

5-Methoxysemibullvalen

Reinhard W. Hoffmann^{*)*}, Norbert Hael^{*)}, Fritz Frickel^{*)},
Manfred Kempf^{**)*)} und Horst Kessler^{**)*)}

Fachbereich Chemie der Universität Marburg^{*)},
Hans-Meerwein-Str., D-3550 Marburg (Lahn), und

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt^{**)*)},
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

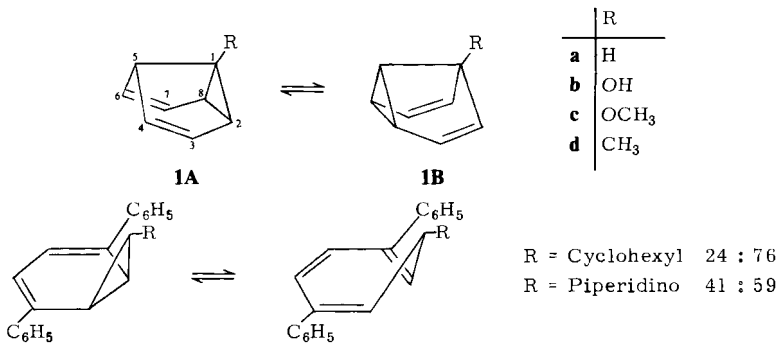
Eingegangen am 5. Dezember 1978

8,8-Dimethoxytricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**3**) reagiert mit Aluminiumhalogeniden unter Skelett-Umlagerung zu den Dihydrosemibullvalen-Derivaten **4**. Daraus läßt sich Methoxysemibullvalen (**1c**) gewinnen, das überwiegend als 5-Methoxy-Isomeres **1cB** vorliegt.

5-Methoxysemibullvalene

On reaction with aluminium halides 8,8-dimethoxytricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-ene (**3**) leads to the rearranged dihydrosemibullvalene derivatives **4**. These are converted into methoxysemibullvalene (**1c**) which predominantly exists as the 5-methoxy isomer **1cB**.

Das Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien = Semibullvalen (**1a**) ist wegen seiner raschen degenerierten Valenzisomerisierung von Bedeutung¹⁾, wobei sich die Lage des Valenzisomeren-Gleichgewichts durch Substituenten beeinflussen^{2,3)} läßt. Im Falle der 1,(5)-monosubstituierten Derivate (**1**) liegen experimentelle Ergebnisse für R = Alkyl und R = Cyan^{4,5)} vor. Für 1,(5)-donorsubstituierte Semibullvalene fallen die Vorhersagen über die Gleichgewichtslage widersprüchlich aus.



Aufgrund theoretischer Überlegungen über die Wechselwirkung eines Donor-Substituenten mit einem Cyclopropan sollte für einen π -Donor-Substituenten das Isomere **1B**

im Gleichgewicht überwiegen³⁾. Eine EHT-Rechnung ergab für **1b**, daß das 5-Isomere **1bB** um 0.5 eV gegenüber **1bA** stabilisiert sein soll. Dies dürfte qualitativ auch für das 1,(5)-Methoxysemibullvalen (**1c**) gelten.

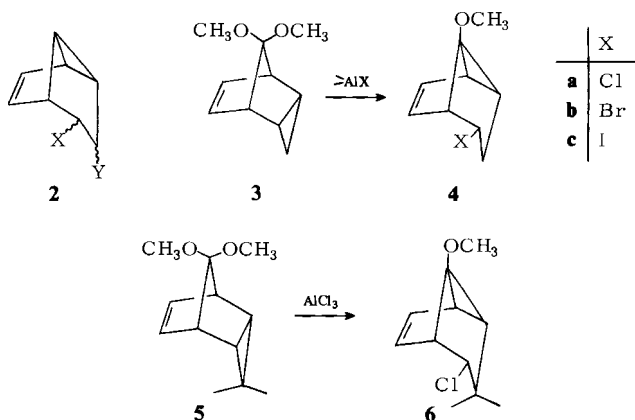
Zum anderen fand *Staley*⁶⁾, daß ein Amino-Substituent das Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewicht schwach in Richtung des Norcaradiens verschiebt.

Da im 1,(5)-Methylsemibullvalen (**1d**) das Isomere **1dA** etwa 3:1 im Gleichgewicht bevorzugt ist⁴⁾, könnte demnach 1,(5)-Methoxysemibullvalen überwiegend in der Form **1cA** vorliegen.

Wir berichten hier über die Synthese und Untersuchung des 1,(5)-Methoxysemibullvalens⁷⁾.

Synthesen

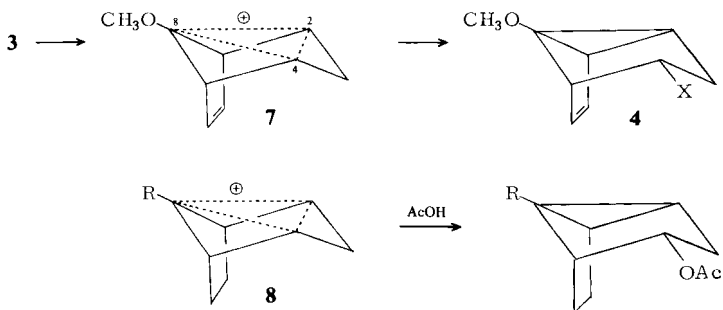
Für Semibullvalen und einige seiner Derivate sind zahlreiche Synthesen beschrieben^{5, 8)}, die jedoch bislang keinen Zugang zu donorstabisierten Vertretern ermöglichten. Derivate **2** des um eine Doppelbindung ärmeren Ringsystems des Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-3-ens wurden vor allem durch 1,3-Photocycloaddition eines Alkens an Benzol gewonnen⁹⁾. Eine Umwandlung derartiger Produkte in Semibullvalen ließ sich bisher nicht effektiv realisieren¹⁰⁾.



Wir fanden in der Einwirkung von Aluminiumhalogeniden auf 8,8-Dimethoxytricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**3**)¹¹⁾ einen anderen Zugang zu derartigen Tricyclen. Die Halogen-derivate **4** des Dihydrosemibullvalens entstanden dabei in Ausbeuten um 75%. Durch Einwirkung von Diethylaluminiumchlorid auf **3** gewannen wir **4a** mit 90% Ausbeute. **4a** wurde bereits früher von *Battiste*¹²⁾ als Nebenprodukt der Reduktion von **3** mit LiAlH₄/AlCl₃-Mischungen¹³⁾ erhalten. Kürzlich wurden weitere Beispiele derartiger Umlagerungen von Halogen-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en- zu 4-Halogen-tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en-Derivaten beschrieben^{14, 15)}. Die *endo*-Anordnung (äquatorial) des 4-Halogens von **4** folgt aus den ¹H-NMR-Spektren, da das Signal von 4-H wie bei anderen 4-*endo*-substituierten Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octyl-Derivaten^{14, 16, 17)} als d, *J* = 11 Hz, von d, *J* = 7 Hz, von d, *J* = 5 Hz erscheint.

Auch die Umsetzung von **5**¹⁸⁾ zu **6** ließ sich in gleicher Weise realisieren.

Wie die leicht verlaufende Säurespaltung des Acetals **3**¹⁹⁾ dürfte auch die Umsetzung **3** → **4** mit der Ionisierung einer Methoxygruppe zum Trishomocyclopropenyl-Kation **7** beginnen¹¹⁾. Der Eintritt des Halogenids in die 2,4-Stellung von **7** überrascht, da andere Nucleophile das Kation **7** bevorzugt in α -Stellung zur Methoxygruppe angreifen, d. h. in der 8-Stellung, wie die Alkohololyse von **4a**²⁰⁾ bzw. **4b**²¹⁾ zeigte. Es ist denkbar, daß bei der Bildung von **4** aus **3** die regiodirektive Wirkung der Methoxygruppe durch Komplexierung mit AlX_3 aufgehoben wird, so daß **7** dann wie die analogen Kationen **8**²²⁾ kinetisch gelenkt durch äquatorialen Angriff an der weniger gehinderten 2,4-Stellung abgefangen wird.



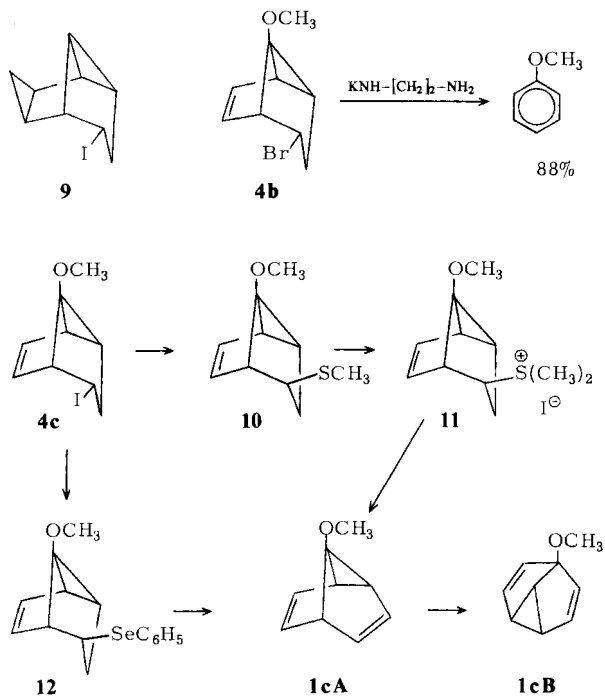
Wie die Solvolyseergebnisse^{20, 21)} nahelegen, dürfte im Kation **7** die Ladung stark an C-8 lokalisiert sein, was eine E1-Eliminierung aus **3** oder **4** zum Methoxysemibullvalen (**1c**) erschwert. So wurde auch bei der Umsetzung von **3** mit Diethylaluminium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid²³⁾ kein **1c** erhalten. Im Gegensatz zum Verhalten des struktur-analogen **9**¹⁵⁾ ließ sich aus **4a** oder **4b** auch unter E2-Bedingungen (Kalium-*tert*-butylat in DMSO/80°C oder $(\text{CH}_3)_3\text{SnN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ /Toluol 110°C) kein Halogenwasserstoff abspalten. Durch Kalium-2-aminoethylamid wurde **4b** in bisher ungeklärter Reaktion zu Anisol gespalten.

Der Grund für diese Schwierigkeiten dürfte darin liegen, daß in **4**, wie im klassischen Fall des *all-trans*-Hexachlorcyclohexans²⁴⁾ kein zur Abgangsgruppe antiperiplanar-ständiger Wasserstoff vorhanden ist. Eine Substitution des Halogenids durch eine andere nucleofuge Gruppe unter Inversion sollte die Lage ändern. Da aber auch die Substitution einer in äquatorialer Position am Cyclohexan fixierten Gruppe erschwert ist²⁵⁾, gelang uns bisher kein Iod/Brom-Austausch an **4b**. Jedoch führte die Umsetzung von **4c** mit Natrium-methanthiolat in HMPT/DMF-Gemischen zum Thioether **10**.

Die axiale Stellung des Substituenten an C-4 von **10** folgte aus dem Kopplungsmuster des 4-H-Signals im ¹H-NMR-Spektrum. **10** wurde ohne weitere Reinigung mit Methyljodid zu **11** methyliert. Die Eliminierung der axial-stehenden Abgangsgruppe in **11** gelang mit Kalium-*tert*-butylat in DMSO bei 25°C, wobei Methoxysemibullvalen **1c** mit über 70% Ausbeute entstand. Bei der Eliminierung mit Dimethyl-Natrium in DMSO/DMF gestaltete sich die Aufarbeitung einfacher.

Ein alternativer Weg zu **1c** erwies sich als weniger günstig: Aus **4c** erhielt man durch Einwirkung von Natrium-phenylselenolat rohes **12**. Dieses ergab nach Oxidation mit

m-Chlorperbenzoesäure²⁶⁾ zwar nachweisbare Mengen an **1c**, dessen Abtrennung aus der Reaktionsmischung war jedoch zu verlustreich.



Das valenzisomere Gleichgewicht

Das erhaltene Methoxysemibullvalen **1c** zeigte folgendes 270 MHz-¹H-NMR-Spektrum:

$\delta = 5.65$ d, $J = 4.9$ Hz, 4-, 6-H	3.15 s, OCH ₃
5.15 d, $J = 4.9$ Hz, 3-, 7-H	3.00 t, $J = 4.9$ Hz, 1-H
3.33 d, $J = 4.9$ Hz, 2-, 8-H	

Das Dublett mit der Intensität 2H bei $\delta = 3.33$ muß den beiden äquivalenten Cyclopropanprotonen zugeordnet werden, die mit einem weiteren Cyclopropanproton bei $\delta = 3.00$ koppeln. Dieser Befund ist nur durch eine dominierende Form **1cB** zu erklären, da in **1cA** das Proton 5-H, das dem Signal bei 3.00 zugeordnet werden müßte, mit einem olefinischen Proton koppeln würde ($J = 2$ Hz, vgl. die Ergebnisse am 1-Cyansemibullvalen⁵⁾). Auch die Größe der Kopplung der beiden olefinischen Protonen (4.9 Hz; 1-Cyansemibullvalen⁵⁾ $J_{3,4} = 5.3$ Hz; $J_{2,3} = 1.4$ Hz) und die chemische Verschiebung für die Protonen 4-, 6-H ($\delta = 5.65$; Semibullvalen **1a** $\delta = 5.59$) zeigen, daß ein Isomeres im Gleichgewicht überwiegt.

Um die Gleichgewichtskonzentration an **1cA** abzuschätzen, wurde die Temperaturabhängigkeit der ¹³C-NMR-Spektren untersucht:

	1c (+32 °C)	1c (-111 °C)	1a (-160 °C) ²⁷⁾
C-2, -8	59.29	45.63	42.2
C-1	52.22	51.57	48.0
C-5	101.30	101.30	(53.1)
C-3, -7	120.83	121.26	121.7
C-4, -6	124.99	131.83	131.8
CH ₃	52.65	52.97	

Die Signale von C-1, C-3, -7, C-5 und CH₃ verändern ihre Lage beim Abkühlen nur geringfügig. Dagegen verschiebt sich die Signallage²⁸⁾ von C-2, -8 und C-4, -6 und nähert sich den Werten, die im Tieftemperaturspektrum des unsubstituierten **1a** beobachtet wurden²⁷⁾. Nachstehendes Diagramm zeigt, daß diese Änderung bei -111 °C noch nicht beendet ist. Es lassen sich Tieftemperaturwerte von 134 ppm und 44 ppm für die C-4, -6 bzw. C-2, -8-Signallagen in **1c** extrapolieren.

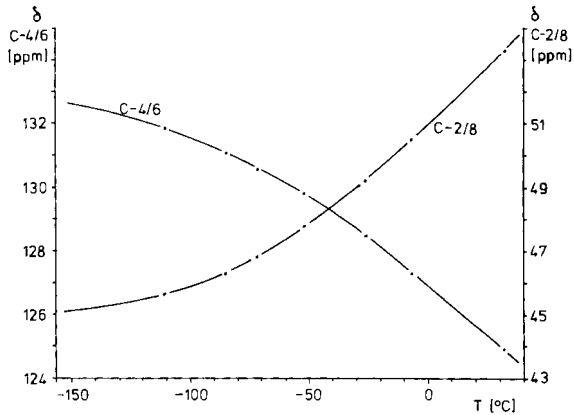
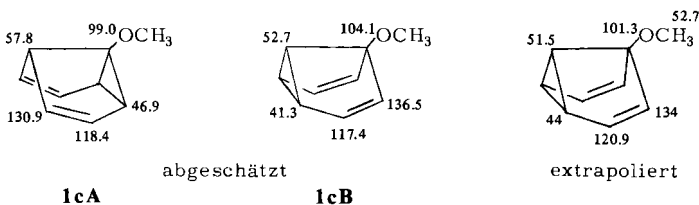


Abb. 1. Extrapolation der Signallagen von C-4, -6 bzw. C-2, -8 in den ¹³C-Tieftemperatur-NMR-Spektren von **1c**

Vergleicht man demgegenüber diese Werte mit den für die beiden Isomere erwarteten Werte²⁹⁾, so werden eigentlich beide Isomere den Verschiebungen gerecht. Allerdings haben ja die ¹H-NMR-Spektren die Dominanz von **1cB** gezeigt. Aus den extrapolierten Grenzwerten und den chemischen Verschiebungen für C-4, -6 und C-2, -8 berechnet man ΔG° -Werte von 1.25–1.35 kcal/mol³⁰⁾. Daraus folgt unter der Annahme, daß ΔG° temperaturunabhängig ist, für -111 °C (162 K) eine Beteiligung von $\approx 1.5\%$ **1cA** am



Gleichgewicht. Da man ein Einfrieren der Valenzisomerisierung erst unterhalb von -150°C erwartet, wird man kaum eine Chance haben, das dort zu $<0.5\%$ beteiligte Isomere **1cA** zu finden.

Auch chemische Argumente könnte man für diese Interpretation heranziehen. Eine nennenswerte Gleichgewichtskonzentration von **1cA** sollte bei Einwirkung von Salzsäure zur Bildung von Bicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien-8-on³¹⁾ Anlaß geben³²⁾. Eine Umsetzung von **1c** mit Salzsäure führte jedoch, sobald sie einsetzte, zur totalen Verharzung, so daß hieraus bisher keine Rückschlüsse gezogen werden können.

Die Bevorzugung des 5-Methoxy-Isomeren **1cB** gegenüber dem 1-Methoxy-Isomeren **1cA** im Gleichgewicht entspricht der theoretischen Voraussage³⁾. Staley³³⁾ weist allerdings darauf hin, daß allein schon die Elektronegativität des Sauerstoffatoms dazu führen müßte, daß die Methoxygruppe das weniger elektronegative sp^3 -C-Atom C-5 gegenüber dem Cyclopropyl-Kohlenstoffatom C-1 als Bindungsort bevorzugt. Aus ähnlichen Gründen überwiegt beim Fluorbullvalen dasjenige Isomere, in dem das Fluor am sp^3 -C-Atom steht³⁴⁾; das Isomere mit cyclopropylständigem Fluor war nicht nachweisbar.

Nach theoretischen Überlegungen^{2, 3)} sollte ein Donorsubstituent in 1,(5)-Stellung des Semibullvalens die Aktivierungsschwelle der Valenzisomerisierung erniedrigen. Anhand der bislang aus den ^{13}C -NMR-Spektren verfügbaren Daten konnte jedoch die Aktivierungsschwelle für die Umlagerung von **1c** nicht bestimmt werden.

Unser Dank gilt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung. Der *Deutschen Shell Chemie GmbH* und der *BASF Aktiengesellschaft* sind wir für Chemikalienspenden zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. S. Berger und Herrn A. Mbonimana möchten wir für die Aufnahme einer Reihe von Tieftemperatur-NMR-Spektren danken.

Experimenteller Teil

Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. — ^1H -NMR: Varian T 60, XL 100, Bruker WH-270, Standard TMS intern; ^{13}C -NMR: Varian CFT 20, Bruker HX-90, WH-270; IR: Perkin-Elmer 157 und 457; MS: Varian 711.

1. *4-endo-Chlor-1-methoxytricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en (4a)*: a) Zu 3 ml Diethylaluminiumchlorid in 75 ml Ether tropfte man bei 0°C während 15 min eine Lösung von 2.1 g (13 mmol) *endo*-8,8-Dimethoxytricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**3**)¹¹⁾ in 25 ml Ether. Nach 20 min unter Rückfluß wurde vorsichtig mit 30proz. Schwefelsäure hydrolysiert, die etherischen Phasen mit je 30 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die Destillation ergab 2.0 g (90%) **4a** vom Sdp. $86-89^{\circ}\text{C}/11$ Torr. Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch gereinigt (1.6 m \times 2.5 cm-Säule mit SE 30, 120°C , 470 ml N_2/min). — IR (Film): 2950, 1460, 1400, 1240, 1140, 1020, 850, 780, 750 cm^{-1} . — ^1H -NMR (CDCl_3): $\tau = 7.46-8.58$ (m, 4H), 6.66 (s, 3H), 6.54 (m, 1H), 5.44–5.68 (m, 1H), 4.22 (m, 2H), siehe auch Lit.⁷⁾. — MS (70 eV): $m/e = 170, 135, 108, 91, 78, 65$.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ClO}$ (170.7) Ber. C 63.36 H 6.51 Cl 20.79 Gef. C 63.49 H 6.62 Cl 20.67

b) *Mit AlCl_3* : Zu einer eiskalten Lösung von 6.8 g (50 mmol) wasserfreiem AlCl_3 in 75 ml trockenem Ether wurde innerhalb von 15 min eine Lösung von 8.4 g (50 mmol) **3** in 30 ml Ether getropft. Nach 20 min. Rühren hydrolysierte man langsam mit 100 ml Eiswasser und extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden wie oben aufgearbeitet: 5.17 g (76%) **4a**.

2. *4-endo-Brom-1-methoxytricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en (4b)*: Entsprechend der Vorschrift 1. b): 73% **4b** vom Sdp. 28–31°C/10⁻⁴ Torr. – IR (Film): 2950, 1460, 1400, 1240, 1140, 1020, 780 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄)⁷⁾.

C₉H₁₁BrO (214.9) Ber. C 50.26 H 5.12 Gef. C 50.39 H 5.21

3. *4-endo-Iod-1-methoxytricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en (4c)*: Aus wasserfreiem AlI₃ entsprechend den Angaben unter 1. b) bei 1 h Reaktionsdauer 78% **4c** vom Sdp. 44–46°C/10⁻⁴ Torr. – IR (Film): 2950, 1460, 1400, 1240, 1140, 1110, 770 cm⁻¹.

C₉H₁₁IO (261.9) Ber. C 41.24 H 4.20 Gef. C 41.44 H 4.25

4. *4-Chlor-1-methoxy-3,3-dimethyltricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en (6)*: Aus 8,8-Dimethoxy-3,3-dimethyl-endo-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]oct-6-en (**5**) und Aluminiumchlorid erhielt man wie unter 1. b) 61% **6**, das sich beim Stehenlassen rasch zersetzte. Zur Analyse wurde eine Probe wie unter 1. a) gaschromatographisch gereinigt. – IR (Film): 3000, 1460, 1370, 1260, 1150, 1110, 1060, 1010, 820, 800, 710 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): τ = 9.0 (s, 3 H), 8.85 (s, 3 H), 8.05 (m, 2 H), 6.75 (s, 3 H), 6.55 (m, 1 H), 5.8 (d, 1 H), 4.3 (m, 2 H).

C₁₁H₁₅ClO (198.7) Ber. C 66.48 H 7.63 Cl 17.85 Gef. C 65.01 H 7.47 Cl 17.52

5. *Reaktion von 4-endo-Brom-1-methoxytricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en (4b) mit Kalium-2-aminoethylamid*: Zu 1.0 g (10 mmol) Kaliumhydrid, das durch Waschen mit n-Hexan vom Öl befreit war, tropfte man unter Kühlung 30 ml wasserfreies 1,2-Ethandiamin. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurden 2.00 g (9.3 mmol) **4b** eingespritzt. Unter Violettfärbung erwärmte sich die Reaktionsmischung auf ca. 50°C. Nach 30 min wurde vorsichtig mit 30 ml Eiswasser hydrolysiert und 4mal mit je 20 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und i. Vak. fraktioniert: 0.89 g (89%) Anisol, das anhand der spektroskopischen Daten identifiziert wurde.

6. *(1-Methoxytricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en-exo-4-yl)-dimethyl-sulfonium-iodid (11)*: Zu einer Aufschlämmung von 0.90 g (113 mmol) Lithiumhydrid in 40 ml trockenem DMF tropfte man unter Kühlung langsam 7.2 g (150 mmol) Methanthiol. Nach beendeter Wasserstoffentwicklung wurden 1.1 g (4.2 mmol) 4-endo-Iod-1-methoxytricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en (**4c**) zugegeben. Nach 24stdg. Rühren wurde mit 100 ml Wasser versetzt und 4mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 672 mg (88%) rohes **10**, das folgende spektroskopische Daten zeigte: IR (Film): 3000, 1460, 1410, 1230, 1140, 1110, 845, 770, 690 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄) siehe Lit.⁷⁾.

730 mg (4.0 mmol) des rohen **10** wurden in 20 ml wasserfreiem Ethanol mit 1 ml Methyljodid **3d** belassen. Die ausgefallenen farblosen Kristalle des Sulfoniumsalzes **11** wurden zweimal aus Ethanol/Ether umkristallisiert: 830 mg (64%) vom Schmp. 136–137°C. – IR (KBr): 1410, 1310, 1240, 1150, 1020, 780 cm⁻¹. – ¹H-NMR (D₂O) siehe Lit.⁷⁾.

C₁₁H₁₇IOS (324.2) Ber. C 40.72 H 5.30 Gef. C 40.77 H 5.31

7. *5-Methoxytricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien (1c)*: a) Aus **11**: Zu einer Lösung von 4.07 g (12.6 mmol) Sulfonium-iodid **11** in 20 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid und 20 ml wasserfreiem THF wurde unter Stickstoff 1.06 g (24 mmol) Natriumhydrid gegeben. Die langsame Gasentwicklung war nach etwa 1stdg. Rühren beendet. Nach einer weiteren Stunde wurde die dunkelbraune Lösung unter Kühlung mit 50 ml Wasser hydrolysiert und 4mal mit je 20 ml Petrolether (40–60°C) extrahiert. Die organischen Extrakte wurden mit wenig Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und über eine kurze Kolonne auf 5 ml eingengt. Der Rückstand wurde gaschromatographisch (1.5 m × 0.5 cm-Säule mit 4.5% SE 30 auf Chromosorb G, 110°C, 400 ml

N_2 /min) gereinigt: 1.28 g (76%) 5-Methoxysemibullvalen (**1c**) als blaßgelbes Öl vom Sdp $19^\circ C/10^{-2}$ Torr.

$C_9H_{10}O$ (134.1) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.46 H 7.39

b) Über 1-Methoxy-4-exo-phenylselenotricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en (**12**): 1.20 g (3.85 mmol) Diphenyldiselenid wurden in 20 ml wasserfreiem DMF unter Stickstoff nach und nach mit 277 mg (7.7 mmol) $NaBH_4$ versetzt. Zur entfärbten Lösung wurden 1.83 (7.0 mmol) **4c** gegeben und 5 d bei $80^\circ C$ gerührt. Nach Hydrolyse mit 50 ml Wasser wurde viermal mit je 30 ml Petrolether ($40-60^\circ C$) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Der als gelbes Öl zurückbleibende Selenoether **12** (1.69 g, 83%) ließ sich weder chromatographisch noch destillativ reinigen. Laut 1H -NMR enthält er noch ca. 10% Verunreinigung. – IR (Film): 3000, 1490, 1450, 1405, 1030, 745, 700 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): $\tau = 8.15$ (m, 2H), 7.93 (m, 1H), 6.89 (m, 1H), 6.78 (s, 3H), 6.80 (m, 1H), 4.39–4.80 (m, 2H), 2.46–3.05 (m, 5H).

2.70 g (9.28 mmol) des rohen **12** wurden in 25 ml Methylenchlorid bei $-30^\circ C$ unter Rühren portionsweise mit 3.64 g (10.0 mmol) eines *m*-Chlorperbenzoesäure/*m*-Chlorbenzoesäure-Gemisches versetzt. Nach 30 min wurde noch 0.5 h auf $40^\circ C$ erwärmt. Anschließend wurde zweimal mit 20 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wurde bei 100 Torr über eine kleine Kolonne eingengt: 1.73 g Rückstand, der laut 1H -NMR ca. 0.25 g **1c** enthielt.

Literatur

- ¹⁾ H. E. Zimmermann und G. L. Grunewald, J. Am. Chem. Soc. **88**, 183 (1966).
- ²⁾ M. J. S. Dewar und W. W. Schoeller, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1481 (1971); M. J. S. Dewar und H. Lo, ebenda **93**, 7201 (1971).
- ³⁾ R. Hoffmann und W. D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971).
- ⁴⁾ D. R. James, G. H. Birnberg und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7465 (1974).
- ⁵⁾ L. A. Paquette und W. E. Volz, J. Am. Chem. Soc. **98**, 2910 (1976).
- ⁶⁾ S. W. Staley, M. A. Fox und A. Cairncross, J. Am. Chem. Soc. **99**, 4524 (1977).
- ⁷⁾ Kurzmittlung: R. W. Hoffmann, N. Haevel und F. Frickel, Angew. Chem. **89**, 491 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 475 (1977).
- ⁸⁾ Zusammenstellung z. B. bei R. K. Russell, R. W. Wingard jr. und L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7483 (1974); R. Askani, I. Gurang und W. Schwertfeger, Tetrahedron Lett. **1975**, 1315; T. Teitei und D. Wells, ebenda **1975**, 2299; M. Rull, F. Serratos und J. Vilarrassa, ebenda **1977**, 4549; P. M. Kwantes, R. F. Schmitz, C. Boutkan und G. W. Klumpp, ebenda **1978**, 3237.
- ⁹⁾ D. Bryce-Smith, Pure Appl. Chem. **34**, 193 (1973).
- ¹⁰⁾ A. Gilbert und M. W. bin Samsudin, Angew. Chem. **87**, 540 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 552 (1975).
- ¹¹⁾ R. Bicker, H. Kessler und A. Steigel, Chem. Ber. **107**, 3053 (1974).
- ¹²⁾ M. A. Battiste, persönliche Mitteilung, Juni 1975.
- ¹³⁾ Vgl. auch R. W. Hoffmann, F. Frickel und K. Blatt, Chem. Ber. **108**, 831 (1975).
- ¹⁴⁾ R. I. Kagi und B. L. Johnson, Austr. J. Chem. **28**, 2175 (1975).
- ¹⁵⁾ M. A. Battiste und R. A. Fiato, J. Org. Chem. **43**, 1282 (1978).
- ¹⁶⁾ H. Tanida, T. Tsuji und T. Irie, J. Am. Chem. Soc. **89**, 1953 (1967); M. A. Battiste, C. L. Deyrup, R. E. Pincock und J. Haywood-Farmer, ebenda **89**, 1954 (1967).
- ¹⁷⁾ J. S. Haywood-Farmer und R. E. Pincock, J. Am. Chem. Soc. **91**, 3020 (1969); P. G. Gassman und A. F. Fentiman jr., ebenda **92**, 2551 (1970).
- ¹⁸⁾ R. W. Hoffmann und F. Frickel, Synthesis **1975**, 444.
- ¹⁹⁾ G. Lamaty, M. Malaval, J. P. Roque und P. Geneste, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 4563.
- ²⁰⁾ M. A. Battiste, persönliche Mitteilung, Juni 1975.
- ²¹⁾ N. Haevel, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1976.
- ²²⁾ H. Tanida, Acc. Chem. Res. **1**, 239 (1968); J. Haywood-Farmer, Chem. Rev. **74**, 315 (1974); G. D. Sargent und M. A. Herkenham, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2892 (1972).
- ²³⁾ A. Yasuda, S. Tanaka, K. Oshima, H. Yamamoto und H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6513 (1974).

- ²⁴⁾ E. D. Hughes, C. K. Ingold und R. Pasternak, *J. Chem. Soc.* **1953**, 3832.
- ²⁵⁾ E. L. Eliel in M. S. Newman, Herausg., *Steric Effects in Organic Chemistry*, S. 125, John Wiley & Sons, London 1956.
- ²⁶⁾ D. N. Jones, D. Mundy, R. D. Whitehouse, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 86; für weitere Literatur s. H. J. Reich, J. M. Renga und I. L. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5434 (1975).
- ²⁷⁾ A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski und J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2887 (1974).
- ²⁸⁾ Eine Verbreiterung der Signale von C-2, -8 und C-4, -6 in den am XL 100 in Marburg gewonnenen Spektren ließ sich nicht reproduzieren und könnte auf mangelnde Temperaturkonstanz bei den ursprünglichen Messungen beruhen.
- ²⁹⁾ Berechnet aus den Inkrementen für die Methoxygruppe ($\alpha = +51.0$; $\beta = +4.7$; $\gamma = -3.3$; $\delta = -0.9$ ppm), die aus Methoxycyclohexan bestimmt wurden. Das Verfahren ist naturgemäß recht grob.
- ³⁰⁾ Zunächst wurden die weniger von den Fehlern der Grenzwerte abhängenden ΔG° -Werte bei hohen Temperaturen berechnet. Daraus läßt sich bei tiefen Temperaturen der Anteil von **1cA** gut abschätzen und ein neuer Verschiebungsgrenzwert für **1cA** ermitteln, der erneut für die Hochtemperaturauswertung herangezogen wurde. Das Verfahren wurde wiederholt bis gute Konstanz erreicht war.
- ³¹⁾ G. W. Klumpp, G. Ellen und F. Bickelhaupt, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **88**, 474 (1969).
- ³²⁾ E. Wenkert, R. A. Mueller, E. J. Reardon jr., S. S. Sathe, D. J. Scharf und G. Tosi, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 7428 (1970); J. Ors und R. Srinivasan, *J. Org. Chem.* **42**, 1321 (1977).
- ³³⁾ S. Staley, University of Maryland, Persönliche Mitteilung vom 8. 9. 1977.
- ³⁴⁾ J. F. M. Oth, R. Merenyi, H. Röttele und G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3941.

[455/78]