82, 55, 39, 27.
- 3(Z)-(3'-Butenyl)-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure-ethylester (19 a): 1 H-NMR (100 MHz; CDCl₃): $\tau = 4.20$ (m; 3'-CH=), 5.03 [m; 4'-CH=(trans)], 5.08 [m; 4'-CH=(t
- 2,2-Dimethyl-3(Z)-(4'-methyl-4'-pentenyl)cyclopropancarbonsäure (20a): 1 H-NMR (80 MHZ; CDCl₃): $\tau = -1.95$ (s; COOH), 5.34 (s; = CH₂), 7.98 (t; Allyl-CH₂), 8.31 (s; CH₃ an C-4'), 8.2-8.7 (m; 2 CH₂), 8.57 (d; 1-CH), 8.78 (s; CH₃ an C-2), 8.85 (s; CH₃ an C-2), 8.8-8.9 (m; 3-CH); J(3-H,1-H) = 8.5 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 1.0(1):1.9(2): 1.9(2):15.2(15).
- 2,2-Dimethyl-3(Z)-(4'-methyl-4'-pentenyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (21a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = 5.37$ (s; =CH₂), 5.96 (q; OCH₂), 8.02 (t; Allyl-CH₂, 8.33 (s; CH₃ an C-4'). 8.46 (m; 2 CH₂), 8.61 (d; 1-CH), 8.79 (t; Ethyl-CH₃), 8.80 (s; CH₃ an C-2), 8.88 (s; CH₃ an C-2), 8.8-8.9 (m; 3-CH); J(3-H,1-H) = 8.5 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 2.0(2):2.0(2):2.2(2):17.8(18). MS (70 eV): m/e = 224 (M⁺), 209, 181, 168, 155, 141, 129, 113, 95, 81, 69, 67, 55, 43, 41, 29, 27.
- 5-Methyl-5-hexensäure-ethylester: Er wurde durch präp. GC 13 in 98.1proz. Reinheit isoliert. 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = 5.32$ (s; 5-CH₂ =), 5.90 (q; OCH₂), 7.74 (t; 1-CH₂), 7.9 8.2 (m; 2-CH₂ und 3-CH₃), 8.32 (s; CH₃ an C-4), 8.77 (t; Ethyl-CH₃); Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 2.0(2):2.0(2):2.1(2):7.0(7):2.9(3). MS (70 eV): m/e = 156 (M⁺), 111, 82, 69, 60, 55, 41, 29.
- 3(Z)-Allyl-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure (22 a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau=-1.70$ (s; COOH), 4.12 (m; CH=), 4.98 [m; =CH (*trans*)], 5.02 [m; =CH (*cis*)], 7.60 (t; Allyl-CH₂), 8.52 (d; 1-CH), 8.77 (s; CH₃), 8.82 (s; CH₃), 8.8 (3-CH); J(1-H,3-H) = 9 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 1.1(1):2.3(2):1.9(2):1.0(1):6.4(7). MS (70 eV): m/e=1.54 (M $^{+}$), 139, 113, 95, 67, 54, 43, 41, 39, 27. 1R: 1685 ($v_{\rm C=O}$), 1635 ($v_{\rm C=C}$), 1385, 1375 ($\delta_{\rm C(CH_3)_2}$), 990, 910 cm $^{-1}$ ($\delta_{\rm =CH_2}$).
- 3(Z)-Allyl-2,2-dimethylcyclopropancarbonsäure-ethylester (23a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃); $\tau = 4.13$ (m; Allyl-2-CH =), 4.97 [m; Allyl-3-CH = (trans)], 5.02 [m; Allyl-3-CH = (cis)], 5.91 (q; OCH₂), 7.57 (t; Allyl-CH₂), 8.52 (d; 1-CH), 8.76 (s; CH₃), 8.76 (t; Ethyl-CH₃); 8.83 (s; CH₃), 8.83 (3-CH), J(1-H,3-H) = 8.5 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 1.3 (1):2.5 (2): 2.2(2):2.0(2):1.2(1):9.7(10).
- 2,2-Dimethyl-3(Z)-(2-methylallyl)cyclopropancarbonsäure (24a): $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; CDCl₃): $\tau=-1.47$ (s; COOH), 5.25 (s; = CH₂), 7.63 (d; Allyl-CH₂), 8.24 (s; Allyl-CH₃), 8.48 (d; 1-CH), 8.65 (dt; 3-CH), 8.77 (s; 2 CH₃); J(3-H,1-H)=8.5 Hz, J(3-H,Allyl-H)=6.5 Hz; Intensitätsverhältnis, ohne COOH, (in Klammern ber.) 2.3 (2):2.2 (2):3.0 (3):7.5 (8). MS (70 eV): m/e=168 (M $^+$), 153, 125, 123, 113, 95, 81, 67, 55, 53, 43, 41, 39, 29, 27. 1R: 1690 ($\nu_{C=O}$), 1645 ($\nu_{C=C}$), 1390, 1375 ($\delta_{C(CH_3)2}$), 885 cm $^{-1}$ ($\delta_{CH_2=C}$).
- 2,2-Dimethyl-3(Z)-(2-methylallyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (25a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = 5.27$ (m; = CH₂), 5.90 (q; OCH₂), 7.64 (d; Allyl-CH₂), 8.26 (s; CH₃ an Allyl-gruppe), 8.50 (d; 1-CH), 8.76 (t; Ethyl-CH₃), 8.77 (s; CH₃), 8.82 (s; CH₃), 8.7 8.8 (nicht aufgelöst; 3-CH); J(3-H,1-H) = 9.0 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 1.9(2):

- 1.9(2):1.9(2):3.1(3):1.0(1):9.7(10). MS (70 eV): $m/e = 196 \text{ (M}^+)$, 181, 167, 153, 141, 123, 113, 109, 107, 95, 81, 67, 55, 43, 41, 39, 29.
- 2,2-Dimethyl-3(Z)-(1-methylallyl)cyclopropancarbonsäure (26a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = -0.79$ (breites s; COOH), 4.17 (ddd; = CH), 5.00 [m, = C H (trans)], 5.06 [m; = C H (cis)]; 7.30 (m; Allyl-CH), 8.50 (d; 1-CH), 8.69 (s; CH₃), 8.81 (s; CH₃), 8.95 (d; CH₃ an Allyl-gruppe), 8.96 (dd; 3-CH); J(3-H,1-H) = 8.7 Hz, J(3-H,Allyl-H) = 10.6 Hz; Intensitätsverhältnis, ohne COOH, (in Klammern ber.) 1.2(1):2.3(2):0.9(1):1.1(1):9.2(10). MS (70 eV): m/e = 168 (M $^+$), 153, 139, 135, 125, 123, 113, 95, 81, 68, 67, 55, 53, 43, 41, 39, 29, 27.
- 2,2-Dimethyl-3(Z)-(1-methylallyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (27a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = 4.20$ (ddd; Vinyl-CH=), 5.1 (m; CH₂=), 5.90/5.94 (q; OCH₂), 7.30 (m; Allyl-CH), 8.51 (d; 1-CH), 8.69 (s; CH₃ an C-2), 8.79 (t; Ethyl-CH₃), 8.84 (s; CH₃ an C-2), 8.95 (d; CH₃ an Allylgruppe), 9.06 (dd; 3-CH); J(3-H,1-H) = 9 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 1.0(1):2.1(2):2.0(2):1.0(1):1.0(1):1.3.9(14).

Diastereomere 27 aα und 27 aβ: Durch Spreizung konnten die Signalgruppen der beiden diastereomeren 27 aα und 27 aβ aufgelöst werden: 1 H-NMR (100 MHz; C_6D_6): $\tau=4.16$ (α) (vierfach d; Vinyl-CH=), 4.18 (β) (vierfach d; Vinyl-CH=), 6.01 (q; OCH), 6.03 (q; OCH), 8.51 (α) (d; 1-CH), 8.54 (β) (d; 1-CH). 1 H-NMR (100 MHz; C_5D_5 N): $\tau=4.11$ (β) (vierfach d; Vinyl-CH=), 4.14 (α) (vierfach d; Vinyl-CH=), 5.87 (β) (q; OCH), 5.88 (β) (q; OCH), 5.91 (α) (q; OCH), 5.92 (α) (q; OCH) 8.42 (α) (d; 1-CH), 8.44 (β) (d; 1-CH), 8.65 (α) (s; CH₃ an C-2), 8.68 (β) (s; CH₃ an C-2) (Intensitätsverhältnis 0.77:0.23), 8.84 (β) (t; Ethyl-CH₃), 8.86 (α) (t; Ethyl-CH₃). – Laut GC 6 standen die diastereomeren 27 aα und 27 aβ im Verhältnis 0.77:0.23.

- 2,2-Dimethyl-3(Z)-(1,1-dimethylallyl)cyclopropancarbonsäure (28a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = 1.01$ (breites s; COOH), 3.95 (dd; CH=), 5.05 [d; = C H (trans)], 5.09 [d; = C H (cis)], 8.54 (d; 1-CH), 8.57 (s; CH₃), 8.80 (s; CH₃ an Allylgruppe), 8.82 (CH₃ an Allylgruppe), 8.83 (s; CH₃) 8.93 (d; 3-CH); J(3-H, 1-H) = 11 Hz; Intensitätsverhältnis, ohne COOH, (in Klammern ber.) 1.0(1):2.1(2):4.0(4):10.0(10). MS (70 eV): $m/e = \text{kein M}^+$, 167 (M⁺ 15), 139, 137, 125, 121, 113, 95, 82, 69, 67, 55, 41 29, 27.
- 2,2-Dimethyl-3(Z)-(1,1-dimethylallyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (29 a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = 4.02$ (dd; -CH=), 5.11 [s; =CH (trans)], 5.14 [m, =CH (cis)], 5.91 (q; OCH₂), 8.60 (d; 1-CH), 8.60 (s; CH₃), 8.84 (s; CH₃), 8.87 (s; CH₃ an Allylgruppe), 8.88 (s; CH₃ an Allylgruppe), 8.76 (t; CH₃ an OCH₂), 9.06 (d; 3-CH); J(3-H,1-H) = 10 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 1.2(1):2.4(2):2.2(2):15(16):1.2(1).

Zur Chrysanthemsäure-Synthese

Cyclisierung von 24 zu 31

- a) Mit konz. H_2SO_4 in Dioxan bei 80°C und Aufarbeitung im wäßrigen Milieu: 1.17 g (7.0 mmol) 24a wurden in 5 ml Dioxan gelöst und nach Zugabe eines Tropfens konz. H_2SO_4 4 h auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde Dioxan bei 20°C/1 Torr verdampft, der Rückstand in 10 ml Ether gelöst, mit Wasser gewaschen, die organische Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Bei fraktionierender Destillation erhielt man bei 58°C/0.001 Torr 0.8 g Destillat folgender Zusammensetzung (GC 7): 68.6% (0.549 g \triangleq 3.3 mmol) 31, 1.3% 24a und 28.4% (0.227 g \triangleq 1.35 mmol) 32a.
- b) Mit p-Toluolsulfonsäure in Xylol bei 140 °C: 2.1 g (12.5 mmol) **24a** wurden in 20 ml p-Xylol zusammen mit 13.1 mg p-Toluolsulfonsäure 2 h bei 140 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser gewaschen, die organische Phase abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und fraktionierend destilliert. Bei 62 65 °C/0.001 Torr gingen 1.4 g Destillat über mit folgender Zusammenset-

- zung 61.0 % (0.854 g riangleq 5.1 mmol) 31, 12.0 % (0.168 g riangleq 1.0 mmol) 24a und 25.4 % (0.356 g riangleq 2.12 mmol) 32a.
- 4,4,7,7-Tetramethyl-3-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-on (31): Es wurde durch präp. GC 8 in 96.5proz. Reinheit isoliert. –: 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = 7.6 8.5$ (mehrere m; 6-CH, 1-CH, 5-CH₂), 8.56 (s; CH₃ an C-4), 8.67 (s; CH₃ an C-4), 8.79 (s; CH₃ an C-7), 8.93 (s; CH₃ an C-7); Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 4.0 (4): 12.0 (12). MS (70 eV): m/e = 168 (M⁺), 153, 124, 109, 95, 81, 67, 43, 41, 28.
- c) Mit konz. H_2SO_4 in Dioxan bei 80 °C: 1.72 g (10.2 mmol) 24a wurden in 5 ml Dioxan nach Zugabe von 78.2 mg (0.79 mmol) konz. H_2SO_4 6 h bei 80 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde durch Zugabe von 66.4 mg (0.79 mmol) festem NaHCO₃ neutralisiert und fraktionierend destilliert. Zwischen 57 und 61 °C/0.001 Torr erhielt man 1.7 g Destillat folgender Zusammensetzung (GC 10): 0.3 % Dioxan, 91.4 % (1.55 g \pm 9.23 mmol) 31, 0,5 % (0.009 g \pm 0.05 mmol) 24a und 7.1 % (0.121 g \pm 0.72 mmol) 32a.

Isomerisierung von 25a zu 30a

- 1.5 g (7.7 mmol) 25a in 5 ml Dioxan wurden nach Zugabe eines Tropfens konz. H_2SO_4 4 h bei 80 °C gehalten, anschließend wurde bei 40 °C/1 Torr alles Dioxan verdampft. Zum Rückstand gab man 10 ml Ether und wusch die etherische Phase 4mal mit je 15 ml Wasser. Die Etherphase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und der Ether bei 20 °C/1 Torr verdampft. Der Rückstand destillierte einheitlich bei 42 °C/ 0.001 Torr. Man erhielt 1.4 g (7.1 mmol) Destillat mit folgender Zusammensetzung: 95.3 % 30a und 4.7 % 25a.
- 2,2-Dimethyl-3(Z)-(2-methyl-1-propenyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (30a): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = 4.56$ (d; CH =), 5.88 (q; OCH₂, 8.13 (t; 3-CH), 8.24 (s; CH₃ an Allylgruppe), 8.31 (s; CH₃ an Allylgruppe), 8.37 (d; 1-CH), 8.75 (t; Ethyl-CH₃), 8.75 (s; CH₃), 8.80 (s; CH₃); J(3-H,1-H) = 8.5 Hz, J(3-H,Olefin-H) = 8.5 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 1.0(1):1.9(2):6.9(7):9.2(9).

Isomerisierung von 30a zu 30b

- 13.1 g (71.4 mmol) 30a wurden in 80 ml Ethanol zusammen mit 14.6 g (215 mmol) Natriumethanolat 92 h bei 100 °C gehalten. Anschließend wurde bei 20 °C/1 Torr das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand im Gemisch mit 0.9 g (4.5 mmol) 25a in 40 ml Ether gelöst und soviel Wasser zugegeben bis aller Feststoff gelöst war. Die organische Phase trennte man ab und extrahierte die wäßrige Phase nochmals mit 20 ml Ether. Die vereinigten Etherphasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und fraktionierend destilliert. Bei 63 68 °C/0.001 Torr erhielt man 10.6 g Destillat mit (GC 11): 0.5 % (0.05 g \pm 0.26 mmol) 25a, 4.9 % (0.52 g \pm 2.65 mmol) 25b und 94.0 % (9.96 g \pm 50.8 mmol) 30b.
- 2,2-Dimethyl-3(E)-(2-methyl-1-propenyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (30b): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = 5.10$ (d; CH=), 5.88 (q; OCH₂), 7.98 (t; 3-CH), 8.31 (s; 2 CH₃), 8.64 (d; 1-CH), 8.76 (s; CH₃ an C-2), 8.90 (s; CH₃ an C-2), 8.76 (t; Ethyl-CH₃); J(1-H,3-H) = 5.0 Hz; Intensitätsverhältnis (in Klammern ber.) 1.0(1):1.9(2):1.1(1):5.9(6):10.1(10).

Isomerisierung von 25a zu 25b

3.6 g (18.3 mmol) 25 a in 30 ml Ethanol wurden nach Zugabe von 3.8 g (55.9 mmol) Natriumethanolat 65 h bei 100 °C gehalten. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 20 °C/1 Torr verdampft. Der Rückstand wurde in 30 ml Ether aufgenommen und mit Wasser versetzt, bis eine klare, zweiphasige Mischung entstand. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase nochmals mit 10 ml Ether geschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und fraktionierend destilliert. Bei 50 – 52 °C/0.001 Torr erhielt man 2.1 g Destillat mit (GC 10) 13.7 % (0.287 g \triangleq 1.47 mmol) 25 a und 86.0 % (1.81 g \triangleq 9.21 mmol) 25 b.

2,2-Dimethyl-3(Z)-(2-methylallyl)cyclopropancarbonsäure-ethylester (25 b) (Reinheit 86 %): 1 H-NMR (80 MHz; CDCl₃): $\tau = 5.23$ (s; CH₂ =), 5.87 (q; OCH₂), 7.90 (d; Allyl-CH₂), 8.24 (s; CH₃ an Allylgruppe), 8.75 (s; CH₃), 8.86 (s; CH₃), 8.75 (t; Ethyl-CH₃).

Isomerisierung von 25 b zu 30 b

 $1.4\,\mathrm{g}$ des Gemisches von $25\,\mathrm{a}$ (13.7%) und $25\,\mathrm{b}$ (86.0%) wurden in 5 ml Dioxan nach Zugabe eines Tropfens konz. $\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$ 20 h bei $100\,\mathrm{^{\circ}C}$ gehalten. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel bei $22\,\mathrm{^{\circ}C}/1$ Torr verdampft, der feste Rückstand in 10 ml Ether aufgenommen und die Etherphase dreimal mit je 10 ml Wasser gewaschen. Nach Phasentrennung und Trocknen der Etherphase über $\mathrm{Na}_2\mathrm{SO}_4$ wurde fraktionierend destilliert. Man erhielt $0.6\,\mathrm{g}$ Destillat folgender Zusammensetzung (GC 12): $4.7\,\%$ 25 a, $3.1\,\%$ 25 b, $83.7\,\%$ 30 b und $5.4\,\%$ 30 a.

Isomerisierung von 31 zu 32

Eine Mischung aus 4.65 mmol 31, 1,56 mmol 24a und 1.78 mmol 32a in 10 ml Diethylenglykol wurde nach Zugabe von 1.5 g (37.5 mmol) NaOH 5 h bei 230°C gehalten, nach dem Abkühlen mit 150 ml Wasser versetzt und mit insgesamt 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen trocknete man über Na₂SO₄ und destillierte fraktionierend. Im Siedebereich zwischen 46 und 84°C/0.001 Torr erhielt man 1.0 g Destillat mit (GC 12): 0.2 mmol 31, 0.33 mmol 24a, 1.4 mmol 32b und 2.0 mmol 32a.

2,2-Dimethyl-3(Z)- und 2,2-Dimethyl-3(E)-(2-methyl-1-propenyl)cyclopropansäure (32a bzw. 32b, cis- und trans-Chrysanthemsäure): Sie geben identische Massenspektren: MS (70 eV): $m/e = 168 \, (\text{M}^+)$, 153, 123, 107, 91, 81, 69, 55, 41, 29.

[30/78]