

Valenzisomerisierungen, 16¹⁾

Darstellung und dynamische Eigenschaften von Cyclooctatetraen-1,4-dicarbonsäure-Derivaten

Günther Maier*^a, Tugmaç Sayraç^b, Hans-Otto Kalinowski^a
und Rainer Askani^a

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, und

Middle East Technical University^b,
Ankara, Türkei

Eingegangen am 2. November 1981

Synthese und dynamische Eigenschaften (Ringinversion und Bindungsverschiebung) von Cyclooctatetraen-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (**5**) und seinem 2,3-Dimethyl-Derivat **6** werden beschrieben. Zugabe von optisch aktivem Verschiebungsreagenz führt nicht nur beim chiralen *d,l*-Paar, sondern auch beim achiralen *meso*-Bindungsisomeren von **5** zu einer Aufspaltung der NMR-Signale.

Valence Isomerizations, 16¹⁾

Preparation and Dynamic Properties of Cyclooctatetraene-1,4-dicarboxylic Acid Derivatives

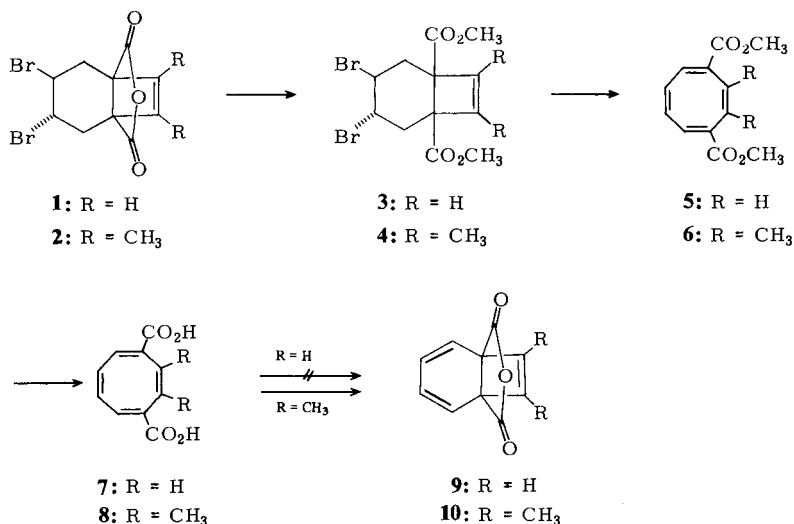
Synthesis and dynamic properties (ring inversion and bond shift) of dimethyl cyclooctatetraene-1,4-dicarboxylate (**5**) and its 2,3-dimethyl derivative **6** are described. Addition of optically active shift reagent causes a splitting of the NMR signals in the chiral *d,l*-pair as well as in the achiral *meso*-bond shift isomer.

Die Cyclooctatetraen-Chemie²⁾ hat in den letzten Jahren, nicht zuletzt durch Arbeiten von *Paquette*^{3a)}, eine wahre Renaissance erfahren. Ein Aspekt des neu erwachten Interesses gilt den dynamischen Prozessen in höher substituierten Cyclooctatetraenen. Dem 1,2,3,4-Tetramethylderivat kommt hierbei eine Schlüsselrolle zu³⁾. Die Synthese dieser Verbindung, aber auch selbst die von 1,4-disubstituierten³⁻⁶⁾ Cyclooctatetraenen, leidet unter dem Mangel geeigneter Methoden. In dieser Mitteilung wird ein neuer Weg zu solchen Vertretern beschrieben.

A. Darstellung

Ausgangsprodukte für die Cyclooctatetraendicarbonsäureester **5** und **6** sind die in voranstehender Publikation⁷⁾ erwähnten Dibromide **1** und **2**. Deren Behandlung mit Diazomethan in Methanol führt zu den Diestern **3** und **4**, die mit 1,8-Diazabicyclo-[5.4.0]undec-7-en (DBU) in Pyridin unter HBr-Abspaltung und Ringöffnung direkt die gewünschten Cyclooctatetraen-Derivate **5** und **6** liefern. Das zweifach substituierte De-

riyat **5** liegt laut NMR-spektroskopischer Analyse (siehe unten) als 1:2-Gemisch der beiden Bindungsisomeren **5a/5c** bzw. **5b/5b'** vor. Die vierfache Substitution im Falle von **6** führt dazu, daß hier nur ein Bindungsisomeres **6b/6b'** festgestellt werden kann, nämlich dasjenige, welches aufgrund des Syntheseganges – zweimalige Abspaltung von Bromwasserstoff und „erlaubte“ electrocyclische Öffnung des Sechsrings im bicyclischen Valenzisomeren von **6** – zu erwarten ist.



Durch Verseifung von **5** und **6** erhält man die zugrundeliegenden Dicarbonsäuren **7** und **8**. Beim Versuch der Anhydridisierung zeigen die beiden Verbindungen einen eklatanten Unterschied. Während **8** leicht in Anhydrid **10** übergeht, tritt die Reaktion **7** → **9** unter analogen Reaktionsbedingungen nicht ein. Dies mag damit zusammenhängen, daß die bicyclische Form um so stärker begünstigt wird, je höher der Substitutionsgrad ist. So ist bei Cyclohexadien-Derivaten mit einem in 5,6-Stellung ankondensierten permethylierten Cyclobutenring das valenztautomere Gleichgewicht ganz auf die Seite des Bicyclo[4.2.0]octadien-Isomeren verschoben⁸⁾.

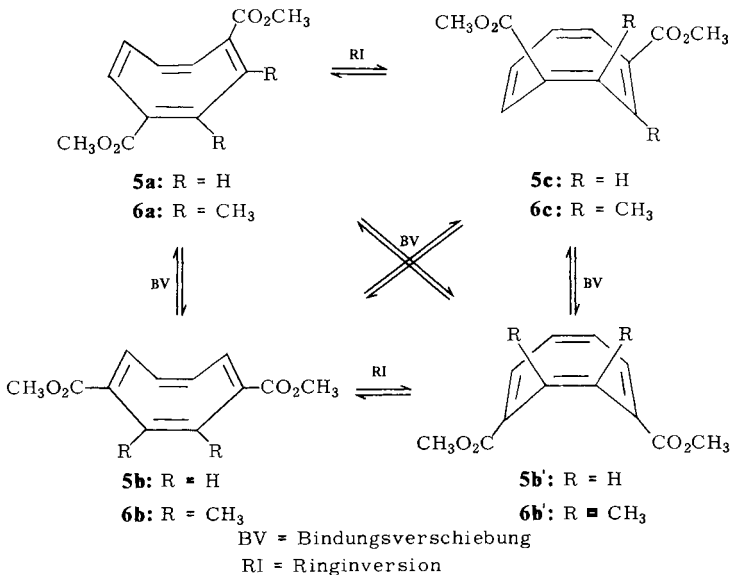
B. Dynamische Eigenschaften (¹H- und ¹³C-NMR-Spektren)

Cyclooctatetraen-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (**5**)

Das ¹H-NMR-Spektrum von **5** zeigt bei Raumtemperatur in Dideuteriomethylenchlorid (das Erscheinungsbild des Spektrums ist in Lösungsmitteln wie deuteriertem Chloroform, Benzol oder Nitrobenzol praktisch gleich) außer einem scharfen Methoxysignal ($\delta = 3.76$) im olefinischen Bereich drei etwas verbreiterte Signale ohne erkennbare Feinstruktur ($\delta = 6.04, 6.16, 7.00$).

Das Integrationsverhältnis beträgt, wenn man das Methoxysignal mit der Intensität 6 ansetzt, 6:2.9:1.4:1.8. Beim Erwärmen in Pentadeuterionitrobenzol verbreitern sich ab 50 °C die Signale der olefinischen Protonen, durchlaufen einen Koaleszenzpunkt bei

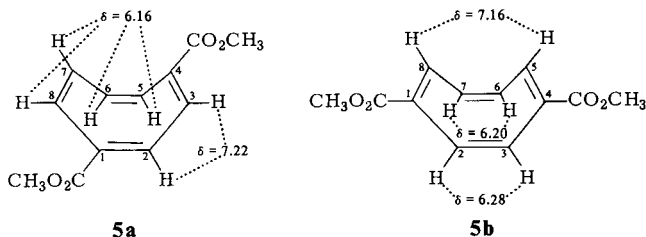
71 °C und bilden schließlich oberhalb von 120 °C ein Singulett bei $\delta = 6.76$ und zwei Dubletts bei $\delta = 6.12$ und 6.80 ($J = 6$ Hz; theoretisch ist ein AA'BB'-Muster zu erwarten, erkennbar ist jedoch nur ein AB-System). Wenn man die im nachstehenden Schema dargestellten Isomerisierungsmöglichkeiten zugrunde legt und weiterhin davon ausgeht, daß oberhalb 120 °C Bindungsverschiebung (BV) und Ringinversion (RI) schnell ablaufen, muß das Hochtemperaturspektrum so aussehen, als läge ein planares Molekül vor. Das gemessene Spektrum entspricht dieser Erwartung. Da die Ringinversion im achiralen Medium NMR-spektroskopisch nicht zu verfolgen ist, ist die Temperaturabhängigkeit des NMR-Spektrums als Folge der Bindungsverschiebungen **5a** \rightleftharpoons **5b** und **5c** \rightleftharpoons **5b'** zu betrachten. Aus der Koaleszenztemperatur und der Größe der Aufspaltung ($\Delta\nu = 66$ Hz) läßt sich eine freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = 16.8$ kcal/mol (70.2 kJ/mol) errechnen. Die Energiebarriere für die Bindungsverschiebung liegt damit in der gleichen Größenordnung wie bei monosubstituierten Cyclooctatetraen-Derivaten. So wird für die Bindungsverschiebung in Cyclooctatetraencarbonsäure-ethylester ein ΔG^\ddagger -Wert von 15.3 kcal/mol angegeben⁹⁾.



Das Isomerenverhältnis **5a** + **5c** : **5b** + **5b'** kann aus den bisher diskutierten Spektren nicht abgelesen werden. Nimmt man das ¹H-NMR-Spektrum von **5** in Methylencchlorid bei tiefen Temperaturen auf, so erhält man unterhalb von -40 °C ohne vorherige Verbreiterung, d.h. als Ergebnis der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung, im olefinischen Bereich insgesamt fünf Signale, nämlich drei Singulett bei $\delta = 6.16$, 6.28 und 7.22, sowie zwei Signale mit Feinstruktur (ähnlich der bei **6** beobachteten, siehe unten) bei $\delta = 6.20$ und 7.16. Letztere gehören, wie Doppelresonanzexperimente zeigen, zusammen.

Die beiden Signale bei tiefem Feld ($\delta = 7.16$ und 7.22) haben ein Intensitätsverhältnis von 2:1 und sind aufgrund ihrer Verschiebungen den β -ständigen Protonen einer

α,β -ungesättigten Carbonylgruppierung zuzuordnen. Für **5a** bzw. **5c** sollten diese Protonen ein Singulett, für **5b** bzw. **5b'** einen Teil eines AA'BB'-Spinsystems mit kleiner Kopplungskonstante ${}^3J_{AB}$ liefern. Somit ergibt sich die in den Formelbildern angegebene Zuordnung der chemischen Verschiebungen (-40°C , CD_2Cl_2) und damit ein Isomerenverhältnis **5a** + **5c**:**5b** + **5b'** = 1:2.



Dieser Wert wird durch Protonenspektren, aufgenommen in Gegenwart von Lanthaniden-Verschiebungs-Reagenz $\text{Eu}(\text{fod})_3$, und durch das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **5** bestätigt. Zugabe von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ führt zur Aufspaltung des Methoxysignals in zwei Singulett mit dem Intensitätsverhältnis 2:1, wobei das intensivere Signal stärker verschoben wird. Der olefinische Bereich wird durch das Reagenz soweit auseinander gezogen, daß von den sechs Protonensorten fünf – das Dublett für 6- und 7-H in **5a** und das Singulett für 6- und 7-H in **5b** geben zusammen ein breites Signal – erkennbar werden. Die Protonen 5-, 8-H von **5a** erscheinen als Teil eines AB-Systems mit einer Kopplungskonstante ${}^3J = 9\text{ Hz}$.

Das ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum schließlich beweist zusätzlich das Vorliegen eines Gemisches. Es zeigt zwei Carbonylsignale und zwei Methoxysignale, jeweils im Verhältnis 2:1. Im olefinischen Bereich zwischen $\delta = 120$ und 140 findet man acht Signale, deren Zuordnung jedoch nicht sicher ist.

Die Verwendung von optisch aktivem Verschiebungsreagenz $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ erweist sich als noch vorteilhafter. Sukzessive Zugabe dieses Reagenzes bei Raumtemperatur führt zunächst, wie oben, zur Aufspaltung des Methoxysignals in zwei Absorptionen im Verhältnis 2:1. Weitere Zugaben von „Optishift“, welches offenbar noch effektiver komplexiert als $\text{Eu}(\text{fod})_3$, liefert die Auftrennung aller olefinischen Protonen, wobei sich letztlich die folgende Reihenfolge der Signale ergibt (von tiefem zu hohem Feld): 5-, 8-H (**5b**, **5b'**); 2-, 3-H (**5a**, **5c**); 2-, 3-H (**5b**, **5b'**); 5-, 8-H (**5a**, **5c**; d, $J = 9\text{ Hz}$); 6-, 7-H (**5a**, **5c**, d, $J = 9\text{ Hz}$) und 6-, 7-H (**5b**, **5b'**).

Kühlt man eine Probe, die nicht zuviel $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ enthält, auf -20°C ab, so beobachtet man im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für beide Methoxysignale jeweils eine zusätzliche Aufspaltung im Verhältnis 1:1. Durch die Temperaturerniedrigung wird die Geschwindigkeit der Ringinversion soweit herabgesetzt, daß sich *in Gegenwart* von optisch aktivem Verschiebungsreagenz nicht nur die den beiden Enantiomeren **5a** und **5c** zukommenden Estergruppen (jedes Invertomere besitzt davon ein identisches Paar), sondern auch die im internen Vergleich¹⁰⁾ enantiotopen Esterreste der *meso*-Verbindung **5b** bzw. **5b'** auf der NMR-Zeitskala unterscheiden lassen^{11,12)}. Temperaturerhöhung führt über einen Koaleszenzpunkt wieder zu den beiden Methoxysignalen im Verhältnis 2:1. Aus der Koaleszenztemperatur und der Aufspaltung der Methoxysignale läßt sich für die

Ringinversionen $5a \rightleftharpoons 5c$ bzw. $5b \rightleftharpoons 5b'$ eine Barriere von ungefähr $\Delta G^\ddagger = 15$ kcal/mol (63 kJ/mol) abschätzen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Gegenwart von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ zeigt bei -20°C wiederum eine Verdopplung der Methoxygruppen- und zusätzlich auch der Carbonylgruppen-Signale. Letztere erscheinen auch dann getrennt, wenn unter analogen Bedingungen das weniger gut komplexierende „Optishift“-Reagenz $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ verwendet wird.

2,3-Dimethylcyclooctatetraen-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (6)

Das Dimethyl-Derivat **6** weist im Gegensatz zu **5** bei Raumtemperatur in CDCl_3 ein einheitliches, einfaches ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum auf. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt neben den beiden Singulets der Methyl- bzw. Methoxy-Gruppen ($\delta = 1.80, 3.82$) für die olefinischen Protonen ($\delta = 6.30, 7.06$) das Muster eines AA'BB'-Spinsystems mit einer kleinen Kopplungskonstante J_{AB} .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sieben Signale. Der Habitus der Spektren verändert sich weder bei Temperaturerhöhung noch -erniedrigung, auch nicht auf Zugabe von LIS-Reagenzien. Die in dem Formelschema angedeuteten Prozesse lassen sich bei Verbindung **6** also NMR-spektroskopisch nicht verfolgen. Aus dem Erscheinungsbild des AA'BB'-Spinsystems kann man schließen, daß ausschließlich **6b/6b'** vorliegt. Für diese Verbindung ist eine kleine vicinale Kopplungskonstante $^3J_{\text{AB}}$ zu erwarten, während **6a** bzw. **6c** eine Kopplung von etwa 9 Hz (siehe oben) für $^3J_{\text{AB}}$ zeigen müßte. Diese Beobachtung stimmt mit der Entstehungsgeschichte von **6** überein, nach der ausschließlich **6b/6b'** gebildet werden sollte. Die Isomerisierung zu **6a/6c** – beide sollten aus sterischen Gründen eine Verminderung der CH_3 - CH_3 -Wechselwirkung erfahren und energetisch günstiger sein – dürfte mehr als 30 kcal/mol erfordern. Dies steht im Einklang mit den von *Paquette*³⁾ gefundenen hohen Aktivierungsbarrieren für die Bindungsverschiebung in höher substituierten Cyclooctatetraenen. Die durch Verseifung aus **6** erhaltene Dicarbonsäure **8** liefert dem Ester entsprechende NMR-Spektren, so daß die gemachten stereochemischen Aussagen auch auf die Dicarbonsäure übertragbar sind.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *NATO* (Grant No 1526) gefördert. T. S. dankt dem *Institut für Organische Chemie* für die freundliche Aufnahme während seines Gastaufenthaltes in Gießen.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Jeol-JNM-MH-100. – FT- ^{13}C -NMR-Spektren: Varian XL-100/12-Gerät. Für die unter Breitband-Entkopplungsbedingungen aufgenommenen FT-Spektren wurde ein Datenspeicher von 8 k benutzt.

Als Verschiebungsreagenzien wurden verwendet: $\text{Eu}(\text{fod})_3$; $\text{Tris}(1,1,1,2,2,3,3\text{-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionato})\text{europium}$, $\text{Eu}(\text{hfc})_3$; $\text{Tris}[3-(2,2,3,3,4,4,4\text{-heptafluor-1-hydroxybutyliden})\text{-}d\text{-camphorato}]\text{europium}$, $\text{Eu}(\text{tfc})_3$; $\text{Tris}[3-(2,2,2\text{-trifluor-1-hydroxyethyliden})\text{-}d\text{-camphorato}]\text{europium}$.

3,4-Dibrombicyclo[4.2.0]oct-7-en-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (**3**): 500 mg (1.49 mmol) Anhydrid **1**⁷⁾ in 50 ml Methanol wurden bei Raumtemp. bis zur bleibenden gelben Farbe tropfenweise mit etherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Nach vierstündigem Rühren und Entfernen

des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer verblieben 570 mg (quantit.) farblose Kristalle, Schmp. 101 °C (aus Petrolether). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.73 (d, *J* = 2 Hz, 1H), 6.34 (d, *J* = 2 Hz, 1H), 4.61 (m, 2H), 3.76 (s, 6H), 3.34–2.40 (m, 4H). – IR (KBr): 1730 cm⁻¹.

C₁₂H₁₄Br₂O₄ (382.0) Ber. C 37.72 H 3.69 Gef. C 37.62 H 3.65

3,4-Dibrom-7,8-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-7-en-1,6-dicarbonsäure-dimethylester (4): 3.00 g (8.24 mmol) Anhydrid 2⁷) gaben unter den für 3 angegebenen Bedingungen 3.30 g (97%) farblose Kristalle [aus Ether/Petrolether (1:2)], Schmp. 98 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.73–4.31 (m, 2H), 3.72 (s, 6H), 3.24–2.38 (m, 4H), 1.85 (q, *J* = 1 Hz, 3H), 1.71 (q, *J* = 1 Hz, 3H). – IR (KBr): 1730 cm⁻¹.

C₁₄H₁₈Br₂O₄ (410.1) Ber. C 41.00 H 4.42 Gef. C 41.06 H 4.33

Cyclooctatetraen-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (5): Darstellung wie für 6 beschrieben. Aus 1.5 g (4.0 mmol) 3 wurden nach Chromatographie [Kieselgel, Petrolether/Ether (3:1)] 540 mg (62%) Diester 5 in Form feiner gelber Nadeln vom Schmp. 84 °C erhalten. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 165.82, 165.67, 141.68, 139.90, 134.98, 133.71, 133.07, 132.21, 130.54, 129.28, 52.20, 52.08. – IR (KBr): 1725 cm⁻¹.

C₁₂H₁₂O₄ (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 65.18 H 5.40

2,3-Dimethyl-1(8),2,4,6-cyclooctatetraen-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (6b): Zu einer Lösung von 4.40 g (10.7 mmol) 4 in 60 ml Pyridin tropfte man während 3 h 11.40 g (75 mmol) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in 30 ml Pyridin und erhitze anschließend noch 4 h auf 100 °C. Die dunkelbraune Lösung wurde mit 600 ml CCl₄ verdünnt, nach Zugabe von 400 ml Eiswasser die organische Phase abgetrennt, mit 2 × 200 ml verd. Salzsäure und anschließend 2 × 200 ml Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingedampft. Chromatographie des öligen Rückstandes (3.25 g) über eine SiO₂-Säule [4 × 70 cm, Petrolether/Ether (5:1)] lieferte 1.82 g (68%) 6 als hellgelbe Kristalle vom Schmp. 62–63 °C (aus Pentan), neben 620 mg Mono-HBr-Abspaltungsprodukt (*3-Brom-7,8-dimethylbicyclo[4.2.0]octa-3,7-dien-1,6-dicarbonsäure-dimethylester*, 18%). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.06 (AA'BB', 2H), 6.30 (AA'BB', 2H), 3.82 (s, 6H), 1.80 (s, 6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 166.11 (C=O), 139.98, 137.50, 131.43, 131.29, 51.84 (OCH₃), 18.76 (CH₃). – IR (Film): 1725 cm⁻¹.

C₁₄H₁₆O₄ (248.3) Ber. C 67.72 H 6.50 Gef. C 67.79 H 6.76

Cyclooctatetraen-1,4-dicarbonsäure (7): Zu 110 mg (0.50 mmol) 5 in Eisessig gab man 0.5 ml 5 N HCl. Anschließend wurde 6 h bei 80–90 °C, dann über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach ca. 3 h begann die Dicarbonsäure in kristalliner Form auszufallen. Filtrieren und Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser lieferten 65 mg (68%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 275–276 °C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 7.14 (m, 2H), 6.30 (m, 4H). – IR (KBr): 3400–2500 (OH), 1680 cm⁻¹ (C=O).

C₁₀H₈O₄ (192.2) Ber. C 62.48 H 4.19 Gef. C 62.33 H 4.09

2,3-Dimethyl-1(8),2,4,6-cyclooctatetraen-1,4-dicarbonsäure (8): 160 mg (0.64 mmol) 6 wurden mit 5 ml 20proz. Kalilauge versetzt und so lange bei 90 °C gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war (ca. 20 h). Vorsichtiges Ansäuern mit 5 N HCl und Sublimation (190 °C/0.04 Torr) lieferten 103 mg (73%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 235 °C. – ¹H-NMR ([D₆]DMSO): δ = 6.95 (AA'BB', 2H), 6.32 (AA'BB', 2H), 1.73 (s, 6H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): δ = 166.20 (C=O), 139.33, 136.94, 131.32, 130.79, 18.60 (CH₃). – IR (KBr): 3500–2500 (OH), 1690 cm⁻¹ (C=O).

C₁₂H₁₂O₄ (220.2) Ber. C 65.44 H 5.49 Gef. C 64.89 H 5.39

Versuche zur Darstellung von Anhydrid 9 aus Dicarbonsäure 7: 50 mg 7 in 1.5 ml Acetanhydrid wurden 3 d bei Raumtemp., 90 und 120 °C gehalten. Es fand keine Reaktion statt.

7,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octa-2,4,7-trien-1,6-dicarbonensäureanhydrid (**10**): 136 mg **8** in 5 ml Acetanhydrid wurden bei 70 °C gerührt, bis eine klare Lösung entstanden war (ca. 3 h). Abdestillation des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum und Sublimation (100 °C/1 Torr) des hellbraunen kristallinen Rückstandes gab 120 mg (96%) **10** als farblose Nadeln vom Schmp. 128–132 °C. Nach Tieftemperatur-Umkristallisation aus Petrolether lag der Schmp. bei 136–137 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.07 (s, 4H), 1.78 (s, 6H). – IR (KBr): 1855, 1780 cm⁻¹ (Anhydrid).

C₁₂H₁₀O₃ (202.2) Ber. C 71.27 H 4.98 Gef. C 71.19 H 4.89

- 1) 15. Mitteil.: G. Maier und K.-A. Schneider, *Angew. Chem.* **92**, 1056 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 1022 (1980).
- 2) Zusammenfassungen: ^{2a}) G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, Verlag Chemie, Weinheim 1965. – ^{2b}) G. I. Fray und R. G. Saxton, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives*, Cambridge Univ. Press 1978.
- 3) ^{3a}) Übersicht: L. A. Paquette, *Tetrahedron* **31**, 2855 (1975). – ^{3b}) L. A. Paquette, J. M. Photis und G. D. Ewing, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3538 (1975). – ^{3c}) L. A. Paquette und J. M. Photis, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4936 (1976). – ^{3d}) J. M. Gardlik, L. K. Johnson, L. A. Paquette, B. A. Solheim, J. P. Springer und J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1615 (1979). – ^{3e}) J. M. Gardlik, L. A. Paquette und R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1617 (1979). – ^{3f}) L. A. Paquette, J. M. Gardlik, L. K. Johnson und K. J. McCullough, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5026 (1980). – ^{3g}) L. A. Paquette und J. M. Gardlik, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5033 (1980). – Weitere 1,2,3,4-tetrasubstituierte Derivate siehe u.a. bei: ^{3h}) T. W. McCay und R. N. Warrener, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4783. – ³ⁱ) Y. Kobayashi, A. Ando, K. Kawada und I. Kumadaki, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3958 (1981); Y. Kobayashi, A. Ando, K. Kawada und I. Kumadaki, *Heterocycles* **14**, 94 (1980).
- 4) W. E. Konz, W. Hechtl und R. Huisgen, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 4104 (1970).
- 5) L. A. Paquette, S. V. Ley, R. H. Meisinger, R. K. Russell und M. Oku, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5806 (1974).
- 6) M. Oda, A. Yamamuro und T. Watabe, *Chem. Lett.* **1979**, 1427; M. Oda, Y. Kanao, A. Yamamuro und K. Endo, *Koen Yoshishu Hibenzenkei Hokozoku Kagaku Toronkai [oyobi] Kozo Yuki Kagaku Toronkai: 12th 1979*, 93 [*Chem. Abstr.* **92**, 214947n (1980)]. – Siehe auch M. H. Lyttle, A. Streitwieser und R. Q. Kluttz, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 3232 (1981).
- 7) G. Maier, T. Sayraç und H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **115**, 2202 (1982), vorstehend.
- 8) G. Maier, W. Mayer, H.-A. Freitag, H. P. Reisenauer und R. Askani, *Chem. Ber.* **114**, 3935 (1981).
- 9) F. A. L. Anet, A. J. R. Bourn und Y. S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3576 (1964).
- 10) ^{10a}) K. Mislow und M. Raban, *Top. Stereochem.* **1**, 1 (1967). – ^{10b}) W. B. Jennings, *Chem. Rev.* **75**, 307 (1975).
- 11) A. Mannschreck, V. Jonas und B. Kolb, *Angew. Chem.* **85**, 994 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 909 (1973).
- 12) I. Agranat, Y. Tapuhi und J. Y. Lallemand, *Nouv. J. Chim.* **3**, 59 (1979).

[382/81]