

Sterische Effekte bei *endo,exo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]-dodecanen: Einfluß von 4-Substituenten auf die Solvolyse der 11-epimeren Sulfonate¹⁾

Dieter Lenoir* und Robert M. Frank

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 12. Februar 1981

Durch stereoselektive Additionsreaktionen an die Doppelbindung von 11-*anti*-Acetoxy-*endo,exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en (**12a**) werden die Verbindungen **6**, **13**–**18** hergestellt. Das Olefin **19** wird durch Wittig-Reaktion aus dem Keton **17** erhalten, es läßt sich katalytisch zur Methylverbindung **9b** hydrieren. Reduktion der Ketogruppe in **16** mit LiAlH₄ ergibt die 11-*syn*-Verbindung **11a**. – Die Solvolysegeschwindigkeit der Sulfonate **5b, c**, **6b**, **7b**, **8b**, **9c**, **10c** und **11b** in 60proz. Aceton/Wasser wird bestimmt. Die Solvolysegeschwindigkeiten der Verbindungen **2b-anti**, **5e** und **9d** in Eisessig lassen sich mit der berechneten Spannungsenergie­differenz (Kohlenwasserstoff – Kation) korrelieren. Die *syn*-Sulfonate **8b** und **11b** reagieren ca. 10³mal schneller als ihre *anti*-Isomeren **5c** und **9c**. – Die Isomerisierung der „inside“-Epimeren **26** und **29** zu den entsprechenden „outside“-Verbindungen **28** und **31** wird infolge des stereoselektiven „outside“-Angriffs verhindert.

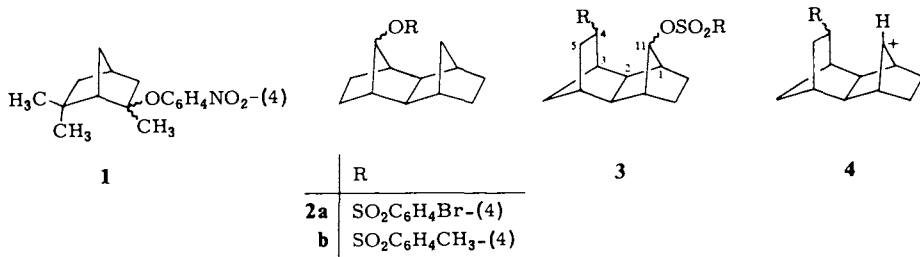
Steric Effects in *endo,exo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecanes: Influence of 4-Substituents on the Solvolysis of Epimeric 11-Sulfonates¹⁾

By stereoselective additions of 11-*anti*-acetoxy-*endo,exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-ene (**12a**) compounds **6**, **13**–**18** have been prepared. Olefin **19**, obtained by Wittig reaction from **17**, was hydrogenated yielding methyl compound **9b**. Reduction of the keto group of **16** gives the 11-*syn* alcohol **11a**. Rates of solvolysis of sulfonates **5b, c**, **6b**, **7b**, **8b**, **9c**, **10c**, and **11b** have been determined in 60% acetone. Rates of tosylates **2b-anti**, **5e**, and **9d** in acetic acid can be correlated by the calculated difference of strain energy (hydrocarbon – cation). *syn*-Sulfonates **8b** and **11b** react ca. 10³ times faster than the *anti*-isomers **5c** and **9c**. – Isomerization of “inside”-epimers **26** and **29** to the “outside”-compounds **28** and **31** cannot be achieved due to the outside attack.

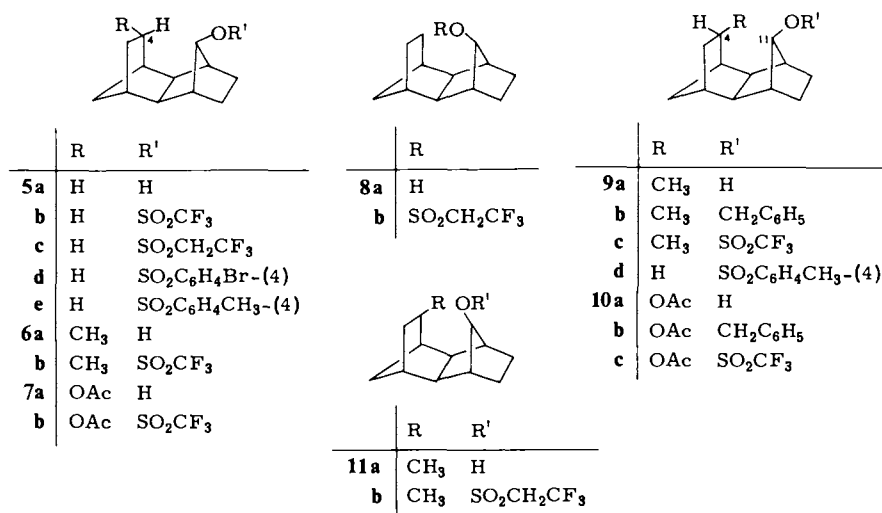
Sterische Effekte können sich eindrucksvoll auf die Reaktivität von Verbindungen auswirken²⁾, bei S_N1-Reaktionen mit intermediär gebildeten Carbokationen kann der Grund- und Übergangszustand durch sterische Wechselwirkungen verschieden beeinflußt werden, was sich an den unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten epimerer Verbindungen zu erkennen gibt³⁾. Als Beispiel sei der k_{exo}/k_{endo} -Wert von $3.63 \cdot 10^6$ für die Solvolyse der tertiären *para*-Nitrobenzoate **1**⁴⁾ sowie der k_{syn}/k_{anti} -Wert von $1.22 \cdot 10^3$ für die Brosylate **2a**⁵⁾ erwähnt.

Als Test für die Anwendung von Kraftfeldrechnungen⁶⁾ zur Vorhersage sterischer Effekte bei Solvolysereaktionen⁷⁾ haben wir den Einfluß von 4-Substituenten bei *endo,exo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-11-ylsulfonaten **3** untersucht. Als Derivate

von 7-Norbornyl-sulfonaten⁸⁾ wird die Solvolyse der tetracyclischen Verbindungen **3** weitgehend ohne Unterstützung des Lösungsmittels (k_S) oder von Nachbargruppen (k_A) zu den entsprechenden Kationen **4** verlaufen, wobei die sterische Spannung in **4** infolge der Verringerung der nichtbindenden Wechselwirkungen wesentlich herabgesetzt sein dürfte.



Wir haben neben den unsubstituierten Verbindungen **5** und **8** die methylsubstituierten Verbindungen **6**, **9** und **11** sowie die Acetoxyverbindungen **7** und **10** hergestellt. Das Syntheseprinzip für die isomeren Methylverbindungen in der *endo,endo*- und *endo,exo*-Reihe wurde von uns kürzlich beschrieben⁹⁾.



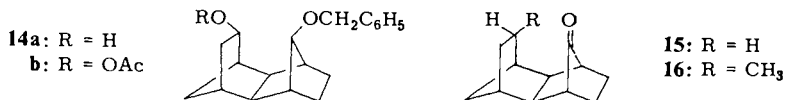
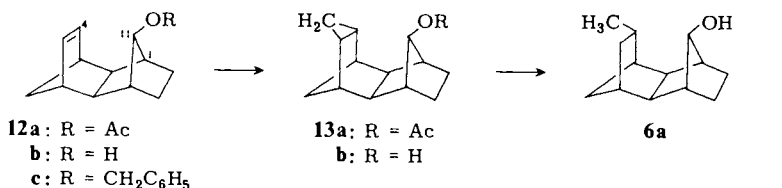
Synthese

1. Synthese der 4-„outside“-Verbindungen **6** und **7**

Die Stellung der Substituenten an C-4 kann in Analogie zur Isomerie von 2-Norboranderivaten mit den Suffixen *exo* und *endo* bezeichnet werden; wir verwenden hier zwecks Übersichtlichkeit die Bezeichnungen „outside“ (*exo*) und „inside“ (*endo*). Dagegen wird die Stereochemie der Substituenten an C-11 nach der üblichen *syn-anti* Bezeichnung angegeben.

Das Olefin **12a** wird durch Diels-Alder-Reaktion von 7-*anti*-Norbornenylacetat mit Cyclopentadien hergestellt¹⁰⁾. Wiederholte Behandlung von **12a** mit Diazomethan in Ether in Gegenwart von CuCl ergibt die Cyclopropylverbindung **13a**, die sich auf der Stufe des Alkohols **13b** durch Behandlung mit H₂ (in Eisessig in Gegenwart von Pt bei 60 atm) in die „outside“-Methylverbindung **6a** überführen läßt.

Die „outside“-Acetoxyverbindungen **7a, b** werden aus dem Olefin **12c** hergestellt. Hydroborierung/Oxidation liefert den Alkohol **14a**, der zu **14b** acetyliert wird. Durch Hydrogenolyse mit Pd entsteht der Alkohol **7a**.

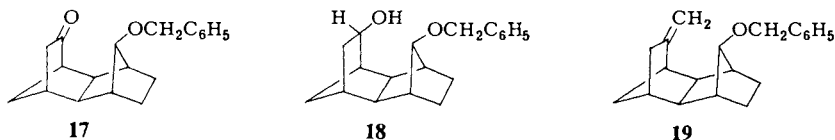


Der zu **5** epimere Alkohol mit an C-11 *syn*-ständiger OH-Gruppe (**8a**) wird aus dem Keton **15** durch Reduktion mit LiAlH₄ in Ether erhalten. Die Ketone **15** und **16** sind aus den Alkoholen **5a** bzw. **9a** durch CrO₃-Oxidation erhältlich.

2. Die 4-„inside“-Verbindungen 9–11

Das Keton **17**, das durch CrO₃-Oxidation aus dem Alkohol **14a** hergestellt wird, läßt sich mit LiAlH₄ in den „inside“-Alkohol **18** überführen, der mit Acetanhydrid in Pyridin zu **10b** derivatisiert wird. Reaktion von **17** mit Methyltriphenylphosphoniumbromid/*n*-Butyllithium in THF bei 175 °C ergibt nach 7 Tagen die Methylenverbindung **19** mit 24% Ausbeute. Die Doppelbindung des Olefins **19** läßt sich mit H₂/Pt in Eisessig bei 70 atm zur Methylverbindung **9b** hydrieren.

Die Synthese der Methylverbindung **11a** erfolgt durch Reaktion des Ketons **16** mit LiAlH₄ in Ether.



Alle isomeren Verbindungen sind innerhalb der Nachweisgrenze (ca. 0.1%) gaschromatographisch einheitlich, das Epimere läßt sich nicht nachweisen. Das bedeutet, daß der Angriff der Reagentien äußerst stereoselektiv erfolgt, an C-4 von der „outside“-Richtung, an C-11 von der *anti*-Seite.

Die Alkohole **5a**, **6a**, **7a**, **8a**, **9a**, **10a** und **11a** werden nach bekannter Methode in ihre Trifluormethansulfonate **b**¹⁾, **5a** und **11a** in die entsprechenden 2,2,2-Trifluor-ethansulfonate **5c** und **11b**²⁾ übergeführt.

Ergebnisse und Diskussion

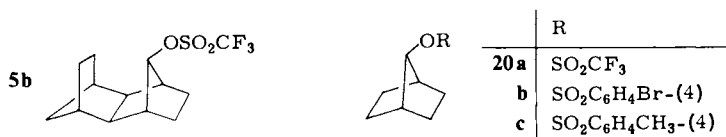
Die Solvolyse der Sulfonsäureester wurde in 60proz. wäßrigem Aceton bei verschiedenen Temperaturen auf konduktometrischem Wege durchgeführt. Wie man aus Tab. 1 ersieht, reagiert das tetracyclische Triflat **5b** bei 80°C 56mal schneller als 7-Norbornyltriflat (**20a**).

Tab. 1. Solvolyse der Sulfonate **5b**, **5c**, **6b**, **7b**, **8b**, **9c**, **10c**, **11b** und **20a** in 60proz. Aceton, Zusammenfassung der kinetischen Daten

Verbindung	Temperatur (°C)	k (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ΔS^\ddagger (Clausius)		
5b	25.0	5.55×10^{-5}	27.3	-4.9		
	80.0	3.16×10^{-2}				
5c	89.8	2.29×10^{-5}				
	105.9	1.25×10^{-4}				
	119.5	4.32×10^{-4}				
	25.0 ^{a)}	5.09×10^{-9}				
6b	25.0	1.15×10^{-4}				
7b	50.0	1.39×10^{-4}			25.5	2.8
	62.5	7.81×10^{-4}				
	75.1	2.62×10^{-3}				
	25.0 ^{a)}	4.87×10^{-6}				
8b	59.95	6.21×10^{-3}			22.0	-2.8
	46.5	1.55×10^{-3}				
	25.0 ^{a)}	1.15×10^{-4}				
9c	89.4	9.20×10^{-5}			23.4	-12.9
	103.3	3.19×10^{-4}				
	117.8	1.05×10^{-3}				
	25.0 ^{a)}	6.90×10^{-8}				
10c	37.4	4.41×10^{-4}			21.3	-5.5
	45.7	1.17×10^{-3}				
	54.6	2.84×10^{-3}				
	25.0 ^{a)}	1.03×10^{-4}				
11b	28.4	3.61×10^{-4}	21.3	-3.7		
	40.1	1.48×10^{-3}				
	49.6	3.97×10^{-3}				
	25.0 ^{a)}	2.41×10^{-4}				
20a	80.0 ^{b)}	5.67×10^{-4}				

a) Berechnet aus den Werten bei den anderen Temperaturen.

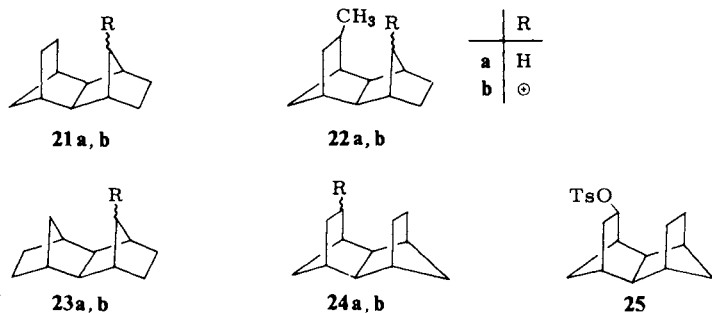
b) X. Creary, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6608 (1976).



Aufgrund der größeren Reaktivität von **5d** im Vergleich zu **20b** wurde von *Winstein*¹³⁾ eine H-verbrückte Zwischenstufe bei der Solvolyse der tetracyclischen Verbindung vorgeschlagen. Eine andere Ursache für die größere Solvolysegeschwindigkeit von **5b** bzw. **5d** könnte in der vergrößerten sterischen Spannung des tetracyclischen Gerüsts zu suchen sein, welche bei der Ionisation teilweise aufgehoben wird (siehe unten).

Die „outside“-Methylverbindung **6b** reagiert bei 25 °C ca. 2mal, die „inside“-Methylverbindung **9c** dagegen 13mal schneller als die Stammverbindung **5b** bzw. **5c**. Während eine „outside“-Acetoxygruppe (Verbindung **7b**) die Solvolysegeschwindigkeit des Sulfonates um das ca. 9fache verlangsamt, führt die „inside“-Acetoxygruppe bei der Verbindung **10c** zu einer Erhöhung der Solvolysegeschwindigkeit um das 18fache. Während der polare Effekt einer Methylgruppe klein ist und zu einer Stabilisierung des Kations führt, ist der Effekt einer Acetoxygruppe destabilisierend und wesentlich größer, als der einer Methylgruppe. Der polare Effekt von 4-Substituenten auf die Solvolyse von *endo,exo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-11-ylsulfonaten soll einer gesonderten Arbeit vorbehalten bleiben¹⁴⁾.

Im folgenden wird untersucht, inwieweit sich die Solvolysegeschwindigkeit der Sulfonate mithilfe sterischer Effekte beschreiben läßt. Von *Harris*¹⁵⁾ wurde die Solvolysegeschwindigkeit in Eisessig polycyclischer Tosylate mit der durch das v. R. Schleyer-Kraftfeld⁷⁾ berechneten Differenz der Spannungsenthalpien ($\Delta H(KW) - \Delta H(Kation)$) korreliert. Wir haben daher mit diesem Kraftfeld die Spannungsenergien der tetracyclischen Kohlenwasserstoffe **21a** – **24a** sowie der entsprechenden Kationen (**b**) berechnet (siehe Tab. 2).



Wir haben die Solvolysegeschwindigkeit der Tosylate in Eisessig für die Verbindungen **5e** und **2b** aus denen der Brosylate **5d**⁵⁾ und **2a**¹³⁾ mithilfe des bekannten Umrechnungsfaktors^{15a)} $k(\text{Brosylat})/k(\text{Tosylat}) = 3$, berechnet. Die Acetolysegeschwindigkeit der Methylverbindung **9d** wurde aus dem Verhältnis der gemessenen Konstanten der Triflate, $k(9c)/k(5b)$, abgeschätzt. Aus Abb. 1 ist ersichtlich daß sich die Geschwindigkeitskonstanten relativ brauchbar mit der berechneten Spannungsenergie-differenz korrelieren lassen (die Steigung der Geraden wurde von *Harris*¹⁵⁾ übernommen). Der Einfluß der „inside“-Methylgruppe in der Verbindung **9c** wird richtig berechnet; die um den Faktor 13 erhöhte Reaktivität ist durch die Verkleinerung des berechneten Wertes der Spannungsenergie-differenz zwischen Kation und Kohlenwasserstoff bedingt. Das Ergebnis zeigt, daß vorwiegend sterische Effekte die Reaktivität dieser tetracyclischen Sulfonate beschreiben.

Tab. 2. Berechnete Spannungsenergie (in kcal/mol) der Kohlenwasserstoffe **21a** – **24a** sowie der entsprechenden Kationen **21b** – **24b**

Verbindung	$\Delta H(\text{KW})$	$\Delta H(\text{Kation})$	$\Delta\Delta H$
21	40.82	48.99	8.17
22	45.85	53.05	7.20
23	39.75	47.79	8.04
24	49.86	43.35	-6.51

Versucht man, die bekannte Solvolysengeschwindigkeit¹⁶⁾ der *endo,endo*-Verbindung **25** mit der Beziehung (siehe Abb. 1) zu korrelieren, so stellt man eine größere Abweichung fest; die Verbindung reagiert danach um den Faktor von ca. 80 beschleunigt. Als Derivat von 2-*exo*-Norbornylbrosylat dürfte diese Verbindung infolge σ -Bindungsbeitrag¹⁷⁾ beschleunigt reagieren.

Leider lassen sich die Bildungsenthalpien der Acetoxyverbindungen **7b** und **10c** nicht mit dem Kraftfeld von *v. R. Schleyer* berechnen. Die erhöhte Reaktivität der Verbindung **10c** dürfte das Ergebnis eines sterischen und elektronischen Effektes darstellen.

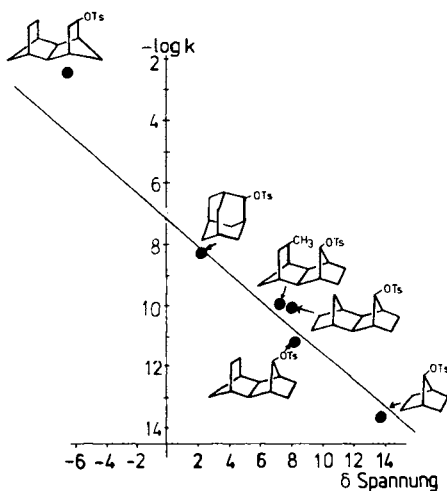
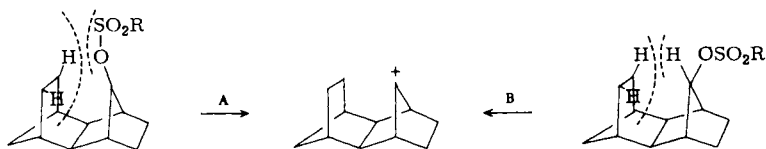


Abb. 1. Beziehung zwischen der Solvolysengeschwindigkeit (Eisessig, 25°C) von 5 Tosylaten und der Differenz der Spannungsenergie (Kohlenwasserstoff-Kation), siehe Text.
Korrelationskoeffizient 0.974

Alle Sulfonate mit 11-*syn*-ständiger Sulfonatgruppe (**2a-syn**, **8b**, **11b**) reagieren wesentlich schneller (Faktor $10^3 - 10^4$) als die *anti*-Isomeren (**2a-anti**, **5c**, **9c**). Daraus wird ersichtlich, daß bei der Ionisation der *syn*-Sulfonate (Weg A) die sterische Spannung infolge der nichtbindenden $\text{SO}_2\text{OR} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen stärker verringert wird als bei der Solvolyse der *anti*-Sulfonate (Weg B), bei der nichtbindende $\text{H} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen entfallen. Die Bedeutung der Spannung des Grundzustandes aufgrund nichtbindender $\text{SO}_2\text{OR} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen für die Solvolysengeschwindigkeit von Sulfonaten wird hier erneut sichtbar¹⁸⁾.

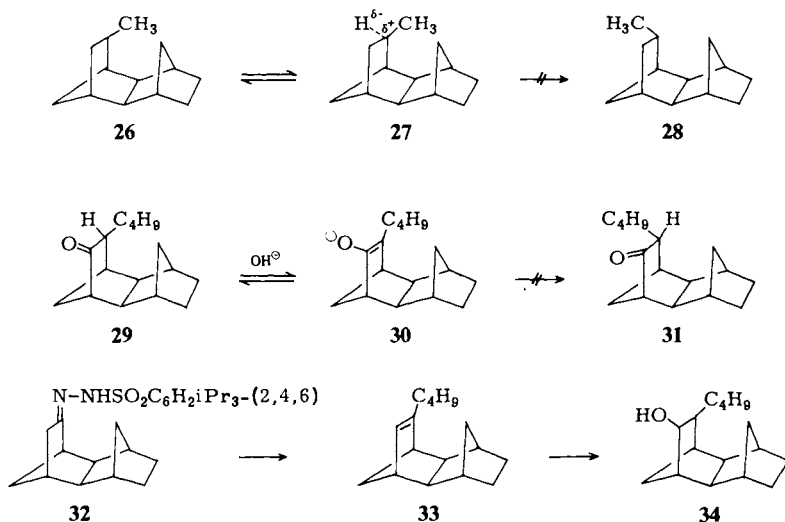


Bisher ist kein Kraftfeld angegeben worden, das Parameter für Sulfonatgruppen enthält und mit dem sich die sterische Spannung des Grundzustandes berechnen läßt.

Stereoselektiver „outside“-Angriff von Reagentien; gehinderte Isomerisierung von „inside“-substituierten Verbindungen

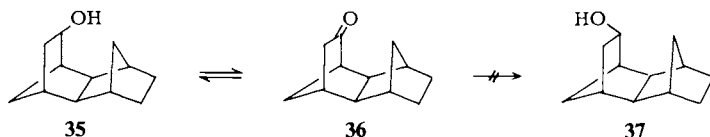
Wie bereits erwähnt, erfolgt der Angriff von Reagentien (bei der Hydroborierung, Cyclopropanierung und Epoxidierung) auf die Doppelbindung von *endo,exo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-enen ausschließlich von der „outside“-Richtung; die Reaktionen sind wesentlich stereoselektiver als die entsprechenden bei Norbornen¹⁹), bei denen kleine Anteile an *endo*-Additionsprodukten erhalten werden.

Dieses Stereoselektivitätsverhalten ist nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität die Ursache für die Hinderung der Isomerisierung von „inside“-Substituenten in die thermodynamisch stabilere „outside“-Position. Weder bei der Behandlung mit Lewis-Säuren (AlCl₃, AlBr₃ in CS₂) noch mit Protonsäuren (konz. Schwefelsäure) läßt sich eine Isomerisierung der Methylverbindung **26** in die um 4.5 kcal/mol stabilere Verbindung **28** erzielen, weil der Hydrid-Angriff auf das intermediär gebildete Kation **27** nur von der „outside“-Richtung erfolgen kann. Wir haben versucht, die „inside“-Butylgruppe im Keton **29** durch Behandeln mit katalytischen Mengen NaOH in siedendem THF in **31** umzulagern (eine *n*-Butylgruppe entspricht dem Raumbedarf nach etwa einer Ethylgruppe; für die „inside“-„outside“-Position wird ein Energieunterschied



von ca. 4.0 kcal/mol berechnet⁹⁾. Eine Umsetzung läßt sich nach fünf Tagen nicht beobachten. Auch bei dieser Reaktion ist die Umlagerung verhindert, weil der Angriff eines Protons auf das intermediäre Enolat (**30**) ausschließlich von der „outside“-Richtung erfolgt. Bei der Verwendung von NaOD wird ein Deuteriumatom inkorporiert, was die Bildung des Enolats **30** belegt. Die Synthese der *n*-Butylverbindung **29** gelingt auf dem angegebenen Weg. Das Tosylhydrazon **32** läßt sich nach Bond et al.²⁰⁾ über das Allyl-Anion mit *n*-Butylbromid alkylieren, wobei das Olefin **33** mit 45% Ausb. entsteht. Hydroborierung/Oxidation ergibt den Alkohol **34**, der mit CrO₃ zum Keton **29** oxidiert wird.

Ebenso führt die bei den epimeren 2-Norbornanolen bekannte Äquilibrierung der OH-Gruppe mit Aluminiumisopropylat/Aceton/Isopropylalkohol²¹⁾ bei dem „inside“-Alkohol **35** nicht zum erwünschten umgelagerten Alkohol **37**. Setzt man größere Mengen Aceton zu, so erhält man das Keton **36** als ausschließliches Reaktionsprodukt.

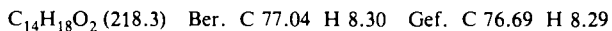


Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Eingeschmolzene Kapillaren, Tottoli-Apparat, nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin Elmer Mod. 177, in CCl₄; zur Bestimmung der Lage der OH- und CH-Banden wurden 20 mg Substanz in 0.6 ml CCl₄ gelöst. Das Spektrum wurde bei 1 mm Schichtdicke aufgenommen, im Bereich von 3700 bis 3400 sowie von 3200 bis 2800 cm⁻¹ wurden 100 cm⁻¹ auf 5 cm gespreizt. – ¹H-NMR: Varian A 60 (in CDCl₃, TMS interner Standard). – Massenspektren: CH5 Massenspektrometer, Varian Mat GmbH, bei 200 °C in der Ionenquelle, 70 eV, in Klammern relative Intensitäten.

11-anti-Acetoxy-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en (12a): 15.8 g 7-*anti*-Norbornenylacetat (0.10 mol) werden mit 10.1 g Cyclopentadien (0.20 mol) in einer Ampulle 65 h auf 190 °C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird durch Destillation in zwei Fraktionen getrennt; Sdp. 30–60 °C/0.15 Torr, Sdp. 70–120 °C/0.12 Torr. Die zweite Fraktion wird an 100 g Kieselgel mit *n*-Pentan chromatographiert. Nach Abtrennen von drei unpolaren Produkten (Trimere) wird **12a** als polare Komponente isoliert. Das Produkt wird erneut destilliert, Sdp. 65 °C/0.15 Torr, Ausb. 3.35 g (15%) farblose Flüssigkeit. Außerdem werden 3.4 g 7-*anti*-Norbornenylacetat zurückgewonnen. – ¹H-NMR: δ = 1.93 (CH₃CO), 2.90 (3-, 6-H), 2.23–0.95 (Gerüst-H), 5.60 (11-H), 6.20 (4-, 5-H).



Der Ansatz wurde mehrfach wiederholt und lieferte Ausbeuten zwischen 16 und 20%.

12-anti-Acetoxy-endo,exo,exo-pentacyclo[7.2.1.1^{3,7}.0^{2,8}.0^{4,6}]tridecan (13a): Die Lösung von 1.1 g (5.1 mmol) **12a** in 40 ml trockenem Ether wird mit 0.8 g CuCl versetzt und auf 0 °C gekühlt. Hierzu wird langsam Diazomethan in Ether (hergestellt aus 4.0 g Nitrosomethylharnstoff) getropft. Anschließend wird noch 15 h bei Raumtemp. gerührt. Diese Operationen werden ca. 6mal wiederholt, bis die Umsetzung vollständig ist (¹H-NMR-Spektrum). Nach Filtrieren und Eindampfen i. Vak. erhält man 1.1 g (94%) eines Öls. – ¹H-NMR: δ = –0.33 bis –0.08 (2H von

Cyclopropan), 0.48–0.13 (2H von Cyclopropan), 1.76 (CH₃CO), 2.25–0.61 (Gerüst-H), 5.62 (12-H).

endo,exo,exo-Pentacyclo[7.2.1.1^{3,7}.0^{2,8}.0^{4,6}]tridecan-12-anti-ol (13b): 1.1 g rohes **13a** (4.74 mmol) werden mit 0.60 g LiAlH₄ (5.0 mmol) in 50 ml absol. Ether 12 h unter Rückfluß erhitzt. Man tropft 100 ml gesättigte Na₂SO₄-Lösung hinzu und trennt die organische Phase ab. Nach Eindampfen werden 0.80 g (89%) **13b** als Feststoff erhalten; das IR-Spektrum zeigt die Abwesenheit von CO. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung zu **6a** umgesetzt.

4-,outside“-Methyl-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-11-anti-ol (6a): 0.70 g **13b** (3.68 mmol) werden in 10 ml Eisessig in Gegenwart von 50 mg PtO₂-Hydrierkatalysator während 15 h bei 60 at H₂ im Autoklaven umgesetzt. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Nach Sublimation i. Vak. erhält man 0.52 g (74%) eines Festproduktes, Schmp. 97–98°C. – IR: 3628, 3024, 2951, 2910, 1455, 1372, 1290, 1130, 1080, 1070 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 0.89 (d; 6.8 Hz, CH₃), 2.34–0.74 (Gerüst-H), 4.43 (11-H). – MS: *m/e* = 192 (M⁺, 20%), 161 (17), 150 (32), 131 (13), 119 (26), 94 (13), 93 (35), 91 (29), 77 (23), 67 (32), 55 (19), 41 (41).

C₁₃H₂₀O (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 Gef. C 81.60 H 10.22

Diese Reaktionsbedingungen führen bei 1 at H₂-Druck zu keinem Umsatz.

11-anti-Benzoyloxy-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-,outside“-ol (14a): 17.47 g (68.8 mmol) *11-anti-Benzoyloxy-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-en (12c)*²² werden in 200 ml absol THF gelöst. Nach Zugabe von 3.89 g (103.2 mmol) NaBH₄ werden langsam 6.48 ml (51.57 mmol) Bortrifluorid-diethyletherat zugetropft. Nach 12 h Rühren gibt man vorsichtig Wasser zu, um überschüssiges B₂H₆ zu zersetzen. Dann wird die Lösung von 5.5 g NaOH (1.37 mmol) in 30 ml Wasser zugetropft. Nach Abkühlen auf 0°C werden 13.76 g H₂O₂ (30proz.) zugefügt. Nach 2 h wird die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Schicht ausgeethert, und die vereinigten Extrakte werden mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Methanol kristallisiert. Ausb. 17.0 g (87%), Schmp. 102–104°C. – IR: 3631, 3079, 3054, 3026, 2958, 1500, 1455, 1400, 1085, 1075, 1032, 705, 650 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 2.4–0.88 (Gerüst-H), 3.92 (11-H), 3.98 (4-H), 4.47 (OCH₂), 7.35 (Phenyl). – MS: *m/e* = 284 (10%), 202 (10), 191 (35), 176 (30), 172 (46), 149 (18), 131 (21), 121 (18), 119 (25), 95 (28), 94 (67), 92 (33), 91 (100), 79 (22).

C₁₉H₂₄O₂ (284.4) Ber. C 80.24 H 8.51 Gef. C 80.22 H 8.81

4-,outside“-Acetoxy-11-anti-benzoyloxy-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan (14b): 2.0 g **14a** (7.35 mmol) werden in einer Mischung von 10 ml Pyridin und 2.24 g (2.06 mmol) Acetanhydrid acetyliert. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man ein Öl, das destilliert wird, Sdp. 162°C/0.05 Torr; 1.47 g (61%). – IR: 3083, 3063, 3028, 2954, 2912, 2872, 1730, 1490, 1365, 1245, 1235, 1095, 1038 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 2.47–0.85 (Gerüst-H), 1.98 (CH₃CO), 4.48 (OCH₂), 3.98 (11-H), 4.91 (4-H), 7.35 (Phenyl). – MS: *m/e* = 326 (M⁺, 1%), 233 (33), 220 (13), 178 (11), 174 (16), 160 (26), 150 (20), 132 (13), 131 (11), 123 (15), 121 (11), 119 (13), 111 (13), 109 (22), 108 (53), 107 (26), 93 (22), 92 (76), 91 (100).

C₂₁H₂₆O₃ (326.4) Ber. C 77.27 H 8.03 Gef. C 77.27 H 7.82

4-,outside“-Acetoxy-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-11-anti-ol (7a): 0.27 g **14b** (0.83 mmol) werden in 10 ml Ethanol in Gegenwart von 50 mg Pd/C-Katalysator 15 h in H₂-Atmosphäre gehalten. Der Katalysator wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Nach Sublimation i. Vak. erhält man 0.15 g (77%) eines Festproduktes vom Schmp. 70.5–72°C. – IR: 3628, 3019, 2955, 2913, 2875, 1730, 1365, 1245, 1070, 1030 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 2.73–0.81 (Gerüst-H), 1.98 (CH₃CO), 4.24 (11-H), 4.86 (4-H). – MS: *m/e* =

236 (M⁺, 1%), 220 (12), 219 (81), 177 (16), 159 (35), 147 (14), 135 (14), 133 (31), 131 (19), 120 (18), 119 (23), 117 (32), 107 (16), 106 (12), 105 (30), 101 (31), 95 (14), 93 (46), 92 (24), 91 (92), 87 (19), 81 (47), 41 (100).

C₁₄H₂₀O₃ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 71.52 H 8.50

4-,*inside*“-Methyl-*endo,exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-11-on (16): 0.33 g **9a** (siehe unten) (1.71 mmol) werden mit 2.0 g Pyridiniumchlorochromat²³) oxidiert, wobei 0.26 g rohes Keton **16** erhalten werden (IR-Spektrum). Die Substanz wird ohne weitere Reinigung zu **11a** umgesetzt.

4-,*inside*“-Methyl-*endo,exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-11-syn-ol (11a): 0.25 g **16** (1.31 mmol) werden mit 0.12 g LiAlH₄ (2.89 mmol) in 30 ml absol. Ether 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von 10 ml Na₂SO₄-Lösung wird das Produkt durch Ether-Extraktion isoliert. Das erhaltene Rohprodukt wird i. Vak. sublimiert und ergibt 0.21 g farblose Kristalle vom Schmp. 80.5–84.0°C. – IR: 3627, 3016, 2951, 2926, 2877, 1450, 1375, 1160, 1120, 1075 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 1.06 (d; J = 6.8 Hz, CH₃), 2.35–0.65 (Gerüst-H), 3.88 (11-H). – MS: m/e = 192 (M⁺, 2%), 161 (12), 150 (11), 135 (16), 131 (16), 123 (24), 119 (56), 117 (15), 110 (12), 107 (21), 105 (20), 95 (15), 94 (15), 93 (50), 91 (51), 81 (100).

C₁₃H₂₀O (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 Gef. C 81.46 H 10.07

Der Alkohol **8a** wird auf analoge Weise aus **15** erhalten. Die Daten von **8a** und **11a** stimmen mit denen der Literatur²⁴⁾ überein.

11-*anti*-Benzyloxy-*endo,exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-on (17): 10.09 g **14a** (35.5 mmol) werden mit 40.1 g Pyridiniumchlorochromat oxidiert. Die anfallende ölige Substanz wird destilliert, Sdp. 135–137°C/0.01 Torr, 8.0 g (79%); die Verbindung kristallisiert in reinem Zustand, Schmp. 73–75°C. – IR: 3084, 3065, 2960, 2910, 2873, 1741, 1595, 1495, 1450, 1400, 1365, 1115, 1095 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 2.75–0.91 (Gerüst-H), 3.76 (11-H), 4.36 (OCH₂), 7.25 (Phenyl). – MS: m/e = 282 (M⁺, 3), 191 (14), 172 (11), 131 (11), 119 (14), 92 (14), 91 (100).

C₁₉H₂₂O₂ (282.4) Ber. C 80.82 H 7.85 Gef. C 80.76 H 7.62

11-*anti*-Benzyloxy-*endo,exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-,*inside*“-ol (18): 1.5 g des Ketons **17** (5.32 mmol) werden mit 0.25 g LiAlH₄ (3.21 mmol) in 50 ml absol. Ether 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wird die Verbindung aus *n*-Pentan kristallisiert und liefert 1.31 g (87%) eines festen Produktes vom Schmp. 87–89°C. – IR: 3626, 3086, 3064, 3030, 2949, 2907, 2874, 1605, 1585, 1460, 1365, 1135, 1105, 1080, 735 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 2.38–0.92 (Gerüst-H), 4.22 (H-4), 5.00 (H-11), 4.50 (OCH₂), 7.30 (Phenyl). – MS: m/e = 284 (M⁺, 1), 175 (11), 149 (10), 147 (26), 131 (18), 121 (13), 119 (26), 93 (14), 92 (27), 91 (100).

C₁₉H₂₄O₂ (284.4) Ber. C 80.24 H 8.51 Gef. C 80.14 H 8.59

4-,*inside*“-Acetoxy-11-*anti*-benzyloxy-*endo,exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan (10b): 1.11 g **18** (3.91 mmol) werden mit 3 ml Acetanhydrid (31.7 mmol) in 15 ml absol. Pyridin acetyliert. Das Produkt wird destilliert, Sdp. 149–150°C/0.015 Torr, wobei 0.98 g **10b** (77%) als Öl anfallen. – IR: 3084, 3063, 3029, 2953, 2908, 2871, 1730, 1605, 1450, 1365, 1240, 1105, 1035, 735 cm⁻¹. – ¹H-NMR: δ = 2.63–0.86 (Gerüst-H), 1.95 (CH₃CO), 4.64 (11-H), 4.97 (4-H), 4.47 (OCH₂), 7.29 (Phenyl). – MS: m/e = 326 (M⁺, 2%), 193 (9), 175 (18), 149 (10), 147 (14), 131 (17), 119 (18), 117 (11), 105 (11), 93 (12), 92 (17), 91 (100).

C₂₁H₂₆O₃ (326.4) Ber. C 77.27 H 8.03 Gef. C 77.62 H 7.80

4-,*inside*“-Acetoxy-*endo,exo*-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-11-*anti*-ol (10a): 0.72 g **10b** werden in 10 ml Ethanol 10 h in Gegenwart von Pd/C-Katalysator hydriert. Das Produkt wird i. Vak. sublimiert, wobei 0.44 g (85%) farbloses **10a** anfallen, Schmp. 78–80°C. – IR: 3628,

3062, 2954, 2910, 2877, 1732, 1365, 1245, 1100, 1070, 1035 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.63 - 0.89$ (Gerüst-H), 2.05 (CH_3CO), 4.84 (11-H), 4.92 (4-H). – MS: $m/e = 236$ (M^+ , 1%), 176 (41), 158 (13), 148 (14), 147 (38), 145 (27), 135 (13), 132 (11), 130 (14), 129 (21), 120 (13), 119 (39), 117 (26), 110 (16), 109 (18), 107 (11), 105 (20), 93 (28), 92 (29), 91 (63), 81 (51), 66 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$ (236.3) Ber. C 71.16 H 8.53 Gef. C 70.75 H 8.68

11-anti-Benzoyloxy-4-methylen-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan (19): 5.0 g **17** (17.73 mmol) werden mit 20.8 g Methyltriphenylphosphoniumbromid in 40 ml THF und 35 ml *n*-Butyllithium (10proz. in *n*-Hexan) in einem Autoklaven 7 d auf 176 °C erhitzt. Nach Abkühlen gibt man 500 ml Wasser zu und extrahiert mit *n*-Pentan. Nach der üblichen Aufarbeitung wird über eine Kieselgelsäule mit *n*-Pentan filtriert, wobei Triphenylphosphanoxid abgetrennt wird. Das Produkt wird destilliert, Sdp. 136 – 137 °C/0.003 Torr, wobei 1.2 g (24%) eines Öls anfallen. – IR: 3080, 3067, 3054, 3026, 3000, 2950, 2906, 2869, 1660, 1580, 1475, 1430 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.65 - 0.75$ (Gerüst-H), 4.43 (OCH_2), 4.47 und 4.18 (d; 2 Hz, = CH_2), 4.86 (11-H), 7.23 (Phenyl). – MS: $m/e = 280$ (M^+ , 1%), 189 (13), 183 (28), 119 (13), 108 (22), 105 (13), 93 (11), 92 (12), 91 (100).

11-anti-Benzoyloxy-4-,inside“-methyl-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan (9b): 0.96 g **19** (3.42 mmol) werden in 10 ml Eisessig bei 70 atm H_2 -Atmosphäre 14 h in Gegenwart von Pt-Katalysator hydriert. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Produkt destilliert, Sdp. 112 °C/0.003 Torr, Ausb. 0.77 g (80%) Öl. – IR: 3079, 3062, 3028, 2948, 2865, 1450, 1392, 1378, 1360, 1115, 1095, 730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.35 - 0.87$ (Gerüst-H), 4.50 (OCH_2), 4.43 (11-H), 7.30 (Phenyl).

4-,inside“-Methyl-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-11-anti-ol (9a): Aus **9b**, wie bei **12b** beschrieben; Ausb. 94%. Die Verbindung wird sublimiert, Schmp. 71 – 73.5 °C. – IR: 3630, 3049, 2994, 2948, 2910, 2875, 1455, 1379, 1120, 1078 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.39 - 0.83$ (Gerüst-H), 1.21 (d; $J = 6.9$ Hz, CH_3), 4.68 (11-H). – MS: $m/e = 192$ (M^+ , 3%), 161 (15), 150 (14), 135 (16), 132 (10), 123 (34), 121 (11), 119 (70), 117 (13), 110 (16), 107 (19), 105 (19), 95 (16), 93 (51), 91 (47), 81 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}$ (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 Gef. C 81.40 H 10.18

Herstellung der Sulfonate 5b, c, 6b, 7b, 8b, 9c, 10c und 11b: Die Darstellung erfolgte aus den entsprechenden Alkoholen in Analogie zu der in der Literatur angegebenen Methode^{12,13}). Die Vollständigkeit der Umsetzung wurde anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums festgestellt. Das 11-H-Signal wird durch die Veresterung um ca. 1 ppm nach tieferem Feld verschoben. Die Reinigung erfolgte durch ein- bis zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Pentan.

Solvolysen

Aceton p.a. wird nach der üblichen Methode absolutiert und fraktioniert. Das Wasser wird bidestilliert. Kinetische Messungen (Tab. 1): Es wird die Leitfähigkeit von ca. 10^{-4} M Lösungen der Sulfonate in einer Meßzelle aus Pyrex-Glas gemessen; Temperaturkonstanz ± 0.05 °C, Ablesung der Temperatur mit 0.1 °C-Thermometern, nicht korrigiert. Die Leitfähigkeit wird nach ca. 5 min Temperaturäquilibration mit einer Wayne-Kerr-Meßbrücke, Mod. 642, gemessen. Bis zum ca. 90proz. Ablauf der Reaktion werden etwa 25 Punkte aufgenommen, und die Geschwindigkeitskonstante wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit Hilfe von *DeTars* LSKIN-Rechenprogramm²⁵) berechnet. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von 2 – 3 Messungen, die Abweichung vom Mittelwert ist nicht größer als 3%.

endo,exo-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-on-(2,4,6-triisopropylphenylsulfonyl)hydrazon (32): (2,4,6-Triisopropylphenylsulfonyl)hydrazin wird nach *Reese* et al.²⁶) erhalten. Zu 5.58 g des fein zerriebenen Hydrazins (18.72 mmol) in 17.1 ml Acetonitril gibt man unter Rühren portions-

weise 3.0 g *endo,exo*-Tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-on²⁷⁾ und anschließend 1.7 ml konz. Salzsäure. Nach 12 h Rühren läßt man im Kühlschrank kristallisieren. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert, aus Ethanol kristallisiert und zusätzlich mehrfach mit *n*-Pentan bei 0°C gewaschen. Es ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich. Ausb. 4.82 g (62%), Schmp. 204–206°C.

C₂₇H₃₉N₂O₂S (455.7) Ber. C 71.17 H 8.63 N 6.15 Gef. C 70.57 H 8.79 N 6.45

4-Butyl-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodec-4-en (33): (Es ist erforderlich alle Lösungsmittel vollkommen wasserfrei zu benutzen!) 2.0 g **32** (4.39 mmol) werden in einer Mischung von 10 ml absol. *n*-Hexan und 10 ml *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin suspendiert. Nach Abkühlen auf –55°C tropft man 15 ml *n*-Butyllithium (10proz. in Hexan) zu und rührt 4 h bei –55°C, wobei eine dunkelrote Farbe auftritt. Nach Erwärmen auf 0°C wird 0.5 h gerührt, dann tropft man 2.74 g *n*-Butylbromid (20.02 mmol) zu und rührt 12 h bei 30°C. Man schüttelt mit Wasser aus, trennt die organische Phase ab und extrahiert die wäßrige Schicht mehrmals mit *n*-Pentan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verd. Salzsäure, NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt destilliert, Sdp. 98–100°C/1 Torr, 0.43 g (45%) farbloses Öl. – ¹H-NMR: δ = 2.22–0.43 (Gerüst-H), 2.74 (3-H), 2.59 (6-H), 5.39 (5-H). – MS: *m/e* = 216 (M⁺, 2%), 122 (12), 80 (100), 79 (20), 66 (10).

C₁₆H₂₄ (216.4) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.50 H 11.38

5-,inside“-Butyl-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-,outside“-ol (34): Die Hydroborierung/Oxidation verläuft analog zu **14a**. 0.67 g **33** (3.1 mmol) werden in 20 ml THF mit 4 ml Diboran (1 M in THF) umgesetzt. Ausb. 0.56 g (77%) als Öl, Sdp. 110–112°C/0.035 Torr. – ¹H-NMR: δ = 2.44–0.34 (Gerüst-H und Butyl), 3.75 (4-H). – MS: *m/e* = 234 (M⁺, 1%), 218 (10), 217 (46), 216 (13), 203 (21), 190 (11), 189 (28), 177 (15), 175 (14), 173 (15), 162 (15), 161 (46), 159 (21), 147 (18), 67 (100).

C₁₆H₂₆O (234.4) Ber. C 81.99 H 11.18 Gef. C 81.73 H 11.41

5-,inside“-Butyl-endo,exo-tetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodecan-4-on (29): 0.35 g **34** wird mit 1.5 g Pyridiniumchlorochromat²³⁾ oxidiert. Ausb. 0.17 g (49%), Sdp. 131–133°C/2 Torr. – ¹H-NMR: δ = 2.83–0.55. – MS: *m/e* = 232 (M⁺, 7%), 218 (19), 217 (100).

C₁₆H₂₄O (232.4) Ber. C 82.70 H 10.41 Gef. C 82.44 H 10.23

Äquilibrierungsversuch des Ketons 29: 20 mg **29** werden in 10 ml THF in Gegenwart von 1 mg NaOH 5 d unter Rückfluß erhitzt. Das Produkt wird wie üblich aufgearbeitet; es läßt sich gaschromatographisch kein von **29** verschiedenes Produkt nachweisen, das ¹H-NMR-Spektrum zeigt keine Veränderung.

Führt man die oben angegebene Reaktion mit NaD statt NaOD durch, so erhält man ein Produkt, in dessen Massenspektrum ein Peak bei *m/e* = 233 zu erkennen ist.

Versuch einer Äquilibrierung von 35: 50 mg von **35**²⁷⁾ werden mit einer Mischung von 100 mg Aluminiumtriisopropylat, ca. 0.01 ml Aceton und 5 ml Isopropylalkohol während 2 d unter Rückfluß erhitzt. Dann werden ca. 0.5 ml 2 N HCl zugetropft, und die Mischung wird mit Ether extrahiert. Nach Neutralwaschen mit KHCO₃-Lösung wird das Produkt gaschromatographisch untersucht (Kapillarsäule UCON B, 10 m, 120°C); hierbei war neben dem Ausgangsprodukt **35** nur das Keton **36** (ca. 2%) festzustellen, der Alkohol **37** war innerhalb der Nachweisgrenze nicht nachzuweisen. – Bei der Durchführung des oben angegebenen Versuchs unter Verwendung von 0.1 ml Aceton ist der Anteil von **36** auf 22% erhöht.

Kraftfeldrechnungen

Es wurde das Kraftfeld von *v. R. Schleyer*⁷⁾ benutzt; die Minimierung wurde solange fortgesetzt, bis sich die Energie um weniger als 0.0001 kcal/mol änderte.

- 1) Teil 3 der Reihe „Ergebnisse nichtbindender Wechselwirkungen“, Teil 2: *D. Lenoir und R. M. Frank*, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 650.
- 2) Siehe z. B. *R. W. Alder, R. Baker und J. M. Brown*, Mechanism in Organic Chemistry, S. 20ff., Wiley Interscience, London-New York 1971.
- 3) Siehe hierzu *H. C. Brown*, The Nonclassical Ion Problem with Comments by *P. v. R. Schleyer*, Kap. 2 und dort zitierte Literatur, Plenum Press, New York-London 1977.
- 4) *S. Ikegami, D. L. Van der Jagt und H. C. Brown*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 7124 (1968).
- 5) *T. Swenson und S. Winstein*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2336 (1972).
- 6) Übersichten: *M. N. Allinger*, Adv. Phys. Org. Chem. **13**, 1 (1976); *O. Ermer*, Struct. Bonding **7**, 161 (1976).
- 7) ^{7a)} *J. L. Fry, E. M. Engler und P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4628 (1972). – ^{7b)} *E. M. Engler, J. D. Andose und P. v. R. Schleyer*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8005 (1973).
- 8) ^{8a)} *R. K. Lustgarten, J. Lhomme und S. Winstein*, J. Org. Chem. **37**, 1075 (1972). – ^{8b)} *P. G. Gassmann und J. M. Hornback*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2487 (1967).
- 9) *D. Lenoir und R. M. Frank*, Angew. Chem. **92**, 306 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 317 (1980).
- 10) ^{10a)} Siehe hierzu analoge Reaktion: *H. S. Winstein und R. L. Hansen*, Tetrahedron Lett. **1960**, 4. – ^{10b)} Diplomarbeit *R. M. Frank*, Technische Universität München 1976.
- 11) *R. L. Hansen*, J. Org. Chem. **30**, 4322 (1965).
- 12) *R. K. Crossland, W. E. Wells und V. J. Shiner*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 4217 (1971).
- 13) *S. Winstein und R. L. Hansen*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 6206 (1960).
- 14) *D. Lenoir und R. M. Frank*, in Vorbereitung.
- 15) *M. R. Smith und J. M. Harris*, J. Org. Chem. **43**, 3588 (1978). – ^{15a)} *S. Winstein und G. C. Robinson*, J. Am. Chem. Soc. **80**, 169 (1958).
- 16) *P. Carter und S. Winstein*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2171 (1972).
- 17) Siehe hierzu *H. C. Brown und P. v. R. Schleyer*, The Nonclassical Ion Problem, Plenum Press, New York 1977.
- 18) *J. Slutsky, R. C. Bingham, P. v. R. Schleyer, W. C. Dickason und H. C. Brown*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1969 (1974).
- 19) *H. C. Brown und J. H. Kawakami*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8665 (1973), und dort zitierte Literatur; *W. Fliege und R. Huisgen*, Liebigs Ann. Chem. **1973**, 2038.
- 20) *A. R. Chamberlin, J. E. Stemke und F. T. Bond*, J. Org. Chem. **43**, 147 (1978), und dort zitierte Literatur.
- 21) Siehe *C. F. Wilcox jr., M. Sexton und M. F. Wilcox*, J. Org. Chem. **28**, 1079 (1963).
- 22) Diplomarbeit *R. M. Frank*, Technische Universität München 1976.
- 23) *E. J. Corey und J. W. Suggs*, Tetrahedron Lett. **1975**, 2647.
- 24) *J. Haywood-Farmer, H. Malkus und M. A. Battiste*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 2209 (1972).
- 25) *D. F. DeTar*, Computer Programs for Chemistry, Bd. 1, W. A. Benjamin, New York 1968.
- 26) *N. J. Cusack, C. B. Reese, A. C. Risius und B. Roozpeikar*, Tetrahedron **32**, 2157 (1976).
- 27) Dissertation *R. M. Frank*, Technische Universität München 1979.

[50/81]