

## Reaktion eines Enaminosulfonium-Salzes mit CH-aciden Verbindungen<sup>1)</sup>

Elmar Vilsmaier\* und Wolfgang Tröger

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern,  
Paul-Ehrlich-Str., D-6750 Kaiserslautern

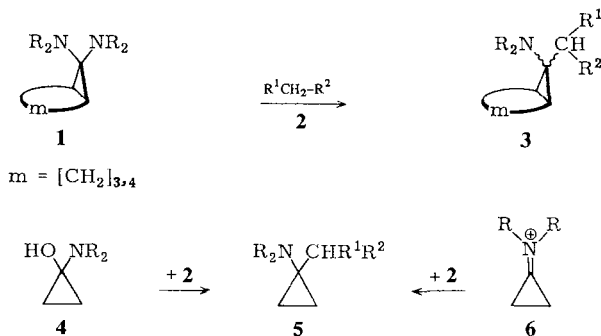
Eingegangen am 17. September 1981

Die Reaktion des Enaminosulfonium-Salzes **7** mit den CH-aciden Verbindungen **2** führt zu bicyclischen Verbindungen **9**. Bicyclen **9** mit einer 1,3-Dicarbonylgruppe können auch als Enole **10** bzw. **11** vorliegen. Die erhaltenen Produkte **9**, **10** und **11** besitzen die *endo*-Morpholino-Konfiguration. Dies geht aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren hervor, die eine deutliche Behinderung der Beweglichkeit der Morpholin-Reste zeigen. Dabei weisen die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Morpholin-Dynamik für denselben *exo*-Substituenten starke Unterschiede auf, je nachdem er in der Keto- oder der Enolform vorliegt.

### Reaction of an Enaminosulfonium Salt with CH-Acidic Compounds<sup>1)</sup>

Reaction of the enaminosulfonium salt **7** with CH-acidic compounds **2** leads to bicyclic derivatives **9**. Bicyclic compounds **9** with a 1,3-dicarbonyl group also may exist as enols **10** and **11**, respectively. The morpholino moiety in the products obtained is in the *endo*-position. This is easily detected by the <sup>1</sup>H-NMR spectra, which reveal distinctly hindered dynamics for the morpholino system. Thereby the  $\Delta G^\ddagger$ -values for the morpholino dynamics become quite different for the same *exo*-substituent, depending on whether it is in the keto or the enol form.

Die Mannich-Reaktion zwischen Aminalen und CH-aciden Verbindungen ist eine wichtige Methode zur Knüpfung von C–C-Bindungen<sup>2)</sup>. Sie wurde in einigen Fällen auch zur Kettenverlängerung am Cyclopropan angewandt: So entstanden aus Bicycloheptanon- bzw. -hexanonaminalen **1** und Ketonen<sup>3)</sup> oder Nitroalkanen (z. B. **2a**)<sup>4)</sup> die Verbindungen **3**. Mannich-Produkte **5** bildeten sich aus dem Halbaminal **4** und Aceton oder Malonester (**2b**) nur in mäßiger Ausbeute<sup>5)</sup>, mit stärker CH-aciden Verbindungen

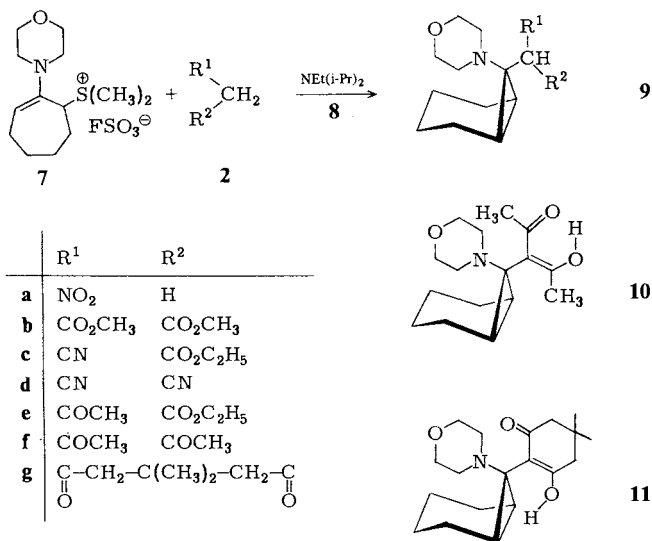


wie Cyanessigsäure-methylester, Acetessigsäure-methylester oder Acetylaceton (**2f**) konnten keine analogen Reaktionsprodukte erhalten werden<sup>5)</sup>. Mit dem Cyclopropyleniminium-Salz **6** als Edukt ergaben sich ebenfalls deutliche Einschränkungen bezüglich der Wahl der CH-aciden Verbindung **2**<sup>6)</sup>.

Die Umsetzung von Enaminosulfonium-Salzen **7** mit verschiedenen Nucleophilen erwies sich als einfache Synthesemethode für Aminobicyclo[n.1.0]alkane<sup>1,7)</sup> (und in Lit.<sup>7)</sup> zitierte Arbeiten). Die Reaktion von **7** mit CH-aciden Verbindungen **2** sollte deshalb eine Methode zur Herstellung eines Dreirings unter gleichzeitiger Kettenverlängerung im Sinne einer Mannich-Reaktion ergeben.

### Synthese der Aminobicyclo[4.1.0]heptane **9**, **10** bzw. **11**

Erhitzen des Enaminosulfonium-Salzes **7** mit einem äquimolaren Gemisch aus CH-acider Komponente **2** und *N*-Ethyl-diisopropylamin (**8**) in Acetonitril führt zu Verbindungen, denen auf Grund von <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten die Konstitutionen **9**, **10** bzw. **11** zugeordnet werden. **10** und **11** sind Enolformen der 1,3-Dicarbonylderivate **9f**, **g**. **9a–e**, **9f/10** und **11** werden aus **2a–g** und **7** in 45–86proz. Ausbeute erhalten. Die p*K*<sub>a</sub>-Werte der CH-aciden Verbindungen **2**, die mit **7** zu **9** umgesetzt werden, liegen zwischen 5 und 13 (p*K*<sub>a</sub>-Werte in Wasser, Lit.<sup>8)</sup>). Dabei vermindert ein zunehmender p*K*<sub>a</sub>-Wert die Ausbeute am Bicyclus **9**.



Schwächere CH-Säuren, wie Acetonitril (p*K*<sub>a</sub> in DMSO 29.1–31.3<sup>8)</sup>) oder Phenylacetylen (p*K*<sub>a</sub> in DMSO 26.1–28.8<sup>8)</sup>) reagieren nicht mehr mit **7** zu **9**. Offensichtlich läßt sich durch das zugesetzte **8** das entsprechende Carbanion nicht mehr in genügend großer Konzentration erzeugen. Der direkte Einsatz von stark basischen Carbanionen, wie z. B. Grignard-Reagenzien, als Alternative führt jedoch nicht zur Cyclopropanbildung. Die starke Base bewirkt eine sigmatrope Umlagerung, die durch eine Deprotonie-

nung von **7** ausgelöst wird<sup>9)</sup>. Hier können durch die Verwendung eines aus **7** zugänglichen bicyclischen *O,N*-Acetals die direkt nicht möglichen C–C-Bindungsknüpfungen erreicht werden<sup>9)</sup>.

## Konstitution der erhaltenen Verbindungen

### Bicyclenkonstitution

Die Bicyclenkonstitution der Reaktionsprodukte aus **7** und **2a–g** folgt eindeutig aus den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren (s. Tab. 3). Ein Singulett bei 40–50 ppm entspricht dem Brückenatom C-7. Die Brückenkopf-atome (C-1, C-6) erscheinen als Dublett mit einer für Cyclopropan typischen Kopplungskonstante von 153–167 Hz. Für die Atome C-1 und C-6 tritt in den Verbindungen **9a, b, d** und **11** wegen der vorhandenen Symmetrieebene nur ein Signal auf; 2 Signale für die Brückenkopf-atome erhält man wegen der Chiralität in **9c** und **9e**. Im Reaktionsprodukt aus **2f** und **7** zeigt das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwei Bicyclensysteme an.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die Signale der Brückenkopf-H-Atome als hochfeldverschobene, deutlich strukturierte Multipletts erkennbar. Hervorgerufen durch die Chiralität bzw. das Vorliegen zweier Substanzen resultieren bei **9c** und **9e** bzw. bei **9f/10** zwei Cyclopropan-Signalsysteme.

### Konstitution des *exo*-Substituenten

Für den *exo*-Substituenten sind zwei Konstitutions-Probleme zu betrachten:

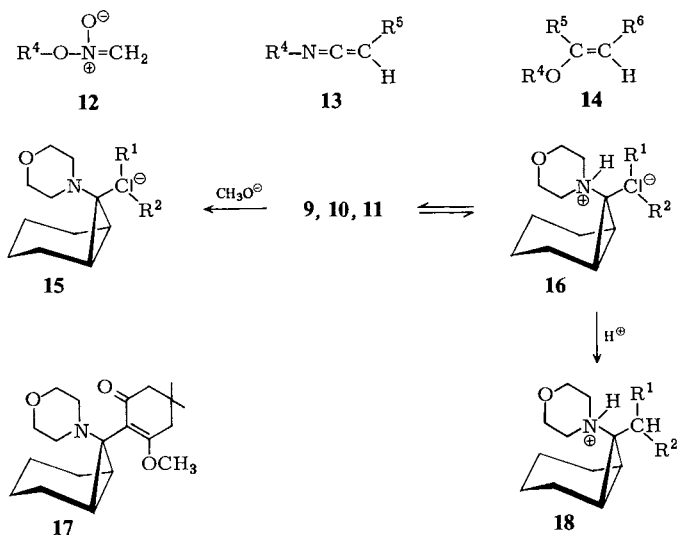
1. Der Ort der Alkylierung des Anions aus **2** durch den Bicyclus; die eingesetzten Anionen sind ambident. Die Alkylierung der Anionen aus **2a** bzw. **2e–g** kann am Kohlenstoff oder am Sauerstoff (**2a**<sup>10)</sup>, **2e**<sup>11,12)</sup>, **2f**<sup>12)</sup>, **2g**<sup>13)</sup> erfolgen; eine Alkylierung der Anionen aus **2c, d** zu Keteniminien ist jedoch wegen der sterischen Gegebenheiten (vgl. Lit.<sup>14)</sup>) nicht zu erwarten.

2. Das Vorliegen von Keto-Enol-Tautomeren.

Zur Diskussion dieser Probleme werden die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten des *exo*-Substituenten herangezogen. Das Auftreten von Keto- und Enol-Tautomeren läßt sich auch in den UV-Spektren erkennen.

### Reaktionsprodukte aus **7** und **2a–f**

Für die Reaktionsprodukte aus **7** und **2a–e** weisen die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren jeweils nur eine Konstitution aus. Das CH- bzw. CH<sub>2</sub>-Strukturelement des *exo*-Substituenten erscheint im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zwischen 24.7 und 56.5 als Dublett (**9b–e**) bzw. bei 79.4 ppm als Triplett (**9a**). Das entsprechende <sup>1</sup>H-NMR-Signal findet man bei 2.75–4.35 ppm als Singulett; die Integration dieses Signals ergibt in Relation zu anderen Signalen 2 H-Atome (**9a**) bzw. 1 H-Atom (**9b–e**). Gegenüber den entsprechenden Gruppen der Edukte **2a–e** sind diese Signale im <sup>13</sup>C-NMR nur um 6–18 ppm tieffeldverschoben (<sup>13</sup>C-NMR-Daten der Edukte **2a–c**, **2e** Lit.<sup>15)</sup>); im <sup>1</sup>H-NMR liegen die Unterschiede zwischen 0.62 ppm Tieffeldverschiebung und 0.16 ppm Hochfeldverschiebung (<sup>1</sup>H-NMR-Daten der Edukte **2a–e** Lit.<sup>16)</sup>). Im Doppelbindungsbereich erscheinen weder im <sup>1</sup>H-NMR noch im <sup>13</sup>C-NMR Signale (Ausnahme: CN-Gruppen bei **9c, d**). Damit



ist das Vorliegen von Verbindungen **12** – **14** (z. B.  $^1\text{H-NMR}$  von **12**:  $\delta = 6.0$  ppm<sup>10</sup>, Enolether von **2e**:  $\delta = 4.9$ <sup>17</sup>,  $5.0$ <sup>18</sup>) ppm) und das Auftreten einer Enolform in **9e** (vgl. Lit. <sup>15,16</sup>) ausgeschlossen.

#### Reaktionsprodukte aus **7** und **2f, g**

Das Reaktionsprodukt aus **7** und **2f** besteht aus 2 Komponenten, die sich als Keto-Enol-Tautomere **9f** und **10** identifizieren lassen. Für **9f** und **10** erscheinen im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Signale im dem Bereich, der für die Keto- bzw. Enolform von **2f** charakteristisch ist<sup>15,16</sup> (Tiefeldverschiebung des C-3-Atoms im  $^{13}\text{C}$ -NMR gegenüber der Keto- bzw. Enolform von **2f** 5 bzw. 9 ppm). Die Keto-Enol-Zusammensetzung **9f/10** ändert sich mit der Polarität des Lösungsmittels; sie läßt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch einfach verfolgen (s. Tab. 2). Dabei ergibt sich eine Steigerung des Keto-Anteils **9f** von 31% in  $\text{CCl}_4$  auf 53% in  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Eine derartige Zunahme der Ketoform mit steigender Polarität des Lösungsmittels ist charakteristisch für ein *cis*-Enol<sup>19</sup>. Übereinstimmend hiermit findet man für **10** das Enolproton bei 18.1 ppm (vgl. Lit. <sup>16,19</sup>). Das Entstehen einer einheitlichen Verbindung **15f** ( $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten s. Tab. 2 und 3) aus dem Gemisch **9f/10** durch Natriummethanolat in  $\text{CD}_3\text{OD}$  ist ebenfalls nur mit dem Vorliegen einer Keto-Enol-Tautomerie zu vereinbaren. In  $[\text{D}_5]\text{Pyridin}$  ist die Bildung des Enolats nicht vollständig. Neben 74% Enol-Enolat-Gemisch (**10**, **15f** nicht unterscheidbar) liegen noch 26% Diketon **9f** vor.

Die aus **7** und **2g** erhaltene Verbindung erweist sich als einheitlich; nach den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (Vergleich mit **2g**<sup>15,16</sup>) liegt der *exo*-Substituent in der Enol-Form vor. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum wird bei  $40^\circ\text{C}$  für die Methylen-Kohlenstoffatome des Dime-dons (C-4' und C-6') kein Signal gefunden; bei  $-60^\circ\text{C}$  oder in Pyridin (Entstehen von **15g**) ist es jedoch beobachtbar. Dies könnte die Folge eines Gleichgewichts **11** = **16g** sein.

Vermeintliche Enole, die später als Enoether identifiziert wurden<sup>17,18,20</sup>, haben speziell bei Alkylierungsprodukten von **2f** zu Fehlinterpretationen geführt<sup>21,22</sup>. Aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten läßt sich jedoch die Enol-Konstitution **10** bzw. **11** ableiten: Ein für **14** typisches <sup>1</sup>H-NMR-Signal bei 6–6.5 ppm<sup>17,23</sup> fehlt, ferner müßte für **14** das in **10** und **11** gefundene <sup>13</sup>C-NMR-Signal bei 109.3 bzw. 112.7 ppm als Dublett auftreten.

Die Enolformen **10** und **11** lassen sich auch durch die UV-Spektren charakterisieren. Erwartungsgemäß hängt die Lage und die Extinktion des Absorptionsmaximums vom pH-Wert des Lösungsmittels ab<sup>24–26</sup>. In **10** verschiebt sich  $\lambda_{\max}$  in angesäuertem Methanol (0.01% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) von 287 nm ( $\epsilon = 3150$ ) über 293 nm ( $\epsilon = 5600$ ) in Uvasol-Methanol zu 304 nm ( $\epsilon = 12600$ ) in 6.7 proz. Natriummethanolat-Methanol-Lösung (pH-Einfluß auf die UV-Spektren von **2f** s. Lit.<sup>25</sup>). Die in der Literatur beschriebene<sup>21</sup>) bathochrome Verschiebung von  $\lambda_{\max}$  der Enolform von **2f** durch Einführung eines Alkylsubstituenten in 3-Position wird für **10** bestätigt (**2f**:  $\lambda_{\max} = 270$  nm<sup>25</sup>), 3-Methylderivat von **2f**:  $\lambda_{\max} = 292$  nm<sup>21</sup>). Ebenso läßt sich **10** in Methanol-Methanolat gut mit den Werten für das Natriumenolat des 3-Isopropylderivats von **2f** vergleichen ( $\lambda_{\max} = 310$  nm,  $\epsilon = 9000$ <sup>27</sup>).

Die Absorptionsmaxima von **11** und dessen Anion **15g** liegen bei  $\lambda_{\max} = 253$  nm ( $\epsilon = 13000$ ) in angesäuertem Methanol (0.01% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 260 nm ( $\epsilon = 9500$ ) in normalem Methanol und 290 nm ( $\epsilon = 19500$ ) in 6.7 proz. Natriummethanolat-Methanol-Lösung. Das Fehlen eines isosbestischen Punktes läßt vermuten, daß im angesäuerten Methanol ein Ammoniumsalz **18** oder im Neutralbereich ein Ammoniumenolat **16** als weitere Spezies vorliegen und die erhaltenen UV-Absorptionen nicht nur auf **11** und **15g** zurückzuführen sind.

### Konfiguration der Bicyclen **9**, **10** und **11**

Am Norcaransystem erweist sich eine Morpholino-Gruppe über das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als ein einfacher Stereoindikator<sup>1,9,28–30</sup>. Ein AA'XX'-System für Morpholin bei Raumtemperatur zeigt dessen *exo*-Stellung an; bei einem *endo*-ständigen Morpholin erscheint ein ABXY-Signalsystem. Die freie Aktivierungsenergie der Morpholindynamik für verschiedene *endo*-Morpholinonorcarane liegt zwischen 68 und 81 kJ/mol<sup>1,9,28–30</sup> (Ausnahme: 7-Morpholinonorcaran mit 52 kJ/mol<sup>31</sup>).

Für die Verbindungen **9a–e** werden für die Morpholinsignale bei 20 °C ausgeprägte ABXY-Spinsysteme gefunden. Bei **9c,e** erscheinen wegen der Chiralität z. T. jeweils zwei ABXY-Spektren. Die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte von 80.9 (**9b**), 77.6, 78.2 (**9c**) und 78.8 kJ/mol (**9e**) liegen in dem für ein *endo*-ständiges Morpholin erwarteten Bereich. Damit ist den Verbindungen **9a–e** eindeutig die *endo*-Morpholin-Konfiguration zuzuordnen.

Überraschenderweise ergaben sich für die Dynamik des Morpholins in **9f** und **10** (Keto-Enol-Tautomere) deutliche Unterschiede, die besonders gut an der OCH<sub>2</sub>-Gruppe zu verfolgen sind (s. Abb. 1).

Bei –50 °C erscheinen 2 typische XY-Systeme, die **9f** und **10** zuzuordnen sind. Während des Erwärmens zeigt das Morpholin des Enols **10** bereits bei 5 °C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; in CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>D<sub>5</sub> bei 0 °C) Koaleszenz, um bei 40 °C in den XX'-Teil eines AA'XX'-Systems überzugehen. Bei dieser Temperatur liegt das Morpholin des Diketons **9f** immer noch als ABXY-Signalsystem vor; seine Koaleszenz wird erst bei 100 °C erreicht. Damit un-

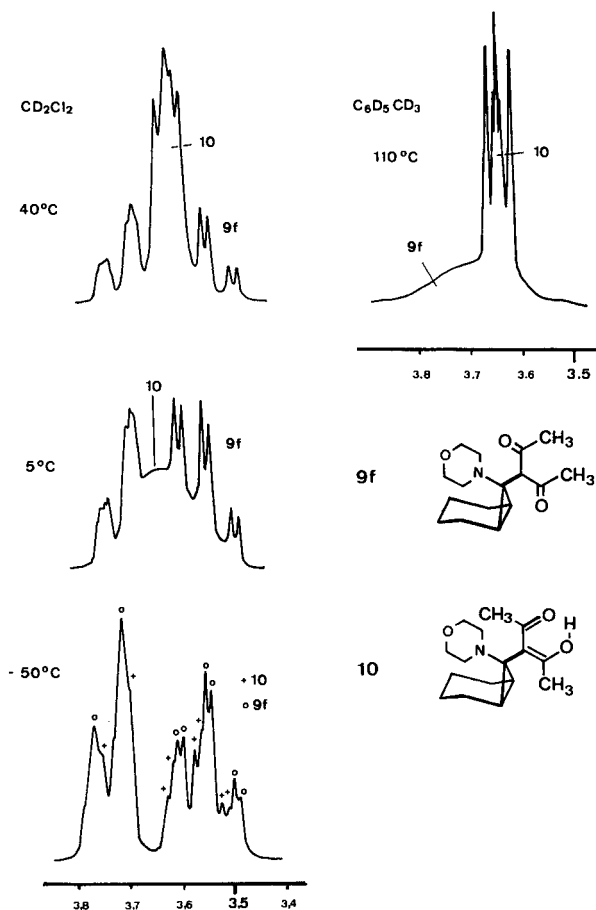


Abb. 1.  $^1\text{H-NMR-OCH}_2$ -Signale von **9f/10** bei verschiedenen Temperaturen. Wegen der besseren Feinauflösung sind die Tieftemperaturspektren in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  wiedergegeben

terscheiden sich die freien Aktivierungsenergien der Dynamik der Morpholin-Reste in **9f** ( $\Delta G^\ddagger = 77.8 \text{ kJ/mol}$ ;  $T_c = 100^\circ\text{C}$ ) und **10** ( $\Delta G^\ddagger = 57.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $T_c = 5^\circ\text{C}$ ) um ca.  $20 \text{ kJ/mol}$ . In verschiedenen Lösungsmitteln wie Toluol, Methylenchlorid oder Methanol ändern sich die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte für das Morpholin im Enol **10** kaum; auch die Erzeugung des Anions gibt nur eine geringfügige Erhöhung des  $\Delta G^\ddagger$ -Wertes ( $59.7 \text{ kJ/mol}$ ). Speziell die Bildung nur eines Anions aus **9f/10** beweist, daß auch **10** die *endo*-Morpholino-Konfiguration besitzt.

Die Zuordnung der  $\text{OCH}_2$ - $^1\text{H-NMR}$ -Signale zur Ketoform **9f** und Enolform **10** ist durch die Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln möglich. In  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  und  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$  verschieben sich mit dem unterschiedlichen Diketonteil die Verhältnisse der Signale für **9f** und **10**. Weiter bestätigen das ähnliche Koaleszenzverhalten der Morpholinsignale der Dicarbonylverbindungen **9f** und **9b** bzw. **9e** einerseits bzw. des Enols **10** und des Enolats **15f** andererseits die getroffene Zuordnung.

In **11** wird in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  für die Dynamik der Morpholin-Reste ebenfalls ein relativ niedriger  $\Delta G^\ddagger$ -Wert gefunden (63.1, 63.2 kJ/mol). Im protischen Lösungsmittel oder durch Anionbildung wird die Morpholin-Dynamik erschwert. Ähnliche Werte und Lösungsmiteleinflüsse ergeben sich auch für die Rotationsschwelle der Cyclopropan-*exo*-Dimedon-Bindung.

Tab. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Signale ( $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz)<sup>a)</sup>, Koaleszenztemperaturen  $T_c$  und  $\Delta G^\ddagger$ -Werte für Morpholin in den Bicyclen **9**, **10**, **11** und **15**

	Lösungsmittel	Meßtemp. [°C]	$\delta_Y$	Morpholin			$J_{XY}$	$J_{AB}^{c)}$	$T_c^{d)}$ [°C]	$\Delta G^\ddagger$ <sup>e)</sup> [kJ/mol]
				$\delta_X$	$\delta_A$	$\delta_B^{b)}$				
<b>9b</b>	$\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$	20	3.74	3.55	2.69–2.48 <sup>f)</sup>	9.7	– <sup>f)</sup>	115 <sup>g)</sup>	80.9	
<b>9c</b>	$\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$	20	3.80	3.57	2.73	2.92 <sup>h)</sup>	10.9	11.8	105 <sup>g,i)</sup> 100 <sup>i,j)</sup> 77.6 <sup>j)</sup>	
<b>9e</b>	$\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$	20	3.74	3.55 <sup>h)</sup>	2.74–2.45 <sup>f,h)</sup>	10.6	– <sup>f)</sup>	105 <sup>g)</sup>	78.8	
<b>9f</b>	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	0	3.53	3.35	2.28–2.11 <sup>f)</sup>	10.7	– <sup>f)</sup>	100 <sup>g)</sup>	77.8	
	$\text{CD}_3\text{OD}$	20	3.73	3.56	2.60	2.51	11.0	10.9	>60 <sup>k)</sup>	
<b>10</b>	$\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$	–30	3.50	3.30	2.11–2.31 <sup>f)</sup>	9.0	– <sup>f)</sup>	0 <sup>g)</sup>	56.1	
	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	–45	3.71	3.56	2.56	2.37	10.4	11.2	5 <sup>g)</sup>	57.6
	$\text{CD}_3\text{OD}$	–40	3.74	3.54	2.62	2.32	10.5	11.8	0 <sup>g)</sup>	56.1
<b>11<sup>l)</sup></b>	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	–30	3.68	3.54	2.67	2.28	10.2	11.7	30 <sup>g)</sup> 40 <sup>j)</sup>	63.1 <sup>g)</sup> 63.2 <sup>j)</sup>
	$\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$	30	3.76	3.62	2.86	2.42	–	–	55 <sup>j)</sup>	66.5
	$\text{CD}_3\text{OD}$	0	3.66	3.53	2.79	2.24	10.7	12.4	55 <sup>g)</sup>	68.6
	$\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$	20	3.86	3.71	3.19	2.71	10.0	12.3	80 <sup>j)</sup>	71.1
<b>15f</b>	$\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{ONa}^m)$	–30	3.66	3.52	2.75	2.30	9.5	11.9	10 <sup>g)</sup> 25 <sup>j)</sup>	59.8 <sup>g)</sup> 59.7 <sup>j)</sup>
<b>15g</b>	$\text{CD}_3\text{OD}/\text{CD}_3\text{ONa}^m)$	0	3.64	3.52	2.81	2.29	11.3	12.8	55 <sup>g)</sup>	68.6

a) 200 MHz. – b) Je 2H. – c) Weitere Kopplungen s. Tab. 2. – d) Ca. 40°C oberhalb der Koaleszenztemperatur ergibt sich ein für Morpholin typisches AA'XX'-System. – e) Berechnet nach Lit.<sup>32)</sup>. – f) Nicht mehr in 1. Ordnung lösbar. – g) Am  $\text{OCH}_2$ -Signal bestimmt. – h) Wegen der Chiralität zwei sich überlagernde AB- oder XY-Systeme. – i) Beginnende Zersetzung. – j) Am  $\text{NCH}_2$ -Signal bestimmt. – k) Noch deutlich unter der Koaleszenztemperatur. – l) Der *exo*-ständige Dimedonrest zeigt eine Rotationsbehinderung (AB-System für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen; 2 Singulets für die  $\text{CH}_3$ -Gruppen):  $\Delta G^\ddagger$  (kJ/mol): 60.5 ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ); 70.3 ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ); 67.9 ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) (bestimmt jeweils für das AB-System). – m) Ca. 0.05 mmol **9f/10** bzw. **11** in 0.4 ml 0.1 N  $\text{CD}_3\text{ONa}/\text{CD}_3\text{OD}$ -Lösung.

Es hat sich gezeigt, daß die Raumerfüllung des *exo*-Substituenten in einem Morpholinobicyclo[n.1.0]alkan einen deutlichen Einfluß auf die Beweglichkeit des *endo*-Morpholins hat<sup>9,28–31)</sup>. Deshalb ist zu erwarten, daß ein planares, senkrecht zum Cyclopropan stehendes Enol die Beweglichkeit der Morpholin-Reste erleichtert. Dimedon als *exo*-Substituent im Morpholinonorcan zeigt in Methanol oder als Anion für das Morpholin ähnliche  $\Delta G^\ddagger$ -Werte wie ein Phenyl-<sup>9)</sup> oder Carbazolrest<sup>29)</sup>. Acetylaceton in **10** sollte, wegen des niedrigeren  $\Delta G^\ddagger$ -Wertes, demnach noch ausgeprägter in der senkrechten Konformation vorliegen.

Die senkrechte Konformation des *exo*-Restes in **10** und **11** läßt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachweisen (**10** zeigt nur 1  $\text{CH}_3$ -Signal bis –100°C; in **11** und **15g** erscheinen 2  $\text{CH}_3$ -Signale und 1 AB-System für 2  $\text{CH}_2$ -Gruppen; eine bisektische Anordnung

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten der dargestellten Bicyclen **9**, **10**, **11** und **15**; δ-Werte, J in Hz, 20°C<sup>a)</sup>

Lösungs- mittel	Morpholin			J <sub>XY</sub>	J <sub>XB</sub>	J <sub>AB</sub> <sup>e)</sup>	1-H, 6-H [mc] <sup>d)</sup>	- [CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> - [m] <sup>d)</sup>	restliche Signale		
	δ <sub>Y</sub> <sup>b)</sup>	δ <sub>X</sub> <sup>b)</sup>	δ <sub>A</sub> <sup>b)</sup> δ <sub>B</sub> <sup>b)</sup>								
<b>9a</b>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.72	3.52	2.60	2.81	11.0	11.2	11.7	1.19	1.96-1.08	4.37 (s, 2H)
<b>9b</b>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.70	3.54	2.64-2.42 <sup>e)</sup>	2.64-2.42 <sup>e)</sup>	10.6	10.3	- <sup>e)</sup>	1.03	1.9-0.9	4.05 (s, 1H), 3.71 (s, 6H)
<b>9c</b>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.75	3.55	2.81-2.59 <sup>f)</sup>	2.81-2.59 <sup>f)</sup>	10.6	11.0	- <sup>e)</sup>	1.33	2.0-1.1	3.75 (s, 1H), 4.22 (q, 2H), 1.30 (t, 3H)
<b>9d</b>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.79	3.56	2.71	2.90	10.9	11.2	11.3	1.39	2.0-1.1	4.05 (s, 1H)
<b>9e</b>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.81-3.40 <sup>f)</sup>		2.65-2.35 <sup>e,f)</sup>		- <sup>e)</sup>	- <sup>e)</sup>	- <sup>e)</sup>	1.08	1.9-0.7	4.10 (s, 1H), 4.06, 1.23 (A <sub>3</sub> XY-System, 2H, 3H), 2.2 (s, 3H)
<b>9f<sup>g)</sup></b>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.70	3.55	2.63-2.36 <sup>e)</sup>	2.63-2.36 <sup>e)</sup>	11.6	10.7	- <sup>e)</sup>	0.88	2.0-1.2	4.32 (s, 1H), 2.19 (s, 6H)
<b>10<sup>g)</sup></b>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.62 <sup>h)</sup>		2.63-2.36 <sup>e)</sup>		-	-	-	1.02	2.0-1.2	18.1 (s, OH), 2.26 (s, 6H)
<b>11</b>	CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.76-3.35 <sup>h)</sup>		2.79-2.04 <sup>h)</sup>		-	-	-	0.81	1.98-1.1	2.27 (breites s, 4H), 1.06 (s, 6H), 7.0 (OH)
<b>15f</b>	CD <sub>3</sub> OD	3.65	3.54	2.79	2.24	9.8	11.0	-	0.86	1.90-1.10	2.33, 2.45 (AB-System, J <sub>AB</sub> = 16.4 Hz), 1.14, 1.01 (s, 6H)
	CD <sub>3</sub> OD	3.60 <sup>h)</sup>		2.28-2.22 <sup>i)</sup>		-	-	-	0.87	1.93-1.10	2.2 (s, 6H)

a) 200 MHz, - b) jeweils 2H, - c) In den meisten Fällen sind zusätzlich noch kleine Kopplungen zu beobachten. J<sub>XA</sub> und J<sub>BY</sub> = 2.2-3.1 Hz, - d) Zusammen 10H, - e) Nicht mehr in 1. Ordnung lösbar, - f) Wegen der Chiralität zwei sich überlagernde AB- bzw. XY-Systeme, - g) Verhältnis **9f**: **10** = 31:69 (CCl<sub>4</sub>); 32:68 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>); 34:66 (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 37:63 (CDCl<sub>3</sub>); 41:59 (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>); 53:47 (CD<sub>3</sub>OD); bestimmt am Integrationsverhältnis der CH<sub>2</sub>-Signale, der Cyclopropan-Signale bzw. des Methin-Signals, - h) Unstrukturiertes Signal oberhalb der Koaleszenztemperatur, - i) Wenig strukturierte Signale knapp unterhalb der Koaleszenztemperatur.



Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der dargestellten Bicyclen **9**, **10**, **11** und **15**,  $\delta$ -Werte,  $J$  in Hz,  $20^\circ\text{C}$ 

	Lösungs- mittel	Morpholin		C-7 (s)	Bicyclus		C-2 - C-5 (t)	Weitere Signale
		$\text{OCH}_2$ (t)	$\text{NCH}_2$ (t)		C-1, C-6 (d) [ $^1J_{\text{AC}}\text{H}$ ]			
<b>9a</b>	$\text{CDCl}_3$	67.4	49.9	47.3	22.2 [153]	21.7, 19.0	79.4 (t)	
<b>9b</b>	$\text{CDCl}_3$	67.4	50.1	47.3	19.7 [162]	22.0, 19.0	169.1 (s), 52.4 (q), 50.1 (d)	
<b>9c</b>	$\text{CDCl}_3$	67.2	50.1 <sup>a)</sup>	49.6	22.2 <sup>a)</sup> [167]	21.6, 19.0	166.0 (s), 116.7 (s), 62.7 (t), 39.6 (d), 14.0 (q)	
<b>9d</b>	$\text{CDCl}_3$	67.0	50.0	49.1	22.1 [158]	21.3, 18.7	112.7 (s), 24.7 (d)	
<b>9e</b>	$\text{CDCl}_3$	67.4 <sup>a)</sup>	50.3	46.9	19.4 <sup>a)</sup> [161]	22.1 <sup>a)</sup> , 18.9	202.5 (s), 169.3 (s), 61.2 (t), 56.5 (d), 30.9 (q), 14.1 (q)	
<b>9f</b> <sup>b)</sup>	$\text{CCl}_4$	66.5	50.1	45.9	18.5 [158]	21.9, 18.8	200.8 (s), 62.9 (d), 30.5 (q)	
	$\text{CD}_3\text{OD}$	68.4	51.6	- <sup>c)</sup>	20.1 [161]	23.2, 20.1	205.9 (s), 64.2 (d), 31.4 (q)	
<b>10</b> <sup>b)</sup>	$\text{CCl}_4$	66.5	49.9	44.8	25.1 [159]	21.9, 18.9	194.5 (s), 109.3 (s), 24.6 (q)	
	$\text{CD}_3\text{OD}$	68.4	51.6	- <sup>c)</sup>	26.6 [161]	23.2, 20.1	196.7 (s), 114.1 (s), 25.2 (q)	
<b>11</b>	$\text{CDCl}_3$ <sup>d)</sup>	67.5	51.6	41.4	21.9 [162]	22.1, 19.3	182.3 (s), 112.7 (s), 31.8 (s), 28.4 (q)	
	$\text{C}_3\text{D}_5\text{N}$	67.5	52.6	42.4	22.7 [160]	23.3, 20.6	185.9 (s), 113.7 (s), 48.2 (t), 31.9 (s), 28.8, 28.2 (q)	
<b>15f</b>	$\text{CD}_3\text{OD}/$ $\text{CD}_3\text{ONa}^e$	68.8	52.2	- <sup>e)</sup>	26.4 [158]	24.0, 21.2	196.3 (s), 113.4 (s), 29.9 (q)	

a) Signalaufspaltung wegen Diastereotopie. - b) Verhältnis **9f**: **10** in  $\text{CCl}_4$ : 34:66, bestimmt durch Intensitätsvergleich des Bicyclen-C-1,6-Signals. -  
 c) Überlagerung durch das  $\text{CD}_3\text{OD}$ -Signal. - d) Bei  $40^\circ\text{C}$ ; Dimedon- $\text{CH}_2$ -Signal nicht beobachtbar (bei  $-60^\circ\text{C}$ : breites Signal bei 46.2 ppm). -  
 e) 0.2 mmol **9f/10** in 3 ml 0.1 N  $\text{CD}_3\text{ONa-CD}_3\text{OD}$ -Lösung.

würde nur 1 CH<sub>3</sub>-Signal und 2 CH<sub>2</sub>-Singulets ergeben). Die senkrechte Anordnung kann durch Wechselwirkung eines Cyclopropanorbitals mit einem Enol- bzw. Enolat-orbital<sup>33)</sup> stabilisiert werden (vgl. Lit. <sup>34,35)</sup>). Nach ab initio-Berechnungen erweist sich Cyclopropan gegenüber ungeladenen Donatoren als schwacher, gegenüber anionischen Donatoren jedoch als besserer Akzeptor<sup>35)</sup>. Diese Ergebnisse können jedoch nicht ohne weiteres auf **10** oder **11** übertragen werden, weil die Berechnungen eine optimale Wechselwirkung zwischen dem Carbanion und dem Cyclopropan in der bisektischen Konformation ergeben<sup>35)</sup>.

Zusätzlich zur Orbitalüberlappung kann die senkrechte Konformation in **10** auch durch sterische Effekte eine starke Bevorzugung erreichen. So lassen sterische Effekte beim Phenylcyclopropan die energiereichere senkrechte Konformation<sup>36)</sup> zum Energieminimum<sup>37)</sup> werden. Wegen der Ausbildung der *cis*-Enolform in **10** kommt es bei der Rotation des *exo*-Substituenten zu einer Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen und den Cyclopropan-Wasserstoffatomen. Molekülmodelle zeigen, daß diese Behinderungen wesentlich größer sind, als die bei der analogen Rotation des Dimedonrestes in **11**.

Einen weiteren Einfluß auf die Beweglichkeit des Morpholin-Rests in **10** und **11** könnten H-Brückenbindungen zwischen dem Enol und dem *endo*-Amin ausüben. Als günstigste Morpholin-Konformation in *endo*-Morpholinobicyclo[*n*.1.0]alkanen ergibt sich eine Anordnung, in der das nichtbindende Stickstoff-Elektronenpaar axial und zum Carbocyclus gerichtet ist<sup>1,38)</sup>. Zur Äquilibrierung von 2 H-Atomen einer Morpholin-Methylengruppe (ABXY-System → AA'XX'-System) ist eine Rotation um die Stickstoff-Dreiring-Bindung sowie eine Ring- und Stickstoffinversion notwendig (vgl. Lit.<sup>31)</sup>). Diese Prozesse sind mit einer Bewegung des nichtbindenden Stickstoff-Elektronenpaares nach außen verbunden. Dabei können H-Brückenbindungen mit einem *exo*-Substituenten ausgebildet und so die dynamischen Prozesse erleichtert werden. Die Entstehung solcher H-Brücken wird bei **11** leicht ermöglicht; sie sollten besonders im nichtprotischen Lösungsmittel zu einer Erleichterung der Morpholin-Dynamik und der Cyclopropan-Dimedon-Rotation führen. In Übereinstimmung hiermit zeigt der Enolether **17**, in dem keine H-Brücken mehr möglich sind, ähnliche  $\Delta G^\ddagger$ -Werte (Morpholin: 73.6 kJ/mol, Rotation des *exo*-Substituenten: 71.1 kJ/mol; CD<sub>3</sub>C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>)<sup>39)</sup> wie das Anion **15g** in Pyridin.

In **10** kann sich die analoge H-Brückenbindung wegen des *cis*-Enols aus sterischen Gründen nicht ausbilden; Lösungsmiteleinflüsse auf die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte der Morpholin-Dynamik bleiben aus.

Wechselwirkungen von tertiären Aminen mit Acetylaceton (**2f**) sind <sup>1</sup>H-<sup>40)</sup> und <sup>13</sup>C<sup>41)</sup>-NMR-spektroskopisch nachgewiesen und charakterisiert worden (intermolekulare Wechselwirkungen). Dabei konnte in Gegenwart desamins keine Ketoform mehr nachgewiesen werden<sup>40,41)</sup>. In **9f/10** sind dagegen beide Tautomere erkennbar. Im Vergleich zu anderen 3-substituierten Acetylaceton-Derivaten (Enol-Anteil: **2f**: 70–88%<sup>42)</sup>, 3-Isopropylpentan-2,4-dion: 0.1%<sup>17)</sup>, 3-*sec*-Butylpentan-2,4-dion: 0.7%<sup>43)</sup>) besitzt **9f** einen ungewöhnlich hohen Enolanteil **10** (47–69%). Das Verhältnis von Keto- zu Enolautomerem wird bei **2f** durch den Energieinhalt der Ketoform bestimmt<sup>43)</sup>; dabei spielt auch die Beeinflussung der Energie der Ketoform durch steri-

sche Effekte eine Rolle. Schließt man von der Morpholin-Beweglichkeit auf die sterisch bedingten Energieinhalte von **9f** und **10**, so kann der hohe Enolanteil mit dem niedrigen  $\Delta G^\ddagger$ -Wert für die Dynamik der Morpholin-Reste gut in Einklang gebracht werden.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

## Experimenteller Teil

Darstellung und Umsetzung des Enaminosulfonium-Salzes **7** wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit Stickstoff als Schutzgas in absol. Lösungsmitteln ausgeführt. – Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman IR 20 A. – UV-Spektren: Varian Techtron 630. –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 200; Tetramethylsilan als innerer Standard,  $\delta$ -Werte;  $^1\text{H}$ -NMR-Daten s. Tab. 1 und 2;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten s. Tab. 3. – Massenspektren: Varian MAT 311.

*Morpholinobicyclo[4.1.0]heptane* **9**, **10** und **11**, allgemeine Vorschrift<sup>44</sup>): Eine Lösung aus 3.4 g (10 mmol) Dimethyl(2-morpholino-2-cycloheptenyl)sulfonium-fluorsulfat (**7**)<sup>45</sup> in 20 ml Acetonitril wird mit 1.29 g (10 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin (**8**) und 10 mmol der CH-aciden Verbindung **2** auf 60°C erhitzt (**2a**: 0.61 g, 210 min; **2b**: 1.32 g, 60 min; **2c**: 1.13 g, 40 min; **2d**: 0.66 g, 60 min; **2e**: 1.3 g, 45 min; **2f**: 1.0 g, 45 min; **2g**: 1.4 g, 35 min). Anschließend entfernt man das Lösungsmittel i. Vak., versetzt mit 30 ml Wasser und extrahiert viermal mit je 30 ml Ether. Nach dem Trocknen der Etherextrakte über Natriumsulfat und dem Abdampfen des Ethers i. Vak. wird der Rückstand aus 3–5 ml Ethanol umkristallisiert.

*endo-7-Morpholino-7-(nitromethyl)bicyclo[4.1.0]heptan* (**9a**): Ausb. 1.08 g (45%), Schmp. 74°C. – IR (KBr):  $\nu_{\text{NO}_2} = 1535, 1365 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 210$  (12%,  $\text{M}^+ - \text{NO}$ ), 194 (100%,  $\text{M}^+ - \text{NO}_2$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_3$  (240.3) Ber. C 59.98 H 8.39 N 11.66 Gef. C 59.7 H 8.32 N 11.6

*(endo-7-Morpholinobicyclo[4.1.0]hept-7-yl)malonsäure-dimethylester* (**9b**): Ausb. 1.93 g (62%), Schmp. 72°C. – IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}} = 1755, 1725 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 311$  (32%,  $\text{M}^+$ ), 252 (100%,  $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{NO}_5$  (311.4) Ber. C 61.72 H 8.09 N 4.50 Gef. C 61.7 H 7.97 N 4.5

*(endo-7-Morpholinobicyclo[4.1.0]hept-7-yl)cyanessigsäure-ethylester* (**9c**): Ausb. 1.67 g (57%), Schmp. 83°C. – IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}} = 2245, \nu_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 292$  (11%,  $\text{M}^+$ ), 219 (100%,  $\text{M}^+ - \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$  (292.4) Ber. C 65.73 H 8.27 N 9.58 Gef. C 65.5 H 8.18 N 9.5

*(endo-7-Morpholinobicyclo[4.1.0]hept-7-yl)malononitril* (**9d**): Ausb. 2.11 g (86%), Schmp. 126°C. – IR (KBr):  $\nu_{\text{CN}} = 2245 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 245$  (28%,  $\text{M}^+$ ), 160 (100%,  $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{NO}$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$  (245.3) Ber. C 68.54 H 7.81 N 17.13 Gef. C 68.1 H 7.82 N 17.2

*2-(endo-7-Morpholinobicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-3-oxobuttersäure-ethylester* (**9e**): Ausb. 2.69 g (87%), Schmp. 83°C. – IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}} = 1740, 1730, 1705 \text{ cm}^{-1}$ . – MS:  $m/e = 309$  (7%,  $\text{M}^+$ ), 266 (72%,  $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{CO}$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{NO}_4$  (309.4) Ber. C 65.99 H 8.80 N 4.53 Gef. C 65.8 H 8.77 N 4.5

*3-(endo-7-Morpholinobicyclo[4.1.0]hept-7-yl)pentan-2,4-dion* (**9f**) und *4-Hydroxy-3-(endo-7-morpholinobicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-3-penten-2-on* (**10**): Ausb. 1.68 g (60%), Misch.-Schmp. 100°C. – IR (KBr):  $\nu_{\text{C=O}} = 1710, 1700$  (**9f**), 1625 (**10**)  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C=C}} = 1585 \text{ cm}^{-2}$ , eine OH-Bande ist nicht erkennbar; die Banden zeigen im Bereich von 1800–1400  $\text{cm}^{-1}$  eine starke Ver-

breiterung (auch in Methylenchlorid oder Hexanlösung). – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 288 (3.5) [0.01% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], 293 (3.7), 301 (3.95) [0.01% NaOH], 304 nm (4.1) [6.7% NaOCH<sub>3</sub>]. – MS:  $m/e$  = 279 (5%, M<sup>+</sup>), 236 (100%, M<sup>+</sup> – COCH<sub>3</sub>).

C<sub>16</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> (279.4) Ber. C 68.78 H 9.08 N 5.01 Gef. C 68.4 H 8.98 N 5.0

*3-Hydroxy-5,5-dimethyl-2-(endo-7-morpholinobicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-2-cyclohexen-1-on* (11): Ausb. 2.36 g (74%), Schmp. 153°C. – IR (KBr):  $\nu_{\text{OH}}$  = 3115,  $\nu_{\text{C=O,C=C}}$  = 1630, 1595; (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\nu_{\text{OH}}$  = 3495 cm<sup>-1</sup>. – UV (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ): 252.5 (4.1) [0.01% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>], 259.5 (4.0) [ $c$  = 26 mg/l], 288.5 (4.3) [0.01% NaOH], 289.5 nm (4.3) [6.7% NaOCH<sub>3</sub>]. – MS:  $m/e$  = 319 (9%, M<sup>+</sup>), 232 (100%, M<sup>+</sup> – Morpholin).

C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub> (319.5) Ber. C 71.44 H 9.15 N 4.38 Gef. C 71.3 H 9.10 N 4.4

- 1) Enaminosulfonium-Salze XII; XI. Mittel.: E. Vilsmaier, C. M. Klein, D. Dausmann und G. Maas, Chem. Ber. **115**, 1209 (1982).
- 2) H. Hellmann und G. Opitz,  $\alpha$ -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, Weinheim 1960.
- 3) H. H. Wasserman und M. S. Baird, Tetrahedron Lett. **1971**, 3721.
- 4) H. H. Wasserman, M. J. Hearn, B. Haveaux und M. Thyse, J. Org. Chem. **41**, 153 (1976).
- 5) W. J. M. van Tilborg, G. Dooyewaard, H. Steinberg und Th. J. de Boer, Tetrahedron Lett. **1972**, 1677.
- 6) E. Jongejan, Dissertation, Univ. Amsterdam 1976.
- 7) E. Vilsmaier in Organic Sulfur Chemistry (R. Kh. Freidlina und A. E. Skorova), S. 219, Pergamon Press, Oxford 1981.
- 8) H. F. Ebel, Die Acidität der CH-Säuren, S. 53, Thieme, Stuttgart 1969.
- 9) E. Vilsmaier und C. M. Klein, Synthesis **1981**, 206.
- 10) N. Kornblum und R. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2681 (1964).
- 11) W. J. Le Noble und H. F. Morris, J. Org. Chem. **34**, 1969 (1969).
- 12) S. T. Yoffe, K. V. Vatsuro, E. E. Kugutcheva und M. I. Kabachnik, Tetrahedron Lett. **1965**, 593.
- 13) R. D. Desai, J. Chem. Soc. **1932**, 1079.
- 14) M. S. Newman, T. Fukunaga und T. Miwa, J. Am. Chem. Soc. **82**, 873 (1960).
- 15) W. Bremser, L. Ernst und B. Franke, Carbon-13 NMR Spectra Data, Verlag Chemie, Weinheim 1979. <sup>13</sup>C-NMR von **7d** (CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 8.5 (t), 111.0 (t,  $J$  = 9 Hz). <sup>13</sup>C-NMR-Daten von Carbanionen: H. H. Vogt und R. Gompfer, Chem. Ber. **114**, 2884 (1981).
- 16) Sadtler Research Laboratories, Standard Spectra Collection, 1980 Cumulative Molecular Formula Index.
- 17) S. T. Yoffe, E. I. Fedin, P. V. Petrovskii und M. I. Kabachnik, Tetrahedron Lett. **1966**, 2661.
- 18) S. J. Rhoads, R. W. Hasbrouck, C. Pryde und R. W. Holder, Tetrahedron Lett. **1963**, 669.
- 19) M. T. Rogers und J. L. Burdett, Can. J. Chem. **43**, 1516 (1965).
- 20) M. J. T. Robinson, K. M. Rosen und J. D. B. Workman, Tetrahedron **33**, 1655 (1977).
- 21) S. T. Yoffe, E. M. Popov, K. V. Vatsuro, E. K. Tulikova und M. I. Kabachnik, Tetrahedron **18**, 923 (1962).
- 22) M. Tanaka, T. Shono und K. Shinra, Bull. Chem. Soc. Jpn. **42**, 3190 (1969).
- 23) M. Antennis und N. Schamp, Bull. Soc. Chim. Belg. **76**, 330 (1967).
- 24) B. Eistert und W. Reiss, Chem. Ber. **87**, 92 (1954).
- 25) B. Eistert und W. Reiss, Chem. Ber. **87**, 108 (1954).
- 26) B. Eistert und F. Geis, Tetrahedron **7**, 1 (1959).
- 27) H. E. Zaugg und A. D. Schaefer, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1857 (1965).
- 28) E. Vilsmaier, W. Tröger und G. Haag, Chem. Ber. **114**, 67 (1981); E. Vilsmaier und W. Tröger, Angew. Chem. **91**, 860 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 798 (1979).
- 29) E. Vilsmaier und W. Tröger, Synthesis **1980**, 466; **1981**, 208; **1981**, 721.
- 30) E. Vilsmaier und G. Kristen, Chem. Ber. **115**, 1224 (1982).

- 31) E. Vilsmaier, C. M. Klein und W. Tröger, Chem. Ber., im Druck.
- 32) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 255, Thieme, Stuttgart 1973.
- 33) H. Nakanishi, H. Morita und S. Nagakura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **50**, 2255 (1977).
- 34) M. E. Jason und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6012 (1977).
- 35) S. Durmaz und H. Kolmar, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6942 (1980).
- 36) G. L. Closs und H. B. Klinger, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3265 (1965); W. J. E. Parr und T. Schaefer, ebenda **99**, 1033 (1977).
- 37) G. L. Closs und R. A. Moss, J. Am. Chem. Soc. **86**, 4042 (1964); P. Fischer, W. Kurtz und F. Effenberger, Chem. Ber. **106**, 549 (1973); X. Creary, M. Keller und J. P. Dinnocenzo, J. Org. Chem. **43**, 3874 (1978); X. Creary, ebenda **45**, 4653 (1980).
- 38) E. Vilsmaier und B. Penth, in Vorbereitung.
- 39) E. Vilsmaier und K. Joerg, unveröffentlichte Versuche, K. Joerg, Diplomarbeit, Univ. Kaiserslautern 1981.
- 40) L. W. Reeves und W. G. Schneider, Can. J. Chem. **36**, 793 (1958); L. W. Reeves, ebenda **35**, 1351 (1957).
- 41) M. Raban und G. Yamamoto, J. Org. Chem. **42**, 2549 (1977).
- 42) Cyclohexan bzw. Methanol als Lösungsmittel; A. S. N. Murthy, A. Balasubramanian, C. N. R. Rao und T. R. Kasturi, Can. J. Chem. **40**, 2267 (1962).
- 43) P. Alcais und R. Brouillard, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1972**, 1214.
- 44) Aus der Fortgeschrittenenarbeit von I. Schmidt, Univ. Kaiserslautern 1980.
- 45) E. Vilsmaier, W. Tröger, W. Sprügel und K. Gagel, Chem. Ber. **112**, 2997 (1979).

[337/81]