

Desaminierungsreaktionen, 38¹⁾

Zur Bildung von 2-Norbornylkationen durch Ringerweiterung

Wolfgang Kirmse* und Heinz-Jürgen Wroblowsky

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 5. Juli 1982

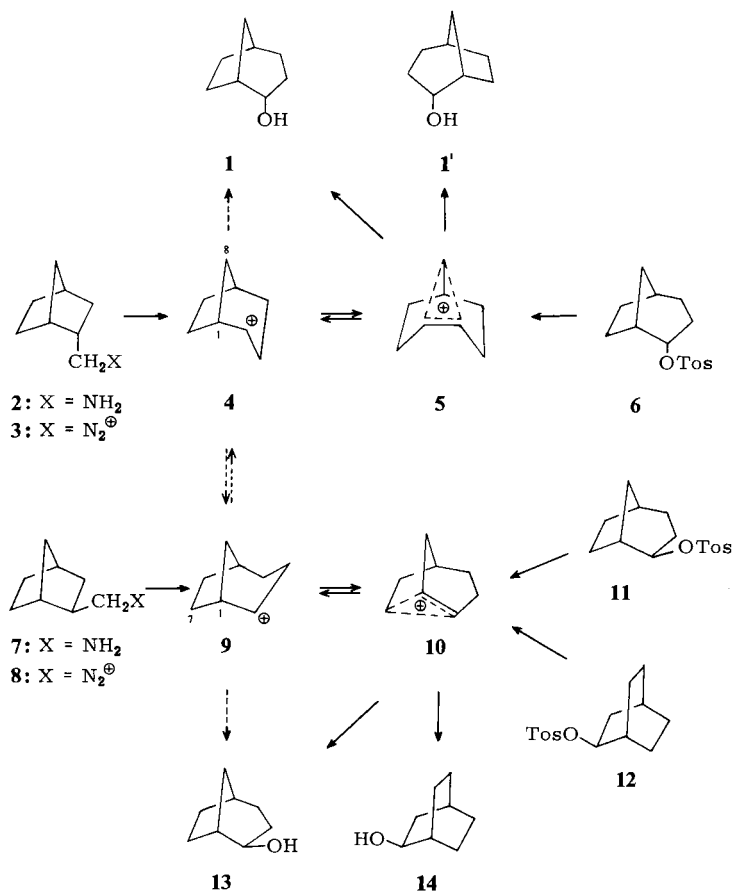
2-Norbornylkationen wurden durch Ringerweiterung aus Bicyclo[2.1.1]hex-5-ylmethandiazonium-Ionen (**29**, **37**) erzeugt. Das *exo*-Isomere **37** lieferte ausschließlich *exo*-2-Norbornanol (**30**), während das *endo*-Isomere **29** ein *exo/endo*-Verhältnis (**30/31**) von 6 ergab. In beiden Fällen entstand **30** aus einem symmetrischen (verbrückten oder rasch äquilibrierenden) 2-Norbornylkation, wie durch die Verteilung einer Deuterium-Markierung gezeigt wurde. Die Ringerweiterungsreaktionen der 1-(Bicyclo[2.1.1]hex-5-yl)ethandiazonium-Ionen (**50**, **58**) verliefen stereoselektiv; **50** führte zu *exo*-3-Methyl-2-norbornylkationen (**52**, **54**), **58** zu *endo*-3-Methyl-2-norbornylkationen (**60**). Dies wird durch die Vorzugskonformationen der Bicyclo[2.1.1]hexanderivate erklärt. Die *endo*-Vorstufe **50** ergab einen hohen Anteil an *exo*-3-Methyl-*endo*-2-norbornanol, während die Ringerweiterung von **58** mit 3,2-H-Verschiebung in ungewöhnlichem Ausmaß verbunden war. 1-(Bicyclo[2.1.1]hex-5-yl)-1-methylethylkationen (**68**, **72**) zeigten keine Umlagerung zu 3,3-Dimethyl-2-norbornylkationen (**69**). Die ungewöhnlichen Reaktionen der 2-Norbornylkationen führen wir auf verdrillte Konformationen zurück, welche die Überlappung zwischen dem leeren p-Orbital und sonst ungünstig angeordneten σ -Bindungen verbessern. Die verdrillten 2-Norbornylkationen werden im Zuge der Ringerweiterungsreaktionen durchlaufen, doch dürften ihnen keine Potentialminima zuzuordnen sein.

Deamination Reactions, 38¹⁾

The Ring Expansion Route to 2-Norbornyl Cations

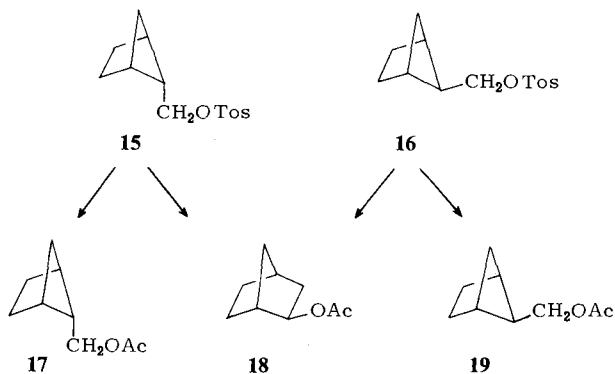
2-Norbornyl cations have been generated by ring expansion reactions of bicyclo[2.1.1]hex-5-ylmethandiazonium ions (**29**, **37**). The *exo* isomer **37** yielded exclusively *exo*-2-norbornanol (**30**) while the *endo* isomer **29** produced an *exo* : *endo* (**30** : **31**) ratio of 6. In both cases **30** was derived from a symmetrical (bridged or rapidly equilibrating) 2-norbornyl cation, as shown by scrambling of a deuterium label. The ring expansion reactions of 1-(bicyclo[2.1.1]hex-5-yl)ethandiazonium ions (**50**, **58**) proceeded stereoselectively, **50** giving rise to *exo*-3-methyl-2-norbornyl cations (**52**, **54**), and **58** to *endo*-3-methyl-2-norbornyl cations (**60**). These observations are explained in terms of conformational preferences of the bicyclo[2.1.1]hexane derivatives. The *endo* precursor **50** afforded a large fraction of *exo*-3-methyl-*endo*-2-norbornanol while the ring expansion of **58** was associated with an exceptional extent of 3,2-hydride shift. 1-(Bicyclo[2.1.1]hex-5-yl)-1-methylethyl cations (**68**, **72**) did not rearrange with formation of 3,3-dimethyl-2-norbornyl cations (**69**). The unconventional reactions of the 2-norbornyl cations are attributed to distorted conformations which improve overlap of the vacant p orbital with otherwise unfavorably oriented σ bonds. The distorted 2-norbornyl cations intervene in the course of ring expansion but are not thought to represent potential minima.

Die Ringerweiterungsreaktionen der epimeren 2-Norbornylmethandiazonium-Ionen **3** und **8** führen zu unterschiedlichen Produkten und sind ein klassisches Beispiel für „Gedächtniseffekte“ (memory effects)². Die Desaminierung des *endo*-Amins **2**³ ergibt als Hauptprodukt (weitgehend) racemisches Bicyclo[3.2.1]octan-*endo*-2-ol (**1**); sie entspricht der Solvolyse des Bicyclo[3.2.1]oct-*endo*-2-yltosylats (**6**)⁴. Die Desaminierung des *exo*-Amins **7**³ führt dagegen zu einem Gemisch von Bicyclo[3.2.1]octan-*exo*-2-ol (**13**) und Bicyclo[2.2.2]octan-2-ol (**14**), wie es auch durch Solvolyse der Tosylate **11** und **12** erhalten wird⁴. Bei **2** beteiligt sich an einem zweiten Umlagerungsschritt die Bindung C-1 – C-8, bei **7** die Bindung C-1 – C-7. *Berson*^{2,3} erklärt diese Selektivität mit Hilfe der Konformeren **4** und **9** des Bicyclo[3.2.1]oct-2-ylkations, deren gegenseitige Umwandlung langsam ist im Vergleich zu den Folgereaktionen. Verbrückte Ionen² und Ionenpaare⁵ bieten alternative, aber weniger plausible Deutungsmöglichkeiten.



Gedächtniseffekte wurden auch dann beobachtet, wenn die entstehenden Kationen keine konformativen Barrieren (wie zwischen **4** und **9**), aber doch konformative Beweglichkeit erwarten lassen⁶. Versuche zur Erzeugung des 2-Norbornylkations durch Ring-

erweiterung zeigten dagegen keine Abhängigkeit von der Konfiguration des Ausgangsmaterials. *Wiberg* und *Hess*⁷⁾ erhielten bei der Acetolyse der epimeren Bicyclo[2.1.1]-hex-5-ylmethyl-tosylate **15** und **16** neben den Substitutionsprodukten **17** bzw. **19** ausschließlich *exo*-2-Norbornylacetat (**18**). Die drastischen Reaktionsbedingungen (110 °C) und die Möglichkeit einer Ionenpaar-Rekombination könnten bei diesen Versuchen subtile Gedächtniseffekte „auslöschen“. Wir berichten hier über die Bildung von 2-Norbornylkationen und von 3-Methyl-2-norbornylkationen durch desaminativ induzierte Ringerweiterung.

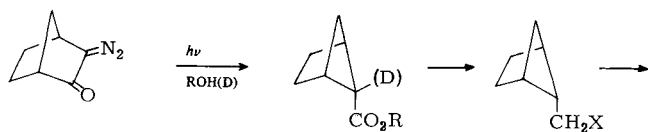


Bicyclo[2.1.1]hex-5-ylmethandiazonium-Ionen (**29**, **37**)

Photolyse von 3-Diazo-2-norbornanon (**20**) in wässriger oder alkoholischer Lösung ergibt vorwiegend Bicyclo[2.1.1]hexan-*endo*-5-carbonsäure (**21**) bzw. deren Ester⁸⁾. Durch Verwendung deuterierter Lösungsmittel kann Deuterium in die 5-Position von **21** eingeführt werden. Reduktion liefert den Alkohol **23**⁷⁾, aus dem wir über **24** und **25** das Amin **26** darstellten. Durch Oxidation von **23** mit *N*-Chlorsuccinimid/Dimethylsulfoxid⁹⁾ erhielten wir den unbeständigen Aldehyd **27** und hieraus das Tosylhydrazon **28**. Die Desaminierung von **26** mit Natriumnitrit in verdünnter Perchlorsäure (pH 3.5) und die Belichtung von **28** in 0.2 N NaOH ergaben übereinstimmende Resultate. Auffallend (und von den oben erwähnten Solvolysen⁷⁾ abweichend) ist die Bildung von *endo*-2-Norbornanol (**31**). Im *exo*-2-Norbornanol aus [5-D]-**28** fanden wir mittels ²H-NMR eine gleichmäßige Verteilung des Deuteriums auf C-1 und C-2.

Durch Photolyse von *syn*-7-Chlor-3-diazo-2-norbornanon (**32**) und anschließende Enthalogenerung erhält man überwiegend Bicyclo[2.1.1]hexan-*exo*-5-carbonsäure (**33**)¹⁰⁾. Hieraus stellten wir über **34** und **35** das Tosylhydrazon **36** her. Bei der Belichtung von [5-D]-**36** in 0.2 N NaOH entstand neben wenig **34** hauptsächlich *exo*-2-Norbornanol mit gleichmäßiger D-Verteilung auf C-1 und C-2. *endo*-2-Norbornanol (**31**) war höchstens in Spuren (0.1%) nachweisbar.

Wie unsere Ergebnisse zeigen, tritt auch bei der Bildung von 2-Norbornylkationen durch Ringerweiterung ein Gedächtniseffekt auf, falls man von den Diazonium-Ionen **29** und **37** ausgeht. Der Effekt ist schwächer ausgeprägt als bei den Homologen **3** und **8**, weist jedoch in die gleiche Richtung: nur aus **3** bzw. **29** entstehen *endo*-Produkte; ihr Anteil ist bei **3** aber wesentlich höher als bei **29**. *endo*-2-Norbornanol entsteht auch aus

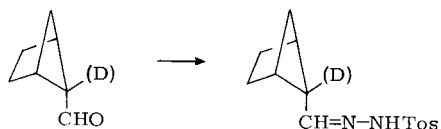


20

21: R = H

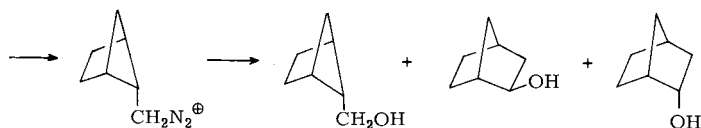
22: R = CH₃

	X
23	OH
24	OBs
25	N ₃
26	NH ₂



27

28



29

23

30

31

aus 26 (HNO₂):

40.5

51.3

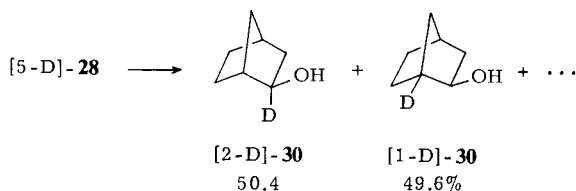
8.2%

aus 28 (NaOH, hν):

39.7

50.8

8.5%



[5-D]-28

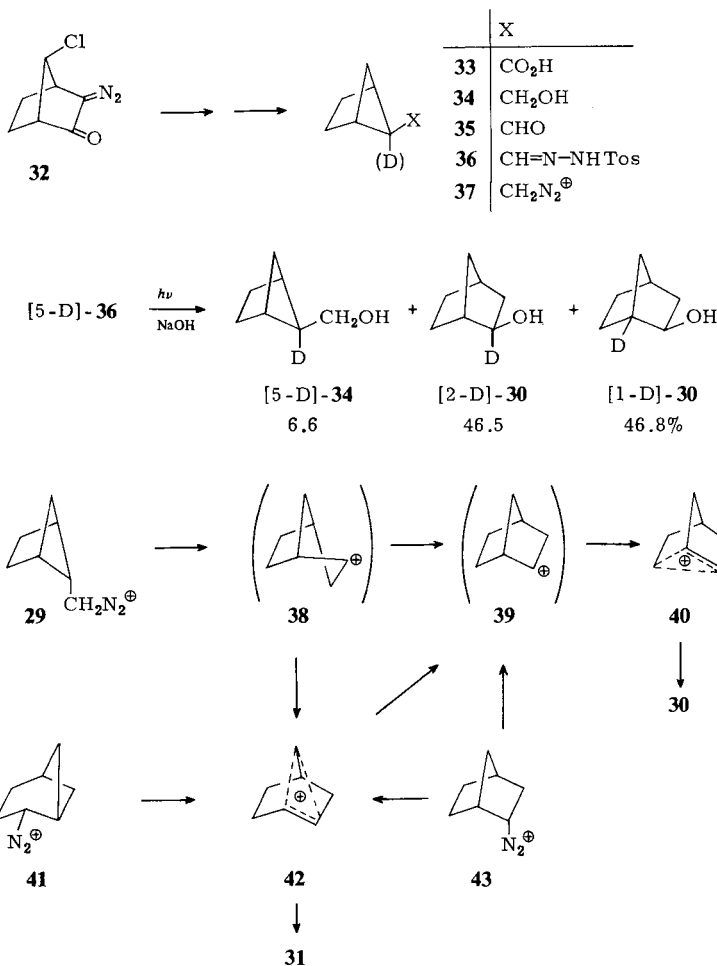
[2-D]-30

50.4

[1-D]-30

49.6%

Bicyclo[3.1.1]heptan-2-diazonium-Ionen (**41**) ($30/31 = 2.0$)¹¹ und aus *endo*-2-Norbornandiazonium-Ionen (**43**) ($30/31 = 8.8$)¹². Als Vorstufe von **31** wird das 7-verbrückte Norbornylkation **42** angesehen¹¹⁻¹³; **41** reagiert vollständig, **43** nur teilweise über **42**. Mit der nucleophilen Substitution von **42** konkurriert seine Umlagerung in das symmetrische (verbrückte oder rasch äquilibrierende) 2-Norbornylkation **40**, das nur *exo*-2-Norbornanol (**30**) ergibt. Ausgehend von **29** liegt das *exo/endo*-Verhältnis $30/31 = 6.1$ zwischen dem von **41** und **43**. Bei der Ringerweiterung wird eine Konformation **38** des 2-Norbornylkations durchlaufen, die zur Wechselwirkung zwischen dem leeren p-Orbital und der C-1 – C-7-Bindung besonders günstig ist. Weder das verdrillte 2-Norbor-

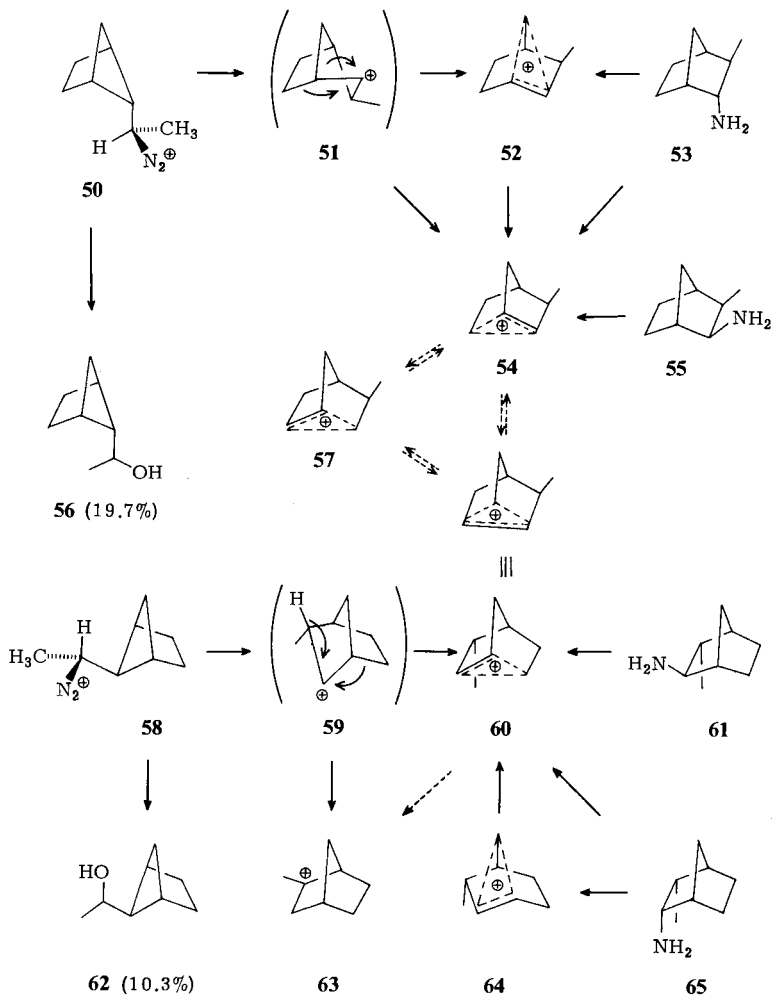
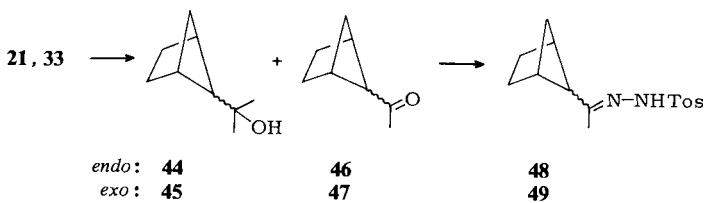


nylkation **38** noch die unsymmetrische (offene) Form **39** sind intermolekular abfangbare Zwischenstufen, wie die gleichmäßige Deuterium-Verteilung in [D]-**30** beweist.

Warum entsteht aus dem Tosylat **15** kein *endo*-2-Norbornylacetat? Wir sehen die Ursache nicht in grundsätzlichen Unterschieden zwischen Desaminierung und Solvolyse, sondern in den abweichenden Reaktionsbedingungen. Mit steigender Temperatur sollte die Umlagerung **42** → **40** beschleunigt werden und das *exo/endo*-Verhältnis **30/31** ansteigen. Diese Erwartung konnten wir experimentell bestätigen¹⁴⁾. Ferner würde bei der Acetolyse von **15** Ionenpaar-Rekombination zu *exo*- und *endo*-2-Norbornyltosylat führen. Beide Tosylate reagieren rascher als **15** und liefern ausschließlich das *exo*-Acetat **18**¹⁵⁾.

1-(Bicyclo[2.1.1]hex-5-yl)ethandiazonium-Ionen (**50**, **58**)

Durch Umsetzung der Carbonsäuren **21** und **33** mit Methyllithium erhielten wir neben den tertiären Alkoholen **44**, **45** als Hauptprodukte die Methylketone **46** und **47**. De-



ren Tosylhydrazone **48** und **49** wurden zur Erzeugung der Diazonium-Ionen **50** und **58** in 0.2 N NaOH belichtet. Dabei entstanden neben den Substitutionsprodukten **56** und **62** durch Ringerweiterung Methylnorbornanole, deren Zusammensetzung in der Tab.

mit den Ergebnissen der Desaminierung von 3-Methyl-2-norbornylaminen^{13,16} verglichen wird.

Tab. Methylnorbornanole durch Ringerweiterung aus **48**, **49** und durch Desaminierung aus **53**, **55**, **61**, **65**^{13,16}

Ion ^{a)}	Methylnorbornanole		48 ^{c)}	53	Ausgangsmaterial		61	65
	CH ₃ ^{b)}	OH ^{b)}			55	49 ^{d)}		
52	<i>e</i> -3	<i>n</i> -2	61.4	43.0	0.5	0.3	–	–
54	<i>e</i> -3	<i>e</i> -2	2.1	4.9	5.6	0.2	0.1	–
	<i>s</i> -7	<i>e</i> -2	24.4	36.7	67.7	1.8	1.5	1.2
57	<i>e</i> -5	<i>e</i> -2	1.5	2.5	4.2	1.2	1.4	1.0
	<i>n</i> -5	<i>e</i> -2	2.1	3.5	6.4	2.0	2.2	1.6
60	<i>n</i> -3	<i>e</i> -2	3.2	5.8	8.9	31.1	57.1	56.7
	<i>a</i> -7	<i>e</i> -2	1.9	3.9	6.0	19.0	36.8	30.1
63	<i>n</i> -2	<i>e</i> -2	1.7	–	0.1	44.4	0.9	–
64	<i>n</i> -3	<i>n</i> -2	–	–	–	–	–	6.6

a) Vorstufe der Methylnorbornanole; Wagner-Meerwein-Paare sind als verbrückte Ionen dargestellt. – b) *e* = *exo*; *n* = *endo*; *s* = *syn*; *a* = *anti*. – c) **48** ergab 19.7% **56** und 80.3% Methylnorbornanole; die Angaben in der Tab. beziehen sich auf die Summe der Methylnorbornanole (= 100). – d) **49** ergab 10.3% **62** und 89.7% Methylnorbornanole; Angaben wie unter c).

Die Gegenüberstellung zeigt, daß selektiv aus **50** *exo*-3-Methyl-2-norbornylkationen (**52** bzw. **54**) und aus **58** *endo*-3-Methylnorbornylkationen (**60**) gebildet werden. Produkte der jeweils anderen Reihe entstehen nur in dem Maß, wie die Kationen **54** und **60** durch 6,2-H-Verschiebung gegenseitig umgewandelt werden. (Die verbrückten Strukturen dienen hier nur zur vereinfachten Darstellung und können durch rasch äquilibrierende Paare offener Ionen ersetzt werden.) Z. B. ergibt **48** von **60** und **57** abgeleitete Produkte in ähnlicher Menge und stimmt hierin mit den Desaminierungen von **53** und **55** überein. Daher kann der direkte Weg **50** → **60** keinen signifikanten Beitrag liefern.

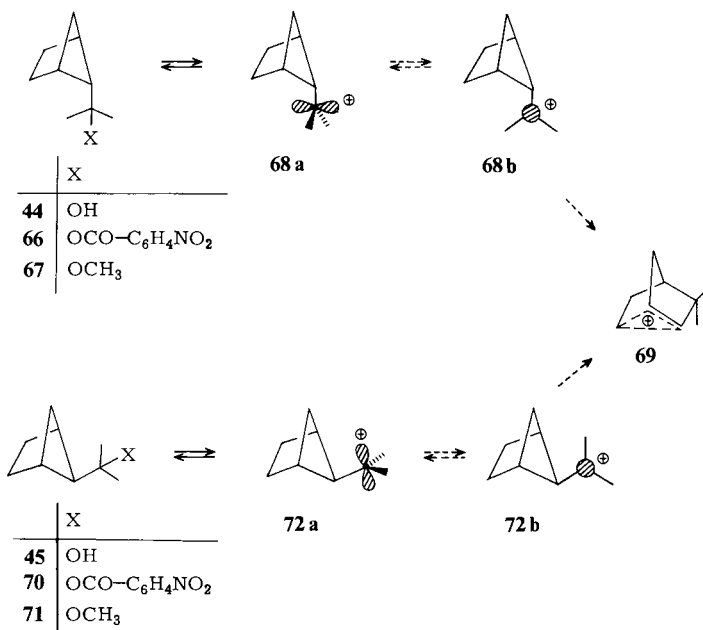
Wir führen die Selektivität der Ringerweiterung auf konformative Ursachen zurück: In den Diazonium-Ionen **50** und **58** weicht die Methylgruppe einer Wechselwirkung mit dem Bicyclohexan-Gerüst aus. Die für **50** gezeichnete Konformation bringt die Methylgruppe in die *exo*-3-Position des entstehenden Norbornylkations. Um aus **50** ein *endo*-3-Methylnorbornylkation zu erzeugen, müßten H und CH₃ ihre Plätze tauschen. Dies führt zur Abstoßung zwischen CH₃ und *endo*-2,3-H. Analoge Überlegungen gelten für **58**, wo die Abstoßung zwischen CH₃ und *anti*-7-H eine Umlagerung zum *exo*-3-Methylnorbornylkation verhindert.

Unter den Reaktionsprodukten von **48** fällt der hohe Anteil an *exo*-3-Methyl-*endo*-2-norbornanol auf, der eine massive Beteiligung des 7-verbrückten Ions **52** anzeigt. Auch die Desaminierung von **53** liefert viel *endo*-Alkohol^{13,17}. Wir haben vermutet, daß die *exo*-3-Methylgruppe eine Verdrillung des Norbornangerüsts (in Richtung auf **51**) bewirkt und damit den Interplanarwinkel zwischen dem entstehenden p-Orbital an C-2 und der C-1 – C-7-Bindung verkleinert¹³. Die noch höhere Ausbeute an *endo*-Alkohol aus **48** bzw. **50** stützt diese Vorstellungen.

Aus **49** entsteht erwartungsgemäß kein *endo*-Alkohol. Jedoch zeichnet sich die Ring-erweiterung von **58** durch den hohen Anteil an 3,2-H-Verschiebung zu *endo*-2-Methyl-*exo*-2-norbornanol aus. Bei keiner anderen Bildungsweise der 3-Methyl-2-norborylkationen wurden vergleichbare Mengen an tertiärem Alkohol beobachtet. Durch Desaminierung von **61** und **65** erhielten wir weniger als 1%; die höchste Ausbeute ergab mit 7% die Acetolyse von *endo*-3-Methyl-*exo*-2-norborylbrosylat¹⁷⁾. Im Zuge der Ringerweiterung von **58** muß eine Konformation **59** des *endo*-3-Methyl-2-norborylkations durchlaufen werden, in der das p-Orbital an C-2 und die C-3-H-Bindung ekliptisch stehen. Im „fertigen“ *endo*-3-Methyl-2-norborylkation (**60**) beträgt der Interplanarwinkel zwischen p-Orbital und C-3-H-Bindung ca. 30°; dies trägt zweifellos zur hohen Aktivierungsenergie der 3,2-H-Verschiebung bei (10.8 kcal/mol für das 2-Norborylkation in Supersäuren¹⁸⁾).

1-(Bicyclo[2.1.1]hex-5-yl)-1-methylethyl-Kationen (68, 72)

Aus den tertiären Alkoholen **44** und **45** erhielten wir nach dem Verfahren von *Brown* und *Peters*¹⁹⁾ die *p*-Nitrobenzoate **66** und **70**. Die Solvolyse von **66** in Aceton/Wasser (1:1) ergab nur **44**, aus **70** entstand **45**. Um eine *O*-Acyl-Spaltung auszuschließen, führten wir Methanolysen von **66** und **70** durch, die zu den entsprechenden Methylethern **67** bzw. **71** führten. Eine Umlagerung zum 3,3-Dimethyl-2-norborylkation (**69**) blieb aus.



Energetische Gründe (die bessere Ladungsstabilisierung der tertiären Kationen **68** bzw. **72** wird durch die kleinere Ringspannung von **69** nicht aufgewogen) halten wir für weniger wahrscheinlich, da das Energieniveau von 2-Norborylkationen nur um 6–7 kcal/

mol über dem tertiären Kationen liegt^{20,21}). Plausibler erscheinen konformative Ursachen: die tertiären Kationen meiden die zur Umlagerung führenden Konformationen **68b** bzw. **72b** wegen abstoßender Wechselwirkung einer Methylgruppe mit dem Bicyclohexangerüst. Die hohe Stereoselektivität der Ringerweiterungsreaktionen von **50** und **58** legt diese Deutung nahe.

Diskussion

Wie unsere Versuche zeigen, wird das Verhalten von 2-Norboryl-kationen durch die Entstehungsgeschichte mitbestimmt. Bei einigen Ringerweiterungen fanden wir einen hohen Anteil ungewöhnlicher Reaktionen (*endo*-Substitution, 3,2-H-Verschiebung). Obwohl das Norbornangerüst relativ starr ist, lassen sich die beobachteten Effekte durch konformative Überlegungen am besten erklären. Dabei wird angenommen, daß Verdrillungen um die C-2 – C-3-Achse die Überlappung des leeren p-Orbitals mit der C-1 – C-7-Bindung bzw. mit der C-3 – H-Bindung begünstigen. Es ist plausibel, daß derartige Konformationen bei der Ringerweiterung durchlaufen werden, aber es ist äußerst unwahrscheinlich, daß verdrillte Norbornylkationen (**38**, **51**, **59**) einem Potentialminimum entsprechen. Die Vorstellung, daß Reaktionsverzweigungen nur von Zwischenstufen (Potentialminima) aus erfolgen können, wird zunehmend fragwürdig. Eine solche Entwicklung ist auch auf anderen Gebieten (z. B. bei Diradikalen²²) festzustellen; sie begrenzt die Aussagekraft von Reaktionsmechanismen.

Experimenteller Teil

Bicyclo[2.1.1]hex-endo-5-ylmethanamin (**26**): Belichtung von 3-Diazo-2-norbornanon (**20**) in Methanol ergab mit 49% Ausb. ein Gemisch aus 81% Bicyclo[2.1.1]hexan-*endo*-5-carbonsäuremethylester (**22**), 11% *exo*-Ester und 8% Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-on (Nortricyclanon). Die Komponenten ließen sich durch präp. GC (4.5-m-Säule mit 20% Polypropylenglycol auf Chromosorb P, 120°C) trennen; ihre Spektren stimmten mit den Angaben in Lit.⁸) überein. Reduktion des reinen *endo*-Esters **22** mit Lithiumalanat in Ether lieferte quantitativ Bicyclo[2.1.1]hex-*endo*-5-ylmethanol (**23**)⁷.

0.75 g (5.9 mmol) **23** in 15 ml Pyridin wurden bei –10°C portionsweise mit 1.6 g (6.2 mmol) 4-Brombenzolsulfonylchlorid versetzt. Nach 1 h bei –10°C und 12 h bei Raumtemp. gab man unter Eiskühlung 20 ml Wasser hinzu, ließ 4 h bei Raumtemp. rühren, goß in 45 g Eis und 55 ml konz. Salzsäure und schüttelte 4mal mit je 50 ml Ether aus. Die vereinigten Etherauszüge wurden mit 10proz. Salzsäure und gesätt. NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Den Rückstand (0.30 g, 16%) löste man in 15 ml Dimethylsulfoxid, gab 0.30 g Natriumazid zu und rührte 40 h bei 80°C. Man goß in 250 ml Eiswasser, sättigte mit Natriumchlorid und schüttelte 5mal mit je 30 ml Ether aus. Die Etherauszüge wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und auf 5 ml eingengt (ν_{N_3} 2090 cm⁻¹). Man gab 50 ml trockenen Ether und 0.5 g Lithiumalanat zu und rührte 15 h bei Raumtemp. Nach üblicher Aufarbeitung und gaschromatographischer Abtrennung (4-m-Säule, 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 100°C) erhielten wir 57 mg (52%) **26**. – IR (CCl₄): 3360, 3280, 3180, 2940, 2878, 1545, 1482, 1470, 1456, 1397, 1350, 1322, 1304, 1288, 1258, 1242, 1225, 1218, 1196, 1146, 1128, 1095, 1060, 1030, 998, 975, 860, 670 cm⁻¹. – NMR (D₂O/DCl): δ = 0.81 d (J = 6.5 Hz, 1 H), 1.2–2.1 m (6H), 2.5 m (2H), 2.57 d (J = 7.4 Hz, 2H) (NH₂ fehlt wegen Austausch mit dem Lösungsmittel).

C₇H₁₃N (111.2) Ber. C 75.62 H 11.78 N 12.60 Gef. C 75.64 H 11.82 N 12.43

43 mg (0.39 mmol) **26** wurden in 10 ml Wasser aufgenommen und mit verd. Perchlorsäure ein pH-Wert von 3.5 (Glaselektrode) eingestellt. Man überschichtete mit 10 ml Ether und tropfte 55 mg (0.8 mmol) Natriumnitrit in 1 ml Wasser zu, wobei durch gleichzeitige Zugabe von verd. Perchlorsäure der pH-Wert konstant gehalten wurde. Nach 24 h trennte man die Etherphase ab, sättigte die wäßrige Phase mit Natriumchlorid und schüttelte 3mal mit 20–30 ml Ether aus. Die vereinigten Etherauszüge trocknete man über Magnesiumsulfat, engte auf 20 ml ein, gab eine Spatelspitze Lithiumalanat zu und erhitze 1 h unter Rückfluß (Entfernung von Salpetrigsäureestern). Man hydrolysierte mit wenig Wasser, wusch den Aluminiumhydroxid-Niederschlag gründlich mit Ether, trocknete die vereinigten Etherlösungen über Magnesiumsulfat, engte durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen ein und untersuchte durch GC. *exo*-2-Norbornanol (**30**) (51.3%), *endo*-2-Norbornanol (**31**) (8.2%) und **23** (40.5%) wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert (140-m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax, 120°C, und 30-m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 70°C).

Bicyclo[2.1.1]hexan-endo-5-carbaldehyd-tosylhydrazon (**28**): 4.5 g (32 mmol) des Produktgemischs aus der Belichtung von **20** in Methanol (s. o.) wurden in 25 ml Ether gelöst zu 1.0 g (26 mmol) Lithiumalanat in 50 ml Ether getropft. Man erhitze 0.5 h unter Rückfluß und hydrolysierte dann unter Eiskühlung mit 30proz. Kaliumnatriumtartrat-Lösung. Der Niederschlag wurde abgesaugt und 3mal mit Ether gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Abdestillieren des Ethers blieben 3.64 g (93%) eines Gemischs aus 75% *endo*-Alkohol **23**, 15% *exo*-Alkohol **34** und 10% Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-ol (Nortricyclanol).

Zu einer Lösung von 6.14 g (48 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 140 ml trockenem Methylenchlorid gab man bei 0°C unter Argon 4.8 ml (66 mmol) Dimethylsulfoxid. Man kühlte auf –23°C ab, gab eine Lösung von 3.58 g (30 mmol) Alkoholgemisch in 12 ml Methylenchlorid hinzu und rührte 3 h bei –20°C. Anschließend tropfte man 4.8 g (48 mmol) Triethylamin in 12 ml Methylenchlorid zu, entfernte die Kühlung und verdünnte nach 5 min (–10°C) mit 50 ml Ether. Das Reaktionsgemisch wurde in einen Schütteltrichter mit 250 ml Ether gegeben und mit 1proz. Salzsäure sowie mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und dem Abdestillieren der Lösungsmittel erhielt man durch Kurzwegdestillation i. Vak. 3.04 g eines Produktgemischs, das 65% *endo*-Aldehyd **27** und 10% *exo*-Aldehyd **35** neben nicht umgesetzten Alkoholen enthielt. Durch präp. GC (2.5-m-Säule mit 15% Siliconöl DC 200 auf Chromosorb P, 70°C) ließ sich der *endo*-Aldehyd **27** in 98proz. Reinheit gewinnen. Auch bei –20°C unter Inertgas war **27** nicht haltbar (Polymerisation?). – IR (CCl₄): 2965, 2880, 2790, 2695, 1713, 1478, 1452, 1382, 1335, 1300, 1282, 1222, 1195, 1145, 1112, 1080, 1022, 1000, 935, 894, 863 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ = 0.82 d (*J* = 6.6 Hz, 1H), 1.2–2.2 m (5H), 2.32 s (br, 1H), 2.83 s (br, 1H), 9.55 s (1H).

Zu einer Lösung von 0.32 g (1.7 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazid in 2 ml Methanol gab man 10 Tropfen mit Chlorwasserstoff gesättigtes Methanol und 0.19 g (1.7 mmol) **27**. Nach 15 h bei Raumtemp. setzte man tropfenweise Wasser zu. Das Tosylhydrazon **28** fiel zunächst ölig aus und wurde in der Kälte fest. Ausb. 0.19 g (40%), Schmp. 108–109°C (aus Methanol/Wasser). – IR (KBr): 3420, 3185, 2970, 2958, 2882, 1595, 1560, 1540, 1495, 1485, 1448, 1405, 1368, 1330, 1312, 1309, 1292, 1197, 1187, 1170, 1122, 1092, 1060, 1020, 1010, 960, 938, 930, 862, 830, 819, 710, 665 cm⁻¹.

C₁₄H₁₈N₂O₂S (278.4) Ber. C 60.41 H 6.52 N 10.06 Gef. C 60.57 H 6.56 N 10.20

Eine Lösung von 35 mg (0.13 mmol) **28** in 10 ml 0.2 N NaOH wurde in einem Ringgefäß aus Duran 1 h mit einer 125-W-Quecksilber-Hochdrucklampe (Hanau Q 81) bestrahlt. Man sättigte die Lösung mit Natriumchlorid und schüttelte 3mal mit je 10 ml Ether aus. Nach Trocknen der Etherauszüge über Magnesiumsulfat wurde die Hauptmenge des Ethers durch Destillation über

eine Vigreux-Kolonnen entfernt. GC der konzentrierten Lösung zeigte 50.8% **30**, 8.5% **31** und 39.7% **23**.

Die Darstellung von [5-D]-**28** verlief analog, wobei die Belichtung von **20** in CH₃OD durchgeführt und [5-D]-**22** durch präp. GC abgetrennt wurde. Das NMR-Spektrum von [5-D]-**23** zeigte für die CH₂OH-Gruppe bei δ 3.33 ein 1 : 1 : 1-Triplett ($J = 1.1$ Hz) statt des d ($J = 7$ Hz) von **23**. 2.38 g [5-D]-**27** (90% rein) wurden in [5-D]-**28** übergeführt und das rohe Tosylhydrazon in 750 ml 0.2 N NaOH belichtet. Nach Aufarbeitung wie oben erhielten wir 0.75 g Alkohole, aus denen **30** durch präp. GC (4.5-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 110 °C) abgetrennt wurde (Reinheit 99.6%). Die Deuteriumverteilung wurde durch ²H-NMR-Spektroskopie bestimmt (38.39 MHz, Bruker WM-250).

[5-D]Bicyclo[2.1.1]hexan-*exo*-5-carbaldehyd-tosylhydrazon ([5-D]-**36**): 8.5 g (50 mmol) *syn*-7-Chlor-3-diazobicyclo[2.2.1]heptan-2-on (**32**)¹⁰ wurden in 240 ml 1,4-Dioxan und 85 ml D₂O mit einem 125-W-Quecksilber-Hochdruckbrenner belichtet, bis das IR-Spektrum keine Diazobande mehr zeigte (ca. 20 h). Man engte auf ca. 30 ml ein, nahm den teilweise festen Rückstand in 150 ml Ether auf und schüttelte die Etherphase 5 mal mit je 50 ml gesätt. NaHCO₃-Lösung aus. Die wäßrige Phase wurde 2 mal mit Ether extrahiert und anschließend unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure angesäuert. Ausschütteln mit Ether (5 mal 80 ml), Trocknen der Etherauszüge über Magnesiumsulfat und Einengen i. Vak. ergab 5.25 g (65%) rohe *anti*-6-Chlorbicyclo[2.1.1]hexan-5-carbonsäure. Sie wurde in 150 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst und nach Zugabe von 46.5 ml *tert*-Butylalkohol und 5.16 g (0.74 mol) Lithium bis zum Abklingen der exothermen Reaktion gerührt. Anschließend erhitze man 2 h unter Rückfluß und goß dann in 400 ml Eiswasser. Nach Abziehen des Tetrahydrofurans im Rotationsverdampfer säuerte man unter Eiskühlung mit konz. Salzsäure an und schüttelte 5 mal mit je 100 ml Ether aus. Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Abziehen des Ethers i. Vak. hinterließ 3.84 g (94%) rohe Bicyclo[2.1.1]-hexan-5-carbonsäure, nach GC der Methylester 89.3% [5-D]-**33** und 10.7% [5-D]-**21**.

Das rohe Säuregemisch wurde mit Lithiumalanat in Ether reduziert, Ausb. 82%, [5-D]-**34** und [5-D]-**23** entstanden im Verhältnis 9 : 1. Oxidation nach der Vorschrift für **27** (Ausb. 67%) und präp. GC ergab den unbeständigen Aldehyd [5-D]-**35** (Reinheit 98–99%). – IR (CCl₄): 2960, 2880, 2815, 2715, 1704, 1480, 1465, 1452, 1392, 1348, 1302, 1281, 1252, 1219, 1199, 1188, 1168, 1149, 1103, 1080, 1067, 1005, 952, 900, 880, 855, 738, 685 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): $\delta = 1.09$ d ($J = 7.5$ Hz, 1H), 1.64 s (br, 4H), 2.32 d (br, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.8 m (2H), 10.8 s (1H).

Nach der Vorschrift für **28** erhielten wir das Tosylhydrazon [5-D]-**36**, Ausb. 62%, Schmp. 128–129 °C (Zers.) (aus Methanol/Wasser). – IR (KBr): 3400, 3208, 2980, 2900, 2880, 2200, 2180, 1615, 1597, 1490, 1442, 1390, 1363, 1321, 1305, 1302, 1292, 1279, 1250, 1233, 1196, 1187, 1164, 1148, 1096, 1073, 1015, 1009, 964, 933, 915, 860, 852, 830, 819, 708, 674 cm⁻¹.

C₁₄H₁₇DN₂O₂S (279.4) Ber. C 60.19 H + D 6.85 N 10.03 Gef. C 60.24 H + D 6.70 N 10.08

Die Belichtung von [5-D]-**36** nach der Vorschrift für **28** ergab 93.3% [D]-**30**, 6.6% [5-D]-**34** und eine Spur (0.1%) [D]-**31**. Zur Abtrennung von [D]-**30** durch präp. GC wurden 0.48 g [5-D]-**36** in 100 ml 0.2 N NaOH eingesetzt.

1-(Bicyclo[2.1.1]hex-*endo*-5-yl)-1-ethanon-tosylhydrazon (**48**): Bicyclo[2.1.1]hexan-*endo*-5-carbonsäure (**21**), Schmp. 55–56 °C, wurde durch alkalische Hydrolyse des gaschromatographisch abgetrennten Methylesters **22** erhalten²³). Zu 0.50 g (4 mmol) **21** in 25 ml trockenem Ether tropfte man bei 0 °C innerhalb von 10 min 4.5 ml einer 1.78 M Lösung von Methylolithium in Ether. Nach weiteren 10 min goß man in eine Mischung von 25 ml gesätt. Ammoniumchloridlösung und Eis, trennte die organische Phase ab und schüttelte die wäßrige Phase 4 mal mit je 30 ml Ether aus. Die vereinigten Etherlösungen wusch man mit gesätt. Ammoniumchloridlösung

sowie mit Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte den Ether über eine Vigreux-Kolonnen ab. GC des Rückstands zeigte 30% **44** und 70% **46**. Nach präp. Trennung (2.5-m-Säule mit 20% Marlophen auf Chromosorb P, 110°C) erhielt man 106 mg (21%) reines **46**, dessen Spektren mit den Literaturangaben²³⁾ übereinstimmen.

Aus **46** wurde nach der Vorschrift für **28** das Tosylhydrazon **48** dargestellt; Ausb. 70%, Schmp. 132°C (aus Methanol/Wasser). – IR (KBr): 3410, 3215, 3070, 2980, 2960, 2930, 2905, 2880, 1620, 1599, 1495, 1480, 1455, 1402, 1382, 1371, 1335, 1308, 1295, 1288, 1266, 1240, 1235, 1212, 1200, 1188, 1169, 1145, 1127, 1092, 1049, 1018, 993, 969, 959, 929, 905, 860, 852, 843, 832, 815, 802, 779, 711, 681, 662 cm⁻¹.

C₁₅H₂₀N₂O₂S (292.4) Ber. C 61.62 H 6.89 N 9.58 Gef. C 61.54 H 6.91 N 9.60

Die Belichtung von **48** in 0.2 N NaOH folgte den Angaben für **28**. Zur Darstellung und GC-Analyse der Methyl-2-norbornanole vgl. Lit.¹³⁾. *1-(Bicyclo[2.1.1]hex-endo-5-yl)ethanol* (**56**) erhielten wir durch Reduktion von **46** mit Lithiumalanat in Ether, Ausb. 26% (nach präp. GC auf 2.5-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH, 110°C, Reinheit 99.3%). – IR (Film): 3300, 2980, 2930, 2884, 1482, 1456, 1420, 1371, 1335, 1308, 1289, 1242, 1228, 1198, 1170, 1155, 1124, 1071, 1029, 1012, 975, 947, 902, 884, 858, 831, 807 cm⁻¹. – NMR (CCl₄, HO mit D₂O ausgetauscht): δ = 0.75 d (*J* = 6.6 Hz, 1H), 0.97 d (*J* = 6.3 Hz, 3H), 1.1–1.7 m (6H), 2.4 m (2H), 3.33 dq (*J* = 9.4 und 6.3 Hz, 1H).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.13 H 11.17

1-(Bicyclo[2.1.1]hex-exo-5-yl)-1-ethanon-tosylhydrazon (**49**): Ein Gemisch der Carbonsäuren **33** und **21** (9 : 1, s. o.) wurde nach der Vorschrift für **46** mit Methylolithium umgesetzt, Ausb. 78%. Aus dem Produktgemisch, das nur wenig tertiäre Alkohole enthielt, wurde das Keton **47** durch präp. GC abgetrennt (4-m-Säule mit 15% Fluorsilikonöl QF 1 auf Chromosorb P, 100°C). – IR (CCl₄): 2959, 2880, 1700, 1478, 1455, 1422, 1358, 1289, 1279, 1247, 1204, 1198, 1177, 1169, 1119, 1056, 969, 954, 907, 862, 831, 690 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ = 0.97 t (*J* = 7.4 Hz, 1H), 1.7 s (br, 4H), 1.9–2.5 m (5H), darin 2.08 s und 2.25 d (*J* = 7.4 Hz), 2.7–2.8 m (2H).

C₈H₁₂O (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.48 H 9.84

Bei der Umsetzung von **47** mit *p*-Toluolsulfonsäure-hydrazid nach der Vorschrift für **28** fiel das Tosylhydrazon **49** als Feststoff an (Ausb. 69%), ließ sich jedoch nicht umkristallisieren. Die Reinigung erfolgte durch Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie an RP 20 (5 μm) mit Methanol/Wasser (57 : 43). Unter diesen Bedingungen ließen sich **48** und **49** trennen. Wir erhielten **49** mit 99proz. Reinheit, Schmp. 140–141°C (Zers.). – IR (KBr): 3400, 3199, 2982, 2960, 2930, 2880, 1645, 1598, 1494, 1447, 1392, 1370, 1336, 1310, 1294, 1279, 1254, 1242, 1210, 1203, 1195, 1168, 1112, 1093, 1037, 1021, 1000, 925, 907, 881, 865, 842, 835, 810, 708, 675 cm⁻¹.

C₁₅H₂₀N₂O₂S (292.4) Ber. C 61.62 H 6.89 N 9.58 Gef. C 61.67 H 6.95 N 9.57

49 wurde nach den Angaben für **28** belichtet; zur GC-Analyse der Produkte vgl. Lit.¹³⁾. *1-(Bicyclo[2.1.1]hex-exo-5-yl)ethanol* (**62**) erhielten wir durch Reduktion von **47** mit Lithiumalanat in Ether, Ausb. 46% nach Reinigung durch präp. GC (2.5-m-Säule mit 20% Polypropylenglycol auf Chromosorb P, 110°C). – IR (CCl₄): 3600, 3315, 2955, 2880, 1480, 1462, 1450, 1372, 1328, 1279, 1247, 1210, 1182, 1165, 1100, 1070, 1058, 1045, 998, 965, 944, 896, 882, 869 cm⁻¹. – NMR (CCl₄, HO mit D₂O ausgetauscht): δ = 0.8–1.5 m (5H), darin 0.94 t (*J* = 6.5 Hz), 1.12 d (*J* = 6 Hz), 1.32 t (*J* = 7 Hz), 1.63 s (br, 4H), 1.9–2.3 m (2H), 2.5–2.7 m (1H), 4.02 dq (*J* = 9.3 und 6.0 Hz, 1H).

C₈H₁₄O (126.2) Ber. C 76.14 H 11.18 Gef. C 76.24 H 11.23

1-(Bicyclo[2.1.1]hex-5-yl)-1-methylethyl-4-nitrobenzoate (**66**, **70**): Die tertiären Alkohole **44** und **45** wurden durch Umsetzung des Esters **22** (*endo* : *exo* = 8 : 1) bzw. des Ketons **47** (*exo* : *endo*

= 9:1) mit Methyllithium dargestellt (Ausführung wie bei **46** beschrieben, Ausb. 70–80%). Die Abtrennung in reiner Form (>99%) erfolgte durch präp. GC (4-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 120°C).

1-(Bicyclo[2.1.1]hex-endo-5-yl)-1-methylethanol (44): IR (Film): 3410, 2975, 2960, 1462, 1362, 1289, 1251, 1231, 1203, 1192, 1158, 1112, 1056, 1020, 1003, 982, 950, 922, 902, 852, 829, 780, 764 cm⁻¹. – NMR (CCl₄, HO mit D₂O ausgetauscht): δ = 0.63 d (*J* = 6 Hz, 1H), 0.8–1.8 m (10H), darin 1.09 s, 1.8–2.2 m (2H), 2.4–2.65 m (2H).

1-(Bicyclo[2.1.1]hex-exo-5-yl)-1-methylethanol (45): IR (CCl₄): 3600, 3450, 2955, 2878, 1458, 1373, 1362, 1318, 1286, 1252, 1210, 1182, 1158, 1113, 959, 933, 922, 882, 840 cm⁻¹. – NMR (CCl₄, HO mit D₂O ausgetauscht): δ = 0.85 t (*J* = 6.8 Hz, 1H), 1.22 s (6H), 1.36 d (*J* = 6.8 Hz, 1H), 1.62 s (br, 4H), 2.5 s (br, 1H), 2.6 m (2H).

C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 **44**: Gef. C 76.92 H 11.43

45: Gef. C 77.03 H 11.42

Die tertiären Alkohole wurden analog Lit.⁹⁾ mit *n*-Butyllithium und anschließend mit 4-Nitrobenzoylchlorid umgesetzt.

1-(Bicyclo[2.1.1]hex-endo-5-yl)-1-methylethyl-4-nitrobenzoat (66): Ausb. 71%, Schmp. 101°C (aus *n*-Hexan).

1-(Bicyclo[2.1.1]hex-exo-5-yl)-1-methylethyl-4-nitrobenzoat (70): Ausb. 83%, Schmp. 104–105°C (aus *n*-Hexan).

C₁₆H₁₉NO₄ (289.3) Ber. C 66.42 H 6.62 N 4.84 **66**: Gef. C 66.46 H 6.68 N 4.86

70: Gef. C 66.49 H 6.50 N 5.05

30 mg (0.1 mmol) der 4-Nitrobenzoate wurden in 4 ml Aceton und 4 ml Wasser mit 0.2 g Calciumcarbonat 7 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnte man mit 40 ml Wasser und schüttelte 4mal mit je 20 ml Ether aus. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurden die Etherauszüge durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen auf 1 ml eingengt. GC zeigte als einzige Reaktionsprodukte die tertiären Alkohole **44** bzw. **45**; die Abwesenheit von Dimethyl-2-norbornanolen wurde mit Vergleichspräparaten²⁴⁾ überprüft.

30 mg (0.1 mmol) der 4-Nitrobenzoate wurden in 5 ml Methanol unter Zusatz von 30 µl 2,6-Lutidin 5 d unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben durch Verteilung zwischen Ether und Wasser. GC zeigte die Methylether **67** bzw. **71** neben Spuren der Alkohole **44** bzw. **45**. Der Vergleich mit einer Photolyse von 3,3-Dimethyl-2-norbornanon-tosylhydrazon²⁵⁾ in CH₃OH/CH₃ONa bewies die Abwesenheit von Methoxy-dimethylnorbornanen.

Die Methylether **67** und **71** wurden aus den entsprechenden Alkoholen mit Diazomethan (0°C, Ether, BF₃-Katalyse²⁶⁾) dargestellt und durch präp. GC gereinigt (4-m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 120°C).

endo-5-(1-Methoxy-1-methylethyl)bicyclo[2.1.1]hexan (67): IR (CCl₄): 2979, 2885, 2825, 1467, 1426, 1392, 1378, 1362, 1290, 1250, 1209, 1200, 1152, 1120, 1080, 932, 863, 696 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ = 0.62 d (*J* = 6.0 Hz, 1H), 0.9–2.1 m (12H), darin 1.15 s, 2.55 m (2H), 3.10 s (3H).

exo-5-(1-Methoxy-1-methylethyl)bicyclo[2.1.1]hexan (71): IR (CCl₄): 2955, 2880, 2830, 1467, 1375, 1362, 1280, 1268, 1247, 1219, 1209, 1189, 1150, 1121, 1079, 1058, 971, 949, 882, 850, 831 cm⁻¹. – NMR (CCl₄): δ = 0.8 t (*J* = 7 Hz, 1H), 1.15 s (6H), 1.38 d (*J* = 7 Hz, 1H), 1.6 s (br, 4H), 2.4 s (br, 3H), 3.12 s (3H).

C₁₀H₁₈O (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 **67**: Gef. C 77.78 H 11.74

71: Gef. C 77.79 H 11.78

- 1) 37. Mittel.: *W. Kirmse* und *G. Hellwig*, Chem. Ber. **115**, 2744 (1982).
- 2) *J. A. Berson*, Angew. Chem. **80**, 765 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 779 (1968).
- 3) *J. A. Berson* und *P. Reynolds-Warnhoff*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 682 (1962); **86**, 595 (1964); *J. A. Berson* und *D. Willner*, ebenda **84**, 675 (1962); **86**, 609 (1964).
- 4) *H. L. Goering* und *G. N. Fickes*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 2848, 2856, 2862 (1968).
- 5) *C. J. Collins*, Chem. Soc. Rev. **4**, 251 (1975).
- 6) *J. A. Berson*, *D. S. Donald* und *W. J. Libbey*, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5580 (1969).
- 7) *K. B. Wiberg* und *B. A. Hess*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 4433 (1966).
- 8) *K. B. Wiberg*, *B. R. Lowry* und *T. H. Colby*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 3998 (1961).
- 9) *E. J. Corey* und *C. U. Kim*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7586 (1972).
- 10) *J. Meinwald*, *C. Blomquist-Jensen*, *A. Lewis* und *C. Swithenbank*, J. Org. Chem. **29**, 3469 (1964).
- 11) *W. Kirmse* und *R. Siegfried*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6564 (1968), und unveröffentl. Resultate.
- 12) *W. Kirmse* und *R. Siegfried*, J. Am. Chem. Soc. (im Druck); zur Desaminierung in Eisessig vgl. *E. J. Corey*, *J. Casanova*, *P. A. Vatakencherry* und *R. Winter*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 169 (1963); *J. A. Berson* und *A. Remanick*, ebenda **86**, 1749 (1964).
- 13) *W. Kirmse*, *M. Hartmann*, *R. Siegfried*, *H. J. Wroblowsky*, *B. Zang* und *V. Zellmer*, Chem. Ber. **114**, 1793 (1981).
- 14) *J. Streu*, Diplomarbeit, Univ. Bochum 1981.
- 15) *S. Winstein* und *D. S. Trifan*, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1147, 1154 (1952).
- 16) Die Angaben für **53** und **55** weichen etwas von den früher¹³⁾ mitgeteilten ab. Die damals beobachtete partielle Isomerisierung von *syn-7-Methyl-exo-2-norbornanol* konnte durch verbesserte GC-Bedingungen vermieden werden.
- 17) *J. A. Berson*, *A. W. McRowe* und *R. G. Bergman*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 2573 (1967).
- 18) *M. Saunders*, *P. v. R. Schleyer* und *G. A. Olah*, J. Am. Chem. Soc. **86**, 5680 (1964); *G. A. Olah*, Acc. Chem. Res. **9**, 41 (1976).
- 19) *H. C. Brown* und *E. N. Peters*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 2899 (1975).
- 20) *J. J. Solomon* und *F. H. Field*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 1567 (1976).
- 21) *E. M. Arnett*, *N. Pienta* und *C. Petro*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 398 (1980).
- 22) *W. Grimme*, *L. Schumachers*, *W. R. Roth* und *R. Breuckmann*, Chem. Ber. **114**, 3197 (1981).
- 23) *K. B. Wiberg*, *B. R. Lowry* und *B. J. Nist*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 1594 (1962).
- 24) *A. Colter*, *E. C. Friedrich*, *N. J. Holness* und *S. Winstein*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 378 (1965).
- 25) *A. Nickon*, *J. L. Lambert* und *J. E. Oliver*, J. Am. Chem. Soc. **88**, 2787 (1966).
- 26) *E. Müller*, *M. Bauer* und *W. Rundel*, Z. Naturforsch., Teil A **14**, 209 (1959).

[209/82]