

Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, VII¹⁾

Die selektive Hydrierung 1,1-disubstituierter Cyclopropanderivate

Claus Gröger, Hans Musso* und Ingrid Roßnagel

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 3. März 1980

Bei der Hydrierung 1,1-disubstituierter Cyclopropanderivate **1** bewirken elektronenabgebende Reste (R = Alkyl, CH₂OH, OR) die Hydrogenolyse der C-2–C-3-Bindung zu **2**, elektronenanziehende Substituenten (R = CO₂R, COR, CN) dagegen die Öffnung der C-1–C-2-Bindung unter Bildung der Produkte **3**. 1,1-Bis(trifluormethyl)cyclopropan ließ sich nicht hydrieren.

Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, VII¹⁾

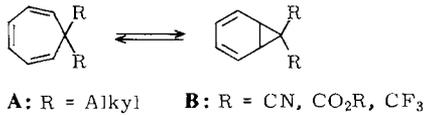
Selective Hydrogenation of 1,1-Disubstituted Cyclopropane Derivatives

On hydrogenation of 1,1-disubstituted cyclopropane derivatives **1** hydrogenolysis of the C-2–C-3 bond to yield **2** is promoted by electron releasing groups (R = alkyl, CH₂OH, OR). On the other hand the presence of electron attracting substituents (R = CO₂R, COR, CN) causes opening of the C-1–C-2 bond and formation of products **3**. 1,1-Bis(trifluoromethyl)cyclopropane could not be hydrogenated.

Die Hydrogenolyse normaler Kohlenstoff-Kohlenstoff-Einfachbindungen ist zwar ein exothermer Vorgang ($C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2 CH_4 + 64 \text{ KJ}$), erfordert aber aktive Nickel-Palladium- oder Platin-Katalysatoren und meist Temperaturen über 300°C. Neuerdings haben *Grubmüller, v. R. Schleyer* und *McKervey*²⁾ den Abbau einer Ethylgruppe am Adamantangerüst durch Hydrierung mit Nickel auf Aluminiumoxid bei nur 190°C beobachtet. Daß gespannte kleine Ringe leichter durch Hydrierung zu öffnen sind, zeigten *Willstätter* und *Bruce* bereits 1907³⁾; am Nickelkatalysator lieferte Cyclopropan bei 80°C Propan und Cyclobutan bei 180°C n-Butan. Besonders in hochgespannten polycyclischen Verbindungen wie Cuban⁴⁾, Basketan^{5,6)} oder Snoutan⁶⁾ werden C–C-Einfachbindungen in kleinen Ringen bei Raumtemperatur und Normaldruck über Palladium- und Platinkatalysatoren in Minuten und Stunden hydrierend gespalten.

Bei mono- und 1,1-disubstituierten Cyclopropanderivaten **1** gibt es zwei Möglichkeiten. Es kann die gegenüberliegende Bindung a zum Produkt **2** oder die angrenzende Bindung b zum Verbindungstyp **3** geöffnet werden. Aus den zahlreichen von *Newham*⁷⁾ zusammengefaßten Beispielen in der Literatur erkennt man, daß bevorzugt die zum am höchsten substituierten C-Atom gegenüberliegende Bindung gebrochen wird. Sterische Hinderung und der „elektrophobe Alkyl-Effekt“ wurden als Ursachen genannt⁸⁾. *Irwin* und *McQuillin*⁹⁾ führen den dirigierenden Einfluß bei der Ringöffnung auf die elektronischen Eigenschaften des Substituenten zurück, ohne dies näher zu erläutern.

Eine einleuchtende theoretische Erklärung für den Einfluß von Substituenten auf die Festigkeit der Bindungen im Cyclopropan haben inzwischen *Hoffmann* und *Stohrer*¹⁰⁾ sowie *Günther*¹¹⁾ am Beispiel des Cycloheptatrien (**A**) \rightleftharpoons Norcaradien (**B**)-Gleichgewichts gegeben. Elektronenspendende Substituenten drücken Elektronen in das unterste nicht besetzte ψ_4 -Walsh-Orbital des Dreiringes und verstärken den antibindenden Charakter zwischen C-2 und C-3, dadurch wird also die gegenüberliegende Bindung a geschwächt. Elektronenabzug durch Substituenten erfolgt aus dem obersten besetzten ψ_3 -Walsh Orbital und vermindert damit den antibindenden Charakter der gleichen Bindung a sowie den bindenden Charakter der angrenzenden Bindung b, d. h. die Bindung a wird dadurch gegenüber Bindung b verstärkt.



Starke Bindung bedeutet kurze Bindung, schwache Bindung entsprechend größeren Abstand der C-Atome. Es gibt eine Reihe von Strukturbestimmungen, die den eben abgeleiteten Substituenteneinfluß auf die Bindungslängen im Cyclopropan bestätigen; z. B.: 7,7-Dicyan-2,5-dimethylbicyclo[4.1.0]hepta-2,4-dien¹²⁾ und andere Cyan-¹³⁾, Ester-¹⁴⁾, Phenyl-, Carbonyl-¹⁵⁾ sowie Dialkyl-^{16,17)} substituierte Cyclopropanderivate. Bei der Hydrierung polycyclischer Käfigverbindungen mit Cyclopropan- und Cyclobutanringen war es aufgefallen, daß immer die längste, am weitesten durch die Molekülgeometrie vorgespannte und deshalb schwächste Bindung im kleinen Ring zuerst aufgeht^{6,18)}.

Tab.: Hydrierungsprodukte 2, 3 1,1-disubstituierter Cyclopropanderivate 1

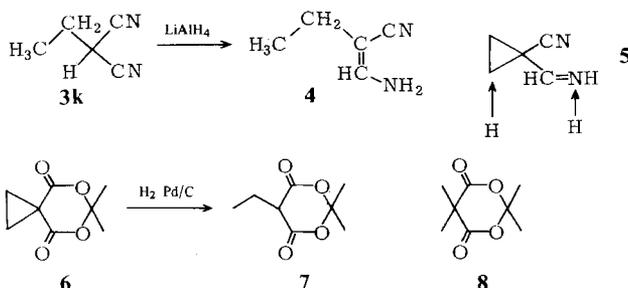
 1	\longrightarrow	R	 2	oder 3	
a		CH ₃	l ^{*)}	+	—
b		CH ₂ OH	l	+	—
c		OH	l	+	—
d		OCH ₃	l	+	—
d'		OH, OCH ₃	l	+	—
e		OCOCH ₃	s	+	—
e'		OH, OCOCH ₃	s	+	—
f		CO ₂ H	l	—	+
g		CO ₂ CH ₃	l	—	+
h		CO ₂ C ₂ H ₅	l	—	+
i		CONH ₂	l	—	+
k		CN	s	—	+
l		COCH ₃	s	—	+
m		CH=CH ₂ ²¹⁾	s	—	+
n		C ₆ H ₅ ^{9,27)}	s	—	+
o		CF ₃	s	—	—

^{*)} Langsam (10–24 h) bzw. schnell (0.2–1 h).

Aus diesen Gründen wurden die in der Tabelle aufgeführten Cyclopropanderivate **1** mit Palladium auf Kohle in Methanol unter Normalbedingungen hydriert. Die Hydrierungsprodukte wurden gaschromatographisch und spektroskopisch an Hand von authentischen Proben beider möglichen Produkte **2** und **3** identifiziert. Es wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, das andere Isomere zu finden. In allen Fällen können Verunreinigungen bis 1%, in den meisten Fällen sogar bis hinab zu 0.1% ausgeschlossen werden. Wie die Theorie es fordert, erhält man mit elektronenabstoßenden Resten nur 2-substituierte Propanderivate **2**, mit elektronenziehenden Substituenten ausschließlich Spaltung der Bindung b zu 1-substituierten Propanen vom Typ **3**. Die hohe Selektivität ist überraschend. Einige Ergebnisse wurden bereits mitgeteilt¹⁹; einige Details und Besonderheiten werden im Anschluß kommentiert.

Bei der Hydrierung der Verbindungen **1d**, **d'**, **e** und **e'** trat z. T. Reaktion mit dem Solvens bzw. Hydrolyse bei der Aufarbeitung ein. Durch Umsetzung der frischen Hydriergemische mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin konnte sichergestellt werden, daß nur Derivate des Acetons entstanden waren und keine des Propionaldehyds. Die Hydrierung von **1e** lieferte 2-Propanol und keine Spur 1-Propanol oder Propionaldehyd.

Bei der Hydrierung des Dinitrils **1k** wurde der Wasserstoff rasch aufgenommen, und zwar bis zu zwei Moläquivalent. Als Hauptprodukt wurde 2-(Aminomethylen)butyronitril (**4**) isoliert.

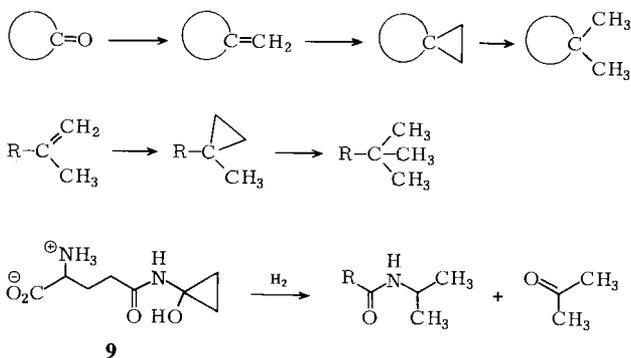


Entnimmt man Proben während der Hydrierung, so kann man bis zu 30% Ethylmalononitril (**3k**) gaschromatographisch nachweisen, jedoch kein Dimethylmalononitril (**2k**). Zum Vergleich wurde das Enamin **4** aus **3k** durch Reduktion mit LiAlH_4 analog Lit.²⁰ dargestellt. Es wurde nicht entschieden, ob alles **4** über **3k** entsteht. Auch eine 1,4-Addition des Wasserstoffs an eine Zwischenstufe **5** auf dem Katalysator ist denkbar, wie es bei der Hydrierung von Vinylcyclopropan-Derivaten⁷⁾ **1m** zu **3m** in einer folgenden Arbeit²¹⁾ näher untersucht wird.

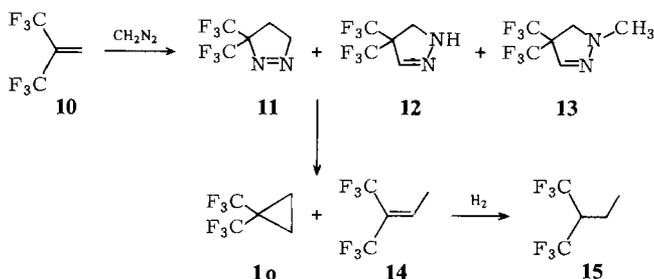
Spiro[cyclopropan-2-ylidene]malononitril (**6**) lieferte bei *Danishefsky* und *Singh*²²⁾ nur das Ethylderivat **7**. Das wurde überprüft und bestätigt, 0.1% des Dimethylderivates **8** hätte man erkennen müssen. Für die Hydrierung von Cyclopropylketonen gibt es genügend Beispiele in der neueren Literatur²³⁾, auch bei Steroid-²⁴⁾ und Propellanketonen^{25,26)}, die zeigen, daß nur eine angrenzende Bindung b geöffnet wird. Hier wurde nur das 1,1-Diacetylcyclopropan **11** hydriert und als Hauptprodukt 3-Ethylacetylaceton (**31**) identifiziert. Im Gaschromatogramm des rohen Hydrieransatzes erkannte man nach der Peakfläche ca. 1% einer Substanz, die in der Retentionszeit mit 3,3-Dimethylacetylaceton (**21**) übereinstimmte.

Phenylcyclopropane wurden von *Irwin* und *McQuillin*⁹⁾ untersucht. Die Nacharbeitung²⁷⁾ an Phenyl- und 1,1-Diphenylcyclopropan (**1n**) ergab volle Übereinstimmung. Mit Palladium wird nur die angrenzende Bindung zu **3n** gespalten. Mit Pt- und Rh-Katalysatoren ist die Selektivität geringer, und die Phenylgruppen werden auch angegriffen.

Viele Beispiele aus der älteren^{7,8)} und neueren^{28,29,30)} Literatur bestätigen die durch den induktiven, elektronenabgebenden Effekt der Alkylgruppen bewirkte Öffnung der gegenüberliegenden Bindung. Hier wurde nur die Hydrierung des Dimethylcyclopropan **1a** wiederholt. Mit Pd/C in Methanol und Pt in Eisessig entsteht bei 0°C nur Neopentan (**2a**); 2-Methylbutan (**3a**) konnte im GC und NMR-Spektrum bis 1% ausgeschlossen werden. Präparative Anwendungen sind die Überführung cyclischer Ketone in die gem. Dimethylverbindungen^{7,28,29)} und der Aufbau von *tert*-Butylgruppen aus Isopropenylgruppen³⁰⁾:



Auch die Hydrierung von Coprin (**9**)³¹⁾ durch *Lindberg*, *Berkman* und *Wickberg*³¹⁾ zu Isopropylamin und Aceton unterstreicht die Ergebnisse bei **1c-e**.



Zuletzt sei noch das Bis(trifluormethyl)cyclopropan (**1o**) erwähnt. Die Synthese von **1o** gelang erst nach einigen Anläufen³²⁾ schließlich durch Addition von Diazomethan an das Hexafluorobuten³³⁾ **10** zum Gemisch von **11**, **12** und **13**, das gaschromatographisch getrennt werden konnte. Die Pyrolyse führte zu **1o** und dem Hexafluorobuten **14**, dessen Hydrierungsprodukt **15** als Referenzsubstanz hier auch benötigt werden sollte. Eine Hydrierung von **1o** konnte jedoch weder mit Pd/C in Methanol noch mit PtO₂ in Eisessig bis 100°C und 150 at in 170 h nachgewiesen werden.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung, Frau I. Süß, Frau A. Kuiper und Frau I. Mayer für zahlreiche Spektren und analytische Bestimmungen.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop, nicht korr. – IR: Perkin-Elmer 421. – $^1\text{H-NMR}$: Varian A-60 und Bruker WH 90, in CDCl_3 , TMS als interner Standard, bei ^{19}F CFCl_3 . – MS: Varian MAT CH-5, 70 eV. – GC analytisch: Perkin Elmer F 6 und 900, präparativ: Wilkens Autoprep A 700, Säulentyp, Länge und Temperatur werden bei jedem Fall vermerkt. – Analytische DC: DC-Mikrokarten SI-F von Riedel-de Haen. – Lösungen wurden in der Regel über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer i. Vak. abgedampft. – Hydrierkatalysatoren: 10% Palladium auf Aktivkohle (Pd/C) von Merck; Platinoxid (99.8% PtO_2) Degussa.

Allgemeine Hydrierbedingungen: In zwei Schenkeln eines thermostatisierten ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) Hydriergefäßes von ca. 30 ml Gesamtvolumen werden zunächst getrennt 1.0 mmol Substanz und 100 mg Katalysator in je 0.5 ml Methanol (p. a.) mit Wasserstoff gesättigt. Dann vereinigt man durch Kippen um 180°C den Inhalt beider Schenkel in einem dritten und beginnt unter Rühren mit einem Magnetstab den Wasserstoffverbrauch an der thermostatisierten Gasbürette auf ± 0.1 ml abzulesen.

Druckhydrierungen wurden in einem heiz- und schüttelbaren V 2 A-Stahlautoklaven mit einer 205×12 mm-Bohrung bei 150 – 180 at ausgeführt. In jedem Fall filtrierte man die Hydrierlösungen durch eine Säule (1.0×5 cm) aus geglühtem Natriumsulfat und ermittelte GC- und NMR-Daten. Schwerflüchtige Verbindungen wurden durch Abdampfen rein isoliert. Bei einigen leichtflüchtigen Produkten gab man ca. 1 ml reines n-Pentan oder Benzol bzw. CDCl_3 zu, entfernte die Hydrierlösungsmittel Methanol oder Eisessig durch Auswaschen mit Wasser und bestimmte die Produkte in der getrockneten Lösung entsprechend an Hand authentischer Proben.

2-(Aminomethylen)butyronitril (4)

a) Nach Lit.³⁴⁾ tropfte man zur Lösung von 0.35 g Lithiumalanat in 50 ml Ether/THF (4:1) unter Rühren eine Lösung von 0.94 g Ethylmalononitril (3k)³⁵⁾ in 5 ml Ether/THF. Nach 2 h versetzte man mit Wasser und trennte die organische Phase ab. Nach Abziehen der Lösungsmittel erhielt man 0.30 g (32%) eines gelblichen Öls, das nach dem NMR-Spektrum als *cis-trans*-Gemisch erschien. Die Destillation bei 0.1 Torr/ 70°C lieferte ein farbloses einheitliches Produkt. Schmp. des Pikrates 248°C . – $^1\text{H-NMR}$, δ : t 1.08 (CH_3), q 2.02 (CH_2), s 5.3 (NH_2), t 6.66 (=CH). – IR (CDCl_3): 3510, 3410 (NH_2), 2970, 2935, 2860 (CH), 2190 (CN)? 1650 (C=C) ... cm^{-1} .

$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ (96.1) Ber. C 62.47 H 8.39 N 29.14

Gef. C 62.57 H 8.36 N 29.04 Molmasse 96 (MS)

b) Bei der Hydrierung von 94 mg **1k** oder **3k** in 1.5 ml Methanol mit 100 mg Pd/C wurden in 1 h ca. 2 bzw. 1 Moläquivalent Wasserstoff aufgenommen. Nach Abdampfen der filtrierten Lösung erhält man je 40 mg (42%) eines gelblichen Öls, die spektroskopisch mit dem nach a) erhaltenen Rohprodukt übereinstimmten.

Hydrierung von 2',2'-Dimethylspiro[cyclopropan-1,5'-[1,3]dioxan]-4',6'-dion (Spiro[cyclopropan-meldrumsäure]) (6)²²⁾: Eine Lösung von 170 mg **6** in 10 ml Methanol wurde mit 150 mg Pd/C bei Raumtemp. hydriert, wobei 1 mol Wasserstoff in 30 min aufgenommen wurde, nach 1.5 h (27 ml H_2) wurde filtriert, abgedampft und der Rückstand getrocknet. Man erhielt 166 mg (97%) farblose Kristalle vom Schmp. 109°C , die nach dem NMR-Spektrum³⁶⁾ und Schmp. $107 - 109^\circ\text{C}$ ³⁷⁾ reines **7** sind und keine Spur 5,5-Dimethylmeldrumsäure (**8**) erkennen ließen.

Hydrierung von 1,1-Diacetylcyclopropan (11): Eine Lösung von 125 mg **11** in 10 ml Methanol wurde mit 100 mg Pd/C bei Raumtemp. hydriert, wobei nach 1 h 24 ml H₂ (ber. 1.0 mol, 24 ml) aufgenommen waren und die Hydrierung praktisch zum Stillstand kam. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. verblieb quantitativ ein rosafarbenes Öl, das nach dem GC an einer 1G3-Säule bei 105 °C 87% *3-Ethyl-2,4-pentandion* (**31**) (Ret.-Zeit 0.69), 1% *3,3-Dimethyl-2,4-pentandion* (**21**) (0.57) und kein Ausgangsmaterial (1.00) mehr enthielten, jedoch vier Nebenprodukte mit ca. 3, 5, 3.6 und 1.4% (0.79, 0.83, 0.98, 1.02 min). Eine Probe davon lieferte in wenig Methanol mit gesättigter Kupferacetatlösung graugrüne Nadeln des Kupferkomplexes (80%), die, aus Benzol/Cyclohexan umkristallisiert, im Schmp. 250 °C und IR-Spektrum mit einer authent. Probe des Kupferkomplexes von **21** übereinstimmen.

Bis(trifluormethyl)pyrazoline 11 – 13: Unter Belichten mit einer Quecksilberhochdrucklampe HPR (Philipps) und starkem Rühren gab man zu einer Lösung von 5.3 g Hexafluorisobuten **10**³³⁾ in 50 ml Ether innerhalb von 10 min ca. 0.8 mol Diazomethan in 160 ml Ether. Nach 3 h war die Lösung entfärbt. Man destillierte den Ether ab und fraktionierte den bräunlichen Rückstand i. Vak. Bei 25–30 Torr/25–36 °C gingen 3.5 g (54%) einer farblosen Flüssigkeit über, die je nach Temperatur und Diazomethanüberschuß wechselnde Mengen der Pyrazoline enthielt.

Temp.	CH ₂ N ₂ -Überschuß	11	12	13
0 °C	16	36%	1	63%
– 5 bis – 10 °C	5	50%	45%	5%
– 25 °C	1	95%	–	5%

Die gaschromatographische Trennung an einer OV 210-Säule bei 50 °C lieferte reines **13** mit einer Retentionszeit von 19 min; an einer DEGS-Säule bei 40 °C trennten sich **12** (16min) und **11** (23 min).

3,3-Bis(trifluormethyl)-1-pyrazolin (**11**): Sdp. 140–150 °C, $n_D^{20} = 1.3485$. – C₅H₄F₆N₂ (206.1) Molmasse 206 (MS). – ¹H-NMR, δ : t 2.00 (CH₂C), t 4.90 (CH₂N). – ¹⁹F: s $\delta = 73.75$.

4,4-Bis(trifluormethyl)-2-pyrazolin (**12**): Sdp. 140–150 °C, $n_D^{20} = 1.3835$. – Molmasse 206 (MS). – ¹H-NMR, δ : s 3.22 (CH₂N), 6.05 (breit NH), s 6.73 (=CH). – ¹⁹F: s $\delta = 77.66$.

1-Methyl-4,4-bis(trifluormethyl)-2-pyrazolin (**13**): Sdp. 140–150 °C, $n_D^{20} = 1.3622$. – C₆H₆F₆N₂ (220.1) Molmasse 220 (MS). – ¹H-NMR, δ : s 3.18 (CH₃), s 3.30 (CH₂), s 6.52 (=CH). – ¹⁹F: s $\delta = -73.94$.

1,1-Bis(trifluormethyl)cyclopropan (**10**): Das Gemisch der Pyrazoline **11–13** wurde in Analogie zu Lit.³⁸⁾ durch Eintropfen in einen auf 180 °C heißen Kolben im N₂-Strom verdampft und der Gasstrom durch ein ansteigendes 20 × 1.6 cm-Glasrohr geleitet, das mit einem pulverigen Gemisch aus 1.0 g Pt-Asbest und 3.0 g KOH gefüllt und im elektrischen Ofen auf 330 °C geheizt war. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde so eingestellt, daß die Kontaktzeit am Katalysator 10–20 sec betrug. Das austretende Gemisch wurde bei –78 °C in Kühlfallen ausgefroren und fraktioniert. Die erste Fraktion (Sdp. 35–60 °C) enthielt mit ca. 60% Ausb. ein 1 : 1 Gemisch der Produkte **10** und **14**, die höhersiedende Ausgangsmaterial, das wieder eingesetzt wurde. Bei gaschromatographischer Trennung an einer 3-m-Squalansäule bei 0 °C (H₂) erhielt man mit rel. Retentionszeiten von 1.00 und 1.43 als farblose Flüssigkeiten:

10: Ausb. 17%, Sdp. 35–45 °C; Schmp. –55 bis –50 °C. – ¹H-NMR, δ : verbr. s 1.24. – ¹⁹F: s $\delta = -69.15$.

C₃H₄F₆ (178.1) Ber. C 33.72 H 2.27 F 64.01

Gef. C 33.88 H 2.32 F 63.50 Molmasse 178 (MS)

1,1,1-Trifluor-2-(trifluormethyl)-2-buten (14): Ausb. 15%, Sdp. 53–56°C (Lit.³⁹ 53.7°C). – ¹H-NMR, δ : m 2.02 (CH₃); q 6.86 (=CH). – ¹⁹F: m δ = –59.93; m –65.78. – Molmasse: 178 (MS).

1,1,1-Trifluor-2-(trifluormethyl)butan (15): 180 mg **14** hydrierte man in 1.5 ml Methanol mit 100 mg Pd/C. Nach 3 h war die H₂-Aufnahme mit 24 ml beendet. Das Produkt wurde an einer 3-m-Squalan-Säule bei 0°C vom Lösungsmittel getrennt. 90 mg (50%) einer leicht beweglichen farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 25–30°C. – ¹H-NMR, δ : t 1.06 (CH₃), quint 1.82 (CH₂), quint 2.73 (CH). – ¹⁹F: d δ = –68.35.

Literatur

- 1) VI. Mitteil.: siehe Lit.⁴⁾; V. Mitteil.: U. Biethan, U. Cuntze und H. Musso, Chem. Ber. **110**, 3649 (1977).
- 2) P. Grubmüller, P. v. R. Schleyer und M. A. McKervey, Tetrahedron Lett. **1979**, 181.
- 3) R. Willstätter und J. Bruce, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3979, 4456 (1907).
- 4) R. Stober und H. Musso, Angew. Chem. **89**, 430 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 415 (1977).
- 5) E. Ōsawa, P. v. R. Schleyer, L. W. K. Chang und V. V. Kane, Tetrahedron Lett. **1974**, 4189.
- 6) H. Musso, Chem. Ber. **108**, 337 (1975).
- 7) J. Newham, Chem. Rev. **63**, 123 (1963).
- 8) J. M. Thomas und W. J. Thomas in Introduction of the Principles of Heterogeneous Catalysis, S. 395, Academic Press, London, New York 1967.
- 9) W. J. Irwin und F. J. McQuillin, Tetrahedron Lett. **1968**, 2195.
- 10) R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; R. Hoffmann und W. D. Stohrer, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6941 (1971).
- 11) H. Günther, Tetrahedron Lett. **1970**, 5173.
- 12) C. J. Fritchie, Acta Crystallogr. **20**, 27 (1966).
- 13) C. Kabuto und M. Yagihara, Angew. Chem. **85**, 860 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 836 (1973); R. Pearson, A. Choplin, V. W. Laurie und H. Schwartz, J. Chem. Phys. **62**, 2949, 4859 (1975).
- 14) D. J. Bauer, C. Krüger und P. J. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 532.
- 15) C. C. Chiang, C. T. Lin, A. H. J. Wang, D. Y. Curtin und I. C. Paul, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6303 (1977).
- 16) A. Quick und D. Rogers, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1976**, 460.
- 17) R. E. R. Craig, A. C. Craig, R. D. Larsen und C. N. Caughlan, J. Org. Chem. **41**, 2129 (1976).
- 18) B. Deppisch, H. Guth, H. Musso und E. Ōsawa, Chem. Ber. **109**, 2956 (1976).
- 19) C. Gröger und H. Musso, Angew. Chem. **88**, 415 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 373 (1976).
- 20) H. U. Sieveking und W. Lüttke, Angew. Chem. **81**, 432 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 458 (1969).
- 21) M. Gagel, C. Hauschild, I. Schneider und H. Musso, in Vorbereitung.
- 22) S. Danishefsky und R. K. Singh, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3239 (1975).
- 23) R. Fraise-Jullien, C. Frejaville, V. Toure und M. Derieux, Bull. Soc. Chim. Fr. **1968**, 4444; K. Ichikawa, O. Itoh und T. Kawamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **41**, 1240 (1968).
- 24) R. L. Augustine und E. J. Reardon, J. Org. Chem. **39**, 1627 (1974).
- 25) J. Altmann, D. Becker, D. Ginsburg und H. J. E. Loewenthal, Tetrahedron Lett. **1967**, 757.
- 26) P. N. Charakorty, R. Dasgupta, S. K. Dasgupta, S. R. Ghosh und U. R. Ghatak, Tetrahedron **28**, 4653 (1972); L. N. Mauder, R. H. Prager und J. V. Turner, Austr. J. Chem. **27**, 2645 (1974).
- 27) S. Pleyer, Zulassungsarbeit zum Staatsexamen, Univ. Karlsruhe 1977.
- 28) P. v. R. Schleyer, W. Buss, J. C. Martin und B. R. Ree, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5880, 5882 (1969).
- 29) N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, E. S. Finkelshtein und A. M. Popov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim **205**, 630 (1972) (englisch). N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, E. S. Finkelshtein, A. M. Popov und A. V. Egorov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1973**, 2806 [Chem. Abstr. **80**, 82203 g (1974)].

- ³⁰⁾ C. W. Woodworth, V. Buss und P. v. R. Schleyer, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1968**, 569; W. Fischer, C. A. Grob und H. Katayama, Helv. Chim. Acta **59**, 1953 (1976).
- ³¹⁾ P. Lindberg, R. Berkman und B. Wickberg, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 946; J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 684.
- ³²⁾ C. Gröger, Dissertation, Univ. Karlsruhe 1977.
- ³³⁾ M. H. Kaufmann und J. D. Braun, J. Org. Chem. **31**, 3090 (1966).
- ³⁴⁾ D. J. Brown und K. Ienega, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1974**, 372.
- ³⁵⁾ K. J. Liska und A. P. Schroff, J. Am. Pharm. Assoc. **48**, 148 (1959).
- ³⁶⁾ I. Schuster und P. Schuster, Tetrahedron **25**, 199 (1968).
- ³⁷⁾ B. Eistert und F. Geiß, Chem. Ber. **94**, 929 (1961).
- ³⁸⁾ F. Misani, L. Speers und A. M. Lyon, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2801 (1956).
- ³⁹⁾ P. Gregory, R. N. Hazeldine und A. E. Tipping, J. Chem. Soc. C **1971**, 1216.

[68/80]