

Umlagerungen freier Radikale, VIII¹⁾**endo/exo-Isomerisierung 6-substituierter Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale**

Fritz Lübbe und Reiner Sustmann*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

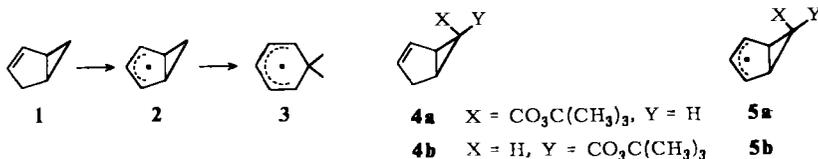
Eingegangen am 10. März 1978

6-endo-markierte Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale mit Hydroxymethyl- (**8**), Carboxy- (**18**) oder Cyangruppe (**14**) als Substituenten lagern in Lösung in die Radikale mit *exo*-Konfiguration um. Die Umlagerung erfolgt für die mit π -Elektronenacceptorsubstituenten versehenen Radikale **14** und **18** leichter als bei **8**. Untersuchung des Radikals aus einem zweifach markierten Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**21**) mit $X=CH_2OH$ und $Y=D$ machte den Verlauf der Isomerisierung über die Zwischenstufe **20** wahrscheinlich. **20** wird durch Bruch einer exocyclischen Cyclopropanbindung gebildet. Es konnte gezeigt werden, daß bei der Raumtemperaturisomerisierung des aus **21** gebildeten Radikals die Radikale **23** und **22** mit $X=CH_2OH$ und $Y=D$ im Verhältnis (70 ± 10) : (30 ± 10) entstehen.

Rearrangements of Free Radicals, VIII¹⁾**endo/exo Isomerization of 6-substituted Bicyclo[3.1.0]hexenyl Radicals**

Bicyclo[3.1.0]hexenyl radicals with a hydroxymethyl group (**8**), a carboxy group (**18**) or a cyano group (**14**) in *endo* 6-position undergo *endo/exo* isomerization. π -Electron acceptor groups (**14** and **18**) increase the rate of isomerization. In order to determine the mechanism of this rearrangement a derivative **21** with a hydroxymethyl group in *endo*-6-position and a deuterium in 3-position was synthesized. Isomerization at room temperature of the radical, obtained by abstraction of an allylic hydrogen atom from **21** ($X=CH_2OH$ and $Y=D$), gave a mixture of radicals **23** and **22** in the ratio (70 ± 10) : (30 ± 10) . This result points to an intermediate **20** which is formed by breaking an exocyclic cyclopropane bond.

Das Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal (**2**), das sich aus Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**1**) durch Abstraktion eines allylischen Wasserstoffatoms erzeugen läßt, unterliegt sowohl einer elektrocyclischen Ringöffnung zum Cyclohexadienylradikal (**3**) als auch einer sigmatropen 1,4-Verschiebung der Methylenbrücke¹⁾.



Bei der Photolyse der *endo/exo*-isomeren Perester **4a** und **4b** konnten wir durch Belichten im Hohlraumresonator des ESR-Gerätes nachweisen, daß aus **4a** bei Temperaturen $> -100^{\circ}\text{C}$ das Radikal **5b** entsteht, in dem der bicyclische Typ **2** noch intakt, aber die Perestergruppe *exo*-ständig ist. Das gleiche Radikal²⁾ entsteht bei der Photolyse von **4b**. Das Primärradikal **5a** läßt sich bei -125°C nachweisen²⁾. Es macht sich hier eine *endo/exo*-Isomerisierung bemerkbar, die bei sehr niedriger Temperatur abläuft.

Wir sind dieser Umlagerung als Funktion des Substituenten in 6-Stellung und hinsichtlich ihres Mechanismus nachgegangen.

Meinwald und Mitarbeiter³⁾ entwickelten einen direkten, einstufigen Weg zur Darstellung von 6-*endo*-substituierten Bicyclo[3.1.0]hex-2-enen. Ausgehend von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien erhält man durch Umsetzung mit Peressigsäure in 60proz. Ausb. den Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*endo*-carbaldehyd (**6**). Diese Verbindung diente als Ausgangsmaterial für die im folgenden untersuchten 6-*endo*-substituierten Moleküle. Zugang zu den entsprechenden Substanzen mit *exo*-Struktur verschafft die Addition des aus Diazoessigsäure-ethylester erhältlichen Carbens an Cyclopentadien, bei der neben dem *exo*- auch das *endo*-Isomere im Verhältnis 4:1 entsteht^{2,4)}. Fraktionierende Destillation führt zur Trennung der Isomeren.

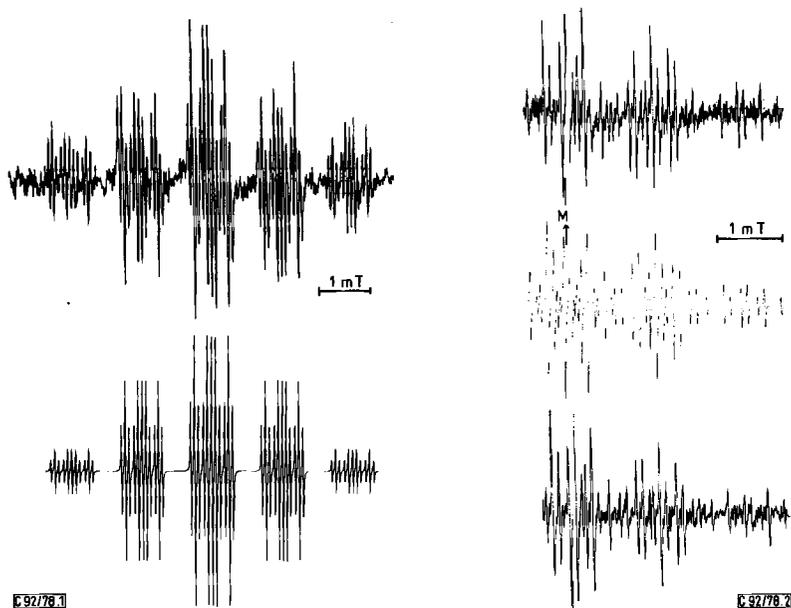
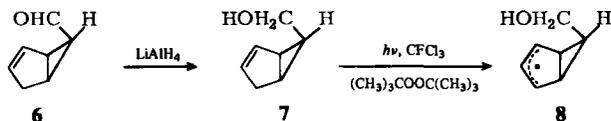


Abb. 1 (links). ESR-Spektrum des 6-*endo*-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals bei -86°C in CFCl_3 (oben); darunter Computersimulation

Abb. 2 (rechts). Rechte Hälfte des aus 6-*endo*-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**7**) bei $+23^{\circ}\text{C}$ erzeugten ESR-Spektrums (oben). Mitte: Simulation; unten: rechte Hälfte des aus 6-*exo*-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**9**) bei $+23^{\circ}\text{C}$ erzeugten ESR-Spektrums

Reduktion von **6** mit Lithiumaluminiumhydrid führt zum 6-*endo*-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**7**)⁵⁾. Photolysiert man Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) in Gegen-

wart von **7** in Trichlorfluormethan als Lösungsmittel im ESR-Spektrometer, so erhält man bei -86°C das in Abb. 1 wiedergegebene Spektrum.

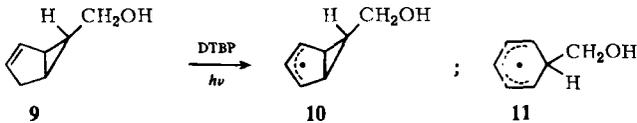


Die Kopplungskonstanten (Tab. 1) der Protonenpaare 1-H/5-H und 2-H/4-H sind zufälligerweise entartet. Unter Berücksichtigung geringer, durch Temperaturabhängigkeit der Kopplungskonstanten verursachter Veränderungen bleibt das ESR-Spektrum von **8** im Bereich von -140 bis -30°C unverändert. Bei Temperaturen oberhalb von -30°C registriert man das in Abb. 2 wiedergegebene Spektrum. Es ist nun identisch mit dem, das man bei der Photolyse von DTBP in Gegenwart von 6-*exo*-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**9**) erhielt (Abb. 2, unten).

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (in mT) der in Lösung vermessenen 6-monosubstituierten Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale

| Struktur | T ($^\circ\text{C}$) | $a_{1,5\text{-H}}$ | $a_{2,4\text{-H}}$ | $a_{3\text{-H}}$ | $a_{6\text{-H}}$ | a_X |
|----------|--------------------------|--------------------|------------------------------|---------------------|------------------|---------------------|
| | 8 -86 | 1.372 | 1.372 | 0.256 | 0.406 | 0.075 ^{a)} |
| | 10 -86 | 1.250 | 1.352 | 0.256 | 0.347 | 0.232 ^{a)} |
| | - -81 | 1.372 | 1.372 | 0.039 ^{b)} | 0.406 | 0.075 ^{a)} |
| | - +20 | 1.252 | 1.352 | 0.039 ^{b)} | 0.347 | 0.250 ^{a)} |
| | - +20 | 1.252 | 1.352 0.207 ^{b)} | 0.254 | 0.347 | 0.250 ^{a)} |
| | 14 -110 | 1.077 | 1.373 | 0.256 | 0.406 | <0.01 ^{c)} |
| | 15 -96 | 1.047 | 1.361 | 0.256 | 0.375 | 0.545 ^{c)} |
| | 17 -10 | 1.043 | 1.350 | 0.256 | 0.348 | - |

^{a)} X = 7,7'-H. - ^{b)} Deuteriumkopplung. - ^{c)} X = N.



Die Kopplungskonstanten für **10** sind in Tab. 1 aufgeführt. **9** wurde durch Reduktion von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*exo*-carbonsäure-ethylester mit Lithiumaluminiumhydrid erhalten. Das Spektrum von **10** aus **9** bleibt auch bei tiefen Temperaturen unverändert. Somit verläuft die *endo/exo*-Isomerisierung **8** → **10** irreversibel.

Im Zusammenhang mit dem Mechanismus der *endo/exo*-Isomerisierung ist eine Ringöffnung von **8** zum substituierten Cyclohexadienylradikal **11** und anschließender Ringschluß zum *exo*-Radikal **10** zu diskutieren. Da für **2** in Adamantanmatrix eine irreversible Ringöffnung zu **3** gefunden wurde¹⁾, ist dieser Weg unwahrscheinlich, sofern die Hydroxymethylgruppe nicht einen drastischen Substituenteneinfluß ausübt. Um dies zu überprüfen, haben wir aus **7** in Adamantanmatrix durch Röntgenbestrahlung bei tiefen Temperaturen **8** erzeugt und sein thermisches Verhalten untersucht. Oberhalb von -40°C stellt man das Verschwinden des Spektrums von **8** und das Auftreten des Spektrums von **11** fest (Abb. 3). Die charakteristische Kopplungskonstante des Protons in 6-Stellung (Tab. 2) läßt keinen Zweifel an der Cyclohexadienylstruktur^{6, 7-17)}.

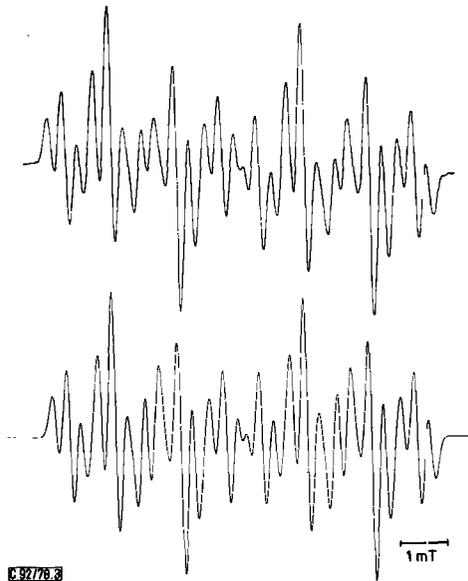
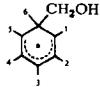
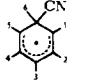
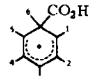


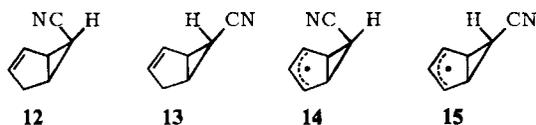
Abb. 3. Durch Röntgenbestrahlung von 6-*endo*-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**8**) in Adamantanmatrix erzeugtes ESR-Spektrum bei $+18^{\circ}\text{C}$; darunter Computersimulation

Eine Kopplung der beiden Protonen der Hydroxymethylgruppe wird nicht beobachtet. Dies steht in Einklang mit Befunden am 6,6-Dimethylcyclohexadienylradikal, dessen Methylprotonen ebenfalls keine Kopplung zeigen¹⁸⁾.

Tab. 2. ESR-Kopplungskonstanten (in mT) der in Adamantan vermessenen 6-monosubstituierten Cyclohexadienyl-Radikale bei +18°C

| Struktur | $a_{1,5-H}$ | $a_{2,4-H}$ | a_{3-H} | a_{6-H} |
|---|-------------|-------------|-----------|-----------|
|  11 | 0.900 | 0.265 | 1.305 | 3.815 |
|  16 | 0.930 | 0.270 | 1.365 | 3.930 |
|  19 | 0.935 | 0.265 | 1.455 | 4.080 |

Um den Einfluß eines Substituenten in 6-Stellung auf die Leichtigkeit der Isomerisierung zu überprüfen, wurden auch die Cyangruppe und die Carboxylgruppe eingeführt. Erster Schritt der Synthese von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*endo*-carbonitril (**12**) ist die Oxidation von **6** zur Carbonsäure. Es folgt durch Umsetzung mit Thionylchlorid zu 75% die Überführung in das entsprechende Carbonylchlorid^{19, 20}. Hieraus gelang durch Reaktion mit Ammoniakgas in absol. Methylenechlorid zu 76% die Darstellung des Carboxamids. Letzte Stufe der Synthese von **12** ist die Dehydratisierung des Carboxamids, die nach Analogvorschrift mit Benzolsulfonylchlorid und Pyridin²¹) mit 21% erzielt werden konnte. Auf der Basis von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*exo*-carbonsäure-ethylester verläuft die Synthese von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*exo*-carbonitril (**13**) analog. Hier läßt sich das Säurechlorid durch konz. wäßriges Ammoniak in das Carboxamid umwandeln (85%) und auch die Dehydratisierung erfolgt mit höherer Ausbeute (89%).



Die ESR-spektroskopische Beobachtung des 6-*endo*-Cyanbicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals (**14**) wurde durch die geringe Löslichkeit von **12** in den verwendbaren Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen beeinträchtigt. Es konnten bei -110°C immer nur Teilspektren aufgenommen werden, da die Signalintensität bereits nach zwei Minuten Bestrahlung der Probe stark nachläßt. Anhand zahlreicher Teilspektren ließ sich jedoch eine eindeutige Zuordnung treffen (Tab. 1). Es konnte auch gezeigt werden, daß sich **14** oberhalb von -100°C in das aus **13** durch Abspaltung eines allylischen H-Atoms darstellbare Radikal **15** umlagert. Ergebnislos verlief die ESR-spektroskopische Untersuchung von **14** in Lösung oberhalb von -90°C mit dem Ziel, die Ringöffnung zum Cyclohexadienylsystem nachzuweisen. Um diesen Reaktionsweg zu überprüfen, wurde **14** durch Röntgenbe-

strahlung von **12** bei -196°C in Adamantanmatrix erzeugt. Das bei -30°C aufgenommene Spektrum in Matrix gibt Abb. 4 wieder. Im Gegensatz zu den ESR-Spektren der anderen bicyclischen Radikale in Matrix ist die Feinstruktur hier stärker ausgeprägt. Das berechnete isotrope Spektrum (Abb. 4, unten) beruht auf einer Linienbreite von 0.13 mT. Größere Linienbreiten erwiesen sich als untauglich, um die völlige Identität mit dem experimentellen Spektrum herzustellen.

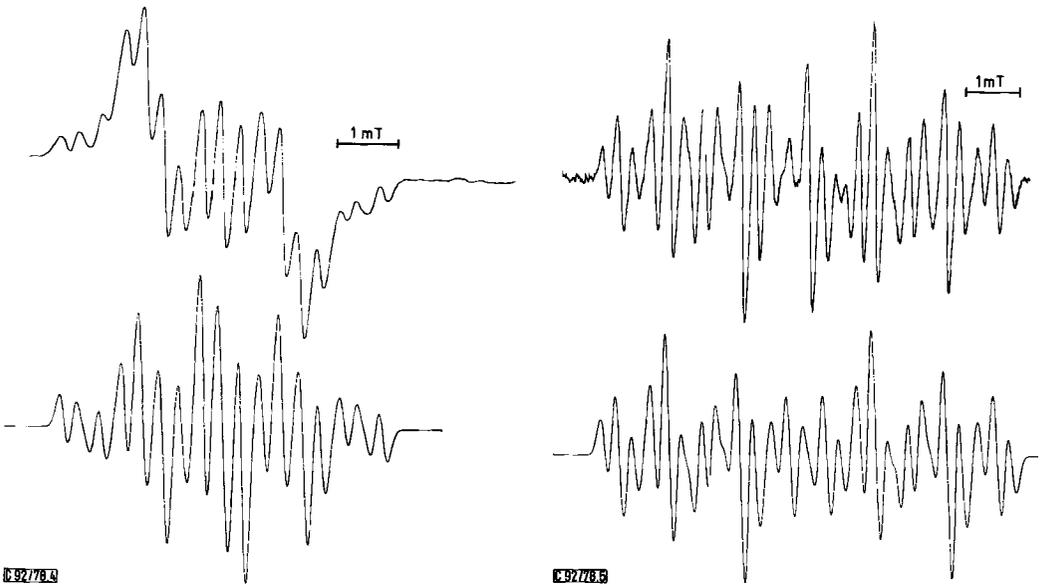


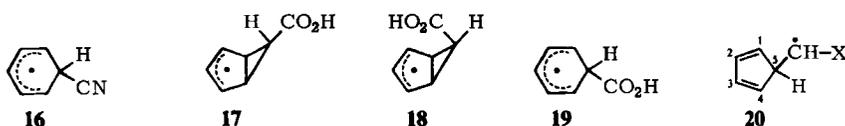
Abb. 4 (links). 6-*endo*-Cyanbicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal (**14**) in Adamantanmatrix bei -30°C (oben), darunter Computersimulation

Abb. 5 (rechts). Durch Röntgenstrahlen aus Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*endo*-carbonitril (**12**) in Adamantanmatrix erzeugtes ESR-Spektrum bei $+18^{\circ}\text{C}$; Darunter Computersimulation

Ursache sind Anisotropieeffekte, die sich mit dem simulierten Spektrum nicht erfassen lassen. Trotz des analysierbaren Aufspaltungsmusters konnte nicht entschieden werden, ob sich das Proton an C-6 in *endo*- oder *exo*-Stellung befindet (**14** oder **15**). Die Differenz der betroffenen Kopplungskonstanten (s. Tab. 1) ist zu gering, um sich bei der großen Linienbreite bemerkbar zu machen. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß es sich um **15** handelt, da die Isomerisierung **14** \rightarrow **15** in Lösung bei -100°C erfolgreich mit Radikalterminationsreaktionen konkurriert. Oberhalb von -20°C beobachtete man die Ringöffnung des bicyclischen Radikals zum 6-Cyancyclohexadienylradikal **16**. Das Spektrum dieses Radikals (Abb. 5, Kopplungskonstanten Tab. 2) wird von Signalen eines weiteren Radikals überlagert. Eine Analyse des Aufspaltungsmusters dieses Radikals und somit auch seine Identifizierung ist nicht gelungen. Nicht auszuschließen ist, daß es sich um ein Radikal mit ungepaarter Elektronendichte am Stickstoff handelt. Die Computersimulation der Abb. 5 (unten) gibt nur das Spektrum des 6-Cyancyclohexadienylradikals an.

Durch Photolyse von DTBP in Gegenwart von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*endo*-Carbonsäure ließ sich im Temperaturbereich von -75 bis $+25^{\circ}\text{C}$ das ESR-Spektrum des 6-*exo*-Carboxybicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals (**17**) registrieren. Der Beweis hierfür erfolgte durch Vergleich mit dem Spektrum des direkt aus der *exo*-Carbonsäure erzeugten Radikals **17**. Die Isomerisierungstemperatur liegt somit bei $< -75^{\circ}\text{C}$. Die Beobachtung des Primärradikals **18** scheiterte an der ungenügenden Löslichkeit der Ausgangsverbindung in den verwendeten Lösungsmitteln bei $T < -75^{\circ}\text{C}$. Erwähnt sei hier, daß die Isomerisierung des 6-*endo-tert*-Butylperoxyesters **5a** bereits bei -110°C erfolgt. Bei ähnlichen Temperaturen sollte demnach auch die *endo*-Carbonsäure umlagern.

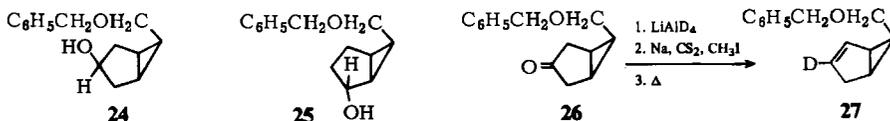
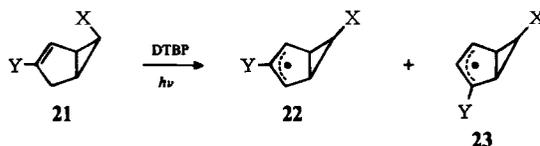
Nicht unerwartet gelang mit der Matrixtechnik der Nachweis der Umlagerung des 6-Carboxybicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikals zum 6-Carboxycyclohexadienyl-Radikal (**19**), die bei Temperaturen oberhalb von -30°C auftritt.



Da die 6-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale letztlich alle irreversibel zu den entsprechenden Cyclohexadienylradikalen umlagern, scheidet als Mechanismus der *endo/exo*-Isomerisierung die Ringöffnung zum Cyclohexadienylradikal mit anschließendem Ringschluß zum thermodynamisch stabileren *exo*-Derivat aus. Es bleibt als Alternative die Spaltung einer exocyclischen Bindung zu einer Zwischenstufe **20**, in der freie Drehbarkeit um die zum fünfgliedrigen Ring verbleibende CC-Bindung herrscht.

20 besitzt als 5-substituiertes Cyclopentadienderivat eine durch die Mitte der Bindung C-2–C-3 und durch C-5 laufende Symmetrieebene. Bildet sich durch Ringschluß das bicyclische Radikal aus **20** zurück, sollte dies sowohl zu C-1 als auch zu C-4 möglich sein.

Untersucht man ein im 5-Ring markiertes 6-*endo*-substituiertes Bicyclo[3.1.0]hex-2-en, z. B. **21**, dann sollten bei der Isomerisierung **22** und **23** gebildet werden können.



Um dies nachzuprüfen, haben wir die Verbindung **21** mit $\text{X}=\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{Y}=\text{D}$ synthetisiert. Der Syntheseweg lehnt sich teilweise an die Darstellung der Verbindung mit $\text{X}=\text{CH}_2\text{OH}$ und $\text{Y}=\text{CH}_3$ an²²⁾. Man geht vom Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*endo*-carbaldehyd aus, der mit Lithiumaluminiumhydrid zu **7** reduziert wird. In **7** wird die

Hydroxylgruppe durch Umsetzung mit Natriumhydrid und Benzylchlorid (Ausb. 82%) geschützt. Umsetzung mit Diboran führte in 97% zu einem Gemisch der beiden Alkohole **24** und **25**. Oxidation in Pyridin ergibt mit 73% ein Gemisch der von **24** und **25** abgeleiteten Ketone. Diese ließen sich durch sorgfältige fraktionierende Destillation trennen. Durch Reduktion von **26** mit Lithiumaluminiumdeuterid und anschließende Tschugaeff-Reaktion wurde das Derivat **27** erhalten, das durch Abspaltung der Schutzgruppe mit Natrium in fl. Ammoniak in **21** ($X = \text{CH}_2\text{OH}$, $Y = \text{D}$) übergeführt wurde.

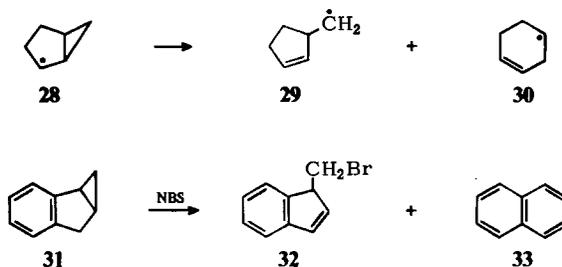
Das ESR-Spektrum, das man bei der Photolyse von DTBP in Gegenwart von **21** ($X = \text{CH}_2\text{OH}$, $Y = \text{D}$) bei Raumtemperatur erhält, erweist sich als Überlagerung der Spektren von **23** und **22** (jeweils $X = \text{CH}_2\text{OH}$, $Y = \text{D}$) im Verhältnis $(70 \pm 10) : (30 \pm 10)$. Weitere Radikale sind bei dieser Temperatur nicht sichtbar. Die Kopplungskonstanten (Tab. 1) für Deuterium ließen sich aus denen für die entsprechenden H-Atome in **10** berechnen. Eine Untersuchung in Adamantanmatrix wurde angeschlossen. Es konnte gezeigt werden, daß ebenso wie im Falle von **2** die Cyclopropanbrücke einer sigmatropen 1,4-Verschiebung unterliegt. Bei Raumtemperatur wurde ein Spektrum registriert, bei dem im 6-(Hydroxymethyl)cyclohexadienyl-Radikal das Deuterium über die C-Atome des ehemals fünfgliedrigen Ringes statistisch verteilt ist.

Diskussion der Ergebnisse

6-*endo*-substituierte Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale ($R = \text{CH}_2\text{OH}$, CO_2H , CN) isomerisieren in Lösung irreversibel zu den entsprechenden Radikalen mit *exo*-Konfiguration des Substituenten. Der Nachweis der Umlagerung konnte durch unabhängige Erzeugung der Sekundärradikale erbracht werden. Derartige *endo/exo*-Isomerisierungen von cyclischen Radikalen waren bislang unbekannt^{23,24}. Hingegen ist von *endo/exo*-Isomerisierungen neutraler und anionischer Moleküle mit Bicyclo[3.1.0]hexan-Gerüst berichtet worden²⁵⁻³². Russell und Mitarbb.³³ fanden, daß 6-*endo*-substituierte 2,3-Semidione mit Bicyclo[3.1.0]hexan-Gerüst irreversibel zu Semidionen mit *exo*-Konfiguration des Substituenten umlagern, wobei diese Isomerisierung über eine reversible Öffnung der endocyclischen Cyclopropanbindung verlaufen soll. Padwa und Koehn³⁴ beobachteten, daß sich 4-*exo*-Methyl-bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-*endo*-carbaldehyd photochemisch in die entsprechende *exo*-Verbindung überführen läßt. Angesichts der Verwendung von UV-Licht zur Erzeugung von *tert*-Butoxyradikalen bei den hier durchgeführten Untersuchungen könnte man versucht sein anzunehmen, daß die ESR-spektroskopisch beobachteten *endo/exo*-Isomerisierungen auf der photochemischen Umlagerung der Ausgangsverbindungen beruhen. Die Radikalbildung würde daran anschließend erfolgen. Jedoch ließ sich zeigen, daß unter unseren Bedingungen der Bestrahlung eines Gemisches der *endo*-Verbindung und DTBP keine *endo/exo*-Isomerisierung des Ausgangsmaterials erfolgt.

Für die *endo/exo*-Isomerisierung konnten wir die Zwischenstufe **20** wahrscheinlich machen. Bruch einer exocyclischen Cyclopropanbindung, Rotation des Substituenten und anschließender Ringschluß vermag die Beobachtungen am besten zu erklären. Die Abweichung des Verhältnisses der Radikale **22** und **23** ($X = \text{CH}_2\text{OH}$, $Y = \text{D}$) vom statistischen Wert 1:1 ist gering. Entweder erreicht die Zwischenstufe nicht voll die in **20** angedeutete Symmetrie oder man muß als Ursache einen zweiten parallel laufenden Isomerisierungsweg, der zu **23** führt, diskutieren. Es bietet sich jedoch keine einfache

Möglichkeit an. Wahrscheinlicher ist, daß die offene Zwischenstufe **20** nicht die volle Symmetrie erreicht, so daß das Überwiegen von **23** ($X = \text{CH}_2\text{OH}$, $Y = \text{D}$) hierauf zurückzuführen ist. Die leichtere Isomerisierung der Radikale mit Cyan- bzw. Carboxygruppe in 6-Stellung, verglichen mit der des hydroxymethylsubstituierten Derivates, weist ebenfalls auf **20** als Zwischenstufe. Beide Substituenten sind besser radikalstabilisierende Substituenten als die der Hydroxymethylgruppe verwandte Methoxymethylgruppe³⁵⁻³⁷⁾ und sollten somit den Energieinhalt der Zwischenstufe stärker erniedrigen. Dies muß sich nach dem Hammond-Prinzip direkt auf die Aktivierungsenergie der Isomerisierung niederschlagen. Die Fähigkeit zur Öffnung einer exocyclischen Bindung im bicyclischen Kohlenwasserstoffgerüst kommt in der von Freeman³⁸⁾ untersuchten Umlagerung des Bicyclo[3.1.0]hex-2-yl-Radikals ebenso zum Ausdruck (**28** → **29** + **30**) wie im Verhalten von Cyclopropylinden bei der Reaktion mit *N*-Bromsuccinimid (**31** → **32** + **33**)³⁹⁾; wenn auch anzumerken bleibt, daß die letztgenannte Reaktion nicht notwendigerweise radikalisch verlaufen muß. Auch die Isolierung von 6,6-Diphenylfulven bei der Umsetzung von 6,6-Diphenylbicyclo[3.1.0]hex-2-en mit *N*-Bromsuccinimid deutet in die gleiche Richtung⁴⁰⁾.



endo/exo-Isomerisierung und sigmatrope 1,4-Verschiebung der Cyclopropanbrücke stehen vermutlich mechanistisch nahe beieinander. Das Auftreten des Radikals **23** ($X = \text{CH}_2\text{OH}$, $Y = \text{D}$) bei der Isomerisierung des von **21** ($X = \text{CH}_2\text{OH}$, $Y = \text{D}$) abgeleiteten Radikals – hier handelt es sich bereits um eine Verschiebung der Cyclopropanbrücke – weist bereits darauf hin. Daß diese Verschiebung zumindest im ersten Schritt mit Retention am wandernden C-Atom erfolgt, ganz im Gegensatz zu den Beobachtungen an entsprechenden Carbokationen⁴¹⁻⁴⁵⁾, dürfte mit dem Auftreten der Zwischenstufe **20** mit freier Drehbarkeit zu tun haben. Infolge der thermodynamisch günstigeren *exo*-Stellung für einen raumerfüllenden Substituenten ist jedoch nicht damit zu rechnen, daß die weitere sigmatrope Verschiebung, wie sie für das aus **21** ($X = \text{CH}_2\text{OH}$, $Y = \text{D}$) in Matrix erzeugte Radikal eintritt, ebenfalls mit Retention erfolgt. Dieser Punkt läßt sich jedoch als Konsequenz der hohen Linienbreite des Matrixspektrums nicht beweisen.

In Matrix tritt letztlich eine Ringöffnung aller Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikale zu dem unsubstituierten bzw. den substituierten Cyclohexadienylradikalen ein. Für die einzelnen Radikale sind die Temperaturen, bei denen die Ringöffnung in vergleichbarer Zeit abgelaufen ist, unterschiedlich. Hiernach läuft die elektrocyclische Reaktion am leichtesten für das unsubstituierte Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal ab, dann folgt die Hydroxymethyl-, Carboxy- und die Cyanverbindung. Dies bedeutet, daß π -Elektronenacceptorsubstituenten die Ringöffnung erschweren. Dies läuft der Beobachtung des Substituentenein-

flusses auf das Gleichgewicht Norcaradien/Cycloheptatrien parallel⁴⁶⁾. Dies läßt sich mit einer von Hoffmann⁴⁷⁾ und Günther⁴⁸⁾ entwickelten Theorie deuten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit. Den Chemischen Werken Hüls sind wir für die Ausführung der Analysen, den Elektrochemischen Werken Höllriegelskreuth für die Überlassung von Di-tert-butylperoxid verpflichtet.

Experimenteller Teil

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-carbaldehyd (6) war nach Meinwald und Mitarbb.³⁾ durch Umsetzung von Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien mit 41proz. Peressigsäure in 60–65proz. Ausb. (Lit. 70%) zugänglich. Sdp. 80–86°C/75 Torr (Lit. 84–86°C/75 Torr).

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-carbonsäure-ethylester wurde nach Lit.⁴⁾ mit 28% Ausb. (Lit. 42%) synthetisiert. Bei der Anlagerung von Diazoessigsäure-ethylester an Cyclopentadien entsteht neben dem gewünschten *exo*-Ester auch die entsprechende *endo*-Verbindung etwa im Verhältnis 4:1. Reindarstellung durch sorgfältige Destillation an einer 1-m-Drehbandkolonne. Sdp. 90.2°C/18 Torr (Lit. 80–81°C/12 Torr).

6-endo-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (7) war durch Reduktion von 6 mit Lithiumaluminiumhydrid in Ether nach allgemeiner Literaturvorschrift⁴⁹⁾ erhältlich. Ausb. 78% (Lit.²¹⁾ 84%), Sdp. 87°C/18 Torr (Lit.²¹⁾ 60–62°C/10 Torr).

6-exo-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (9): In einem 250-ml-Rundkolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 1.52 g (0.040 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 60 ml absol. Ether vorgelegt. Unter ständigem Rühren tropfte man eine Lösung von 7.60 g (0.070 mol) Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-carbonsäure-ethylester in 30 ml Ether so zu, daß die Lösung mäßig siedete. Nach beendeter Zugabe wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt. Die auf Raumtemp. abgekühlte Lösung wurde anschließend vorsichtig tropfenweise mit Eiswasser versetzt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu beobachten war. Nach Zugabe von 30 ml 2 N H₂SO₄ wurde die Etherphase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Ether extrahiert (3 × 30 ml). Die vereinigten Extrakte wurden mit gesätt. Kochsalzlösung gewaschen (2 × 50 ml) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Ether wurde unter vermindertem Druck abgezogen und das zurückbleibende Rohprodukt unter Wasserstrahlvak. destilliert. Ausb. 6.10 g (81%), Sdp. 87–88°C/18 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 9.30–9.70 (m, 1 H), 8.10–8.80 (m, 2 H), 7.45–7.70 (m, 2 H), 6.80 (s, O–H), 6.50–6.70 (d, J = 7.0 Hz, 2 H), 4.55–4.75 (m, 1 H), 4.05–4.25 (m, 1 H).

C₇H₁₀O (101.2) Ber. C 76.33 H 9.15 O 14.52 Gef. C 76.23 H 9.30 O 14.47

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-carbonsäure wurde nach Vorschrift³⁾ durch Oxidation von 6 mit Silbernitrat in wäßrigem Ethanol mit 78% Ausb. (Lit. 87%) dargestellt. Schmp. 91–92°C (Lit. 91.5°C).

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-carbonsäurechlorid: Das Carbonylchlorid wurde durch zweistündiges Rühren der 6-*endo*-Säure in einem 2 molaren Überschuß von Thionylchlorid bei Raumtemp. gewonnen. Nach dem Entfernen von überschüssigem Thionylchlorid unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt i. Vak. destilliert. Ausb. 75%, Sdp. 74°C/18 Torr (Lit.^{19,20)} keine Angaben). Anilid: farblose Nadeln, Schmp. 144–145°C.

C₁₃H₁₃NO (199.3) Ber. C 78.34 H 6.57 N 7.06 Gef. C 78.14 H 6.56 N 6.89

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-carboxamid: In eine Lösung von 10.0 g (0.070 mol) des 6-*endo*-Säurechlorids in 200 ml Methylenchlorid (getrocknet über Molekularsieb 3 Å) leitete man unter

Rühren einen mäßig starken Ammoniakstrom bei Raumtemp. ein. Man stoppte die Gaszufuhr nach ca. 1 h und rührte noch 2 h, bevor der ausgefallene Niederschlag von Ammoniumchlorid abfiltriert wurde. Man wusch die Salze zweimal mit je 50 ml Methylenchlorid. Das nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck aus den vereinigten Extrakten verbleibende rohe Carboxamid wurde aus Ether umkristallisiert. Ausb. 6.5 g (75%), doppelter Schmp. 68/106 °C; feinkristalline, farblose Substanz.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 7.20 - 8.30$ (m, 5H), 4.20 - 4.40 (m, 2H), 3.40 - 4.20 (m, 2N - H).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ (123.2) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.37 O 12.99

Gef. C 67.82 H 7.27 N 10.84 O 13.37

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-endo-carbonitril (12): Zu einer Lösung von 3.0 g (0.025 mol) des 6-endo-Carboxamids in 4.5 g (0.056 mol) Pyridin gab man tropfenweise 6.4 g (0.025 mol) Benzolsulfonylchlorid²¹). Die Temperatur der Lösung sollte 70 °C während der Zugabe nicht überschreiten. Etwa 30 min nach beendeter Zugabe trennte man das Produkt aus der beim Abkühlen auf Raumtemp. erstarrten Reaktionsmischung durch Extraktion mit Ether (4 × 25 ml) ab. Die vereinigten Extrakte wurden mit 25 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Produkt durch präp. DC gewonnen (Laufmittel: 7 Vol.-% Ether/Petrolether). Ausb. 0.35 g (21%), farblose Flüssigkeit. Der Siedepunkt wurde nicht bestimmt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 8.30$ (t, $J = 7$ Hz, 1H), 7.20 - 8.20 (m, 4H) 4.15 - 4.25 (s, 2H). - IR (Film): 2250 cm^{-1} (C=N).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ (105.1) Ber. C 79.98 H 6.70 N 13.32 Gef. C 79.67 H 6.65 N 13.05

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-carbonsäure war durch Verseifung des 6-exo-Carbonsäure-ethyl-esters mit NaOH/ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in 87proz. Ausb. (Lit.⁴) 50%) zugänglich. Schmp. 75 - 77 °C (Lit. 77 - 79 °C).

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-carbonsäurechlorid wurde analog der 6-endo-Verbindung mit 78% Ausb. dargestellt, Sdp. 76 °C/18 Torr.

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-carboxamid: 11.0 g (0.078 mol) 6-exo-Carbonsäurechlorid gab man tropfenweise in 100 ml eiskalte, konz. Ammoniaklösung. Der Niederschlag wurde abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 8.15 g (85%), Schmp. 173 °C; speckig glänzende, farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.25$ (t, $J = 3$ Hz, 1H), 7.30 - 8.00 (m, 4H), 4.00 - 4.60 (m, 2N - H), 4.35 - 4.55 (m, 1H), 3.95 - 4.20 (m, 1H).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ (123.2) Ber. C 68.29 H 7.32 N 11.39 Gef. C 67.92 H 7.14 N 11.31

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-exo-carbonitril (13) ließ sich durch Umsetzung von 2.0 g (0.016 mol) des 6-exo-Carboxamids in 2.9 g (0.036 mol) Pyridin mit 2.82 g (0.016 mol) Benzolsulfonylchlorid (Vorschrift analog 12) in 89proz. Ausb. (1.5 g) darstellen. Farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt nicht bestimmt wurde.

IR (Film): 2240 cm^{-1} (C=N). - $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\tau = 9.30$ (t, $J = 3$ Hz, 1H), 7.60 - 7.90 (m, 1H), 7.25 - 7.60 (m, 3H), 4.35 - 4.60 (m, 1H), 4.00 - 4.25 (m, 1H).

$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ (105.1) Ber. C 79.98 H 6.70 N 13.32 Gef. C 79.67 H 6.65 N 13.05

6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en ließ sich nach Lit.²²) durch Umsetzung von 60.5 g (0.55 mol) 6-endo-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (7) mit 41 g (1.95 mol) Natriumhydrid in 975 ml Benzylchlorid in 82proz. Ausb. (90.4 g, Lit.²²) 89%) darstellen. Sdp. 78 - 81 °C/0.005 Torr (Lit.²²) 88 - 90 °C/0.5 Torr).

6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol (**24**) und -2-ol (**25**) wurden nach Lit.²²⁾ durch Umsetzung von 90 g (0.45 mol) 6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en in 200 ml Tetrahydrofuran mit Diboran, dargestellt durch Umsetzung von 7.75 g (0.22 mol) Natriumborhydrid in 215 ml Diglyme mit 52 ml (0.41 mol) Bortrifluoridetherat in 48 ml Diglyme, in 97proz. Ausb. (96 g, Lit.²²⁾ 98%) erhalten.

6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hexan-3-on und -2-on waren nach Lit.²²⁾ durch Oxidation von 96 g (0.436 mol) des Gemisches der Alkohole **24** und **25** mit 91.2 g (0.912 mol) Chromtrioxid in 960 ml Pyridin erhältlich. Rohausb. 71.5 g (73%, Lit.²²⁾ 94%).

Die Trennung der Ketone gelang durch mehrfache fraktionierende Destillation an einer 1-m-Drehbandkolonne. Ausb. 29.1 g 6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hexan-3-on (**26**) (29.7%, > 99% Reinheit). Sdp. 121 °C/0.005 Torr (Lit.²²⁾ 130–131 °C/0.01 Torr).

Das höhersiedende Keton wurde nicht über die Drehbandkolonne, sondern nach der Abtrennung von **26** aus dem Rückstand über eine Vigreuxkolonne (10 cm) destilliert. Ausb. 11.0 g 6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hexan-2-on (11.3%, Gehalt an Keton **26** < 2%); Sdp. 128–130 °C/0.005 Torr (Lit.²²⁾ 132–137 °C/0.01 Torr).

[3-²H]-6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol wurde durch Reduktion von 29.0 g (0.134 mol) 6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hexan-3-on (**26**) mit 1.61 g (0.0385 mol) Lithiumaluminiumdeuterid in Ether nach allgemeiner Literaturvorschrift⁴⁹⁾ synthetisiert. Ausb. 29.0 g (98%). (Weiterverarbeitung ohne Reinigung.)

IR: $\nu_{\text{O-H}}$ 3400 cm^{-1} (breit). – ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 2.70 (s, 5 H, ArH), 5.45 (s, 1 H, O–H), 5.50 (s, 2 H, –CH₂–Ar), 6.30 (d, J = 7.5 Hz, –CH₂–O–), 7.50 (m, 2 H), 7.65–7.90 (dd, J_1 = 14 Hz, J_2 = 4 Hz, 2 H), 8.60–8.85 (m, 3 H).

[3-²H]-6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-3-yl-methylxanthogenat: 3.1 g (0.135 mol) in kleine Stücke geschnittenes Natrium gab man portionsweise zu einer Lösung von 28.9 g (0.132 mol) [3-²H]-6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol in 50 ml absol. Ether. Man ließ das Reaktionsgemisch etwa 90 min bei Raumtemp. stehen, wobei gelegentlich umgeschüttelt wurde. Danach setzte man erneut 3.1 g Natrium zu. Unter mehrmaligem Umschütteln ließ man das Gemisch wiederum 90 min stehen und gab danach nochmals 3.1 g Natrium zu. Man rührte nun 1 h bei Raumtemp. Die Vollständigkeit der Reaktion läßt sich durch Zugabe von Natrium überprüfen. Es darf keine Wasserstoffentwicklung mehr auftreten. Überschüssiges Natrium wurde entfernt und man fügte innerhalb von etwa 15 min unter Rühren eine Lösung von 16 ml (0.21 mol) Schwefelkohlenstoff in 20 ml Ether hinzu. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 37 g (0.260 mol) Methyljodid versetzt. Man rührte 24 h bei Raumtemp., fügte nochmals Methyljodid (12 g, 0.085 mol) hinzu und rührte erneut 1 h. Die Lösung wurde filtriert, das Lösungsmittel sowie überschüssige Reagenzien (CS₂, CH₃I) entfernte man unter vermindertem Druck, zuletzt unter Ölpumpenvak. (0.005 Torr, 1 h). Das Produkt blieb als rotes Öl zurück, das ohne weitere Reinigung sofort weiterverarbeitet wurde. Ausb. 35.1 g (86%). – IR (Film): Keine Bande bei 3400 cm^{-1} .

Anmerkung: Die mehrmalige Zugabe von Natrium ist erforderlich, weil die zunächst zugegebenen Natriumstücke an der Oberfläche inaktiviert werden und die anfangs starke Wasserstoffentwicklung langsam abnimmt.

[3-²H]-6-endo-(Benzyloxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en (**27**): Das Xanthogenat (35.0 g, 0.114 mol) wurde in einem 100-ml-Rundkolben mit aufgesetzter Vigreuxkolonne (15 cm) innerhalb von etwa 15 min auf 170 °C erhitzt. Auf der Kolonne befand sich eine Destillationsbrücke, über die das bei der Zersetzung entstehende Produkt ständig aus dem Reaktionskolben entfernt wurde, wobei die Vorlage mit Eiswasser gekühlt wurde. Die Apparatur stand dabei unter Ölpumpenvak. (0.005 Torr). Die Pyrolyse war nach etwa 90 min beendet. Das Rohprodukt wurde durch mehr-

fache, fraktionierende Destillation über eine Vigreuxkolonne (15 cm) gereinigt. Ausb. 8.2 g (28%); Sdp. 78–80°C/0.005 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.60–8.90 (quint, *J* = 7 Hz, 1H), 8.20–8.45 (m, 1H), 7.75–8.10 (m, 2H), 7.35–7.75 (m, 1H), 6.70 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, –CH₂–O–), 5.60 (s, 2H, –CH₂–Ar), 4.30 (s, 1H, Vinylproton), 2.80 (s, 5H, ArH).

[³-²H]-6-endo-(Hydroxymethyl)bicyclo[3.1.0]hex-2-en: 2.7 g (13.5 mmol) **27** in 10 ml absol. Ether gab man in 300 ml flüssiges Ammoniak. Man fügte 1.2 g (50 mmol) Natrium hinzu und rührte etwa 30 min. Methanol wurde anschließend bis zum Verschwinden der blauen Farbe hinzugefügt. Man ließ die Lösungsmittel verdampfen, gab 50 ml Pentan und 100 ml Wasser zum Rückstand und trennte die Phasen. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit Ether (je 50 ml) extrahiert und die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch Kugelrohrdestillation gereinigt. Ausb. 0.95 g (65%).

¹H-NMR (CDCl₃): τ = 8.80 (quin, *J* = 7 Hz, 1H), 8.15–8.45 (m, 1H), 7.75–8.05 (m, 2H), 7.30–7.65 (m, 1H), 6.90 (s, 1H, –O–H), 6.60 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H, –CH₂O), 4.35 (s, 1H, Vinylproton).

C₇H₉DO (111.2) Ber. C 75.63 O 14.39 Gef. C 75.60 O 14.52

ESR-Meßanordnung und Probenzubereitung s. Lit.¹⁾

Literatur

- ¹⁾ VII. Mitteil.: R. Sustmann und F. Lübke, Chem. Ber. **112**, 42 (1979), vorstehend.
- ²⁾ R. Sustmann und F. Lübke, Chem. Ber. **109**, 444 (1976).
- ³⁾ J. Meinwald, S. S. Labana, M. S. Chadha, J. Am. Chem. Soc. **85**, 582 (1973).
- ⁴⁾ B. Föhlich, Chem. Ber. **97**, 88 (1964).
- ⁵⁾ M. Rey und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **48**, 1985 (1965).
- ⁶⁾ R. W. Fessenden und R. H. Schuler, J. Chem. Phys. **38**, 773 (1963).
- ⁷⁾ L. F. Williams, M. B. Yim und D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. **95**, 6475 (1973).
- ⁸⁾ P. Devolder und P. Goudmand, C. R. Acad. Sci., Ser. C **280**, 1281 (1975).
- ⁹⁾ ^{9a)} W. T. Dixon und R. O. C. Norman, Chem. Commun. **1964**, 4857. — ^{9b)} C. R. E. Jefcoate und R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. B **1968**, 48.
- ¹⁰⁾ G. A. Helcké und R. Fantechi, Mol. Phys. **17**, 65 (1969); **22**, 737 (1971).
- ¹¹⁾ K. Eiben und R. W. Fessenden, J. Phys. Chem. **75**, 1186 (1971).
- ¹²⁾ S. D. Gregorio, M. B. Yim und D. E. Wood, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8455 (1973).
- ¹³⁾ J. Edwards, D. J. Hills, S. P. Mishra und M. R. C. Symons, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 556.
- ¹⁴⁾ G. A. Filby und H. Guenther, J. Phys. Chem. **78**, 1521 (1974).
- ¹⁵⁾ T. Shiga, T. Kishimoto und E. Tomita, J. Chem. Phys. **77**, 330 (1973).
- ¹⁶⁾ J. L. Monge und M. Schott, J. Chim. Phys. **10**, 1555 (1973).
- ¹⁷⁾ P. G. Cooksen, A. G. Davies und B. P. Roberts, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 289.
- ¹⁸⁾ H. Schmidt, Diplomarbeit, Univ. Münster 1975.
- ¹⁹⁾ P. K. Freeman und D. J. Kuper, Chem. Ind. (London) **1965**, 424.
- ²⁰⁾ J. Meinwald, Chem. Ind. (London) **1965**, 425.
- ²¹⁾ C. R. Stephens, E. J. Bianco und F. J. Pilgrim, J. Am. Chem. Soc. **77**, 1701 (1955).
- ²²⁾ J. C. Gilbert und K. R. Smith, J. Org. Chem. **41**, 3883 (1976).
- ²³⁾ J. W. Wilt in Free Radicals, Bd. 1, Herausgeber J. K. Kochi, Wiley-Interscience, New York 1973.
- ²⁴⁾ A. L. J. Beckwith, MTP (Med. Tech. Publ. Co.) Int. Rev. Sci.: Org. Chem., Ser. One **10**, 1 (1973).
- ²⁵⁾ E. Müller, Tetrahedron Lett. **1974**, 1835.
- ²⁶⁾ M. Rey und A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta **57**, 734 (1974).
- ²⁷⁾ D. L. Garin, Chem. Commun. **1973**, 403.
- ²⁸⁾ M. P. Schneider und P. J. Crawford, Can. J. Chem. **48**, 628 (1970).
- ²⁹⁾ U. Schöllkopf und J. Paust, Chem. Ber. **98**, 2221 (1965).
- ³⁰⁾ J. M. Brawn, Chem. Commun. **1967**, 639.
- ³¹⁾ J. S. Swenton und A. Wexler, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3066 (1971).

- ³²⁾ S. S. Hixson und J. S. Borovski, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2840 (1976).
- ³³⁾ G. A. Russell, J. J. McDonell, P. R. Whittle, R. S. Givens und R. G. Keske, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1452 (1971).
- ³⁴⁾ A. Padwa und W. Koehn, *J. Org. Chem.* **38**, 4007 (1973).
- ³⁵⁾ E. N. Cain und R. K. Solly, *Aust. J. Chem.* **25**, 1443 (1972).
- ³⁶⁾ E. N. Cain und R. K. Solly, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 4791 (1973).
- ³⁷⁾ D. Bellus und G. Rist, *Helv. Chim. Acta* **57**, 194 (1974).
- ³⁸⁾ P. K. Freeman, F. A. Raymond, J. C. Sutton und W. R. Kindley, *J. Org. Chem.* **33**, 1448 (1968).
- ³⁹⁾ E. C. Friedrich und R. L. Holmstead, *J. Org. Chem.* **36**, 971 (1971).
- ⁴⁰⁾ D. J. Atkinson, M. J. Perkins und P. Ward, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3247.
- ⁴¹⁾ D. W. Swatton und H. Hart, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5075 (1967).
- ⁴²⁾ R. F. Childs und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6409 (1974).
- ⁴³⁾ I. S. Isaev, V. I. Mamatyuk, L. I. Kuzubova, T. A. Gordymova und V. A. Koptuyug, *Zh. Org. Khim.* **6**, 2493 (1970) (russ. 2482) [*Chem. Abstr.* **74**, 63975 v (1970)].
- ⁴⁴⁾ P. Vogel, M. Saunders, N. M. Hasty jr., und J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 1551 (1971).
- ⁴⁵⁾ G. A. Olah, G. Liang und S. P. Jindal, *J. Org. Chem.* **40**, 3259 (1975).
- ⁴⁶⁾ G. Maier, *Valenzisomerisierungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- ⁴⁷⁾ R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 2907.
- ⁴⁸⁾ H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 5173.
- ⁴⁹⁾ Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 5. Aufl., Berlin 1965.

[92/78]