

Vinylkationen, 37<sup>1)</sup>

## Umlagerungen cyclischer Homopropargylsulfonate zu kondensierten Cyclobutanonen und Cyclopropylketonen

Michael Hanack \*, Werner Schumacher und Erich Kunzmann

Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen, Lehrstuhl für Organische Chemie II, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Eingegangen am 3. September 1981

---

Cyclische Homopropargylsulfonate **8** (Tosylate, Triflate, Nonaflate und Damsylate) werden dargestellt und solvolysiert. Die dabei auftretenden Umlagerungsreaktionen werden in Abhängigkeit von den Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel, von der Abgangsgruppe, von den Substituenten an der Dreifachbindung und in Abhängigkeit von der Ringgröße der Sulfonate **8** untersucht.

Vinyl Cations, 37<sup>1)</sup>

### Rearrangement of Cyclic Homopropargyl Sulfonates to Condensed Cyclobutanones and Cyclopropyl Ketones

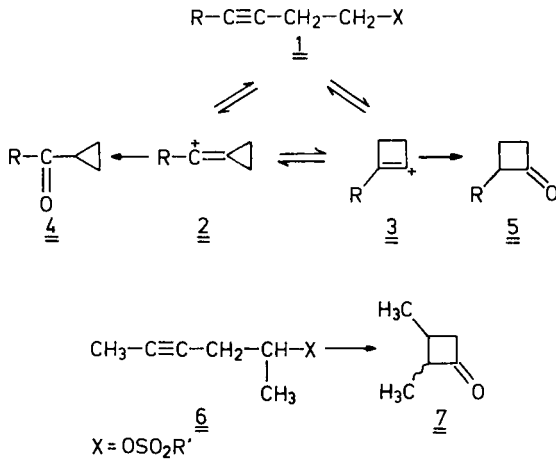
Cyclic homopropargyl sulfonates **8** (tosylates, triflates, nonaflates, and damsylates) are prepared and solvolysed. The resulting rearrangement reactions are studied with respect to the properties of the solvents used, leaving groups, the substituent on the triple bond, and with respect to the ring size of the sulfonates **8**.

---

Reaktive Homopropargyl-derivate **1** solvolysieren in Lösungsmitteln hoher Ionisierungsstärke und niedriger Nucleophilie (z. B. Ameisensäure, Trifluoressigsäure, Trifluorethanol) unter Beteiligung der Dreifachbindung zu Cyclopropylketonen **4** und Cyclobutanonen **5**<sup>2)</sup>. Die Verwendung guter Abgangsgruppen, die bevorzugt nach S<sub>N</sub>1 reagieren [Tosylate, *p*-Nitrobenzoate und Trifluormethansulfonate (Triflate)], führen zu hohen Umlagerungsraten unter Bildung von **4** und **5**. Eingehende mechanistische Untersuchungen zeigten, daß die Homopropargylumlagerung über die stabilisierten Vinylkationen **2** und **3** als Zwischenstufen abläuft, die zu den Ketonen **4** und **5** führen<sup>3)</sup>. Bei der Homopropargylumlagerung hängt die Produktzusammensetzung vom Substituenten R in **1** ab. Ist R = H oder Alkyl, werden überwiegend die entsprechenden Cyclobutanone **5** (R = H, R = Alkyl) erhalten. Ist R = Aryl oder Cyclopropyl, so entstehen infolge des stabilisierenden Effektes dieser Substituenten auf das intermediäre Cyclopropylidenmethyl-Kation **2** bevorzugt die entsprechenden Cyclopropanderivate **4**<sup>2,3)</sup>.

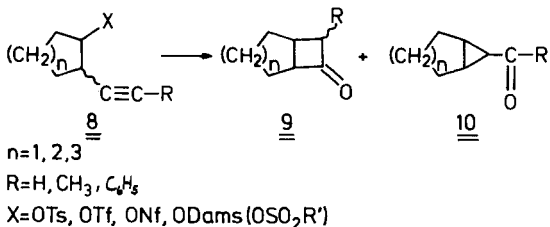
Die Homopropargylumlagerung besitzt als einfache Methode zur Synthese von Cyclobutanonen präparative Bedeutung. So reagiert z. B. das leicht zugängliche 3-Butinyl-trifluormethansulfonat (Triflat) [**1**, R = H, X = OTf (Tf = SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)] in Trifluoressig-

säure in einer Ausbeute von 60% zu reinem Cyclobutanon<sup>4)</sup>. 2-Alkylcyclobutanone (**5**, R = Alkyl), werden auf die gleiche Weise ausgehend von **1** leicht und in hohen Ausbeuten erhalten<sup>4)</sup>. Sekundäre Homopropargylsterivate, z. B. **6**, solvolysieren ebenfalls unter Cyclisierung zum entsprechenden Cyclobutanon **7**<sup>2)</sup>.



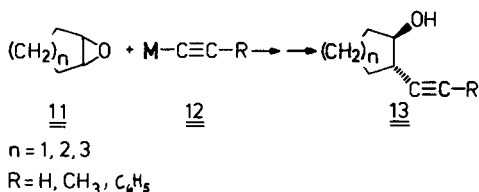
Die relativ hohe Stabilität der Cyclobutenyl-Kationen **3**<sup>2,5)</sup> verschafft der Homopropargylumlagerung für die Synthese von Cyclobutanonen eine große Anwendungsbreite.

Im folgenden berichten wir über die Solvolysereaktionen cyclischer, sekundärer Homopropargylverbindungen **8**. Unter Homopropargylumlagerung sollten daraus die kondensierten Cyclobutanone **9** bzw. die Cyclopropylketone **10** entstehen<sup>6)</sup>.

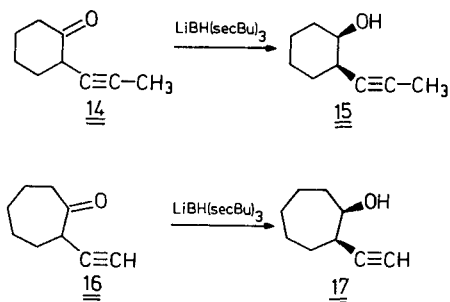


Das Umlagerungsverhalten der cyclischen Homopropargylverbindungen **8** bei Solvolysereaktionen wurde in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, von der Abgangsgruppe X, von der Stereochemie, dem Substituenten R an der Dreifachbindung und der Ringgröße *n* untersucht. Verwendet wurden dazu die *trans*-Sulfonate **8** (Tosylate, Triflate und Nonafluorbutansulfonate [Nonaflate]) und zusätzlich auch die entsprechenden *p*-(Dimethylamino)benzolsulfonate (Damsylate, X = ODams). In einigen Fällen wurden auch die entsprechenden *cis*-Sulfonate dargestellt und solvolysiert.

Die zur Darstellung der Sulfonate **8** benötigten *trans*-2-Alkylcycloalkanoole **13** waren, wie bereits beschrieben<sup>7)</sup>, durch Ringöffnung der entsprechenden Epoxide **11** mit Lithiumalkiniden **12** (M = Li, R = H, CH<sub>3</sub>) in HMPT zugänglich<sup>7,8)</sup>; die Phenylverbindungen (**13**; R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) ließen sich aus **11** und der Grignard-Verbindung **12** (M = MgBr, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) darstellen.



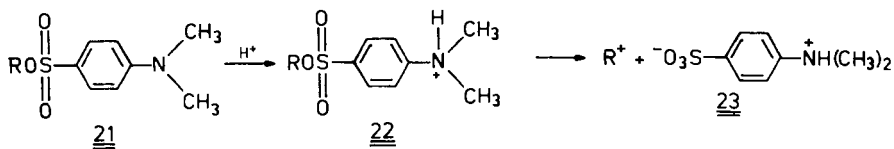
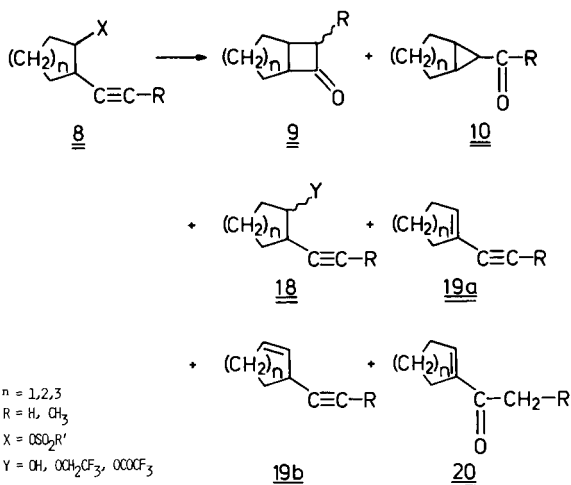
*cis*-2-(1-Propinyl)cyclohexanol (**15**) sowie *cis*-2-Ethynylcycloheptanol (**17**) wurden durch stereoselektive Reduktion von 2-(1-Propinyl)cyclohexanon (**14**) bzw. 2-Ethynylcycloheptanon (**16**) mit Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid erhalten.



## Solvolyseergebnisse

Bei den Solvolysen aller cyclischen Homopropargyl-derivate **8** wurden die kondensierten Cyclobutanone **9** und teilweise auch die Cyclopropylketone **10** als Umlagerungsprodukte nachgewiesen. Daneben entstanden je nach verwendetem Lösungsmittel in wechselnden Mengen durch direkte Substitution die entsprechenden Homopropargylalkohole, -ether und -ester **18** und durch Eliminierung die En-ine **19a** und **b**, wobei das konjugierte En-in **19a** in sauren Lösungsmitteln zu den Acylcycloalkenen **20** weiterreagieren kann.

Ausmaß und Verlauf der Homopropargylumlagerung werden wesentlich von den Solvolysebedingungen und von den Strukturen der eingesetzten Sulfonate **8** bestimmt. Neben den Umlagerungsreaktionen der gängigen Sulfonate (Tosylate, Triflate, Nonafate) in den bei Solvolysen üblichen organischen Lösungsmitteln wurden auch die Umlagerungsreaktionen von Homopropargyl-*p*-(dimethylamino)benzolsulfonaten (Damsylaten) in 70proz. Schwefelsäure als einem Lösungsmittel hoher Ionisierungsstärke und nur geringer Nucleophilie untersucht. Kürzlich wurden besonders hohe Umlagerungsraten unter Beteiligung der Dreifachbindung bei der Solvolyse von 1-Hexinyl-damsylaten nachgewiesen<sup>9</sup>. Die Homopropargyldamsylate **8** (X = ODams) sind stabile Verbindungen, der +M-Effekt der Dimethylaminogruppe auf die O-C-Bindung führt zu einer vergleichsweise geringen Reaktionsfähigkeit. Trägt man das Damsylat **21** in Schwefelsäure ein, so wird der Amin-Stickstoff protoniert (**22**), und das Damsylat ist nunmehr in Schwefelsäure löslich. Die protonierte Damsylatgruppe ist jetzt eine gute Abgangsgruppe, die bei der Solvolyse das energiearme Zwitterion **23** bildet.



R=Alkyl

Tab. 1 zeigt die Solvolyseprodukte verschiedener Sulfonate **8** in Abhängigkeit von der Abgangsgruppe X.

Tab. 1. Solvolyseprodukte einiger cyclischer Homopropargylsulfonate **8** in Abhängigkeit von der Abgangsgruppe X (Lösungsmittel)

Abgangs- gruppe X	Produkte in %														
	n = 1, R = CH <sub>3</sub> (TFE)			n = 2, R = CH <sub>3</sub> (TFE)			n = 3, R = CH <sub>3</sub> (TFA)			n = 2, R = H (TFE)			n = 3, R = H (TFA)		
	9	18	19/20	9	18	19/20	9	18	19/20	9	18	19/20	9	18	19/20
X = OTs	5	95	—	—	85	10	41	3	48	—	25	2	29	1	24
X = OTf	38	59	—	6	60	8	54	—	41	—	5	8	19	11	28
X = ONf	88	9	—	45	35	12				2	71	15			
X = ODams <sup>a)</sup>	85	—	8	13	82	—	100	—	—	<1	—	90	53	10	21

<sup>a)</sup> Lösungsmittel 70proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Die Tosylate **8** zeigen eine geringere Cyclisierungstendenz als die entsprechenden Triflate, Nonafate und Damsylate. Trotzdem ergaben die Tosylate in einigen Fällen eine höhere Ausbeute an cyclisierten Produkten. Dies ist auf die hohe Zersetzlichkeit mancher Homopropargyltriflate **8** (X = OTf) zurückzuführen, die nicht in reiner Form zur

Solvolyse eingesetzt werden konnten. Die Tosylate **8** ( $X = \text{OTs}$ ) konnten hingegen leicht isoliert und durch Umkristallisieren gereinigt werden.

Je stärker die Abgangsgruppe die C–X-Bindung in **8** polarisiert, um so höher ist die Cyclisierungsrate. Die damit einhergehende Vergrößerung der positiven Partialladung am  $\alpha$ -C-Atom ist die Ursache für das Überwiegen der  $k_{\Delta}$ -Reaktion. Bei Nonaflaten **8** ( $X = \text{ONf}$ ) ist dieser Effekt besonders ausgeprägt. Damsylate **8** ( $R = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{ODams}$ ) zeigen eine ähnlich hohe Cyclisierungsbereitschaft. Da die Damsylat-Solvolyse grundsätzlich in Schwefelsäure durchgeführt wurden, ist ein Vergleich der Cyclisierungsraten mit denen anderer Sulfonate nur begrenzt möglich.

Bei der chromatographischen Reinigung der Nonaflaten **8** ( $n = 1, 2$ ;  $R = \text{CH}_3$ ;  $X = \text{ONf}$ ) wurde bereits auf der Kieselgelsäule eine Umlagerung zwischen **22** und **53%** unter Bildung der kondensierten Cyclobutanone **9** gefunden. Diese Beobachtung bestätigt die große Neigung von Homopropargylnonaflaten zu Umlagerungsreaktionen.

Die Cyclisierungsrate der Homopropargylsulfonate **8** ist weiterhin abhängig vom Substituenten R an der Dreifachbindung. Wird die Nucleophilie der Dreifachbindung in **8** durch den Substituenten R erhöht, steigt die Bereitschaft zur Beteiligung an der Carbenium-Ionen-Reaktion. Substituenten, die einen +I-Effekt ausüben, z. B. die  $\text{CH}_3$ -Gruppe, erhöhen die Fähigkeit zur Beteiligung der Dreifachbindung. Ein –I-Effekt, z. B.  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ , setzt dagegen durch Verminderung der Elektronendichte der Dreifachbindung die Cyclisierungsrate herab. Tab. 2 zeigt dafür einige Beispiele.

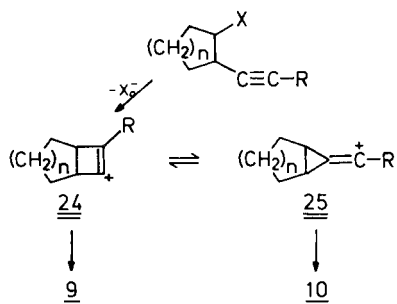
Tab. 2. Solvolyseprodukte einiger cyclischer Homopropargylsulfonate **8** in Abhängigkeit vom Substituenten R

Sulfonat <b>8</b> (Lösungsmittel)	R = $\text{CH}_3$			R = H			R = $\text{C}_6\text{H}_5$		
	<b>9</b>	<b>18</b>	<b>19/20</b>	<b>9</b>	<b>18</b>	<b>19/20</b>	<b>9/10</b>	<b>18</b>	<b>19/20</b>
$n = 3$ , $X = \text{OTs}$ (TFA)	41	3	48	29	1	24	9	5	10
$n = 3$ , $X = \text{OTs}$ (TFE)	8	18	60	1	56	40	–	96	–
$n = 2$ , $X = \text{ONf}$ (TFE)	45	35	12	2	71	15	–	100	–
$n = 3$ , $X = \text{ODams}$ (70proz. $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	100	–	–	53	10	21	26	–	64

Die Einführung einer Trimethylsilylgruppe an die Dreifachbindung in **8** führte entgegen den Erwartungen bei der Solvolyse nicht zu einer Steigerung der Umlagerungsrate. Dargestellt und solvolysiert wurden *trans*-2-(Trimethylsilylethynyl)cyclohexyl- und das entsprechende Cycloheptyl-tosylat und -triflat **8** ( $R = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;  $n = 2, 3$ ;  $X = \text{OTs}$ ,  $\text{OTf}$ ) in absolutem Trifluorethanol. Unter den Reaktionsprodukten wurden die entsprechenden kondensierten Cyclobutanone nicht gefunden; es entstanden nur die Trifluorethylether **18** ( $Y = \text{OCH}_2\text{CF}_3$ ;  $R = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) und die *En*-ine **19** ( $R = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

Bei allen Homopropargylsulfonaten **8** mit den Substituenten  $R = \text{H}$  und  $\text{CH}_3$  an der Dreifachbindung entstand als Cyclisierungsprodukt ausschließlich das entsprechende

kondensierte Cyclobutanon **9**. Dies zeigt auch hier<sup>2,5)</sup> die vergleichsweise höhere Stabilität des intermediär entstehenden Cyclobutenyl-Kations **24** gegenüber dem Cyclopropyldenmethyl-Kation **25**, das zum Keton **10** führen würde.



Die Bildung der Cyclopropylketone **10** kann dann erwartet werden, wenn das Cyclopropyldenmethyl-Kation **25** eine zusätzliche Stabilisierung, z. B. durch eine Phenylgruppe, erfährt (**25**, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Dies konnte von uns bei der Solvolyse von acyclischen Homopropargylverbindungen gezeigt werden<sup>3,10)</sup>. In Übereinstimmung damit solvolysieren *trans*-2-(Phenylethynyl)cycloheptylsulfonate **8** (n = 3, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, X = OSO<sub>2</sub>R') unter Bildung des Bicyclo[5.1.0]oct-8-yl-phenyl-ketons **10** (n = 3, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Tab. 3 zeigt die Solvolyseprodukte des *trans*-2-(Phenylethynyl)cycloheptylsulfonats und des entsprechenden Damsylats.

Tab. 3. Solvolyseprodukte der *trans*-2-(Phenylethynyl)cycloheptylsulfonate **8** (n = 3, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Abgangsgruppe X (Lösungsmittel)	Produkte in %				
	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
Tosylat (TFE)	—	—	96	—	—
Tosylat (TFA)	—	9	5	5	5
Damsylat (70proz. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	—	26	—	59	5

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, ist die Cyclisierungstendenz der phenylsubstituierten Homopropargylsulfonate **8** (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) relativ gering, was auf die Abschwächung der Nucleophilie der Dreifachbindung durch die Phenylgruppe zurückzuführen ist. Cyclobutanonverbindungen **9** waren nicht nachweisbar, wodurch die höhere Stabilität der phenylsubstituierten Cyclopropyldenmethyl-Kationen **25** gezeigt wird.

Für die Solvolysereaktion der Homopropargylsulfonate **8** wurden aufgrund der früher von uns erhaltenen Ergebnisse über die Umlagerung acyclischer Homopropargylsulfonate<sup>2)</sup> bevorzugt Trifluorethanol (TFE), 80proz. TFE und Trifluoressigsäure (TFA) als Lösungsmittel benutzt. Diese Lösungsmittel besitzen eine vergleichsweise geringe Nucleophilie, aber eine hohe Ionisierungsstärke, so daß hohe Cyclisierungsraten zu erwarten sind. Der Lösungsmiteleinfluß auf die Umlagerungsraten von **8** bei verschiedenen Abgangsgruppen ist jedoch nicht eindeutig zu erkennen. So cyclisieren die

Nonafate **8** (X = ONf) in TFE besser als in TFA, obwohl TFA eine höhere Ionisierungsstärke besitzt als TFE. Bei anderen Abgangsgruppen sind in TFA wiederum höhere Cyclisierungsraten zu beobachten, trotzdem können die Ausbeuten an kondensierten Cyclobutanonen **9** geringer sein, da neben der Cyclisierung eine Polymerisation von **8** eintreten kann. Tab. 4 zeigt die Umlagerungsraten von **8** in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Cyclisierungsraten der Damsylate, die nur in Schwefelsäure umgesetzt werden konnten, sind nicht aufgeführt. Aus Tab. 4 geht qualitativ hervor, daß die Homopropargylsulfonate bei hoher Ionisierungsstärke des Lösungsmittels höhere Anteile an kondensierten Cyclobutanonen **9** ergeben: TFA führt zu höheren Cyclisierungsraten als 80proz. TFE/H<sub>2</sub>O, dieses wiederum zu höheren Cyclisierungsraten als reines TFE.

Tab. 4. Solvolyseprodukte von cyclischen Homopropargylsulfonaten **8** in verschiedenen Lösungsmitteln

Sulfonat <b>8</b>	Produkte in %								
	TFE			TFE/H <sub>2</sub> O (4:1)			TFA		
	9/10	18	19/20	9/10	18	19/20	9/10	18	19/20
n = 2 R = CH <sub>3</sub> X = OTf	6	60	8	7	66	22	8	88	–
n = 2 R = CH <sub>3</sub> X = ONf	45	35	12				12	44	20
n = 3 R = H X = OTs	1	56	40	4	30	60	29	1	24
n = 3 R = H X = OTf	1	76	16				19	11	28
n = 3 R = CH <sub>3</sub> X = OTs	8	18	60	52	40	1	41	3	48
n = 3 R = CH <sub>3</sub> X = OTf	19	6	54				54	–	41
n = 3 R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> X = OTs	–	96	–	–	95	–	9	5	10

Einen signifikanten Einfluß auf die Umlagerungstendenz besitzt die Ringgröße. Bei den Fünf- und Siebenringverbindungen **8** (n = 1 und 3) werden vergleichsweise hohe Cyclisierungsraten beobachtet, während die Cyclohexylhomopropargylsulfonate **8** (n = 2) nur zu einem geringen Teil in die Cyclobutanone **9** (n = 2) umlagern (s. Tab. 5).

Tab. 5 zeigt, daß eine Beteiligung der Dreifachbindung unter Bildung des entsprechenden kondensierten Cyclobutanons **9** bei den Cyclohexylhomopropargylsulfonaten **8** (n = 2) für R = H praktisch nicht eintritt.

Tab. 5. Abhängigkeit der Umlagerungsrate der Sulfonate **8** von der Ringgröße *n*

Ringgröße von <b>8</b>	Produkte in % (Lösungsmittel)																	
	R = H, X = OTs (TFE)		R = H, X = OTf (TFA)		R = H, X = ONf (TFE)		R = H, X = ODams (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )											
	9	18	19/20	9	18	19/20	9	18	19/20									
<i>n</i> = 1							37	45	12	45	—	55						
<i>n</i> = 2	—	25	3	—	69	14	2	71	15	—	—	90						
<i>n</i> = 3	1	56	40	19	11	28				53	10	21						
	R = CH <sub>3</sub> , X = OTs (TFE)						R = CH <sub>3</sub> , X = OTf (TFE)						R = CH <sub>3</sub> , X = ODams (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )					
	9	18	19/20	9	18	19/20	9	18	19/20	9	18	19/20	9	18	19/20			
<i>n</i> = 1	5	95	—	38	59	—	88	9	—	100	—	—	—	—	—			
<i>n</i> = 2	—	85	10	6	60	8	45	35	12	13	82	—	—	—	—			
<i>n</i> = 3	8	18	60	19	6	54				100	—	—	—	—	—			

Tab. 6. Solvolysenprodukte von **26a**, **b** und **27**

Sulfonat (TFA)	Produkte in %			
	9	18	19	20
<i>cis</i> -2-(1-Propinyl)cyclohexyltriflat ( <b>26a</b> )	—	12	—	79
<i>cis</i> -2-(1-Propinyl)cyclohexylnonaflat ( <b>26b</b> )	—	82	—	18
<i>cis</i> -2-Ethinylcycloheptylotosylat ( <b>27</b> )	—	—	—	100

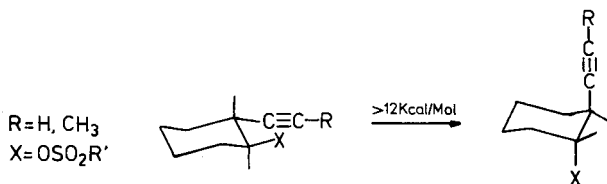


Bei der Solvolyse von *trans*-2-(1-Propinyl)cyclohexylnonaflat (**8**,  $n = 2$ ,  $R = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{ONf}$ ) in Trifluoressigsäure werden bis zu 12% des kondensierten Cyclobutanons **9** ( $R = \text{CH}_3$ ) gefunden (s. auch Tab. 4). Als Hauptprodukte der Solvolyse des Triflats und des entsprechenden Nonaflats bilden sich durch direkte Substitution das entsprechende Trifluoressigsäureacetat **18** ( $R = \text{CH}_3$ ,  $Y = \text{OCOFC}_3$ ) (Tab. 4).

Im Gegensatz zum Triflat und Nonaflat wird bei der Solvolyse des Tosylats **8** ( $n = 2$ ,  $R = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{OTs}$ ) in Trifluoressigsäure das konjugierte Keton **20** ( $R = \text{CH}_3$ ) erhalten. Dieses entsteht durch Addition von Trifluoressigsäure an intermediär durch Eliminierungsreaktion gebildetes En-in **19a**. Dieser Reaktionsverlauf wurde durch Umsetzung von **19a** mit Trifluoressigsäure unter den Solvolysebedingungen bestätigt, wobei sich ausschließlich das Keton **20** bildete. Auch bei der Solvolyse der *trans*-2-(1-Propinyl)cyclohexylsulfonate **8** ( $n = 2$ ,  $R = \text{CH}_3$ ,  $X = \text{OTs, OTf, ONf}$ ) in absolutem und 80proz. Trifluoethanol wird, mit Ausnahme des Nonaflats, das relativ hohe Cyclisierungsrate ergibt, überwiegend der durch direkte Substitution entstehende Trifluoethylether bzw. der entsprechende Alkohol **18** ( $R = \text{CH}_3$ ,  $Y = \text{OCH}_2\text{CF}_3, \text{OH}$ ) und das En-in **19a** gefunden. Wie bei Trifluoressigsäure liegen die Cyclisierungsrate unter Bildung des kondensierten Cyclobutanons **9** ( $n = 2$ ,  $R = \text{CH}_3$ ) vergleichsweise niedrig. Bei den Cyclohexylhomopropargylsulfonaten **8** ( $n = 2$ ) überwiegen damit im Vergleich zur Homopropargylumlagerung eindeutig Substitutions- und Eliminierungsreaktionen unter Bildung von **18**, **19** bzw. **20**.

Wie Modellbetrachtungen zeigen, ist für alle untersuchten Cycloalkylhomopropargylsulfonate **8** mit  $n = 1, 2$  und  $3$  der für die Beteiligung der Dreifachbindung notwendige  $S_N2$ -ähnliche Übergangszustand möglich<sup>3)</sup>. Eine Erhöhung der Baeyer-Spannung bei der Bildung der entsprechenden Cyclobutenyl-Kationen **24** als Folge der verschiedenen Größen des ankondensierten Ringes kommt als Erklärung für die geringe Cyclisierungstendenz der Sechsringverbindung **8** nicht infrage, da die Cyclopentylhomopropargylsulfonate **8** ( $n = 1$ ) sonst eine weniger große Cyclisierungstendenz zeigen sollten. Cyclopentylhomopropargylsulfonate **8** ( $n = 1$ ) ergeben aber die höchsten Ausbeuten an den entsprechenden kondensierten Cyclobutanonen **9** ( $n = 1$ ).

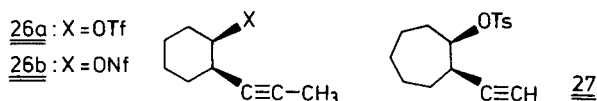
Zur Erklärung muß man annehmen, daß ein Einfluß der Konformation des Substrates auf die Produktzusammensetzung zu beobachten ist<sup>11)</sup>. Für die Beteiligung der Dreifachbindung an der Carbenium-Ionen-Reaktion ist bei allen cyclischen Homopropargylsulfonaten **8** eine *trans*-koplanare Lage der Abgangsgruppe X und der Alkinylgruppe am Ring notwendig. Bei den Cyclohexylhomopropargylsulfonaten **8** ( $n = 2$ ) müssen die beteiligten Gruppen dazu aus der energetisch günstigen diäquatorialen Lage in die energetisch ungünstigere diaxiale Lage umklappen. Während dieser Vorgang bei den Cyclopentyl- und Cycloheptylderivaten in Form einer Pseudorotation des Ringes



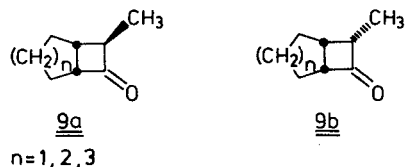
ohne großen Energieaufwand erfolgen kann, ist beim Cyclohexanring die diaxiale Lage benachteiligt. Die Solvolysen verlaufen deshalb nur wenig unter Homopropargylumlagerung, sondern bevorzugt unter Substitutions- und Eliminierungsreaktion ab.

Voraussetzung für die Umlagerungsreaktion der cyclischen Homopropargylderivate **8** ist die *trans*-Anordnung des Alkylsubstituenten und der Abgangsgruppe. Nur diese Konfiguration erlaubt die für eine Überlappung des entstehenden vakanten p-Orbitals und der Dreifachbindung notwendige Geometrie aus der diaxialen bzw. pseudo-diaxialen Lage heraus. Bei den entsprechenden *cis*-2-Alkylcycloalkylsulfonaten ist somit eine Cyclisierungsreaktion unter Beteiligung der Dreifachbindung nicht zu erwarten.

Tatsächlich wurde bei der Solvolyse von *cis*-2-(1-Propinyl)cyclohexyltriflat (**26a**) und -nonaflat (**26b**) sowie von *cis*-2-Ethinylcycloheptylsulfat (**27**) in Trifluorethanol und Trifluoressigsäure unter den gleichen Bedingungen wie bei den *trans*-Isomeren keine Cyclisierung zu Cyclobutanonen **9** beobachtet. Es entstanden ausschließlich die Substitutionsprodukte **18** (Y = OH, OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, OCOF<sub>3</sub>) bzw. über das En-in **19a** nach Addition von Trifluoressigsäure die entsprechenden Ketone **20** (Tab. 6).



Bei den Solvolysen aller *trans*-2-(1-Propinyl)cycloalkylsulfonate **8** wurden stets zwei Cyclobutanone der Konfiguration **9a** und **b** gefunden, bei denen der Cycloalkan- und Cyclobutanring *cis*-verknüpft ist und die Methylgruppe die *exo*- bzw. *endo*-Lage einnehmen kann.



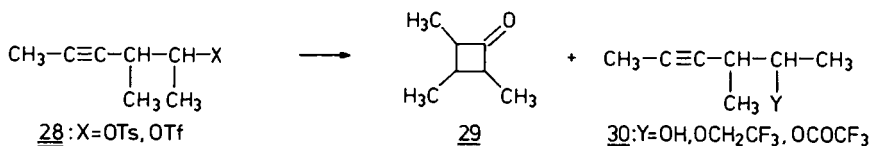
Zum Strukturbeweis wurden die Cyclobutanone **9** (n = 2, R = CH<sub>3</sub>) auf unabhängigem Weg synthetisiert. Die durch Cycloaddition von Methylchlorketen und Cyclohexen und Reduktion der Halogenverbindung erhaltenen isomeren Cyclobutanone **9a** und **9b** (n = 2, R = CH<sub>3</sub>) entstehen im Verhältnis 1:4. Dabei bildet sich das *endo*-Isomere **9b** (n = 2, R = CH<sub>3</sub>) zu 80%. Bei den Solvolysen des *trans*-2-(1-Propinyl)cycloalkylsystems **8** entsteht ebenfalls bevorzugt das *endo*-Isomere **9b** (n = 1, 2, 3, R = CH<sub>3</sub>).

*Montaigne* und *Ghosez*<sup>12)</sup> haben gezeigt, daß die Cycloaddition eines Ketens an Cyclohexen *cis*-stereospezifisch erfolgt, d. h. der Cyclobutanring ist mit dem Cycloalkanring *cis*-verknüpft. Nach *Brady* und *Roe jr.*<sup>13,14)</sup> entsteht bei der Cycloaddition dasjenige Isomere bevorzugt, bei dem die Methylgruppe in **9** *endo* steht. Die bevorzugte Bildung des *endo*-Produktes **9b** bei der Homopropargylumlagerung läßt sich anhand der

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigen. Beide Isomere **9** ( $n = 2$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3$ ) wurden gaschromatographisch isoliert. **9b** zeigt das Dublett der Methylgruppe bei 1.05, **9a** bei 1.20 ppm. In Analogie zu den Befunden anderer Arbeitsgruppen<sup>14,15</sup> nehmen wir an, daß die *endo*-ständige Methylgruppe das Signal bei höherem Feld zeigt.

Im Cyclobutenyl-Kation **24** gibt es keine *endo*- bzw. *exo*-Position der Methylgruppe. Sie wird erst beim Übergang vom Enol zum Keton festgelegt. Die bevorzugte Bildung der *endo*-Verbindung gibt daher keinen zusätzlichen Hinweis auf den Mechanismus der Umlagerung.

Um zu prüfen, ob die Cyclisierungsraten der cyclischen Homopropargylsulfonate **8** mit denen entsprechender acyclischer Homopropargylsulfonate vergleichbar sind, wurden die strukturell ähnlichen 1,2-Dimethyl-3-pentynylsulfonate **28** in Trifluoressigsäure und Trifluorethanol solvolysiert. Es entstanden bis zu 36% 2,3,4-Trimethylcyclobutanon (**29**) neben den Substitutionsprodukten **30** (53–82%). Die Cyclisierungsrate liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die der *trans*-2-Ethynylcyclopentyl- und -cycloheptylsysteme **8** ( $n = 1$ ,  $n = 3$ ), aber wegen der großen konformativen Beweglichkeit von **28** wie erwartet über der des *trans*-2-(1-Propinyl)cyclohexylsystems **8** ( $n = 2$ ). An den cyclischen Homopropargylsulfonaten **8** werden allgemein frühere Beobachtungen bestätigt, wonach sekundäre Homopropargylderivate mit geringeren Cyclisierungsraten solvolysieren als primäre der Struktur **1**<sup>2</sup>.



Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. –  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 360 (innerer Standard TMS); – IR-Spektren: Philips PYE Unicam SP 1000. – MS-Spektren: Varian MAT 311, MAT 711 mit und ohne GC/MS-Kopplung; GC/MS-LKB und MS 9 von AEI Manchester. – Gaschromatographische Untersuchungen: Hewlett Packard 5750 (FID und WLD), 5721 (FID), 5722 (WLD), Carlo Erba FTV 2150 (FID); analytisch: Glaskapillarsäulen (20–30 m Länge, 0.3 mm Innendurchmesser), belegt mit Carbowax 20 M, FFAP und SE 52; Auswertung mit Hewlett-Packard-Integrator 3385 A. Trägergas Stickstoff; präparativ: gepackte Stahlsäulen (Länge 3 m, Innendurchmesser 4 mm), 10% Carbowax 20 M auf Chromosorb PAW 80/100; Trägergas Helium.

## Synthesen

*trans*-2-Alkinylcycloalkane **13** ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ) und 3-Methyl-4-hexin-2-ol (**28**,  $\text{X} = \text{OH}$ ): Die Darstellungen erfolgen nach Lit.<sup>8</sup>). In Tab. 7 sind die wichtigsten Daten zusammengefaßt.

Tab. 7. Umsetzung von Epoxycycloalkanen mit Lithiumalkiniden zu *trans*-2-Alkinylcycloalkanolen **13** und Hexinol **28**, X = OH

Produkt n R	Lithium- alkinid	Lösungs- mittel	Ausb. (%)	Sdp. (°C/Torr)
<b>13</b> 1 H	LiC≡CH	HMPT <sup>a)</sup>	60	41/3.2
1 CH <sub>3</sub>	LiC≡CCH <sub>3</sub>	HMPT	79	68/3.2
2 H	LiC≡CH	DMSO	92	55/3.5
2 CH <sub>3</sub>	LiC≡CCH <sub>3</sub>	HMPT	75	71/3.4
3 H	LiC≡CH	HMPT	79	72/3.5
3 CH <sub>3</sub>	LiC≡CCH <sub>3</sub>	HMPT	71	83/2.5
<b>28</b> , X = OH	LiC≡CCH <sub>3</sub>	DMSO	14	60/8.0

a) Hexamethylphosphorsäuretriamid.

**28** (X = OH): <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.5 (m; 1H, Methin-H), 3.2 (s; 1H, OH), 2.4 (m; 1H, Methin-H), 1.8 (d; CH<sub>3</sub>, J = 2 Hz), 1.2 (m; 6H, CH<sub>3</sub>). – IR: (Film): 3420, 2980, 2940, 2890, 1460, 1380, 1110, 920 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O (96.2) Ber. C 75.00 H 10.71 Gef. C 74.91 H 10.77

*trans*-2-(Phenylethynyl)cyclohexanol (**13**, n = 2, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Die Synthese erfolgte nach Lit.<sup>16)</sup>

*trans*-2-(Phenylethynyl)cycloheptanol (**13**, n = 3, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Zu 7.2 g (0.30 mol) Magnesium werden 36 g Ethylbromid in 75 ml wasserfreiem THF so getropft, daß die Reaktion unter leichtem Sieden abläuft. Nach vollständigem Auflösen des Magnesiums werden 0.30 mol Phenylacetylen, gelöst in 75 ml THF, zugetropft, und 1 h wird unter Rückfluß gekocht. Anschließend werden 0.36 mol (40.32 g) Cycloheptenoxid zugetropft. Dann wird noch 12 h bei Raumtemp. gerührt, auf eine Lösung von 60 g Ammoniumchlorid in 300 ml Wasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch 3mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Die Fraktion, die zwischen 87 und 135 °C übergeht (10<sup>-3</sup> Torr), wird erneut destilliert. Sdp. 120 °C/0.02 Torr, Reinheit 80% (GC), Ausb. 10.5 g (16%).

2-(1-Propinyl)cyclohexanon (**14**): Darstellung nach Lit.<sup>17)</sup>, Reinigung durch Umkondensieren im Hochvak., da das Keton thermisch instabil ist. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.2 (m; 1H, Methin-H), 1.8 (d; CH<sub>3</sub>, J = 2 Hz), 3.0–1.4 (m; 8H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>–). – IR (Film): 2920, 2850, 1720, 1440, 1120 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O (136.2) Ber. C 74.26 H 8.82 Gef. C 74.34 H 8.74

*cis*-2-(1-Propinyl)cyclohexanol (**15**) und *cis*-2-Ethynylcycloheptanol (**17**): Zu 95 ml L-Selectrid (Lithium-tri-*sec*-butylborhydrid, Aldrich, 2.5 molarer Überschuß, 0.195 mol) wird bei –70 °C in THF gelöstes **14** oder **16**<sup>17)</sup> (0.060 mol) getropft. Es wird noch 4 h gerührt, anschließend 1 h bei 0 °C gehalten, dann unter Eiskühlung mit 40 ml 10proz. Natronlauge versetzt und vorsichtig so lange 30proz. Wasserstoffperoxid zugegeben, bis ein Farbumschlag von orange nach gelb stattfindet (etwa 35 ml). Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase 3mal mit *n*-Hexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen müssen zuerst mit 10proz. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung vom Wasserstoffperoxid befreit und dann mit Natriumchloridlösung neutralgewaschen werden. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über eine 10-cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

**15**: Ausb. 56%, GC-Analyse: *cis/trans*-Verhältnis 93:7, Sdp. 62 °C/2.3 Torr. – IR (Film): 3420, 2920, 2850, 1450, 1200, 1070, 960 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.6 (m; 1H, Methin-H),

2.7 (m; 1 H, Methin-H), 2.3 (s; 1 H, OH), 1.8 (d; CH<sub>3</sub>, *J* = 2 Hz), 2.1–1.0 (m; 8 H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>–). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 78.6, 69.4 (C-1, *J* = 96 Hz, OH-ax.), 35.4, 30.8, 28.6, 22.3, 21.9, 2.9.

17: Ausb. 6.3 g, GC-Analyse: *cis*-Produkt 69%, *trans*-Produkt 9%, Nebenprodukt (Allenverbindung) 22%. Sdp. 67–73 °C/2.5 Torr. – IR (Film): 3400, 3320, 1950 (Allen), 1460, 1040, 840 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 4.7 (d; *J* = 2 Hz, Allen-H), 4.3 (m; 1 H, Methin-H), 3.7 (m; 1 H, Methin-H), 2.8 (s; 1 H, OH), 2.2 (d; 1 H, Acetylen-H, *J* = 2 Hz), 2.1–1.3 (m; OH, –[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>–).

*Tosylate*: Die Tosylate **8**, **27**, **28** (X = OTs) werden nach *Tipson*<sup>18)</sup> dargestellt. Tab. 8 zeigt die Ausbeuten und physikalischen Daten.

Tab. 8. Synthetisierte Tosylate **8**, **27** und **28** (X = OTs)

Tosylat (X = OTs)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Summenformel (Molmasse)	Analysen			
				C	H	S	
<b>8</b> , n = 1 R = CH <sub>3</sub>	68	(Öl)	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> S (278.4)	Ber.	64.75	6.47	11.51
				Gef.	64.85	6.40	11.45
n = 2 R = H	95	40	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> S (278.4)	Ber.	64.75	6.47	11.51
				Gef.	64.82	6.53	11.42
n = 2 R = CH <sub>3</sub>	76	69	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> S (292.4)	Ber.	65.75	6.85	10.96
				Gef.	65.79	6.80	10.91
n = 2 R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66	90	C <sub>21</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> S (354.5)	Ber.	71.19	6.21	9.04
				Gef.	71.22	6.13	8.98
n = 3 R = H	69	57–58	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> S (292.4)	Ber.	65.75	6.85	10.96
				Gef.	65.80	6.82	11.09
n = 3 R = CH <sub>3</sub>	69	(Öl)	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> O <sub>3</sub> S (306.4)	Ber.	66.66	7.19	10.46
				Gef.	66.58	7.09	10.50
n = 3 R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	26	139 (Zers.)	C <sub>22</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub> S (368.5)	Ber.	71.74	6.52	8.70
				Gef.	71.38	6.49	8.43
<b>27</b>	38	57	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> O <sub>3</sub> S (292.4)	Ber.	65.75	6.85	10.96
				Gef.	65.67	6.97	10.57
<b>28</b>	74	(Öl)	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> S (266.4)	Ber.	63.16	6.77	12.03
				Gef.	63.11	6.81	12.07

*IR- und NMR-Spektren der Tosylate 8, 27 und 28 (X = OTs)*

*2-(1-Propinyl)cyclopentyl-(4-methylbenzolsulfonat)* (**8**, n = 1, R = CH<sub>3</sub>): IR (Film): 2980, 2920, 2880, 1600, 1450, 1370, 1190, 1180, 930 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.9–7.3 (q; 4H, Aromat), 4.7 (m; Methin-H), 2.8 (m; 1 H, Methin-H), 2.5 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.7 (d; CH<sub>3</sub>, *J* = 2 Hz), 2.3–1.0 (m; 6H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>–).

*2-Ethinylcyclohexyl-(4-methylbenzolsulfonat)* (**8**, n = 2, R = H): IR (Film): 3320, 2980, 2900, 2140, 1610, 1500, 1460, 1370, 1200, 1185 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 8.0–7.2 (q; 4H, Aromat), 4.5 (m; 1 H, Methin-H), 2.5 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 1.9 (d; 1 H, *J* = 3 Hz, Acetylen-H), 2.2–1.0 (m; 9H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>– und Methin-H).

*2-(1-Propinyl)cyclohexyl-(4-methylbenzolsulfonat)* (**8**, n = 2, R = CH<sub>3</sub>): IR (Film): 2980, 2900, 1610, 1460, 1380, 1200, 1190, 940 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 7.9–7.2 (q; 4H, Aromat), 4.4 (m; 1 H, Methin-H), 2.5 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 2.8–0.9 (m; 9H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>– und Methin-H), 1.7 (d; CH<sub>3</sub>, *J* = 2 Hz).

*2-(Phenylethynyl)cyclohexyl-(4-methylbenzolsulfonat)* (**8**,  $n = 2$ ,  $R = C_6H_5$ ): IR (Film): 3050, 2930, 2850, 2230, 1600, 1570, 1490, 1450, 1355, 1190, 1180  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 7.9 - 7.0$  (q; 9H, Aromat), 4.5 (m; 1H, Methin-H), 2.8 (m; 1H, Methin-H), 2.3 (s; 3H,  $CH_3$ ), 2.2–1.0 (m; 8H,  $-[CH_2]_4-$ ).

*2-Ethynylcycloheptyl-(4-methylbenzolsulfonat)* (**8**,  $n = 3$ ,  $R = H$ ): IR (Film): 3320, 2970, 2900, 2130, 1605, 1505, 1460, 1360, 1315, 1300, 1200, 1170, 1100, 1020, 960, 930, 820, 760, 670  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 7.9 - 7.2$  (4H,  $C_6H_4$ , AB), 4.7 (m; 1H, Methin-H), 2.8 (m; 1H, Methin-H), 2.5 (s; 3H,  $CH_3$ ), 1.9 (d; 1H, Acetylen-H,  $J = 2.5$  Hz), 2.0–1.4 (m; 10H,  $-[CH_2]_5-$ ).

*2-(1-Propinyl)cycloheptyl-(4-methylbenzolsulfonat)* (**8**,  $n = 3$ ,  $R = CH_3$ ): IR (Film): 2920, 2860, 1590, 1460, 1350, 1300, 1185, 1170, 1090, 900, 850, 810, 660  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 7.8 - 7.2$  (4H,  $C_6H_4$ , AB), 4.6 (m; 1H, Methin-H), 2.7 (m; 1H, Methin-H), 2.5 (s; 3H,  $CH_3$ ), 1.7 (d; 3H, Ethinyl- $CH_3$ ,  $J = 2$  Hz), 2.2–1.0 (m; 10H,  $-[CH_2]_5-$ ).

*2-(Phenylethynyl)cycloheptyl-(4-methylbenzolsulfonat)* (**8**,  $n = 3$ ,  $R = C_6H_5$ ): IR (Film): 2970, 2890, 1605, 1475, 1380, 1370, 1330, 1300, 1195, 1180, 1100, 1075, 960, 910, 900, 890, 850, 840, 815, 790, 760, 690, 670  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 7.8 - 7.1$  (s; AB,  $C_6H_5 + C_6H_4$ , 9H), 5.0 (m; 1H, Methin-H), 2.4 (s; 3H,  $CH_3$ ), 2.2–0.9 (m; 11H,  $C_6H_{11}$ ).

*cis-2-Ethynylcycloheptyl-(4-methylbenzolsulfonat)* (**27**): IR (Film): 3320, 2960, 2880, 1610, 1500, 1460, 1370, 1320, 1300, 1195, 1180, 1100, 1020, 920, 860, 820, 670  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 7.8 - 7.2$  (4H,  $C_6H_4$ , AB), 4.6 (m; 1H, Methin-H), 2.9 (m; 1H, Methin-H), 2.5 (s; 3H,  $CH_3$ ), 2.0 (d; 1H, Acetylen-H,  $J = 2$  Hz), 2.1–1.3 (m; 10H,  $-[CH_2]_5-$ ).

*1,2-Dimethyl-3-pentynyl-(4-methylbenzolsulfonat)* (**28**,  $X = OTs$ ): IR (Film): 3000, 2940, 2880, 1600, 1450, 1370, 1190, 1180, 920  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 7.9 - 7.2$  (q; 4H, Aromat), 4.4 (m; 1H, Methin-H), 2.6 (m; 1H, Methin-H), 2.4 (s; 3H,  $CH_3$ ), 1.7 (d;  $CH_3$ ,  $J = 2$  Hz), 1.3 (d;  $CH_3$ ,  $J = 6$  Hz), 1.1 (d;  $CH_3$ ,  $J = 8$  Hz).

*Triflate 8, 26a, 28* ( $X = OTf$ ), *allgemeine Arbeitsvorschrift*: Unter Stickstoff wird bei  $-78^\circ C$  die Lösung von 10 mmol des entsprechenden Alkohols in 10 ml Methylenchlorid zu 2.82 g (10 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und 1.3 g (12 mmol) Natriumcarbonat in 10 ml Methylenchlorid getropft. Die Reaktionsmischung läßt man noch über Nacht reagieren, wobei die Lösung langsam Raumtemp. annimmt. Das Gemisch wird – ohne vorher das Natriumcarbonat abzufiltrieren – auf eine Kieselgelsäule (10 g Kieselgel) aufgetragen. Nun wird mit mindestens 0.5 l Petrolether ( $30 - 50^\circ C$ ) eluiert. Das Eluat wird im Rotationsverdampfer unter Stickstoff eingengt. Das Lösungsmittel darf, da die Triflate flüchtig und sehr reaktiv sind, nicht vollständig entfernt werden. Alle dargestellten Triflate zeigen die charakteristischen Banden für  $OSO_2CF_3$  bei etwa 1420, 1220, 1240 und 1140  $cm^{-1}$ . Eine weitere Charakterisierung erfolgte nicht, da die Triflate thermisch instabil sind.

*Nonaflate 8 und 26b* ( $X = ONf$ ), *allgemeine Arbeitsvorschrift*: 3.2 ml (5.82 g, 10 mmol) Nonafluorbutansulfonsäureanhydrid in 10 ml Petrolether ( $30 - 50^\circ C$ ) und 1.3 g (12 mmol)  $Na_2CO_3$  werden bei  $-30^\circ C$  mit 10 mmol Alkohol, gelöst in 10 ml Petrolether ( $30 - 50^\circ C$ ) und 3 ml Frigen 11 als Lösungsvermittler, versetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch durch Säulenchromatographie (10 g Florisil) gereinigt. Das Petrolethereluat (0.5 l) wird unter Stickstoff im Rotationsverdampfer eingengt. Die Nonaflate sind nur in Petrolether einige Zeit stabil und müssen deshalb sofort weiterverarbeitet werden. Alle dargestellten Nonaflate zeigen die charakteristischen Banden für  $OSO_2C_4F_9$  bei etwa 1420, 1220 und 1140  $cm^{-1}$ . Eine weitere Charakterisierung erfolgte nicht, da die Nonaflate thermisch instabil sind.

*Damsylate 8* [X = OSO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]: Darstellung nach Lit.<sup>8)</sup>

*2-Ethynylcyclohexyl-[4-(dimethylamino)benzolsulfonat]* (8, n = 2, R = H): Schmp. 96 °C, 77%. – IR (Nujol): 3340, 2980, 2880, 1610, 1530, 1450, 1380, 1180, 1110, 940, 870 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.8–6.6 (q; 4H, Aromat), 4.5 (m; 1H, Methin-H), 3.1 (s; 6H, 2CH<sub>3</sub>), 2.7 (m; 1H, Methin-H), 2.1 (d; Acetylen-H, J = 2 Hz), 2.3–1.2 (m; 8H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>4</sub>–).

C<sub>16</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>S (307.4) Ber. C 62.54 H 6.84 N 4.56 S 10.42  
Gef. C 62.45 H 6.90 N 4.54 S 10.38

*2-(Phenylethynyl)cycloheptyl-[4-(dimethylamino)benzolsulfonat]* (8, n = 3, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>): Schmp. 139 °C, Ausb. 14%. – IR (Nujol): 2960, 2880, 1610, 1475, 1385, 1330, 1175, 1105, 1070, 1030, 955, 920 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.8–6.4 (q; 4H, Aromat), 7.3 (s; 5H, Aromat), 5.0 (m; 1H, Methin-H), 3.1 (s; 6H, 2 CH<sub>3</sub>), 2.0–1.0 (m; 11H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>– und Methin-H).

C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub>S (383.5) Ber. C 69.52 H 6.80 N 3.53 S 8.06  
Gef. C 69.34 H 6.97 N 3.55 S 8.23

### Solvolysen

a) *Solvolysen der Tosylate 8* (X = OTs) in *Trifluorethanol (TFE)* und in *80proz. wäßrigem TFE*: Verwendet wurden 25-ml-Kölbchen mit Septumverschluß und Magnetrührer. Die Temperatur des thermostatisierten Ölbadessoll 80 °C nicht übersteigen. Zu Lösungsmittel (20 ml) und Puffer (1.2-fache äquimolare Menge) wird unter Stickstoff 1.0 g Tosylat gegeben. Die Solvolysbedingungen zeigt Tab. 9. Der Endpunkt einer Solvolyse ist dann erreicht, wenn mittels Dünnschichtchromatographie (Laufmittel Benzol) kein Tosylat mehr nachgewiesen werden kann. Zur Aufarbeitung können zwei Wege eingeschlagen werden:

A) *Wäßrige Aufarbeitung*: Bevor das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert wird, wird der Puffer (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) abfiltriert. Der Eindampfdruckstand wird in Ether aufgenommen und die Lösung mit verd. Salzsäure, NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und eingengt. Die Identifizierung der Solvolyseprodukte erfolgt gaschromatographisch.

B) *Nichtwäßrige Aufarbeitung*: Der gesamte Solvolyseansatz wird über eine Kieselgelsäule (5 g) mit 250 ml Ether filtriert. Der Ether wird im Rotationsverdampfer entfernt und das Trifluorethanol abdestilliert. Eine nochmalige Säulenchromatographie über 10 g Kieselgel mit Petrolether/Ether (90:10) (0.5 l) entfernt das Trifluorethanol vollständig. Das Eluat wird eingengt und gaschromatographisch untersucht.

Tab. 9. Solvolysbedingungen für die Tosylate 8 (X = OTs) in TFE und in TFE/Wasser

8 (X = OTs) n R	Lösungs- mittel	Reaktions- dauer/-Temp.	Puffer	Auf- arbeitung
1 CH <sub>3</sub>	TFE	115 h/25 °C	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	B
2 H	TFE	6.5 d/80 °C	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	A
2 H	TFE/H <sub>2</sub> O	3 d/RT	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	A
		3.5 d/80 °C		
2 CH <sub>3</sub>	TFE	6 d/50 °C	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	A
3 H	TFE	7 d/80 °C	Pyridin	A
3 H	TFE/H <sub>2</sub> O	5 d/80 °C	Pyridin	A
3 CH <sub>3</sub>	TFE	8 d/40–70 °C	Pyridin	A
3 CH <sub>3</sub>	TFE/H <sub>2</sub> O	8 d/40–70 °C	Pyridin	A
3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	TFE	3 d/Rückfluß	Pyridin	A
3 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	TFE/H <sub>2</sub> O	4 d/Rückfluß	Pyridin	A

b) *Solvolysen der Tosylate 8* ( $X = \text{OTs}$ ) *in Trifluoressigsäure*: In einem 25-ml-Kölbchen mit Magnetrührer und Septum werden 20 ml Trifluoressigsäure und die 1.2-fache äquimolare Menge Puffer ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$ ) unter Stickstoff bei  $0^\circ\text{C}$  vorgelegt. Das Tosylat (1.0 g) wird langsam zugegeben und die Solvolyse unter den angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Tab. 10). Zur Aufarbeitung wird auf Eis gegossen, und die Solvolyseprodukte werden durch mehrmalige Extraktion mit Petrolether ( $30-50^\circ\text{C}$ ) isoliert. Die organische Phase wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser säurefrei gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingeengt. Zur Verseifung der entstandenen Trifluoracetate werden die Solvolyseprodukte 20 min bei  $40^\circ\text{C}$  mit 20 ml ethanolischer Kalilauge (1%) gerührt. Dann wird mit 150 ml Wasser verdünnt, und die Produkte werden durch mehrmaliges Extrahieren in Ether aufgenommen. Die Etherphase wird mit Wasser neutral gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die Identifizierung der Solvolyseprodukte erfolgt aus der eingeengten Etherphase.

Tab. 10. Solvolysebedingungen für die Tosylate **8**, **27** und **28** ( $X = \text{OTs}$ ) in Trifluoressigsäure

Tosylat ( $X = \text{OTs}$ )	n	R	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Reaktions- dauer (d)
<b>8</b>	2	H	50	3
<b>8</b>	2	$\text{CH}_3$	70	4
<b>8</b>	3	H	50	4
<b>8</b>	3	$\text{CH}_3$	50	5
<b>8</b>	3	$\text{C}_6\text{H}_5$	Rückfluß	5
<b>27</b>			Rückfluß	7
<b>28</b>			25	3

Tab. 11. Solvolysebedingungen der Triflate **8**, **26** und **28** ( $X = \text{OTf}$ ) in TFE und in TFE/Wasser

Triflat ( $X = \text{OTf}$ )	n	R	Lösungs- mittel	Start- temp.	Reakt.- Dauer	End- temp.	Puffer	Auf- arbeitung
<b>8</b>	1	$\text{CH}_3$	TFE	$-20^\circ\text{C}$	16 h	$+25^\circ\text{C}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	A
<b>8</b>	2	H	TFE	$+50^\circ\text{C}$	90 h	$+50^\circ\text{C}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	A
<b>8</b>	2	$\text{CH}_3$	TFE	$-20^\circ\text{C}$	16 h	$+25^\circ\text{C}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	A
<b>8</b>	2	$\text{CH}_3$	TFE/ $\text{H}_2\text{O}$	$-20^\circ\text{C}$	21 h	$+25^\circ\text{C}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	A
<b>8</b>	2	$\text{C}_6\text{H}_5$	TFE	$-20^\circ\text{C}$	18 h	$+25^\circ\text{C}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	B
<b>8</b>	3	H	TFE	$+50^\circ\text{C}$	14 d	$+50^\circ\text{C}$	Pyridin	A
<b>8</b>	3	$\text{CH}_3$	TFE	$+40^\circ\text{C}$	8 d	$+80^\circ\text{C}$	Pyridin	A
<b>26a</b>			TFE	$-20^\circ\text{C}$	18 h	$+25^\circ\text{C}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	A
<b>28</b>			TFE	$-20^\circ\text{C}$	17 h	$+25^\circ\text{C}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	A

c) *Solvolysen der Triflate 8* ( $X = \text{OTf}$ ) *in Trifluoethanol (TFE) und in 80proz. wäßrigem TFE*: Unter Stickstoff werden je Gramm des zu solvolysierenden Triflats 20 ml Lösungsmittel und die 1.2-fache molare Menge Puffer vorgelegt (Reaktionsbedingungen in Tab. 11). Die Aufarbeitung erfolgt wie bei den Solvolysen der Tosylate angegeben.

d) *Solvolysen der Triflate 8* ( $X = \text{OTf}$ ) *in Trifluoressigsäure*: Unter Stickstoff werden je Gramm des zu solvolysierenden Triflats **8** 20 ml Trifluoressigsäure und die 1.2-fache molare Menge Natriumtrifluoacetat vorgelegt und bei  $-20^\circ\text{C}$  das Triflat durch das Septum zugespritzt. Die Aufarbeitung und Verseifung der Solvolyseprodukte erfolgt wie bei der Solvolyse der Tosylate in Trifluoressigsäure beschrieben (Tab. 12).



Tab. 12. Solvolysebedingungen für die Triflate **8** und **26a** (X = OTf) in Trifluoressigsäure

Triflat (X = OTf)	n	R	Start- temp. (°C)	Reaktions- dauer	End- temp. (°C)
<b>8</b>	1	CH <sub>3</sub>	-20	17 h	+25
<b>8</b>	2	H	+80	1 d	+80
<b>8</b>	2	CH <sub>3</sub>	-20	17 h	+25
<b>8</b>	3	H	+50	7 d	+50
<b>8</b>	3	CH <sub>3</sub>	+50	5 d	+50
<b>26a</b>			-20	17 h	+25

e) *Solvolysen der Nonaflate 8 und 26b* (X = ONf) in Trifluorethanol: Durchführung wie bei den Triflaten in Trifluorethanol. Die Reaktionstemp. beträgt am Anfang -20°C, sie wird bis zum Ende auf +25°C gesteigert (genaue Bedingungen Tab. 13).

Tab. 13. Solvolysebedingungen für die Nonaflate **8** und **26b** (X = ONf) in Trifluorethanol

Nonaflat (X = ONf)	n	R	Reaktions- dauer (h)	Aufarbeitung
<b>8</b>	1	H	19	B
<b>8</b>	1	CH <sub>3</sub>	17	B
<b>8</b>	2	CH <sub>3</sub>	18	A
<b>8</b>	2	H	19	A
<b>8</b>	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4	A
<b>26b</b>			19	A

f) *Solvolysen der Nonaflate 8* (X = ONf) in Trifluoressigsäure: Durchführung wie bei den Triflaten **8** (X = OTf) in Trifluoressigsäure. Die Reaktionstemp. beträgt am Anfang -20°C, sie wird bis zum Ende auf +25°C gesteigert. Reaktionsdauer für **8** (n = 2, R = CH<sub>3</sub>) 3 h, für **26b** 18 h.

g) *Solvolysen der Damsylate 8* (X = ODams) in 67proz. Schwefelsäure: Die Durchführung erfolgt wie in Lit.<sup>9)</sup> beschrieben. Bei **8** (n = 2, R = H) beträgt die Reaktionsdauer/-Temp. 15 min/0°C, bei **8** (n = 3, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) 2 h/0-50°C. Im zweiten Beispiel wird die Lösung des Damsylats in Aceton zu der Säure getropft.

*Identifizierung der Solvolyseprodukte:* Zur gaschromatographischen und spektroskopischen Identifizierung der Solvolyseprodukte wurden folgende Verbindungen auf unabhängigem Weg synthetisiert: *Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on* (**9**, n = 1, R = H)<sup>13,19)</sup>, *7-Methylbicyclo[3.2.0]heptan-6-on* (**9**, n = 1, R = CH<sub>3</sub>)<sup>13,19)</sup>, *Bicyclo[5.2.0]nonan-8-on* (**9**, n = 3, R = H)<sup>20)</sup>, *9-Methylbicyclo[5.2.0]nonan-8-on* (**9**, n = 3, R = CH<sub>3</sub>)<sup>20)</sup>, *Bicyclo[4.2.0]octan-7-on* (**9**, n = 2, R = H)<sup>21)</sup>, *8-Methylbicyclo[4.2.0]octan-7-on* (**9**, n = 2, R = CH<sub>3</sub>)<sup>21)</sup>, *9-Phenylbicyclo[5.2.0]nonan-8-on* (**9**, n = 3, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>22)</sup>, *Bicyclo[3.1.0]hexan-6-carboxaldehyd* (**10**, n = 1, R = H)<sup>23)</sup>, *1-(Bicyclo[3.1.0]hex-6-yl)ethanon* und *1-(Bicyclo[5.1.0]oct-8-yl)ethanon* (**10**, n = 1; 3, R = CH<sub>3</sub>)<sup>22)</sup>, *Bicyclo[4.1.0]heptan-7-carboxaldehyd* (**10**, n = 2, R = H)<sup>24)</sup>, *1-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-yl)ethanon* (**10**, n = 2, R = CH<sub>3</sub>)<sup>25)</sup>, *Bicyclo[5.1.0]octan-8-carboxaldehyd* (**10**, n = 3, R = H)<sup>26)</sup>, *(Bicyclo[4.1.0]hept-7-yl)phenylmethanon* und *(Bicyclo[5.1.0]oct-8-yl)phenylmethanon* (**10**, n = 2; 3, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sup>22)</sup>, En-ine **19a**<sup>27,28)</sup>, En-one **20**<sup>29-33)</sup>.

Tab. 14. Solvolyseprodukte der Sulfonate **8** (gaschromatographisch ermittelt)

n	Sulfonat <b>8</b> R	X	Lösungsmittel	9	10	Solvolyseprodukte in %			19a	19b	20
						OH	18, Y = OCOCF <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>			
1	H	ONf	TFE	37	—	19	—	26	—	—	12
1	H	ODams	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	45	—	—	—	—	—	—	55
1	CH <sub>3</sub>	OTs	TFE	5	—	4	—	91	—	—	—
1	CH <sub>3</sub>	OTf	Kieselgel/TFE	53	—	42	—	—	—	—	—
1	CH <sub>3</sub>	OTf	TFE	38	—	—	—	59	—	—	—
1	CH <sub>3</sub>	ONf	TFE	88	—	7	—	2	—	—	—
1	CH <sub>3</sub>	ODams	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	—	—	—	—	—	—	—
2	H	OTs	TFE	—	—	25	—	—	2	—	1
2	H	OTs	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/H <sub>2</sub> O (1:4)	—	—	56	—	—	4	—	—
2	H	OTs	TFA	—	—	22	19	—	—	—	40
2	H	OTf	TFE	—	—	5	—	—	1	—	8
2	H	OTf	TFE	—	—	19	50	—	—	—	14
2	H	ONf	TFE	2	—	—	—	—	—	7	8
2	H	ODams	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	—	—	—	71	90	—	—
2	CH <sub>3</sub>	OTs	TFE	—	—	6	—	—	3	7	—
2	CH <sub>3</sub>	OTs	TFA	—	—	—	6	—	—	—	—
2	CH <sub>3</sub>	OTf	TFE	6	—	—	—	60	4	4	—
2	CH <sub>3</sub>	OTf	TFE/H <sub>2</sub> O	7	—	43	—	23	6	16	—
2	CH <sub>3</sub>	OTf	TFA	8	—	6	75	—	—	—	—
2	CH <sub>3</sub>	ONf	SiO <sub>2</sub>	22	—	—	—	—	—	—	22
2	CH <sub>3</sub>	ONf	TFE	45	—	7	—	28	3	9	—
2	CH <sub>3</sub>	ONf	TFE	12	—	2	39	—	11	22	—
2	CH <sub>3</sub>	ODams	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	13	—	82	—	—	—	—	—
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OTs	TFE	—	—	90	—	—	—	—	—
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OTf	TFE	—	—	—	—	95	—	—	—
2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	ONf	TFE	—	—	—	—	95	—	—	—
3	H	OTs	TFE	1	—	1	—	—	—	38	2
3	H	OTs	TFE/H <sub>2</sub> O	4	—	25	—	—	7	52	1
3	H	OTs	TFA	29	—	1	1	—	—	—	24
3	H	OTf	TFE	1	—	1	—	—	4	72	—
3	H	OTf	TFA	19	—	1	10	—	—	—	28
3	H	ODams	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	53	—	10	—	—	—	—	21

Tab. 14 (Fortsetzung)

n	Sulfonat 8		X	Lösungsmittel	9	10	OH	Solvolyseprodukte in %			19b	20
	R							18, Y = OCOCF <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>			
3	CH <sub>3</sub>		OTs	TFE	8	—	8	—	10	—	41	—
3	CH <sub>3</sub>		OTs	TFE/H <sub>2</sub> O	52	—	40	—	—	1	—	—
3	CH <sub>3</sub>		OTs	TFA	41	—	3	—	—	—	—	48
3	CH <sub>3</sub>		OTf	TFE	19	—	3	—	10	18	36	—
3	CH <sub>3</sub>		OTf	TFA	54	—	—	—	—	—	—	41
3	CH <sub>3</sub>		ODams	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100	—	—	—	—	—	—	—
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		OTs	TFE	—	—	1	—	95	—	—	—
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		OTs	TFE/H <sub>2</sub> O	—	—	42	—	53	—	—	—
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		OTs	TFA	—	9	5	—	—	5	—	—
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		ODams	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	26	—	—	—	47	12	5
26a				TFE	—	—	—	—	62	12	—	17
26a				TFA	—	—	12	—	—	—	—	79
26b				TFE	—	—	35	—	43	—	—	12
26b				TFA	—	—	82	—	—	—	—	18
27				TFA	—	—	—	—	—	—	—	100

Tab. 15. Solvolyseprodukte der Sulfonate **28**

Sulfonat <b>28</b> X	Lösungs- mittel	<b>29</b>	OH	<b>30</b> , Y =	
				OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	OCOCF <sub>3</sub>
OTs	TFA	33	47	—	—
OTf	TFA	16	82	—	—
OTf	TFE	36	7	46	—

Bei Solvolysen in TFE als Lösungsmittel entstanden die Trifluorethylether **18** und **30** (Y = OCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>) als Substitutionsprodukte. Ihr Nachweis erfolgte durch GC/MS (M<sup>+</sup>, M - 69, M - 99), durch IR-Spektroskopie nach säulenchromatographischer Abtrennung von TFE-Rückständen mit unpolaren Laufmitteln [IR (Film): 1170 (ν<sub>C-O</sub>), 1230 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C-F</sub>)] bzw. durch gaschromatographische Isolierung und anschließende spektroskopische Identifizierung. Durch Behandlung mit Mineralsäuren konnten die Trifluorethylether in die entsprechenden Alkohole **18** und **30** (Y = OH) übergeführt werden. Die Gaschromatogramme zeigten dabei Intensitätszunahme der Alkoholpeaks bzw. -abnahme der Trifluorethyletherpeaks.

In Solvolysen mit Trifluoressigsäure als Lösungsmittel entstanden Trifluoracetate **18** (Y = OCOCF<sub>3</sub>). Ihr Nachweis im aufgearbeiteten Solvolysegemisch (nach säulenchromatographischem Entfernen von Trifluoressigsäure-Resten) erfolgt durch IR-Spektroskopie [IR (Film): 1170 (ν<sub>C-O</sub>), 1230 (ν<sub>C-F</sub>), 1810 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>C=O</sub>) Ester]. Durch kurzes Behandeln mit verd. ethanolischer Kalilauge wurden die Ester **18** (Y = OCOCF<sub>3</sub>) quantitativ in die Alkohole **18** (Y = OH) übergeführt.

**2,3,4-Trimethylcyclobutanon (29)**: Die Isolierung erfolgte durch präparative Gaschromatographie. - IR (CCl<sub>4</sub>): 2980, 2940, 2880, 1780, 1460, 1370, 940 cm<sup>-1</sup>. - <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.7 (m; 2H, Methin-H), 2.5 (m; 1H, Methin-H), 2.4 (d; CH<sub>3</sub>, J = 2 Hz), 1.1 (d; 2 CH<sub>3</sub>, J = 8 Hz). - MS: m/e = 112 (M<sup>+</sup>), 85, 69, 56, 41.

- <sup>1)</sup> 36. Mitteil.: M. Hanack, R. Märkl und A. G. Martinez, Chem. Ber. **115**, 772 (1982).
- <sup>2)</sup> P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, Vinyl Cations, S. 123 ff., Academic Press, New York 1979.
- <sup>3)</sup> M. Hanack, C. J. Collins, H. Stutz und B. M. Benjamin, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2356 (1981).
- <sup>4)</sup> M. Hanack, T. Dehesch, K. Hummel und A. Nierth, Org. Synth. **54**, 84 (1974).
- <sup>5)</sup> W. Franke, H. Schwarz und D. Stahl, J. Org. Chem. **45**, 3493 (1980); Y. Apeloig, J. B. Collins, W. Cremer, T. Bally, E. Haselbach, J. A. Pople, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, ebenda **45**, 3496 (1980).
- <sup>6)</sup> Vorläufige Mitteil.: M. Hanack, W. Schumacher und E. Kunzmann, Tetrahedron Lett. **1979**, 239.
- <sup>7)</sup> M. Hanack, E. Kunzmann und W. Schumacher, Synthesis **1978**, 26.
- <sup>8)</sup> W. Schumacher und M. Hanack, Synthesis **1981**, 490.
- <sup>9)</sup> P. E. Peterson und D. W. Vidrine, J. Org. Chem. **44**, 891 (1979).
- <sup>10)</sup> H. Stutz, Dissertation, Universität Saarbrücken 1979.
- <sup>11)</sup> D. Y. Curtin, Rec. Chem. Prog. **15**, 111 (1954).
- <sup>12)</sup> R. Montaigne und L. Ghosez, Angew. Chem. **80**, 194 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 221 (1968).
- <sup>13)</sup> W. T. Brady und R. Roe jr., J. Am. Chem. Soc. **93**, 1662 (1971).
- <sup>14)</sup> W. T. Brady und R. Roe jr., J. Am. Chem. Soc. **92**, 4618 (1970).

- 15) *M. Rey, S. Roberts, A. Dieffenbacher* und *A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **53**, 417 (1978).
- 16) *R. A. Barnes* und *A. D. Olin*, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3830 (1956).
- 17) *R. W. Carlson* und *W. W. Cox*, *J. Org. Chem.* **42**, 2382 (1978).
- 18) *R. S. Tipson*, *J. Org. Chem.* **9**, 235 (1944).
- 19) *R. C. De Selms*, *Org. Prep. Proced. Int.* **5**, 303 (1973).
- 20) Vgl. *K. B. Wiberg* und *T. Nakahira*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5193 (1971).
- 21) Vgl. *L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde* und *P. Mollet*, *Tetrahedron* **27**, 615 (1971).
- 22) Vgl. *M. Braun, R. Dammann* und *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **108**, 2368 (1975).
- 23) *M. Rey* und *A. S. Dreiding*, *Helv. Chim. Acta* **1974**, 734.
- 24) *R. G. Salomon, M. F. Salomon* und *J. L. C. Kachinski*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1043 (1977).
- 25) *T. Hiyama, S. Takehara, L. Kitatani* und *H. Nozaki*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3295.
- 26) *P. E. Gassman, E. A. Williams* und *F. J. Williams*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5199 (1971).
- 27) *L. Vo Quang* und *P. Cadiot*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 1525.
- 28) *H. Fisselmann* und *K. Sasse*, *Chem. Ber.* **89**, 1775 (1956).
- 29) *N. Jones* und *H. T. Taylor*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 4017.
- 30) *J. H. Saunders*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. III, S. 22 (Hrsg. *E. C. Horning*), John Wiley, New York 1955.
- 31) *L. I. Olsson, A. Claesson* und *C. Bogentoft*, *Acta Chem. Scand.* **27**, 1629 (1973).
- 32) *J. W. Cook* und *C. L. Hewett*, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1098.
- 33) *S. Kessar* und *M. C. Kloetzel*, *J. Org. Chem.* **27**, 1314 (1962).

[321/81]