

Zur thermischen Isomerisierung des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ens: Bildung und Abfangreaktionen von 1,2,3-Cycloheptatrien^{1,2)}

Hans-Georg Zoch^a, Günter Szeimies^{*a}, Roland Römer^a, Gabriel Germain^b
und Jean-Paul Declercq^b

Institut für Organische Chemie der Universität München^a,
Karlst. 23, D-8000 München 2, und

Laboratoire de Chimie Physique et de Cristallographie de l'Université de Louvain^b,
Bâtiment Lavoisier, Place L. Pasteur, B-1348 Louvain-la-Neuve

Eingegangen am 27. Oktober 1982

Die Reaktion von (7-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)trimethylsilan (**1d**) mit Kaliumfluorid oder Caesiumfluorid in Dimethylsulfoxid führt zur Bildung von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (**2**), das sich oberhalb von 80°C praktisch vollständig in das 1,2,3-Cycloheptatrien (**6**) umlagert. Als kurzlebige, reaktive Zwischenstufe ergibt **6** mit zahlreichen 1,3-Dienen und mit einigen 1,3-Dipolen Cycloadditionsprodukte. Das Primäraddukt von **6** an *N*, α -Diphenylnitron isomerisiert bei Raumtemperatur zum Brückenkopfolefin **41**, dessen Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde. Erzeugt man **6** über **2** aus 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1f**) und Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran oberhalb von 30°C, so entsteht aus dem Cyclocumulen **6** auch in Gegenwart von Anthracen hauptsächlich der Enolether **8**.

On the Thermal Isomerization of Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ene: Formation and Trapping Reactions of 1,2,3-Cycloheptatriene^{1,2)}

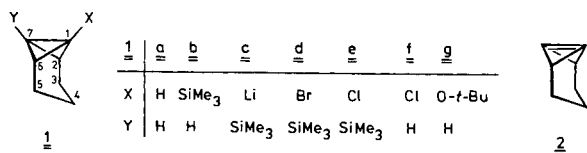
The reaction of (7-bromotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-yl)trimethylsilane (**1d**) with potassium fluoride or cesium fluoride in dimethyl sulfoxide led to the formation of tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ene (**2**) which, above 80°C, rearranged almost completely to 1,2,3-cycloheptatriene (**6**). **6**, as a short-lived reactive intermediate, afforded cycloaddition products with numerous 1,3-dienes and with some 1,3-dipoles. The primary adduct of **6** with *N*, α -diphenylnitron isomerized at room temperature to the bridgehead olefin **41**, the structure of which has been established by an x-ray analysis. When **6** was generated *via* **2** from 1-chlorotricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane (**1f**) and potassium *tert*-butoxide in tetrahydrofuran above 30°C, the cyclocumulene **6** even in the presence of anthracene yielded the vinyl ether **8**.

Organosilane mit austrittsfähigen Gruppen in der β -Position zum Silicium unterliegen beim Einwirken von Fluoridionen der β -Eliminierung^{3,4)}. Alkene^{5,6)}, Alkine⁷⁾, Allene⁸⁾, Allenoxide⁹⁾, Cyclopropene¹⁰⁾ und ein hochgespanntes Brückenkopfolefin¹¹⁾ sind auf diese Weise erhalten worden. Die Fluorid-induzierte Entsililyerung geeigneter Organosilane gibt sich damit als potente Eliminierungsmethode zu erkennen. Für uns war von Interesse, ob mit diesem Verfahren auch Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate erzeugt werden können.

A. Ausgangsprodukte und Vorstudien

Als Studienobjekt dieser Arbeit diente das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-System **1**. Die für die entsilylierende Eliminierung geeigneten Ausgangsprodukte **1d** und **1e** ließen

sich leicht aus der Stammverbindung **1a** darstellen. Nach Metallierung von **1a** am aciden Brückenkopf C-1 mit *n*-Butyllithium (BuLi) und nach Reaktion der lithiumorganischen Zwischenstufe mit Chlortrimethylsilan wurde das zu 65% anfallende Silan **1b** erneut mit BuLi am zweiten Brückenkopf C-7 zu **1c** lithiiert. **1c** wurde schließlich mit *p*-Toluolsulfonylbromid¹²⁾ zu 46% in das Bromid **1d** und mit *p*-Toluolsulfonylchlorid¹²⁾ zu 38% in das Chlorid **1e** übergeführt.



Das Zielmolekül der Fluorid-induzierten Eliminierung von **1d** oder **e** war das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (**2**), das uns aus vorangegangenen Untersuchungen^{13,14)} als hochreaktive, kurzlebige Zwischenstufe bekannt war und das mit einigen 1,3-Dienen über die Diels-Alder-Reaktion [4.1.1]- bzw. [3.1.1]Propellane geliefert hatte. Es lag deshalb nahe, die Entsilylierung der Halogenide **1d** und **e** in Gegenwart eines 1,3-Diens vorzunehmen. Die erfolgreiche Eliminierung zu **2** sollte sich dann durch die Bildung des entsprechenden Propellans zu erkennen geben.

Die für die Entsilylierung von **1d** erforderlichen Reaktionszeiten hingen stark von der Wahl des Solvens ab. Die Zeitspannen, nach denen sich Lösungen aus **1d** und Tetraphenylcyclopentadienon im Unterschuß bei Zugabe von Cäsiumfluorid (CsF) entfärbten, unterschieden sich deutlich. Für einige aprotische Solvenzien wurde folgende Sequenz, geordnet nach zunehmender Reaktionsdauer, ermittelt: Hexamethylphosphorsäuretriamid \approx Dimethylsulfoxid (DMSO) < Dimethylformamid < Acetonitril \ll 1,2-Dimethoxyethan.

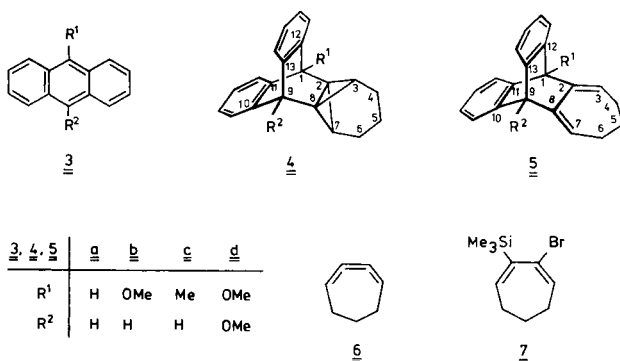
Auch die Fluoridionenquelle hatte Einfluß auf die Geschwindigkeit der Entsilylierung von **1d**. In DMSO, das wir in allen weiteren Experimenten als Solvens verwendeten, reagierte **1d** mit CsF bei 25 °C etwa ebenso rasch wie mit KF bei 55 °C. KF und CsF wurden unmittelbar vor Benutzung im Hochvakuum bei 100 °C getrocknet¹⁵⁾. Beide Salze lösten sich in DMSO zwischen 25 und 100 °C nur spärlich; bei den Reaktionen mit **1d** blieb stets der größte Teil des Fluorids als Bodensatz ungelöst. Nur bei intensivem Rühren war deshalb der Verbrauch an **1d** hoch.

Weiterhin wurde gefunden, daß unter vergleichbaren Bedingungen das Chlorid **1e** erheblich langsamer entsilyliert wurde als das Bromid **1d**. Da letzteres in besserer Ausbeute zugänglich ist, haben wir die folgenden Untersuchungen nur mit dem Bromid **1d** durchgeführt.

B. Mechanistische Studien zur Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en/ 1,2,3-Cycloheptatrien-Umlagerung

Die Reaktion von **1d** mit KF in DMSO bei 54 °C in Gegenwart von vier Äquivalenten Anthracen (**3a**) erbrachte nach 24 Stunden bei 82proz. Umsatz von **1d** zu 14% das

[4.1.1]Propellan **4a** und zu 41% das isomere Addukt **5a**. Die gleichen Komponenten lieferten mit 9-Methoxyanthracen (**3b**) als Abfänger bei 85proz. Verbrauch von **1d** 26% an **4b** und 50% an **5b**.



Die Bildung der Propellane **4** macht klar, daß die entsilylierende Eliminierung von **1d** durch Fluoridionen tatsächlich zum Tricyclohepten **2** führt. Unter den angewandten Bedingungen entstehen **4a** und **b** aber nur in mäßiger Ausbeute. Hauptprodukt ist jeweils das isomere Cycloheptadien-Derivat **5a** bzw. **5b**. Diesem Material kommt die Konstitution des Diels-Alder-Adduktes von 1,2,3-Cycloheptatrien (**6**) an **3a** bzw. **b** zu. Damit stellt sich die Frage, ob **5** wirklich durch Anlagerung der reaktiven Zwischenstufe **6** an das entsprechende Anthracen **3** hervorgeht oder ob es über einen anderen Weg erhalten wird, z. B. durch die Umwandlung **4** → **5** (Route A). Wenn das Cycloheptatrien **6** Vorstufe von **5** ist, lassen sich für die Bildung von **6** zwei Möglichkeiten vorhersehen, die sich in der Zeitfolge von entsilylierender Eliminierung und Bicyclo[1.1.0]-butan-Isomerisierung unterscheiden: Es wäre denkbar, daß ein Teil des Bromids **1d** sich unter den Reaktionsbedingungen in das 2-Brom-3-trimethylsilyl-1,3-cycloheptadien (**7**) umlagert und **7** mit Fluoridionen rasch (weil bei unvollständigem Verbrauch von **1d** kein **7** gefunden wurde) das Trien **6** liefert (Route B). Es könnte aber auch das gesamte Bromid **1d** in das Tricyclohepten **2** übergeführt, indes nur ein Teil von **2** als Propellan abgefangen werden, während der andere Teil zu **6** isomerisiert (Route C).

Route A wurde eindeutig ausgeschlossen. Fügte man zu der am Anfang dieses Kapitels beschriebenen Reaktion von **1d**, KF und **3a** das Propellan **4b** hinzu, ließ es sich neben **4a** und **5a** zu 92% (NMR-Integration) wiedergewinnen. Anzeichen für **5b** waren nicht vorhanden. Das analoge Experiment mit **1d**, KF und **3b** unter Zusatz von **4a** lieferte dieses Propellan gar zu 94% zurück. Auch hier fehlte jeglicher Hinweis auf **5a**. Die [4.1.1]Propellane vom Typ **4** sind also unter den Bedingungen der entsilylierenden Eliminierung von **1d** zu **2** stabil.

Weiteren Einblick in das mechanistische Geschehen erhielt man, als man die Abhängigkeit des Verhältnisses von Propellan **4** zu Dien **5** von den Reaktionsbedingungen untersuchte. Für die Umsetzung von **1d** mit CsF bzw. KF in DMSO ist in Tab. 1 das Verhältnis der Addukte **4b**:**5b** bei wechselnder Temperatur und bei verschiedenen 9-Meth-

oxyanthracen-Konzentrationen zusammengestellt. Man ersieht aus Tab. 1, daß steigender Überschuß an Abfänger und sinkende Temperatur die Propellan-Bildung, fallende Abfängerkonzentration und hohe Temperatur das Entstehen des Diens **5b** begünstigen.

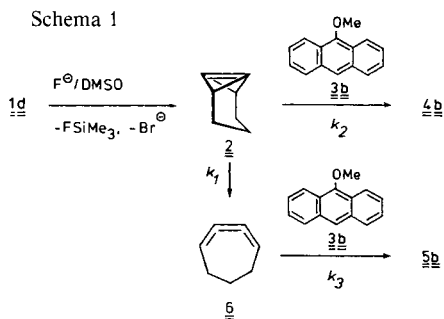
Tab. 1. Verhältnis **4b**:**5b** in Abhängigkeit von Temperatur und **3b**-Konzentration

| Fluorid | Temp. (°C) | 1d : 3b | Verbrauch 1d (%) | % Ausb. ^{a)} 4b + 5b | 4b : 5b |
|---------|------------|-----------------------|-------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|
| CsF | 25 | 1:4 | 100 | 84 | 67:33 |
| KF | 54 | 1:4 | 80 | 79 | 32:68 |
| KF | 54 | 1:3 | 85 | 69 | 22:78 |
| KF | 54 | 1:2 | 84 | 80 | 17:83 |
| KF | 54 | 1:1.1 | 84 | 75 | 10:90 |
| KF | 80 | 1:4 | 100 | 86 | 28:72 |

^{a)} Bezogen auf umgesetzt **1d**.

Route B ist mit diesem Resultat nicht vereinbar. Nach diesem Mechanismus erfolgt die Reaktionsverzweigung beim Bromid **1d**. Da das Anthracen **3b** weder an der Eliminierung **1d** → **2** beschleunigend, noch an der (hypothetischen) Isomerisierung **1d** → **7** hemmend beteiligt sein sollte, wäre für diesen Chemismus bei Änderung der **3b**-Konzentration am ehesten ein konstantes **4b**:**5b**-Verhältnis zu erwarten gewesen. Im übrigen ist **1d** in DMSO in Abwesenheit von Fluoridionen bis 140°C stabil. Damit fehlt der Umlagerung **1d** → **7** im Temperaturbereich von 25–100°C jede experimentelle Stütze.

Hingegen fügen sich unsere Versuchsergebnisse zwanglos ins Bild der Route C (siehe Schema 1). Die Gabelung zu den Produkten vollzieht sich am Tricyclohepten **2**, das einerseits mit **3b** in einer bimolekularen Reaktion das Propellan **4b** ergibt und das andererseits in einer unimolekularen Umlagerung in das 1,2,3-Cycloheptatrien **6** übergeführt wird, aus dem dann erst durch Anlagerung an **3b** das Addukt **5b** entsteht. Bei Zunahme der Abfänger-Konzentration muß also hier, im Einklang mit den Experimenten, der Propellan-Anteil ansteigen.



Route C läßt sich experimentell weiter festigen. Aus den Differentialgleichungen für die Bildung von **4b** und **5b** und aus der Anwendung des *Bodenstein*-Prinzips¹⁶⁾ für **6** erhält man: $d[4b]/d[5b] = (k_2/k_1)[3b]$. Bei großem Überschuß an **[3b]** kann dieser Ausdruck als konstant angenommen werden; die Integration der Gleichung liefert dann eine lineare Beziehung zwischen dem Produktverhältnis **[4b]/[5b]** und **[3b]**.

In Tab. 2 finden sich die Resultate der Umsetzung von **1d** mit KF in DMSO bei 55 °C und mit wechselndem, aber stets großem Überschuß an **3b**. Aus Abb. 1 folgt, daß die geforderte lineare Abhängigkeit des Quotienten $[4b]/[5b]$ von $[3b]$ mit einem Korrelationskoeffizienten von 0.98 hinreichend erfüllt wird. Entgegen der Erwartung geht die Gerade allerdings nicht exakt durch den Nullpunkt.

Aus Schema 1 wird auch die in Tab. 1 diagnostizierte Temperaturabhängigkeit für das Verhältnis **4b**:**5b** interpretierbar. Die Diels-Alder-Reaktion **2** + **3b** → **4b** benötigt mutmaßlich nur eine geringe Aktivierungsenergie¹⁷⁾; sie vollzieht sich spontan selbst bei -30 °C¹³⁾. Die Temperaturabhängigkeit von k_2 (siehe Schema 1) ist dann klein. Die Orbitalsymmetrie-verbotene Umlagerung^{18,19)} **2** → **6** wird erst ab 20 °C sichtbar und erfordert wohl eine höhere Aktivierung als der Weg zu **4b**. k_1 sollte deshalb stärker temperaturabhängig sein als k_2 .

Tab. 2. Verhältnis der Konzentrationen $[4b]:[5b]$ aus der Reaktion von **1d** mit KF in DMSO bei 55.0 °C und wechselnden Anfangskonzentrationen $[3b]$

| $[3b]$ (mol/l) | $[3b]:[1d]$ | $[4b]:[5b]$ |
|----------------|-------------|-------------|
| 0.204 | 5.00 | 0.61 |
| 0.408 | 10.0 | 0.96 |
| 0.510 | 12.5 | 1.14 |
| 0.612 | 15.0 | 1.20 |
| 0.714 | 17.5 | 1.33 |
| 0.816 | 20.0 | 1.43 |

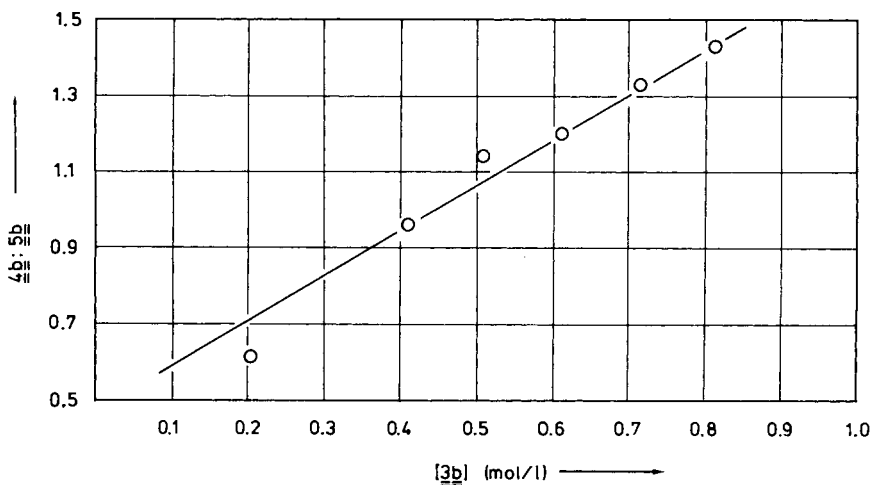


Abb. 1. Auftragung von $[3b]$ gegen den Quotienten $[4b]:[5b]$

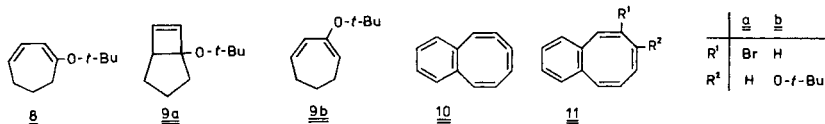
Die Eliminierung **1d** → **2** durch KF oder CsF erweist sich für die Propellan-Synthese durch die Diels-Alder-Reaktion von **2** mit 1,3-Dienen als wenig günstig, weil im Temperaturbereich der Bildung von **2** stets ein Teil des Brückenkopfolefins zum 1,2,3-Cycloheptatrien **6** isomerisiert und dieses mit dem entsprechenden Abfänger das Addukt vom Typ **5** liefert. Bei der Chlorwasserstoff-Eliminierung aus **1f** zu **2** unterhalb von 0 °C trat

diese Komplikation nicht auf¹³⁾. Deshalb bleibt das Chlorid **1f** für die über **2** zugänglichen [3.1.1]- und [4.1.1]Propellane das Ausgangsprodukt der Wahl.

Führt man die Entsililylierung von **1d** allerdings bei 80–100°C in Gegenwart äquimolarer Abfängermengen durch, dann gestattet dieses Verfahren die praktisch propellanfreie Darstellung der Diels-Alder-Addukte **5**. So entstanden bei 80°C aus **1d**, KF und **3a**, **3c** bzw. **3d** die Cycloheptadien-Derivate **5a**, **c** und **d** zu 53%, 48% und 64%, während **5b** aus den entsprechenden Komponenten bei 55°C zu 65% zugänglich war. Im übernächsten Kapitel werden weitere Beispiele vorgestellt.

C. 1,2,3-Cycloheptatrien aus 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan

Wenn man das Tricyclohepten **2** aus dem Chlorid **1f** bei Temperaturen erzeugt, bei denen sich **2** zu **6** umzulagern vermag, also bei Raumtemperatur und darüber, dann müssen sich mit geeigneten Abfängern Folgeprodukte von **6** nachweisen lassen. So entstanden bei Einwirkung von Kalium-*tert*-butylat (KO-*t*-Bu) in Tetrahydrofuran (THF) im Beisein einer äquimolaren Menge Anthracen (**3a**) zu 13% das Propellan **4a** und zu 27% der Vinylether **8**. Seine Konstitution gründet sich auf die spektroskopischen Daten, auf die Photocyclisierung zu **9a** und auf die Hydrolyse zu 2-Cyclohepten-1-on. **8** ist offensichtlich Folgeprodukt der basenkatalysierten Isomerisierung des Ethers **9b**, der durch Reaktion von **6** mit KO-*t*-Bu bzw. *tert*-Butylalkohol gebildet wurde. Das Addukt **5a** war im ¹H-NMR-Spektrum des Rohmaterials dieses Ansatzes nicht mit Sicherheit zu erkennen, es wurde in einem ähnlichen Experiment bei 65°C zu 2% erhalten (siehe Tab. 3). Die Reaktion von **1f** mit KO-*t*-Bu ohne Anthracen lieferte neben polymerem Material den Ether **8** zu 44%.



Das experimentelle Ergebnis, besonders die Bildung von **8** auf Kosten von **5a**, ist bei Gültigkeit von Schema 1 nur dann zu erklären, wenn das Trien **6** mit KO-*t*-Bu erheblich rascher reagiert als mit Anthracen. Für diesen Fall sollte das Ausbeuteverhältnis **4a/8** (*Q*) durch Variation der Reaktionsbedingungen ähnlich zu beeinflussen sein wie dasjenige der Addukte **4a/5a** in Tab. 1. In Tab. 3 sind die Resultate solcher Experimente zusammengefaßt.

Aus der vorletzten Spalte der Tab. 3 läßt sich ablesen, daß die Umsetzung von **1f** mit KO-*t*-Bu und Anthracen in THF weniger glatt abläuft als die von **1d** mit KF und **3b** in DMSO. Die Gesamtausbeuten an **4a** und **8** bewegen sich um 50%. Daneben entstehen polymere Anteile unbekannter Genese. Die Abhängigkeit der ermittelten *Q*-Werte von der Konzentration der Base und des Anthracens und von der Temperatur sind im Einklang mit Schema 1: Aus den Versuchen 1–6 erkennt man, daß die Zunahme der KO-*t*-Bu-Konzentration *Q* unverändert läßt. Dieses Ergebnis schließt aus, daß **8** über die Sequenz **1f** → **2** → **1g** → **9b** → **8** gebildet wird. Die Versuche 2, 7 und 8 zeigen, daß mit steigender **3a**-Konzentration auch *Q* größer wird, was auch durch Senken der Temperatur erreicht werden kann (Versuche 9, 3, 10–12). An der letzten Serie fällt auf, daß das

Anwachsen von **Q** bei nahezu konstanter **4a**-Ausbeute auf der Abnahme des Anteils an **8** beruht. Dies ist wenig verständlich, zumal der Vergleich von Versuch 1 mit 13 den erwarteten Trend in der Verschiebung der Ausbeuten an **4a** und **8** sichtbar werden läßt. Die geringe Ausbeute an **5a**, die bei Versuch 13 beobachtet wurde, unterstreicht nachhaltig, daß das 1,2,3-Cycloheptatrien (**6**) viel bereitwilliger mit KO-*t*-Bu reagiert als mit Anthracen. Nach *Sondheimer* und Mitarbb. soll das Benzocyclooctapentaen **10** ähnliche Eigenschaften besitzen. Die aus dem Bromid **11a** durch Einwirkung von KO-*t*-Bu erzeugte kurzlebige Zwischenstufe **10** addiert *tert*-Butylalkohol unter Bildung von **11b**, lagert sich aber nicht an Diphenylisobenzofuran an^{20, 21}.

Tab. 3. Abhängigkeit des Verhältnis [4a] : [8] (**Q**) von [KO-*t*-Bu], von [3a] und von der Temperatur ([1f] = 0.0500 mol/l in allen Versuchen)

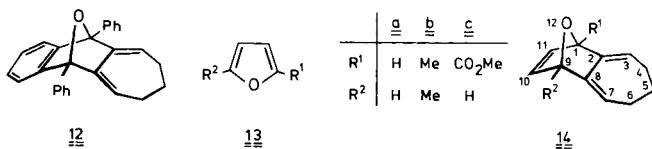
| Versuch | T(°C) | [1f] : [KO- <i>t</i> -Bu] : [3a] | % Ausb. 4a | % Ausb. 8 | Summe | Q |
|------------------|-------|----------------------------------|------------|-----------|-------|------|
| 1 | 35 | 1.0 4.0 2.0 | 18 | 24 | 42 | 0.75 |
| 2 | 35 | 1.0 6.0 2.0 | 22 | 27 | 49 | 0.81 |
| 3 | 35 | 1.0 9.0 2.0 | 22 | 34 | 56 | 0.65 |
| 4 | 35 | 1.0 12.0 2.0 | 22 | 30 | 52 | 0.73 |
| 5 | 35 | 1.0 15.0 2.0 | 22 | 32 | 54 | 0.69 |
| 6 | 35 | 1.0 18.0 2.0 | 20 | 26 | 46 | 0.77 |
| 7 | 35 | 1.0 6.0 1.0 | 13 | 27 | 40 | 0.48 |
| 8 | 35 | 1.0 6.0 3.0 | 31 | 21 | 52 | 1.48 |
| 9 | 40 | 1.0 9.0 2.0 | 20 | 45 | 65 | 0.44 |
| 10 | 30 | 1.0 9.0 2.0 | 22 | 21 | 43 | 1.05 |
| 11 | 25 | 1.0 9.0 2.0 | 20 | 15 | 35 | 1.33 |
| 12 | 20 | 1.0 9.0 2.0 | 23 | 16 | 39 | 1.44 |
| 13 ^{a)} | 65 | 1.0 4.0 2.0 | 6 | 40 | 46 | 0.15 |

^{a)} Bei diesem Versuch wurden 2% des Addukts **5a** gefunden.

D. Diels-Alder-Reaktionen mit 1,2,3-Cycloheptatrien

1. Cyclische 1,3-Diene

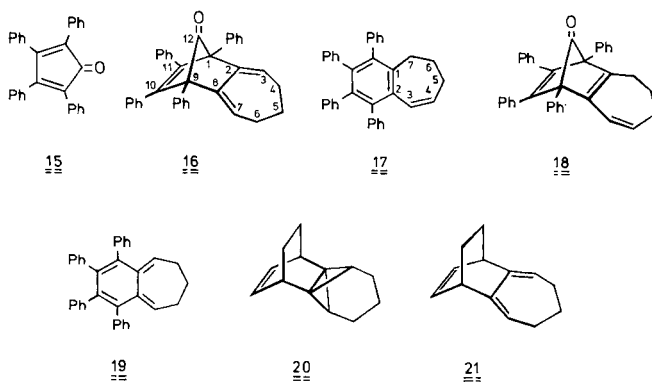
Eine äquimolare Mischung aus **1d** und Diphenylisobenzofuran lieferte mit Kaliumfluorid bei 80°C nach 24 Stunden bei vollständigem Verbrauch von **1d** zu 69% das bekannte²²⁾ Addukt **12**, dessen spektroskopische Daten die Konstitution erhärten. Unter gleichen Bedingungen waren in einem Parallelversuch mit dem Chlorid **1e** erst 64% des Materials umgesetzt; nach 24 Stunden bei 100°C waren in einem weiteren Experiment nur noch 6% an **1e** nachweisbar, die Ausbeute an **12** betrug aber nur 52%. Das unterschiedliche Verhalten der beiden Halogenide **1d** und **e** läßt vermuten, daß bei der Eliminierung zu **2** die Kohlenstoff-Silicium- und die Kohlenstoff-Halogen-Bindung gleichzeitig gebrochen werden.



Die Fluorid-induzierte Eliminierung von **1d** in Gegenwart von Furan (**13a**), 2,5-Dimethylfuran (**13b**) und von 2-Furancarbonsäure-methylester (**13c**) erbrachte die Triene

14a – c in Ausbeuten von 37, 75 und 29%. Die Konstitution der Addukte folgte eindeutig aus den spektroskopischen Daten, besonders aus den $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren.

Die Reaktion von KF mit **1d** und Tetraphenylcyclopentadienon (**15**) in DMSO bei 80°C führte zu 30% zum Keton **16**, dessen Konstitution auf dem IR- und dem Massenspektrum und auf den NMR-Spektren beruht. Durch Erhitzen auf 190°C in Benzol im abgeschmolzenen Rohr wurde **16** nahezu quantitativ zum Aromaten **17** decarbonyliert. Ob sich hierbei das Keton **16** zuerst durch 1,5-Wasserstoffverschiebung in **18** umwandelt, das dann Kohlenmonoxid verliert, oder ob die beiden Prozesse in umgekehrter Reihenfolge ablaufen und sich zuerst das *o*-Chinodimethan-Derivat **19** bildet, bleibt ungewiß.



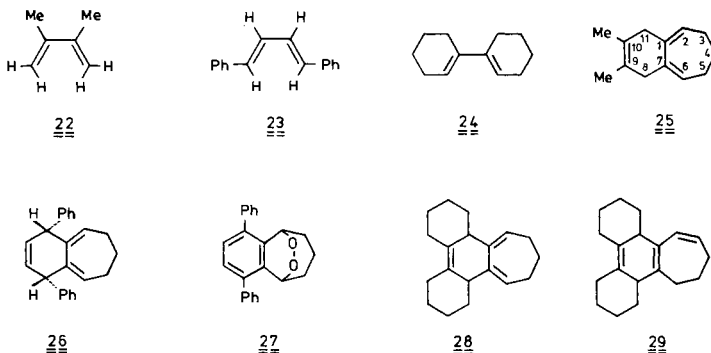
Bei Einwirkung von Lithiumdiisopropylamid auf das Chlortricycloheptan **1f** in Gegenwart von 1,3-Cyclohexadien hatten sich keine Hinweise auf das Propellan **20** ergeben¹³. Unklar war bei unseren früheren Untersuchungen allerdings geblieben, inwieweit das Dien die stark basischen Reaktionsbedingungen zu überstehen vermochte. Die Fluorid- ausgelöste β -Eliminierung von **1d** zu **2** mit CsF in DMSO bei Raumtemperatur mit vier Äquivalenten an 1,3-Cyclohexadien sollte endgültig klären, ob die Diels-Alder-Addition von **2** zu **20** mit der Umlagerung **2** \rightarrow **6** konkurrieren kann. Das experimentelle Ergebnis schließt diese Möglichkeit aus. Nach 72 Stunden waren 89% an **1d** verbraucht, zu 64% war das tricyclische Trien **21** entstanden, dessen Konstitution sich wieder auf die spektroskopischen Daten gründet. Anzeichen für **20** wurden nicht gefunden.

2. Nichtcyclische 1,3-Diene

Mit nichtcyclischen 1,3-Dienen ist es bisher nicht gelungen, das Tricyclohepten **2** in einer Diels-Alder-Reaktion abzufangen¹³. Andere, hochreaktive Dienophile wie 1,2-Dehydrobenzol²³ oder Adamanten²⁴ reagieren selbst mit 1,3-Butadien. Es war deshalb interessant zu erfahren, wie sich das Trien **6** gegenüber dieser Stoffklasse verhält. Drei Modelle, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**22**), (*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (**23**) und 1,1'-Bicyclohexenyl (**24**), die dem 1,2,3-Cycloheptatrien (**6**) angeboten wurden, erwiesen sich als erfolgreiche Partner. So lieferten CsF und **1d** in DMSO bei

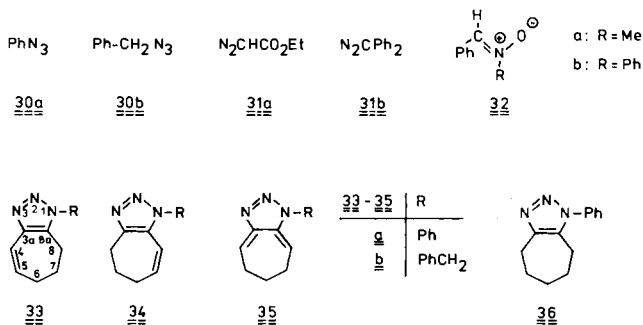
Raumtemperatur mit **22** zu 78% den Bicyclus **25**, mit **23** zu 48% das Addukt **26**. **25**, besonders aber **26** waren empfindlich gegenüber Luftsauerstoff. Beim Lösen von **26** in Aceton fiel nach einiger Zeit eine kristalline Verbindung aus, deren spektroskopische Daten auf das *endo*-Peroxid **27** weisen.

Die Reaktion von **1d**, KF und **24** in DMSO bei 75 °C erbrachte nicht den erwarteten Tetracyclus **28**, sondern zu 33% ein zu **28** isomeres Produkt, dem aufgrund der spektroskopischen Befunde vermutlich die Konstitution **29** zukommt.



E. Einige 1,3-dipolare Cycloadditionen an 1,2,3-Cycloheptatrien

Die stark basischen Bedingungen, die für die Chlorwasserstoffeliminierung aus **1f** erforderlich sind, standen bisher der Verwendung von 1,3-Dipolen als Abfänger für **2** entgegen. Die Möglichkeit, das Tricyclohepten **2** aus dem Bromid **1d** mit Fluoridionen im weniger basischen Milieu zu erzeugen, erlaubte zu überprüfen, ob **2** mit 1,3-Dipolen zu Hetero[3.1.1]propellanen reagierte oder ob die Umlagerung **2** → **6** der Propellanbildung den Rang ablief. Unsere Ergebnisse mit organischen Aziden (**30**), Diazoalkanen (**31**) und Nitronen (**32**) deuten auf den zweiten Fall. Die isolierten Heterocyclen waren Anlagerungsprodukte an **6**, die sich meist durch nachfolgende Isomerisierung stabilisiert hatten.

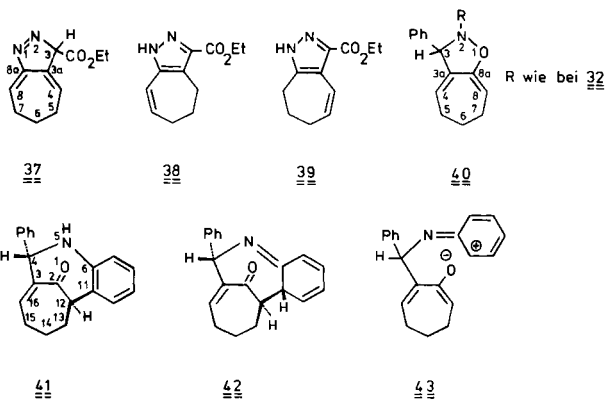


Aus der Umsetzung von CsF mit **1d** und Phenylazid (**30a**) bei Raumtemperatur isolierte man zu 53% ein etwa 20:1-Gemisch der beiden Triazole **33a** und **34a** unbekannter Zuordnung, die vermutlich durch 1,5-H-Verschiebung aus dem gemeinsamen Primäraddukt **35a** entstanden sind. In einem zweiten Versuch bei 65 °C wurden die beiden Triazole bei 65% Gesamtausbeute im 3:2-Verhältnis gebildet. Die starke Veränderung im Produktverhältnis ist mit einer rein thermischen Isomerisierung von **35a** zu **33a** bzw. zu **34a** schwerlich vereinbar. Wahrscheinlich spielen hierbei in wenig durchsichtiger Weise katalytische Prozesse mit eine Rolle. Durch Hydrierung mit Palladium/Aktivkohle als Katalysator ließ sich das Gemisch aus **33a** und **34a** in das bekannte^{25,26} Pentamethylentriazol **36** überführen.

Die Mischung aus **1d**, KF und Benzylazid (**30b**) erbrachte nach Reaktion bei 75 °C zu 37% die beiden Triazole **33b** und **34b** im Verhältnis 3:1. Die Hauptkomponente wurde rein erhalten, die Strukturzuordnung gelang auch hier nicht.

Auch nach Einwirkung von KF auf **1d** in Gegenwart von Diazoessigsäure-ethylester (**31a**) bei 75 °C hatte sich das primäre Abfangprodukt **37** zu einem 35:9-Gemisch der Pyrazole **38** und **39** isomerisiert, das zu 44% anfiel. Die Strukturzuordnung bleibt ungewiß. Für die Aromatisierung von **37** zu **38** bzw. **39** müssen im Gegensatz zu **35** jeweils zwei Protonen verschoben werden.

Zu erwähnen ist noch, daß die Reaktion von CsF mit **1d** und Diphenyldiazomethan (**31b**) nach 48 Stunden bei 25 °C und bei einem 76proz. Verbrauch an **1d** keine Hinweise auf die Bildung eines Cycloadduktes lieferte.



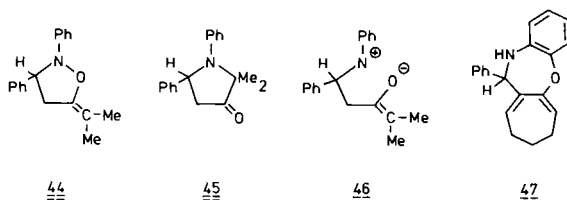
Die CsF-induzierte Entsilylierung von **1d** zu **2** bei Raumtemperatur in Gegenwart von *N*-Methyl- α -phenylnitron (**32a**) führte in einer Ausbeute von 50% zum Heterocyclus **40a**, dessen Konstitution sich auf die analytischen und spektroskopischen Daten gründet. Die Verbindung überstand die Kugelrohrdestillation bei 105 °C im Hochvakuum; die 1,5-H-Verschiebung im Siebenring lief unter diesen Bedingungen noch nicht ab.

Gänzlich unerwartet war das Resultat der Umsetzung von **1d** mit CsF und *N*, α -Diphenylnitron (**32b**), ebenfalls bei Raumtemperatur. Anstelle des Adduktes **40b** isolierte

man zu 50% das Keton **41**. Bedeutende Hilfe für die Aufklärung der Konstitution erhielt man aus dem IR-Spektrum durch die Banden bei 3345 cm^{-1} für die NH- und bei 1708 cm^{-1} für die CO-Schwingung und aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, das nur ein Vinylproton und nur neun aromatische Wasserstoffatome aufwies. Die endgültige Sicherung der Struktur **41** wurde durch eine Röntgenanalyse erbracht, die im nächsten Kapitel eingehend besprochen wird.

Bei der Umlagerung **40b** \rightarrow **41** wird die schwache Sauerstoff-Stickstoff-Bindung gelöst, eine CC-Bindung zwischen Siebenring und *o*-Position des am Stickstoff haftenden Phenylrestes geknüpft und schließlich ein Proton zum Stickstoff verschoben. Als Vorstufe des Ketons **41** kommt mit großer Wahrscheinlichkeit nur **42** in Betracht, für dessen Bildung sich zwei Möglichkeiten anbieten: Das Primäraddukt **40b** könnte über eine Hetero-Cope-Umlagerung²⁷⁾ direkt **42** ergeben. Dieser Prozeß könnte sich aber auch in zwei Schritten vollziehen, wobei **40b** zuerst unter Lösung der NO-Bindung in das Zwitterion **43** übergeht, dessen resonanzstabilisierte ionische Zentren dann zu **42** cyclisieren.

Eine Entscheidung für einen der beiden Reaktionswege fällt nicht leicht. Zwitterionische Zwischenstufen sind für die Hetero-Cope-Umlagerung nachgewiesen worden²⁸⁾. Für die Ringöffnung **40b** \rightarrow **43** spricht auch das Resultat der Reaktion zwischen Dimethylallen und *N*, α -Diphenylnitron, die nicht zur Isolierung des erwarteten Addukts **44** führte. Unter den Bedingungen seiner Bildung bei 80°C hatte es sich in das Keton **45** umgelagert. Es wurde angenommen, daß die Isomerisierung über das Zwitterion **46** abläuft²⁹⁾.



Gegen **43** als Zwischenstufe der Umlagerung **40b** \rightarrow **41** ließe sich einwenden, daß das vorhersehbare Isomere **47**, das Produkt der C–O-Cyclisierung, nicht gefunden wurde. Weiterhin ist die Tatsache, daß **41** isomerenfrei mit der spezifischen Konfiguration an C-4 und C-12 (Phenylrest an C-4 und Wasserstoff an C-12 *syn*-ständig zur Carbonylgruppe C-2) entsteht, gut mit einer konzentrierten Umlagerung von **40b** zu vereinbaren. Diese Ansicht wird erhärtet, wenn man die Umwandlung des Primäraddukts zum Keton **41** am Molekülmodell vollzieht. Die Bildung von **41** aus dem Zwitterion **43** könnte durchaus vom isomeren Keton begleitet sein, das sich von **41** durch die Konfiguration an C-4 unterscheidet. Mit dem vorliegenden experimentellen Material läßt sich die Frage nach dem Mechanismus der **40b** \rightarrow **41**-Isomerisierung nicht eindeutig klären.

Das Keton **41** enthält eine CC-Doppelbindung am Brückenkopf und stellt somit ein *anti-Bredt*-System³⁰⁾ dar. Die Alken-Einheit in **41** sollte aber nur unbedeutende geometrische Verzerrungen aufweisen und energetisch nur mäßig destabilisiert sein. Nach dem *Wiseman*-Konzept³¹⁾ ist zu erwarten, daß Spannungseffekte in **41**, die durch die Brückenkopf-Doppelbindung hervorgerufen werden, von gleicher Größenordnung sind wie die im *trans*-Cyclodecen. Die Bildungswärme dieses Alkens liegt nur noch gut 3 kcal/mol über der des *cis*-Isomeren³²⁾.

F. Röntgenstruktur des Ketons **41***)

Die für die Lösung der Röntgenstruktur von **41** wesentlichen experimentellen Daten sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Im asymmetrischen Teil der Einheitszelle befinden sich zwei unabhängige Moleküle **41A** und **41B**. Die Strukturen **41A** und **41B** wurden mit dem Programm-System MULTAN 80³³⁾ gelöst und mit dem SHELX 76³⁴⁾ bis zu einer Konvergenz von $R_{wF} = 0.0505$ verfeinert. In Tab. 5 sind die Atompositionen, in Tab. 6 die Bindungslängen und in Tab. 7 die Bindungswinkel von **41A** und **B** wiedergegeben. Die Abb. 2 zeigt die computererzeugte Ansicht von **41A**.

Tab. 4. Daten zur Röntgenstrukturanalyse von **41**

| | | |
|------------------------------------|------------------|-----------------------------------------|
| Strahlung | Cu- K_{α} | $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ |
| Kristallsystem | monoklin | |
| $a = 10.891(2) \text{ \AA}$ | | $\beta = 101.87(2)^{\circ}$ |
| $b = 12.663(2) \text{ \AA}$ | | |
| $c = 22.865(5) \text{ \AA}$ | | |
| $V = 3085.9(10) \text{ \AA}^3$ | | |
| Raumgruppe $P2_1/n$ | | $Z = 8$ |
| Äquiv. Positionen | | $x, \quad y, \quad z$ |
| Anzahl der gemessenen Reflexionen | | $1/2 - x, \quad 1/2 + y, \quad 1/2 - z$ |
| Anzahl der verwendeten Reflexionen | | 4161 |
| $2 \Theta_{\max} = 114^{\circ}$ | | 3399 [$I \geq 2.5 \sigma(I)$] |

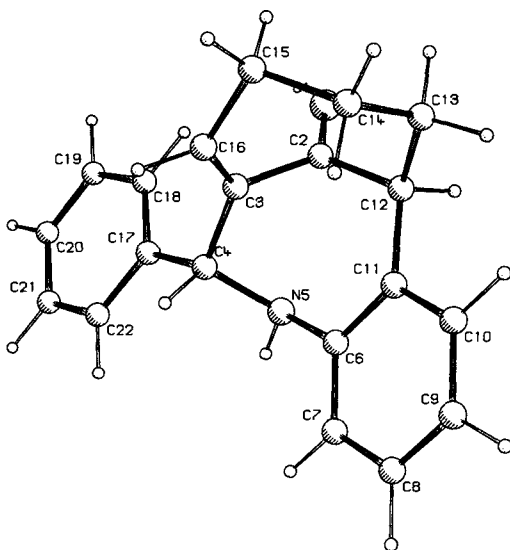


Abb. 2. Computergenerierte Abbildung der Struktur von **41A**

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50313, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Wenn auch, wie am Ende des letzten Kapitels angedeutet, die Bindungsenergie der CC-Doppelbindung am Brückenkopf des Ketons **41** nur geringfügig geschwächt sein sollte, so läßt die Röntgenstrukturanalyse doch geometrische Verzerrungen des Olefin-Systems erkennen. Sie betreffen hauptsächlich den Brückenkopf C-3. Der Bindungswinkel C-4 – C-3 – C-2 ist mit 112,5° in **41A** bzw. mit 114,3° in **41B** deutlich verengt, der Winkel C-16 – C-3 – C-4 mit 126,5° bzw. 126,1° signifikant aufgeweitet. Aus den Interplanarwinkeln der Substituenten der CC-Doppelbindung (siehe Tab. 8) wird ersichtlich, daß die Atome C-2, C-3, C-16, C-15 und 16-H annähernd in einer Ebene liegen, während C-4 um etwa 12° aus der Olefin-Idealebene herausgedreht ist. Damit besitzt C-3 eine pyramidale Konfiguration. Die Winkeldeformationen an C-3 sind aber nicht von einer Streckung der CC-Doppelbindung begleitet; der Abstand C-3 – C-16 beträgt 1.324 Å.

Tab. 5. Atompositionen für **41A** und **41B**

| Atom | 41A | | | 41B | | | Atom | 41A | | | 41B | | |
|------|------------|----------|---------|------------|----------|---------|-------|------------|-----------|----------|------------|----------|----------|
| | x/a | y/b | z/c | x/a | y/b | z/c | | x/a | y/b | z/c | x/a | y/b | z/c |
| O-1 | 2094(3) | -2471(2) | 2629(1) | 8041(2) | -600(2) | 2266(1) | H-4 | 4857(4) | -4808(3) | 2669(2) | 5049(2) | 1434(2) | 2511(1) |
| C-2 | 2804(3) | -2991(3) | 2994(2) | 7136(2) | -105(2) | 2003(1) | H-5 | 2933(34) | -5717(30) | 2722(16) | 6911(38) | 2481(33) | 2448(18) |
| C-3 | 4044(3) | -3393(3) | 2901(2) | 5998(2) | 114(2) | 2257(1) | H-7 | 3649(4) | -6814(3) | 3482(2) | 5588(3) | 3579(2) | 1808(1) |
| C-4 | 3939(4) | -4448(3) | 2601(2) | 6007(2) | 1170(2) | 2557(1) | H-8 | 3800(4) | -7080(4) | 4554(2) | 4645(3) | 3946(2) | 750(1) |
| N-5 | 3041(3) | -5076(2) | 2861(1) | 6794(2) | 1861(2) | 2257(1) | H-9 | 3527(4) | -5574(4) | 5196(2) | 4732(3) | 2598(3) | -13(1) |
| C-6 | 3227(3) | -5164(3) | 3495(2) | 6236(2) | 2040(2) | 1638(1) | H-10 | 2972(4) | -3836(3) | 4746(2) | 5783(3) | 902(2) | 277(1) |
| C-7 | 3508(4) | -6152(3) | 3759(2) | 5637(3) | 2993(2) | 1470(1) | H-12 | 1563(3) | -3291(2) | 3587(1) | 7899(3) | 398(2) | 1252(1) |
| C-8 | 3591(4) | -6307(4) | 4359(2) | 5100(3) | 3199(2) | 875(1) | H-13A | 2911(4) | -2351(3) | 4428(2) | 6995(3) | -1418(3) | 1110(1) |
| C-9 | 3420(4) | -5467(4) | 4720(2) | 5147(3) | 2448(3) | 451(1) | H-13B | 2774(4) | -1558(3) | 3783(2) | 6307(3) | -564(3) | 525(1) |
| C-10 | 3132(4) | -4484(3) | 4464(2) | 5748(3) | 1491(2) | 615(1) | H-14A | 4859(4) | -1523(3) | 4417(2) | 4456(3) | -400(2) | 959(1) |
| C-11 | 3017(3) | -4303(3) | 3856(2) | 6304(2) | 1267(2) | 1209(1) | H-14B | 4980(4) | -2891(3) | 4294(2) | 4742(3) | -1705(2) | 753(1) |
| C-12 | 2558(3) | -3224(2) | 3605(1) | 6998(3) | 223(2) | 1357(1) | H-15A | 6079(4) | -1680(3) | 3686(2) | 5788(3) | -1951(2) | 1866(1) |
| C-13 | 3169(4) | -2276(3) | 3998(2) | 6379(3) | -749(3) | 992(1) | H-15B | 4560(4) | -1342(3) | 3295(2) | 4136(3) | -1887(2) | 1675(1) |
| C-14 | 4577(4) | -2158(2) | 4103(2) | 5070(3) | -1074(2) | 1064(1) | H-16 | 5972(3) | -3212(3) | 3077(2) | 4198(3) | -365(2) | 2290(1) |
| C-15 | 5123(4) | -1952(3) | 3550(2) | 4994(3) | -1447(2) | 1696(1) | H-18 | 5355(4) | -4214(3) | 1778(2) | 7533(3) | -270(2) | 3261(1) |
| C-16 | 5094(3) | -2904(3) | 3154(2) | 5019(3) | -522(2) | 2108(1) | H-19 | 4664(6) | -3945(3) | 689(2) | 8166(3) | -281(3) | 4363(1) |
| C-17 | 3475(3) | -4354(2) | 1925(1) | 6507(2) | 1166(2) | 3230(1) | H-20 | 2419(6) | -3941(3) | 221(2) | 7552(3) | 1161(3) | 4949(1) |
| C-18 | 4369(4) | -4211(3) | 1573(2) | 7239(3) | 361(2) | 3520(1) | H-21 | 840(5) | -4229(3) | 834(2) | 6256(3) | 2607(3) | 4446(1) |
| C-19 | 3974(6) | -4061(3) | 961(2) | 7603(3) | 359(3) | 4138(1) | H-22 | 1524(4) | -4464(3) | 1931(1) | 5564(3) | 2611(2) | 3341(1) |
| C-20 | 2708(6) | -4060(3) | 697(2) | 7255(3) | 1160(3) | 4468(1) | | | | | | | |
| C-21 | 1825(5) | -4217(3) | 1040(2) | 6530(3) | 1973(3) | 4184(1) | | | | | | | |
| C-22 | 2213(4) | -4361(3) | 1656(1) | 6142(3) | 1977(2) | 3564(1) | | | | | | | |

Tab. 6. Bindungslängen (Å) in **41A** und **41B**^{a)}

| Bindung | Abstand 41A | Abstand 41B | Bindung | Abstand 41A | Abstand 41B |
|-----------|--------------------|--------------------|------------|--------------------|--------------------|
| C-2--O-1 | 1.210(4) | 1.217(3) | C-11--C-10 | 1.388(5) | 1.398(3) |
| C-3--C-2 | 1.499(5) | 1.499(4) | C-12--C-11 | 1.526(4) | 1.526(4) |
| C-12--C-2 | 1.504(5) | 1.512(4) | C-13--C-12 | 1.564(4) | 1.560(4) |
| C-4--C-3 | 1.496(5) | 1.502(3) | C-14--C-13 | 1.509(6) | 1.524(5) |
| C-16--C-3 | 1.324(5) | 1.324(4) | C-15--C-14 | 1.526(6) | 1.541(4) |
| N-5--C-4 | 1.478(5) | 1.478(4) | C-16--C-15 | 1.505(5) | 1.499(4) |
| C-17--C-4 | 1.528(4) | 1.525(3) | C-18--C-17 | 1.396(6) | 1.377(4) |
| C-6--N-5 | 1.427(4) | 1.437(3) | C-22--C-17 | 1.386(5) | 1.387(4) |
| C-7--C-6 | 1.396(5) | 1.389(4) | C-19--C-18 | 1.390(5) | 1.388(4) |
| C-11--C-6 | 1.414(5) | 1.398(4) | C-20--C-19 | 1.387(8) | 1.364(5) |
| C-8--C-7 | 1.372(6) | 1.392(4) | C-21--C-20 | 1.375(8) | 1.376(4) |
| C-9--C-8 | 1.381(6) | 1.366(4) | C-22--C-21 | 1.397(5) | 1.392(4) |
| C-10--C-9 | 1.383(6) | 1.392(4) | | | |

a) Bindungslänge aller CH-Bindungen: 1.080 Å; Länge der NH-Bindung: 0.871(38) Å in **41A** und 0.895(41) Å in **41B**.

Tab. 7. Bindungswinkel (°) in **41A** und **41B**

| Winkel | 41A | 41B | Winkel | 41A | 41B | Winkel | 41A | 41B |
|-------------|------------|------------|--------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
| C3-C2-O1 | 123.6(3) | 123.6(2) | C16-C16-C3 | 123.1(4) | 123.2(3) | H13B-C13-C12 | 107.6(3) | 107.0(3) |
| C12-C2-O1 | 122.5(3) | 122.1(3) | C18-C17-C4 | 117.9(3) | 122.7(2) | H13B-C13-H13A | 109.5(4) | 109.5(3) |
| C12-C2-C3 | 113.7(3) | 113.8(2) | C22-C17-C4 | 122.7(3) | 118.1(2) | C14-C13-H13A | 108.1(4) | 108.0(3) |
| C4-C3-C2 | 112.5(3) | 114.3(2) | C22-C17-C18 | 119.4(3) | 119.2(3) | C14-C13-H13B | 106.6(4) | 106.6(3) |
| C16-C3-C2 | 120.1(3) | 118.3(3) | C19-C18-C17 | 119.4(4) | 120.4(3) | H14A-C14-C13 | 108.3(4) | 108.3(3) |
| C16-C3-C4 | 126.5(3) | 126.1(2) | C20-C19-C18 | 120.8(5) | 120.6(3) | H14B-C14-C13 | 107.1(4) | 108.6(3) |
| N5-C4-C3 | 106.9(3) | 105.3(2) | C21-C20-C19 | 120.1(4) | 119.6(3) | H14B-C14-H14A | 109.5(4) | 109.5(3) |
| C17-C4-C3 | 111.9(3) | 115.1(2) | C22-C21-C20 | 119.5(4) | 120.5(3) | C15-C14-H14A | 108.5(4) | 107.4(3) |
| C17-C4-N5 | 109.8(3) | 110.4(2) | C21-C22-C17 | 120.8(4) | 119.7(3) | C15-C14-H14B | 106.7(4) | 108.4(3) |
| C6-N5-C4 | 118.9(3) | 112.3(2) | H4-C4-C3 | 109.3(3) | 108.3(2) | H15A-C15-C14 | 109.5(4) | 108.9(3) |
| C7-C6-N5 | 118.8(3) | 119.2(2) | N5-C4-H4 | 112.5(3) | 114.2(2) | H15B-C15-C14 | 107.2(4) | 109.2(3) |
| C11-C6-N5 | 121.9(3) | 120.5(2) | C17-C4-H4 | 106.5(4) | 103.5(4) | H15B-C15-H15A | 109.5(5) | 109.5(3) |
| C11-C6-C7 | 119.1(3) | 120.3(2) | H5-N5-C4 | 114.0(2.7) | 109.2(2.9) | C16-C15-H15A | 109.1(4) | 109.1(3) |
| C8-C7-C6 | 121.6(4) | 120.8(3) | C6-N5-H5 | 106.2(2.4) | 109.4(2.5) | C16-C15-H15B | 108.0(4) | 109.5(3) |
| C9-C8-C7 | 119.9(4) | 119.7(3) | H7-C7-C6 | 119.2(4) | 119.3(3) | H16-C16-C3 | 118.3(4) | 118.3(3) |
| C10-C9-C8 | 119.2(4) | 119.9(3) | C8-C7-H7 | 119.2(4) | 120.0(3) | H16-C16-C15 | 118.6(4) | 118.5(3) |
| C11-C10-C9 | 122.5(4) | 121.6(3) | H8-C8-C7 | 120.4(5) | 120.0(3) | H18-C18-C17 | 119.9(4) | 119.5(3) |
| C10-C11-C6 | 117.7(3) | 117.7(2) | C9-C8-H8 | 119.7(4) | 120.3(3) | C19-C18-H18 | 120.7(5) | 120.1(3) |
| C12-C11-C6 | 123.3(3) | 123.1(2) | H9-C9-C8 | 120.3(5) | 120.3(3) | H19-C19-C18 | 119.4(6) | 120.1(3) |
| C12-C11-C10 | 118.7(3) | 119.1(2) | C10-C9-H9 | 120.5(5) | 119.8(3) | C20-C19-H19 | 119.8(5) | 119.4(3) |
| C11-C12-C2 | 114.8(3) | 113.5(2) | H10-C10-C9 | 118.8(4) | 119.5(3) | H20-C20-C19 | 119.7(7) | 120.3(3) |
| C13-C12-C2 | 104.3(3) | 104.6(2) | C11-C10-H10 | 118.7(4) | 118.9(3) | C21-C20-H20 | 120.2(6) | 120.2(4) |
| C13-C12-C11 | 113.8(2) | 115.2(2) | H12-C12-C2 | 110.4(3) | 111.2(2) | H21-C21-C20 | 120.0(4) | 119.5(3) |
| C14-C13-C12 | 117.7(3) | 117.8(3) | H12-C12-C11 | 101.1(3) | 101.8(3) | C22-C21-H21 | 120.4(5) | 120.0(3) |
| C15-C14-C13 | 116.2(3) | 114.6(2) | C13-C12-H12 | 112.8(3) | 110.8(3) | H22-C22-C17 | 119.2(3) | 119.7(3) |
| C16-C15-C14 | 113.4(3) | 110.6(2) | H13A-C13-C12 | 107.2(4) | 107.8(3) | H22-C22-C21 | 120.0(4) | 120.6(3) |

Tab. 8. Ausgewählte Interplanarwinkel (°) in **41A** und **41B**

| Winkel | 41A | 41B | Winkel | 41A | 41B |
|---------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
| C2-C3-C16-C15 | 1.1 | 0.0 | C4-C3-C16-C15 | -167.6 | -166.4 |
| C2-C3-C16-16H | 180.0 | 180.0 | O1-C2-C3-C16 | 101.4 | 96.1 |
| C4-C3-C16-16H | 11.7 | 13.5 | O1-C2-C3-C4 | -88.5 | -95.8 |

Aus den beiden letzten Interplanarwinkeln der Tab. 8 kann man ableiten, daß die π -Bindungen der Carbonylgruppe und der Olefin-Einheit nahezu orthogonal zueinander stehen und deshalb nur in bescheidenem Umfang in Wechselwirkung treten können. Mit 1706 cm^{-1} entspricht die Lage der infraroten CO-Bande in **41** eher derjenigen in normalen Ketonen als in α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen.

Fräulein S. Koegler und Herrn R. Schmitt danken wir für die Mitarbeit an einigen Experimenten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

I. Ausgangsmaterialien

1. *Allgemeines*: 1-(Trimethylsilyl)tricyclo[4.1.0.^{2,7}]heptan (**1b**)³⁵, 1-Chlortricyclo[4.1.0.^{2,7}]heptan (**1f**)¹², 9-Methoxyanthracen (**3b**)³⁶, 9,10-Dimethoxyanthracen (**3d**)³⁷, Diphenylisobenzofuran³⁸, 1,3-Cyclohexadien³⁹, 1,1'-Bicyclohexenyl (**24**)⁴⁰, Phenylazid (**30a**)⁴¹, Benzylazid (**30b**)⁴², Diazoessigsäure-ethylester (**31a**)⁴³, Diphenyldiazomethan (**31b**)⁴⁴, *N*-Methyl- α -phenylnitron (**32a**)⁴⁵, *N,\alpha*-Diphenylnitron (**32b**)⁴⁶ und *p*-Toluolsulfonylbromid⁴⁷ wurden nach Literaturangaben synthetisiert. Alle anderen Ausgangsverbindungen waren kommerzielle Produkte. Kaliumfluorid (KF) und Cäsiumfluorid (CsF) wurden vor Gebrauch im Mörser zu Pulver zerrieben und im 100°C -Bad/0.001 Torr mindestens 3 h getrocknet.

2. *1-Brom-7-(trimethylsilyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1d)*: 206 ml einer 1.50 M Lösung von *n*-Butyllithium (BuLi) in Hexan (309 mmol) wurden im Vak. vom Solvens befreit, der ölige Rückstand wurde in 200 ml wasserfreiem Ether aufgenommen. Nach Zugabe von 50.8 g (305 mmol) **1b** hielt man die Mischung 5 d bei Raumtemp. unter Reinstickstoff, tropfte sie dann zu einer Lösung von 70.9 g (302 mmol) *p*-Toluolsulfonylbromid in 500 ml Ether und rührte noch 2 h bei 20°C. Wäßriges Aufarbeiten, Trocknen der organischen Phase über Kaliumcarbonat und fraktionierende Destillation des Rohöls über eine 40-cm-Vigreux-Kolonnen erbrachte 33.7 g (46%) **1d** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 90–93°C/13 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.10 (s; 9H, (CH₃)₃Si), 1.38 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.62 (m; 2H, 2-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.96 (q; (CH₃)₃Si), 10.37 (s; C-7), 19.87 (t; C-3, C-5), 20.11 (t; C-4), 37.06 (s; C-1), 48.51 (d; C-2, C-6). – MS (70 eV): *m/e* = 246, 244 (5%, M⁺), 231, 229 (20), 149 (55), 139, 137 (45), 92 (20), 91 (55), 73 (100).

C₁₀H₁₇BrSi (245.2) Ber. C 48.98 H 6.99 Gef. C 49.71 H 7.30

C₁₀H₁₇⁷⁹Br²⁸Si Ber. 244.0283 Gef. 244.030 (MS)

3. *1-Chlor-7-(trimethylsilyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (1e)*: Nach der für **1d** angegebenen Arbeitsweise erhielt man aus 25.0 g (150 mmol) **1b**, 200 mmol BuLi und 38.1 g (200 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid 11.3 g (38%) **1e** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 77°C/13 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.09 (s; 9H, (CH₃)₃Si), 1.38 (m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 2.61 (m; 2H, 2-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.68 (q; (CH₃)₃Si), 10.51 (s; C-7), 19.72 (s; C-1), 19.81 (t; C-3, C-5), 20.21 (t; C-4), 47.33 (d; C-2, C-6). – MS (70 eV): *m/e* = 200 (30%, M⁺), 187 (10), 185 (30), 157 (10), 149 (45), 121 (15), 95 (40), 93 (100).

C₁₀H₁₇ClSi (200.8) Ber. C 59.82 H 8.53 Gef. C 59.94 H 8.51

II. Diels-Alder-Addukte des 1,2,3-Cycloheptatriens

1. Allgemeine Arbeitsweise

In einen 100-ml-Schlenk-Kolben gab man das getrocknete Alkalifluorid und den Abfänger, fügte 50 ml wasserfreies Dimethylsulfoxid (DMSO) zu, brachte die Suspension unter kräftigem magnetischem Rühren unter Reinstickstoff auf die gewünschte Temperatur und spritzte dann das Bromid **1d** in die Mischung, die bis zum Ende der Reaktion intensiv gerührt wurde. Man goß den Kolbeninhalt dann in einen 1-l-Scheidetrichter auf 100 ml Eis/Wasser, spülte den Kolben mit 100 ml Wasser und zweimal mit je 200 ml Ether und trennte nach Vereinigung der Spülflüssigkeiten mit dem Reaktionsgut im Scheidetrichter die organische Phase ab, extrahierte die wäßrige Phase dreimal mit je 200 ml Ether und die vereinigten Etherauszüge dreimal mit je 200 ml Wasser. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. löste man das Rohmaterial in CDCl₃ und wog eine definierte Menge Methylchlorid als Integrationsstandard zu. Anschließend bestimmte man durch ¹H-NMR-Spektroskopie die Menge des unverbrauchten Bromids **1d** und die des gebildeten Adduktes. Als Meßbande für **1d** diente meist das Multipllett bei δ = 2.62, seltener das Singulett bei δ = 0.10. Die spektroskopisch ermittelten wie auch die isolierten Ausbeuten der Addukte sind auf umgesetztes **1d** bezogen.

2. Anthracen-Addukte

a) *Anthracen (3a)*: Aus 2.32 g (13.0 mmol) **3a**, 1.00 g (4.08 mmol) **1d** und 1.00 g (17.2 mmol) KF in 100 ml DMSO erhielt man nach 3 d bei 80°C gemäß der allgemeinen Vorschrift bei vollständigem Umsatz von **1d** 2.15 mmol (53%, spektroskopisch bestimmt) *Dibenzof[j,m]tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]trideca-2,7,10,12-tetraen (5a)* im Rohprodukt. Aus diesem isolierte man durch fraktionierende Hochvak.-Sublimation bei 130°C/0.001 Torr 0.500 g (45%) **5a** als farblose Kristallmasse vom Schmp. 221–222.5°C. – IR (KBr): 3067, 3003, 2941, 2898, 2809, 1630, 1460,

1120, 1022, 846, 758, 740 und 697 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.67 (breites m; 2H, 5- H_2), 2.17 (m; 4H, 4- H_2 , 6- H_2), 4.62 (s; 2H, 1-H, 9-H), 5.89 (t, J = 4.5 Hz; 2H, 3-H, 7-H), 7.14 (m; 8H, Aromaten-H). Meßbande für Ausb.-Bestimmung: s bei 4.62. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.05 (t; C-5), 31.02 (t; C-4, C-6), 57.64 (d; C-1, C-9), 122.88 und 125.75 (2 d; Aromaten-C), 126.55 (d; C-3, C-7), 136.36 (s; C-2, C-8), 142.87 (s; C-10, C-11, C-12, C-13). – MS (70 eV): m/e = 270 (100%, M^+), 242 (20%), 241 (20), 229 (20), 178 (60).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71 Gef. C 92.64 H 6.50

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}$ Ber. 270.1409 Gef. 270.141 (MS)

In einem zweiten Experiment mit 1.00 g (4.08 mmol) **1d**, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 2.91 g (16.3 mmol) **3a** in 50 ml DMSO ließen sich nach 24 h bei 54 °C bei einem Umsatz an **1d** von 82% im Rohprodukt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie 1.37 mmol (41%) **5a** und 0.47 mmol (14%) *Dibenzofj,m]pentacyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]trideca-10,12-dien* (**4a**)¹³ nachweisen. Als Meßbanden dienten für **5a** das s bei δ = 4.62, für **4a** das s bei δ = 4.55 (2H, 1-H, 9-H).

In einem weiteren Versuch wurde das zweite Experiment unter Zusatz von 0.142 g (0.466 mmol) *1-Methoxydibenzofj,m]pentacyclo[7.2.2.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]trideca-10,12-dien* (**4b**) wiederholt. Nach 24 h bei 54 °C wurden im Rohmaterial neben **4a** und **5a** 0.43 mmol (92%) an **4b** durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie wiedergefunden. Als Meßbande diente das s des 9-H von **4b** bei δ = 4.47. Hinweis auf **5b** waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe nicht vorhanden.

b) *9-Methoxyanthracen* (**3b**): Aus 0.940 g (3.83 mmol) **1d**, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 0.940 g (4.51 mmol) **3b** erhielt man nach 24 h bei 55 °C bei einem Umsatz von 85% an **1d** 2.12 mmol (65%) *1-Methoxydibenzofj,m]tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]trideca-2,7,10,12-tetraen* (**5b**). Das Rohprodukt wurde mit wenig Ether gewaschen, aus dem Rückstand sublimierten bei 150 °C (Bad)/0.001 Torr 261 mg (27%) **5b** als farblose Kristallmasse vom Schmp. 154.5–156 °C. – IR (KBr): 3058, 2915, 2817, 1629, 1463, 1245, 1084, 1050, 995, 810, 775, 743 und 722 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.57 (breites m; 2H, 5- H_2), 2.13 (m; 4H, 4- H_2 , 6- H_2), 4.03 (s; 3H, CH_3O), 4.51 (s; 1H, 9-H), 5.75 (t, J = 5.0 Hz; 1H, 7-H), 6.15 (t, J = 5.0 Hz; 1H, 3-H), 6.87–7.52 (m; 8H, Aromaten-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: s bei 4.51. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.32 (t; C-5), 30.29 (t; C-6), 31.05 (t; C-4), 56.73 (q; CH_3O), 56.82 (d; C-9), 86.81 (s; C-1), 120.97, 122.58, 125.43 und 125.97 (4 d; Aromaten-C), 124.58 (d; C-7), 125.79 (d; C-3), 136.00 (s; C-8), 136.24 (s; C-2), 141.60 (s; Aromaten-C, zufällig zusammenfallend). – MS (70 eV): m/e = 300 (5%, M^+), 285 (5), 269 (20), 84 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ (300.4) Ber. C 87.96 H 6.71 Gef. C 87.37 H 6.68

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ Ber. 300.1514 Gef. 300.152 (MS)

In einem zweiten Experiment mit 1.00 g (4.08 mmol) **1d**, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 3.40 g (16.3 mmol) **3b** in 50 ml DMSO bei 54 °C unter Zusatz von 0.500 g (1.85 mmol) **4a** konnten nach 24 h bei einem Umsatz an **1d** von 85% im Rohprodukt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie 1.72 mmol (50%) **5b**, 0.90 mmol (26%) **4b** und 1.74 mmol (94%) **4a** nachgewiesen werden. Anzeichen für **4b** waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Probe nicht zu entdecken.

c) *9-Methylanthracen* (**3c**): Nach Einwirkung von 1.00 g (17.2 mmol) KF auf 1.00 g (4.08 mmol) **1d** in Gegenwart von 2.50 g (13.0 mmol) **3c** bei 80 °C gemäß der allgemeinen Arbeitsweise ließ sich nach 24 h NMR-spektroskopisch kein **1d** mehr nachweisen, während die gleiche Methode die Bildung von 1.94 mmol (48%) *1-Methyldibenzofj,m]tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]trideca-2,7,10,12-tetraen* (**5c**) anzeigte. Die aus dem Rohprodukt durch Hochvak.-Destillation erhaltene Fraktion mit Sdp. 120–140 °C (Bad)/0.001 Torr erstarrte zu einer blaßgelben Kristallmasse, aus der durch langsame Sublimation bei 110 °C (Bad)/0.001 Torr 0.407 g (35%) **5c** in farblosen Kristallen vom Schmp. 151–153 °C isoliert wurden. – IR (KBr): 3049, 2970, 2907, 1625, 1465, 1450, 1373, 1020, 842, 772, 748, 737 und 719 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.56 (m; 2H, 5- H_2), 2.00 (s; 3H, CH_3), 2.10 (m; 4H, 4- H_2 , 6- H_2), 4.62 (s; 1H, 9-H), 5.78 und 5.86 (2 t, J = 4.5 Hz; je 1H,

3-H, 7-H oder umgekehrt), 7.07 (m; 8H, Aromaten-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: s bei 4.62. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.45 (q; CH₃), 24.14 (t; C-5), 30.71 und 31.28 (2 t; C-4, C-6 oder umgekehrt), 49.12 (s; C-1), 57.85 (d; C-9), 120.50, 122.61, 123.74, 125.52, 125.71 und 125.90 (6 d; C-3, C-7 und 4 Aromaten-C mit ungewisser Zuordnung), 137.26 und 138.58 (2 s; C-2, C-8 oder umgekehrt), 143.84 und 144.64 (2 s; Aromaten-C). – MS (70 eV): *m/e* = 284 (100%, M⁺), 269 (90), 192 (40).

C₂₂H₂₀ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.92 H 6.91

C₂₂H₂₀ Ber. 284.1565 Gef. 284.156 (MS)

d) *9,10-Dimethoxyanthracen* (**3d**): Aus 2.00 g (8.16 mmol) **1d**, 2.00 g (34.4 mmol) KF und 1.19 g (4.99 mmol) **3d** in 50 ml DMSO erhielt man nach 24 h bei 80°C bei vollständigem Verbrauch von **1d** 3.18 mmol (64%) *1,9-Dimethoxydibenzof[*j,m*]tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]trideca-2,7,10,12-tetraen* (**5d**) im Rohmaterial. Die Reinigung des Rückstands aus Acetonitril erbrachte 0.975 g (59%) **5d** als farblose Kristalle vom Schmp. 192°C. – IR (KBr): 2976, 2907, 2917, 1450, 1237, 1223, 1050, 988 und 745 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.61 (m; 2H, 5-H₂), 2.18 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 4.08 (s; 6H, CH₃O), 6.16 (t, *J* = 5.0 Hz; 2H, 3-H, 7-H), 7.34 (m; 8H, Aromaten-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: t bei 6.16. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.87 (t; C-5), 30.35 (t; C-4, C-6), 56.88 (q; CH₃O), 85.08 (s; C-1, C-9), 120.64 (d; 4 Aromaten-C), 123.67 (d; C-3, C-7), 125.82 (d; 4 Aromaten-C), 136.27 (s; C-2, C-8), 140.78 (s; 4 Aromaten-C). – MS (70 eV): *m/e* = 330 (100%, M⁺), 315 (90), 299 (40), 283 (60), 268 (35), 223 (30).

C₂₃H₂₂O₂ (330.4) Ber. C 83.60 H 6.71 Gef. C 83.47 H 6.68

C₂₃H₂₂O₂ Ber. 330.1620 Gef. 330.161 (MS)

3. Addukte an weitere cyclische Diene

a) *Diphenylisobenzofuran*: Die Reaktion von 1.00 g (4.08 mmol) **1d**, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 1.10 g (4.07 mmol) Diphenylisobenzofuran in 50 ml DMSO erbrachte nach 24 h bei 80°C bei vollständigem Umsatz von **1d** 2.82 mmol (69%, ermittelt durch NMR-Spektroskopie am Rohprodukt) *1,9-Diphenyl-12-oxabenzof[*j*]tricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien* (**12**). Das Rohmaterial wurde unter Stickstoffatmosphäre in wenig Benzol gelöst und mit der fünffachen Menge Methanol überschichtet. Hierbei fielen 0.979 g (66%) **12** als farblose Kristalle vom Schmp. 197–199°C²²) aus. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.73 (m; 2H, 5-H₂), 2.20 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.85 (t, *J* = 4.5 Hz; 2H, 3-H, 7-H), 7.00–8.04 (m; 14H, Aromaten-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: t bei 5.85. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.37 (t; C-5), 30.71 (t; C-4, C-6), 89.55 (s; C-1, C-9), 119.56, 124.35, 126.56, 126.98, 127.78 und 128.29 (6 d; C-3, C-7, Aromaten-C unsicherer Zuordnung), 136.04, 140.08 und 147.03 (3 s; C-2, C-8, Aromaten-C unsicherer Zuordnung). – MS (70 eV): *m/e* = 362 (30%, M⁺), 258 (25), 257 (100), 105 (20).

C₂₇H₂₂O Ber. 362.1671 Gef. 362.166 (MS)

In einem zweiten Experiment mit 1.00 g (4.98 mmol) Chlorid **1e**, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 1.35 g (4.99 mmol) Diphenylisobenzofuran in 50 ml DMSO waren nach 24 h bei 80°C 64% **1e** verbraucht. Im Rohprodukt befanden sich 1.80 mmol (56%, ermittelt durch NMR-Spektroskopie) an Addukt **12**. Die Wiederholung dieses Versuchs bei 100°C lieferte nach 24 h bei 94proz. Umsatz von **1e** 52% an **12**.

b) *Furan* (**13a**): Gemäß der allgemeinen Arbeitsweise wurden 1.00 g (4.08 mmol) **1d**, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 1.11 g (16.3 mmol) Furan in 50 ml DMSO 24 h im festverschlossenen Schlenk-Kolben im 55°C-Bad gehalten. Die übliche Aufarbeitung ergab, daß 86% von **1d** verbraucht waren und daß das Rohmaterial 1.31 mmol (37%) *12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien* (**14a**) enthielt. Bei der Kurzwegdestillation gingen bei 30°C (Bad)/0.01 Torr 0.160 g (28%) **14a** als farbloses Öl über, das im Eisschrank zu einer Kristallmasse vom Schmp. 32–34°C erstarrte. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (m; 2H, 5-H₂), 2.30 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.04 (enges

m; 2H, 1-H, 9-H), 5.84 (t, $J = 4.5$ Hz; 2H, 3-H, 7-H), 6.43 (enges m; 2H, 10-H, 11-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: t bei 5.84. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.90$ (t; C-5), 30.74 (t; C-4, C-6), 83.90 (d; C-1, C-9), 122.94 (d; C-3, C-7), 135.42 (d; C-10, C-11), 136.00 (s; C-2, C-8). – MS (70 eV): $m/e = 160$ (20%, M^+), 131 (100), 91 (50).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ (160.2) Ber. C 82.46 H 7.55 Gef. C 82.61 H 7.64

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$ Ber. 160.0888 Gef. 160.088 (MS)

c) 2,5-Dimethylfuran (**13b**): Nach Einwirkung von 2.00 g (34.4 mmol) KF auf 2.06 g (8.40 mmol) **1d** in Gegenwart von 4.69 g (48.8 mmol) **13b** gemäß der allgemeinen Arbeitsweise für 24 h bei 70°C wurden bei einem Umsatz an **1d** von 94% im Rohmaterial 5.92 mmol (75%) 1,9-Dimethyl-12-oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien (**14b**) nachgewiesen. **14b** ging bei der Destillation des Rohöls an der Mikrospaltröhrkolonne bei 70°C (Bad)/0.01 Torr als farblose Flüssigkeit über. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s; 6H, CH_3), 1.82 (m; 2H, 5-H₂), 2.24 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.58 (t, $J = 4.0$ Hz; 2H, 3-H, 7-H), 6.02 (s; 2H, 10-H, 11-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: s bei 6.02. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.75$ (q; CH_3), 24.93 (t; C-5), 30.62 (t; C-4, C-6), 86.96 (s; C-1, C-9), 120.73 (d; C-3, C-7), 139.03 (d; C-10, C-11), 141.03 (s; C-2, C-8). – MS (70 eV): $m/e = 188$ (5%, M^+), 145 (100), 130 (20), 91 (20), 43 (30).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 82.65 H 8.82

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. 188.1201 Gef. 188.117 (MS)

d) 2-Furancarbonsäure-methylester (**13c**): Nach der allgemeinen Arbeitsweise waren nach der Reaktion von 1.05 g (4.28 mmol) **1d**, 2.55 g (16.8 mmol) CsF und 2.06 g (16.3 mmol) **13c** während 24 h bei Raumtemp. 89% **1d** verbraucht. Das Rohmaterial enthielt 1.12 mmol (29%, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt) 12-Oxatricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien-1-carbonsäure-methylester (**14c**). Bei der Kugelrohrdestillation des Rohprodukts gingen bei 130°C/0.001 Torr 0.109 g (13%) **14c** als farbloses, viskoses Öl über. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.85$ (m; 2H, 5-H₂), 2.31 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 3.83 (s; 3H, CH_3O), 5.11 (enges m; 1H, 9-H), 5.89 (t, $J = 4.5$ Hz; 2H, 3-H, 7-H), 6.51 (enges m; 2H, 10-H, 11-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: t bei 5.89. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.53$ (t; C-5), 30.41 (t; C-6), 30.65 (t; C-4), 52.40 (q; CH_3O), 83.60 (d; C-9), 90.75 (s; C-1), 123.40 (d; C-7), 124.00 (d; C-3), 134.45 (s; C-8), 134.82 (d; C-10), 135.21 (s; C-2), 135.79 (d; C-11), 167.95 (s; C=O). – MS (70 eV): $m/e = 218$ (10%, M^+), 189 (15), 131 (100), 129 (25), 91 (30).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (218.3) Ber. C 71.54 H 6.47 Gef. C 71.48 H 6.31

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$ Ber. 218.0943 Gef. 218.093 (MS)

e) 2,3,4,5-Tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-on (15)

α) 1,9,10,11-Tetraphenyltricyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodeca-2,7,10-trien-12-on (**16**): Aus 1.00 g (4.08 mmol) **1d**, 1.00 g (17.2 mmol) KF und 1.00 g (2.60 mmol) **15** erhielt man gemäß der allgemeinen Arbeitsweise nach 24 h bei 80°C bei vollständigem Umsatz von **1d** 0.780 mmol (30%, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt) des Addukts **16** im Rohprodukt. Der nach Entfernen des CDCl_3 i. Vak. zurückbleibende Kristallbrei wurde mit wenig Ether gewaschen und unter Erwärmen in Pentan/Chloroform (5:1) gelöst. Beim Abkühlen bildeten sich 0.214 g (17%) farblose Kristalle des Ketons **16** vom Schmp. 164°C (Zers.). – IR (KBr): 3058, 2924, 1790, 1604, 1495, 1442, 736, 697 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.95$ (m; 2H, 5-H₂), 2.45 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 5.97 (t, $J = 4.5$ Hz; 2H, 3-H, 7-H), 6.80–7.41 (m; 20H, Aromaten-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: t bei 5.97. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.63$ (t; C-5), 31.29 (t; C-4, C-6), 67.85 (s; C-1, C-9), 126.73, 126.82 und 127.15 (3 d; C-3, C-7 und *p*-C der Phenylreste, Reihenfolge unbekannt), 127.52, 127.67, 129.73 und 130.64 (4 d; *o*- und *m*-C der Phenylreste, Reihenfolge unbe-

kannt), 132.79, 135.39, 138.48 und 143.78 (4 s; C-2, C-8, C-10, C-11, Aromaten-C, Reihenfolge unbekannt), 201.12 (s; C-12). – MS (70 eV): $m/e = 448$ (100%, $M^+ - CO$), 371 (15).

$C_{36}H_{28}O$ (476.6) Ber. C 90.72 H 5.92 Gef. C 90.90 H 6.03

β) *Entsilylierung von 1d mit CsF in Gegenwart von 15 in verschiedenen Solvenzien*: Entsprechend der allgemeinen Arbeitsweise wurden 1.00 g (2.60 mmol) **15**, etwa 2.0 g CsF und 50 ml Solvens zusammengegeben und hierzu etwa 1.0 g des Bromids **1d** zugespritzt. Die Mischung rührte man magnetisch bei Raumtemp. so lange, bis sich ihre anfangs tiefviolette Farbe nach Gelb verändert hatte. Die Ansätze in Acetonitril (MeCN) und 1,2-Dimethoxyethan (DME) zeigten bei Abbruch der Reaktion nach 192 h noch keine merkliche Farbaufhellung. Die Aufarbeitung der Versuche erfolgte wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben. Bei den Umsetzungen in MeCN, Dimethylformamid (DMF) und DME wurde zuerst das Solvens i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Wasser und Ether behandelt; bei den Reaktionen in DMSO und Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) wurde auf das destillative Entfernen des Solvens verzichtet. Im Rückstand der organischen Auszüge wurden anschließend durch ¹H-NMR-Spektroskopie die Menge des unverbrauchten **1d** und die des gebildeten Ketons **16** bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 9 zusammengefaßt.

Tab. 9. Verbrauch an **1d** und Ausbeute an **16** bei der Reaktion von **1d**, CsF und 1.00 g **15** in je 50 ml verschiedener Lösungsmittel bei Raumtemperatur

| Solvens | Zeit (h) | CsF (mmol) | 1d (mmol) | 1d -Rest (mmol) | 1d % Umsatz | 16 (mmol) | 16 % Ausb. ^{a)} |
|---------|----------|------------|------------------|------------------------|--------------------|------------------|---------------------------------|
| HMPT | 20 | 15.6 | 4.25 | 0.75 | 82 | 1.14 | 44 |
| DMSO | 24 | 13.9 | 4.06 | 0.20 | 95 | 0.91 | 35 |
| DMF | 72 | 13.7 | 4.29 | 0 | 100 | 0.58 | 22 |
| MeCN | 192 | 15.3 | 4.18 | 1.9 | 55 | 0.25 | 10 |
| DME | 192 | 15.0 | 4.08 | 4.0 | <5 | 0 | 0 |

a) Bezogen auf eingesetztes **15**.

γ) *Thermolyse von 16*: 0.282 g (0.592 mmol) **16** wurden in 6 ml Benzol im abgeschmolzenen Bombenrohr 12 h bei 190°C gehalten. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. blieben 250 mg (94%) 3',4',5',6'-Tetraphenylbenzo[*a*]cyclohepta-1,3-dien (**17**) als gelbe Kristallmasse zurück. Aus Benzol/Methanol (1:5) gereinigt, schmolzen die blaßgelben Kristalle von **17** bei 194–196°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.87–2.80 (breites m; 6H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂), 5.73–6.40 (m; 2H, 3-H, 4-H), 6.75 und 7.05 (2 enge m; 20H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.53 (t; C-6), 30.32 und 33.56 (2 t; C-5, C-7, Zuordnung unbekannt), 125.00, 125.88, 126.37, 127.18, 130.76, 131.18, 131.30, 131.42 (9 d), 136.00, 138.45, 139.24, 139.43, 139.90, 140.24, 140.42, 140.51, 140.78, 141.18 (10 s). – MS (70 eV): $m/e = 448$ (100%, M^+), 95 (45), 86 (40), 84 (65), 69 (50).

$C_{35}H_{28}$ (448.6) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.36 H 5.97

$C_{35}H_{28}$ Ber. 448.2191 Gef. 448.219 (MS)

δ) *1,3-Cyclohexadien*: Aus 2.17 g (8.85 mmol) **1d**, 5.21 g (34.3 mmol) CsF und 4.20 g (52.4 mmol) 1,3-Cyclohexadien in 50 ml DMSO erhielt man gemäß der allgemeinen Arbeitsweise nach 72 h bei Raumtemp. bei einem Umsatz an **1d** von 89% 5.02 mmol (64%, ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt) Tricyclo[7.2.2.0^{2,8}]trideca-2,7,10-trien (**21**). **21** ging bei der Kurzwegdestillation als farblose Flüssigkeit bei 40°C (Bad)/0.001 Torr über. Sie enthielt geringe Anteile an **1d**, die auch bei der Destillation an der Mikrospaltrohrkolonne nicht entfernt werden konnten. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10–1.99 (breites m; 6H, 5-H₂, 12-H₂, 13-H₂), 2.22 (m; 4H, 4-H₂, 6-H₂), 3.02 (m; 2H, 1-H, 9-H), 5.56 (t, $J = 4.5$ Hz; 2H, 3-H, 7-H), 6.28 (m; 2H, 10-H, 11-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: m bei 6.28. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.53 (t; C-5),

30.71 (t; C-12, C-13), 31.14 (t; C-4, C-6), 44.07 (d; C-1, C-9), 123.52 (d; C-3, C-7), 133.24 (d; C-10, C-11), 139.09 (s; C-2, C-8). – MS (70 eV): $m/e = 172$ (55%, M^+), 144 (60), 129 (100), 128 (30), 116 (25), 115 (20), 91 (15).

$C_{13}H_{16}$ (172.3) Ber. C 90.64 H 9.36 Gef. C 89.52 H 9.12

$C_{13}H_{16}$ Ber. 172.1252 Gef. 172.126 (MS)

4. Addukte an nichtcyclische 1,3-Dien-Systeme

a) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (**22**): Aus 1.04 g (4.24 mmol) **1d**, 2.09 g (13.8 mmol) CsF und 1.39 g (16.9 mmol) **22** erhielt man gemäß der allgemeinen Arbeitsweise nach 24 h bei Raumtemp. bei einem Umsatz an **1d** von 89% 2.96 mmol (78%, 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt) 9,10-Dimethylbicyclo[5.4.0]undeca-1,6,9-trien (**25**) im Rohöl. Bei dessen Destillation gingen bei 50°C (Bad)/0.001 Torr 420 mg (64%) **25** als farblose Flüssigkeit über. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.67$ (s; 6H, CH_3), 1.90–2.33 (m; 6H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.81 (enges m; 4H, 8- H_2 , 11- H_2), 5.89 (t, $J = 5.0$ Hz; 2H, 2-H, 6-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: t bei 5.89. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 18.51$ (q; CH_3), 27.75 (t; C-3, C-5), 33.05 (t; C-4), 40.35 (t; C-8, C-11), 125.12 (s; C-9, C-10), 126.21 (d; C-2, C-6), 136.66 (s; C-1, C-7). – MS (70 eV): $m/e = 174$ (100%, M^+), 159 (85), 145 (35), 119 (30), 105 (40), 93 (35).

$C_{13}H_{18}$ (174.3) Ber. C 89.59 H 10.41 Gef. C 88.59 H 10.44

$C_{13}H_{18}$ Ber. 174.14085 Gef. 174.147 (MS)

b) (E,E)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien (**23**): Nach Einwirken von 2.62 g (17.2 mmol) CsF auf 1.04 g (4.24 mmol) **1d** in Gegenwart von 0.840 g (4.07 mmol) **23** bei Raumtemp. in 50 ml DMSO gemäß der allgemeinen Arbeitsweise waren nach 72 h 90% **1d** verbraucht. Die übliche Aufarbeitung zeigte, daß das Rohmaterial 1.77 mmol (48%, 1H -NMR-spektroskopisch bestimmt) 8,11-Diphenylbicyclo[5.4.0]undeca-1,6,9-trien (**26**) enthielt, dessen Konstitution durch das 1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum belegt ist. – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.62$ –2.10 (m; 6H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 4.16 (enges m; 2H, 8-H, 11-H), 5.58–5.93 (m; 4H, 2-H, 6-H, 9-H, 10-H), 7.25 (enges m; 10H, Aromaten-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: m bei 4.16. – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 25.26$ (t; C-3, C-5), 37.92 (t; C-4), 48.46 (d; C-8, C-11), 126.15, 129.09 und 129.46 (3 d; C-2, C-6; C-9, C-10; C-4', in unbekannter Reihenfolge), 128.15 und 128.30 (2 d; C-2', C-6' und C-3', C-5', oder umgekehrt), 141.18 und 144.45 (2 s; C-1, C-7 und C-1', oder umgekehrt). – MS (70 eV): $m/e = 298$ (100%, M^+), 207 (35), 147 (20), 91 (35).

$C_{23}H_{22}$ Ber. 298.1722 Gef. 298.174 (MS)

Beim Versuch, das aus dem oben beschriebenen Ansatz erhaltene rohe **26** zuerst aus Methanol, dann aus Aceton zu reinigen, fielen 0.394 g farblose Kristalle vom Schmp. 218–220°C (Zers.) an, deren spektroskopische Daten auf 6,7,8,9-Tetrahydro-1,4-diphenyl-5,9-epidioxo-5H-benzola[cyclohepten (**27**) deuten. Die Ausb., bezogen auf **26**, betrug 68%. – IR ($CHCl_3$): 3003, 2940, 1602, 1468, 1066, 1027, 908, 836 und 696 cm^{-1} . – 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.04$ –2.26 (m; 6H, 6- H_2 , 7- H_2 , 8- H_2), 5.36 (m; 2H, 5-H, 9-H), 7.39 (m; 12H, Aromaten-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 19.02$ (t; C-7), 34.17 (t; C-6, C-8), 78.33 (d; C-5, C-9), 127.55, 128.40, 128.88 und 129.12 (4 d; Aromaten-C), 131.67, 138.12 und 139.00 (3 s; Aromaten-C). – MS (70 eV): $m/e = 328$ (100%, M^+), 312 (25), 296 (45), 239 (40), 238 (40).

$C_{23}H_{20}O_2$ Ber. 328.1463 Gef. 328.147 (MS)

Nach Wiederholung der oben beschriebenen Umsetzung von **1d**, CsF und **23** wurde versucht, das rohe **26** durch Destillation zu reinigen. Das 1H -NMR-Spektrum des bei 110–120°C (Bad)/ 10^{-4} Torr erhaltenen Öls zeigte neben den Banden von **26** zahlreiche neue Signale.

c) *1,1'-Bicyclohexenyl* (**24**): Aus 2.00 g (8.16 mmol) **1d**, 2.00 g (34.4 mmol) KF und 1.30 g (8.01 mmol) **24** erhielt man gemäß der allgemeinen Arbeitsweise nach 24 h bei 75 °C bei vollständigem Verbrauch an **1d** 2.68 mmol (33%, ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt) *2,3,5b,6,7,8,9,10,11,12,13,13a-Dodecahydro-1H-cyclohepta[l]phenanthren* (**29**). Die Kugelrohrdestillation des Rohprodukts erbrachte 0.229 g (11%) **29** als farbloses Öl vom Sdp. 130 °C/0.001 Torr, das im Eis-schrank zu einer Kristallmasse erstarrte. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.74–3.16 (m; 24H), 5.46–6.17 (m; 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.29, 27.41, 29.38, 29.56, 30.38, 31.68, 32.23, 36.38, 37.47 (9 t; Signal bei 29.38 beruht gemäß integraler Intensität auf 3 Methylengruppen), 45.31 und 47.46 (2 d), 130.39 und 131.94 (2 d), 129.03, 129.39, 130.06, 137.69 (4 s). – MS (70 eV): *m/e* = 254 (100%, M⁺), 226 (25), 211 (50), 197 (45), 174 (25).

C₁₉H₂₆ (254.4) Ber. C 89.70 H 10.30 Gef. C 89.71 H 10.44

III. 1,3-Dipole und 1,2,3-Cycloheptatrien

1. *Phenylazid* (**30a**): Die Reaktion von 1.04 g (4.24 mmol) **1d** und 2.01 g (13.2 mmol) CsF in 50 ml DMSO in Gegenwart von 2.01 g (16.9 mmol) **30a** führte gemäß der allgemeinen Arbeitsweise nach 72 h bei Raumtemp. zu 2.26 mmol (53%, ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt) eines 51:2-Gemisches von *1,6,7,8-Tetrahydro-1-phenylcyclohepta[d]-1,2,3-triazol* (**33a**) und *1,4,5,6-Tetrahydro-1-phenylcyclohepta[d]-1,2,3-triazol* (**34a**) unbekannter Zuordnung. Reinigung aus Cyclohexan lieferte 0.391 g (43%) des Hauptprodukts als farblose Kristalle vom Schmp. 119 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.92 (m; 2H), 2.44 (m; 2H), 2.84 (m; 2H), 5.71–6.08 (m; 1H), 6.53–6.81 (m; 1H), 7.42 (m; 5H, Aromaten-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: m bei 5.71–6.08. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.26 (t), 26.08 (t), 30.44 (t), 120.10 (d), 124.76 (d), 129.21 (d), 129.36 (d), 130.27 (d), 134.73 (s), 136.33 (s), 143.99 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 211 (40%, M⁺), 182 (100), 168 (35), 80 (45), 79 (30), 77 (50).

C₁₃H₁₃N₃ (211.3) Ber. C 73.91 H 6.20 N 19.89 Gef. C 74.14 H 6.10 N 20.02

C₁₃H₁₃N₃ Ber. 211.11095 Gef. 211.111 (MS)

In einem zweiten Experiment ließ man auf 2.00 g (8.16 mmol) **1d** in Anwesenheit von 5.44 g (45.7 mmol) **30a** wie üblich 2.00 g (34.4 mmol) KF einwirken. Nach 24 h bei 65 °C waren 90% an **1d** verbraucht. Die ¹H-NMR-Analyse des Rohprodukts ergab, daß die Triazole **33a** und **34a** zu 39% (2.86 mmol, Hauptkomponente des ersten Versuchs) und zu 26% (1.91 mmol) entstanden waren, wobei die Zuordnung unsicher ist. Durch fraktionierende Kristallisation aus Cyclohexan konnte die Mindermengenkomponekte als in diesem Solvens leichter lösliches Material auf 80% angereichert werden. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.97 (m; 2H), 2.53 (m; 2H), 3.12 (m; 2H), 5.95–6.33 (m; 2H), 7.48 (m; 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.35 (t), 27.41 (t), 31.29 (t), 113.74 (d), 125.64 (d), 129.36 (s), 129.36 (d), 131.88 (s), 135.09 (d), 146.24 (s).

Katalytische Hydrierung eines 33a/34a-Gemisches: 0.357 g (1.69 mmol) eines 72:28-Gemisches aus **33a** und **34a** mit dem bei 119 °C schmelzenden Isomeren als Hauptanteil wurden in 10 ml Ethanol mit 20.0 mg Palladium/Aktivkohle (10% Pd) 5 h in der Hydrierbirne unter Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach Filtrieren vom Katalysator und Entfernen des Solvens am Rotationsverdampfer löste man den Kristallbrei in wenig heißem Cyclohexan. Beim Abkühlen erhielt man 0.235 g (65%) *1,4,5,6,7,8-Hexahydro-1-phenylcyclohepta[d]-1,2,3-triazol* (**36**) als farblose Kristalle vom Schmp. 116.5–118 °C^{25,26}.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.80 (m; 6H, 5-H₂, 6-H₂, 7-H₂), 2.35–3.25 (breites m; 4H, 4-H₂, 8-H₂), 7.46 (enges m; 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.05 (t), 27.38 (2 t), 27.50 (t), 31.20 (t), 125.61 (d), 129.42 (d), 129.61 (d), 135.88 (s), 136.91 (s), 147.54 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 213 (10%, M⁺), 185 (35), 184 (100), 156 (30), 117 (30), 104 (70), 77 (100), 67 (35).

2. **Benzylazid (30b)**: Aus 2.13 g (8.67 mmol) **1d**, 2.00 g (34.4 mmol) KF und 1.07 g (8.04 mmol) **30b** erhielt man nach der Standard-Arbeitsweise innerhalb von 24 h bei 75 °C 2.22 mmol bzw. 0.750 mmol (28% bzw. 9%, ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt) an *1-Benzyl-1,6,7,8-tetrahydrocyclohepta[d]-1,2,3-triazol (33b)* bzw. *1-Benzyl-1,4,5,6-tetrahydrocyclohepta[d]-1,2,3-triazol (34b)* unbekannter Zuordnung. Bei der Reinigung aus Cyclohexan isolierte man 0.282 g (16%) der Hauptkomponente als farblose Kristalle vom Schmp. 91–92 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (m; 2H), 2.34 (m; 2H), 2.65 (m; 2H), 5.38 (s; 2H, CH₂Ph), 5.83 (dt, *J* = 11.5 Hz und 5.5 Hz; 1H), 6.57 (dt, *J* = 11.5 Hz und 1 Hz; 1H), 7.20 (m; 5H, Aromaten-H). Meßbande für Ausb.-Bestimmung: s bei 5.38. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.02 (t), 24.84 (t), 29.87 (t), 51.73 (t), 120.37 (d), 127.03 (d), 128.15 (d), 128.85 (d), 130.00 (d), 134.39 (s), 134.85 (s), 144.12 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 225 (35%, M⁺), 106 (30), 91 (100).

C₁₄H₁₅N₃ (225.3) Ber. C 74.64 H 6.71 N 18.65 Gef. C 74.61 H 6.87 N 18.78

Die Benzylprotonen der Mindermengenkomponekte erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum bei δ = 5.43; dieses Signal diene zur Bestimmung der Ausb.

3. **Diazoessigsäure-ethylester (31a)**: Nach Einwirken von 2.00 g (34.4 mmol) KF auf 2.08 g (8.48 mmol) **1d** in Gegenwart von 5.45 g (47.8 mmol) **31a** gemäß der allgemeinen Vorschrift hatten sich nach 24 h bei 75 °C und bei einem Umsatz an **1d** von 90% 3.37 mmol (44%, ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt) eines 35:9-Gemisches aus *3,5,6,7-Tetrahydrocyclohepta[c]pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (38)* und *1,4,5,6-Tetrahydrocyclohepta[c]pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (39)* gebildet. Die Zuordnung ist unbekannt. Das Kugelrohrdestillat des Rohmaterials, das bei 135 °C/0.001 Torr übergang, wurde in wenig Ether gelöst. Beim Aufbewahren im Gefrierfach des Eisschranks fielen aus der Lösung 0.314 g (20%) farblose Kristalle der Hauptkomponente vom Schmp. 83–85 °C aus. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 (t, *J* = 7.5 Hz; 3H, CH₃), 1.93 (m; 2H), 2.44 (m; 2H), 2.95 (m; 2H), 4.34 (q, *J* = 7.5 Hz; 2H, CH₂–O), 5.81 (dt, *J* = 12.5 und 5.0 Hz; 1H), 6.95 (dt, *J* = 12.5 und 1.5 Hz; 1H), 11.0–12.7 (breites m; 1H, HN). Meßsignal zur Ausb.-Bestimmung: dt bei 6.95. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.33 (q), 23.05 (t), 28.74 (t), 31.99 (t), 60.97 (t), 118.40 (d), 120.22 (s), 131.18 (d), 133.18 (s), 150.17 (s), 160.93 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 206 (100%, M⁺), 177 (95), 160 (35), 159 (35), 133 (55).

C₁₁H₁₄N₂O₂ (206.3) Ber. C 64.06 H 6.84 N 13.58 Gef. C 63.72 H 6.79 N 13.43

Die ¹H-NMR-Signale des zweiten Pyrazols wurden weitgehend von denen der Hauptkomponente überdeckt. Das freie m bei δ = 6.40 diene als Meßsignal zur Ausb.-Bestimmung.

4. **Diphenyldiazomethan (31b)**: 1.04 g (4.24 mmol) **1d**, 0.832 g (4.28 mmol) **31b** und 2.32 g (15.3 mmol) CsF ergaben gemäß der allgemeinen Vorschrift nach 48 h bei Raumtemp. bei einem Umsatz an **1d** von 76% keinerlei Hinweise auf die Bildung eines definierten Addukts.

5. **N-Methyl-α-phenylnitron (32a)**: Aus 2.06 g (8.40 mmol) **1d**, 1.10 g (8.14 mmol) **32a** und 4.00 g (26.3 mmol) CsF ließ sich gemäß der allgemeinen Arbeitsweise nach 4 d bei Raumtemp. und vollständigem Umsatz an **1d** aus dem Rohmaterial das *3,5,6,7-Tetrahydro-2-methyl-3-phenyl-2H-cyclohept[d]isoxazol (40a)* zu 0.930 g (50%) als gelbes Öl vom Sdp. 105 °C/0.001 Torr isolieren. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.83 (m; 2H, 6-H₂), 2.22 (m; 4H, 7-H₂, 5-H₂), 2.63 (s; 3H, CH₃), 4.17 (enges m; 1H, 3-H), 5.19 (t, *J* = 5.0 Hz; 1H, 8-H), 5.28 (t, *J* = 5.0 Hz; 1H, 4-H), 7.28 (m; 5H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.72 (t; C-6), 27.26 und 30.65 (2 t; C-7, C-5, oder umgekehrt), 44.13 (q; CH₃), 77.39 (d; C-3), 99.98 (d; C-8), 127.30 (d; C-4), 127.94 (d; C-4'), 128.40 und 128.61 (2 d; C-2', C-3', C-5', C-6'), 138.45 und 139.69 (2 s; C-3a, C-1', oder umgekehrt), 155.66 (s; C-8a). – MS (70 eV): *m/e* = 227 (50%, M⁺), 226 (100), 198 (75), 129 (50), 115 (50), 91 (80), 77 (50).

C₁₅H₁₇NO (227.3) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16 Gef. C 79.51 H 7.74 N 5.96

6. *N,α-Diphenylnitron (32b)*: Die Standard-Arbeitsweise mit 1.00 g (4.08 mmol) **1d**, 2.10 g (13.8 mmol) CsF und 0.780 g (3.95 mmol) **32b** erbrachte nach 48 h bei Raumtemp. bei vollständigem Umsatz an **1d** 2.26 mmol (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt) *2-Phenyl-3-azabenzod[*d*]bicyclo[4.4.1]undeca-1(10),4-dien-11-on (41)*. Reinigung des Rohmaterials aus Pentan/Methylenchlorid (5:1) lieferte 0.573 g (50%) **41** als farblose Kristalle vom Schmp. 166–168°C. Einer dieser Kristalle diente zur Bestimmung der Röntgenstruktur. – IR (Chloroform): 3345, 2998, 2935, 2855, 1708, 1600, 1492, 1457, 1077, 927, 880, 754, 714 und 696 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): (Numerierung nach Abb. 2 bzw. Formelbild **41**) δ = 1.33–2.85 (breites m; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 3.59 (s; 1H, NH), 3.80 (t, *J* = 4.5 Hz; 1H, 12-H), 4.88 (s; 1H, 4-H), 5.68 (t, *J* = 6.5 Hz; 1H, 16-H), 6.80–7.63 (breites m; 9H, Aromaten-H). Meßsignal für Ausb.-Bestimmung: t bei 5.68. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.38 (t; C-14), 29.27 (t; C-13), 32.95 (t; C-15), 54.19 (d; C-12), 70.88 (d; C-4), 124.22, 124.61, 126.73, 127.09, 127.76, 128.03 und 128.64 (7 d; C-16 und Aromaten-C in unbekannter Reihenfolge), 133.33, 140.78, 145.81 und 146.72 (4 s; C-3 und Aromaten-C in unbekannter Reihenfolge), 210.63 (s; C-2). – MS (70 eV): *m/e* = 289 (100%, M⁺), 260 (20), 158 (20), 156 (30), 131 (25), 130 (45), 115 (30), 77 (25).

C₂₀H₁₉NO (289.4) Ber. C 83.01 H 6.62 N 4.84 Gef. C 82.98 H 6.75 N 4.78

C₂₀H₁₉NO Ber. 289.1467 Gef. 289.145 (MS)

IV. Mechanistische Untersuchungen zur Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en/1,2,3-Cycloheptatrien-Umlagerung bei der Entsililyerung von **1d**

1. *Einfluß von Temperatur und 9-Methoxyanthracen-Konzentration auf das Adduktverhältnis 4b:5b*: Die in Tab. 1 zusammengefaßten Resultate wurden durch Umsetzung von 1.00 g (4.08 mmol) **1d** und 1.00 g (17.2 mmol) KF bzw. 3.29 g (21.7 mmol) CsF in 50 ml DMSO in Gegenwart von wechselnden Mengen **3b** gemäß der allgemeinen Arbeitsweise bei den angegebenen Temperaturen erhalten. Die Reaktionsdauer der KF-Ansätze betrug 24 h, der Versuch mit CsF als Entsililyerungsgagens lief über 72 h. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden dann im Rohprodukt durch ¹H-NMR-Spektroskopie der Anteil des unverbrauchten **1d** und der des gebildeten **4b** bzw. **5b** ermittelt. Als zugewogener Integrationsstandard wurde Methylenchlorid verwendet, als Meßbanden dienten für **1d** das Multiplett von 2- und 6-H bei δ = 2.62, für **4b** und **5b** jeweils das scharfe Singulett von 9-H bei δ = 4.47 bzw. 4.51. Zur Ausbeutebestimmung von **5d** konnten zusätzlich die Triplets von 3-H und 7-H bei δ = 6.15 und 5.75 herangezogen werden. Die Versuche bei 54°C (siehe Tab. 1) wurden als Doppelexperiment durchgeführt. Die Fehlerbreite bei der Ausbeutermittlung lag hier zwischen 5 und 10%.

Tab. 10. Verhältnis von **4b:5b** nach der Reaktion von **1d** mit KF in DMSO bei 55.0°C mit wechselnden, aber großen Konzentrationen an **3b**. Startkonzentration an **1d** stets 0.0408 mol/l

| 3b mmol | [3b] mol/l | 4b mmol | 5b mmol | 4b:5b | Mittelwert |
|-------------------|------------------------|-------------------|-------------------|--------------|------------|
| 10.2 | 0.204 | 1.13 | 0.63 | 0.56 | |
| 10.2 | 0.204 | 0.71 | 0.46 | 0.65 | 0.61 |
| 20.4 | 0.408 | 0.77 | 0.88 | 0.88 | |
| 20.4 | 0.408 | 0.84 | 0.81 | 1.04 | 0.96 |
| 25.5 | 0.510 | 0.78 | 0.70 | 1.12 | |
| 25.5 | 0.510 | 0.83 | 0.72 | 1.15 | 1.14 |
| 30.6 | 0.612 | 0.85 | 0.72 | 1.18 | |
| 30.6 | 0.612 | 0.82 | 0.67 | 1.22 | 1.20 |
| 35.7 | 0.714 | 0.78 | 0.64 | 1.22 | |
| 35.7 | 0.714 | 0.92 | 0.64 | 1.44 | 1.33 |
| 40.8 | 0.816 | 0.67 | 0.45 | 1.49 | |
| 40.8 | 0.816 | 0.70 | 0.51 | 1.37 | 1.43 |

2. Das Verhältnis **4b**:**5b** bei großem Überschuß an **3b**: In einem 100-ml-Schlenk-Kolben gab man 0.500 g (8.61 mmol) KF und die in Tab. 10 angegebene Menge **3b** und füllte bis zur 50-ml-Marke mit DMSO auf. Man ließ die Mischung anschließend unter kräftigem magnetischem Rühren im thermostatisierten Bad auf $55.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ kommen und fügte zu ihr nach Erreichen der Temperaturkonstanz mittels einer Spritze 0.500 g (2.04 mmol) **1d**. Nach 24 h wurde wie üblich aufgearbeitet und im Rohmaterial die Ausb. an **4b** und **5b**, wie unter IV.1. beschrieben, durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 10 zusammengestellt. Der Fehler des Quotienten [**4b**]/[**5b**] beträgt etwa 10%.

V. Zur Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en/1,2,3-Cycloheptatrien-Umlagerung bei der Chlorwasserstoff-Eliminierung aus **1f**

1. 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1f**) und Kalium-*tert*-butylat: Zu einer Lösung aus 58.6 g (522 mmol) Kalium-*tert*-butylat (KO-*t*-Bu) in 200 ml Tetrahydrofuran (THF) tropfte man bei Raumtemp. unter Rühren während 30 min 8.60 g (66.9 mmol) **1f** und hielt die Mischung für 14 h bei der gleichen Temp. Nach Entfernen des THF im Vak. aus einem 30°C -Bad nahm man den Rückstand unter Eisbad-Kühlung mit 200 ml Ether und 200 ml Wasser auf, trennte die organische Phase ab und extrahierte den wäßrigen Anteil dreimal mit je 100 ml Ether. Die vereinigten Etherauszüge wurden nach Trocknen über Natriumsulfat am Rotationsverdampfer vom Solvens befreit. Die Destillation des öligen Rückstands erbrachte 4.90 g (44%) *tert*-Butyl-(1,3-cycloheptadien-1-yl)-ether (**8**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $65^\circ\text{C}/12$ Torr. – IR (Film): 2976, 2915, 1640, 1610, 1362, 1242, 1167, 1145, 1134, 890 und 702 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.28$ (s; 9H, CH_3), 1.59–2.07 (m; 2H, 6- H_2), 2.07–2.53 (m; 4H, 5- H_2 , 7- H_2), 5.13–5.75 (m; 3H, 2-H, 3-H, 4-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.53$ (t; C-6), 29.14 (q; CH_3), 31.32 und 37.38 (2 t; C-5, C-7, oder umgekehrt), 77.60 (s; O- CMe_3), 109.10 (d; C-2), 122.97 und 128.97 (2 d; C-4, C-3, oder umgekehrt), 158.71 (s; C-1). – MS (70 eV): $m/e = 166$ (9%, M^+), 110 (100), 95 (57), 57 (33), 41 (29).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.3) Ber. C 79.47 H 10.91 Gef. C 79.58 H 10.54

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ Ber. 166.1358 Gef. 166.136 (MS)

Hydrolyse von 8: Eine Mischung aus 2.00 g (12.0 mmol) **8** in 100 ml Ether und 10 ml konz. Salzsäure wurde 2 h im 34°C -Bad gerührt. Nach Zugabe von 200 ml gesättigter, wäßriger Na_2CO_3 -Lösung trennte man die Etherphase ab und extrahierte den wäßrigen Anteil dreimal mit je 100 ml Ether. Aus den vereinigten Etherauszügen erhielt man 410 mg (31%) 2-Cyclohepten-1-on als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $71^\circ\text{C}/18$ Torr. IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des ungesättigten Ketons stimmten überein mit denen von unabhängig vorbereitetem Material⁴⁸.

Photocyclisierung von 8: Eine Lösung aus 0.500 g (3.01 mmol) **8** in 500 ml Pentan wurde in einer Quarzapparatur 72 h mit einer Quecksilberhochdrucklampe (125 W) bestrahlt. Man entfernte das Solvens am Rotationsverdampfer und isolierte aus dem Rückstand 370 mg (74%) (Bicyclo[3.2.0]hept-6-en-1-yl)-*tert*-butyl-ether (**9a**) als farblose Flüssigkeit vom Sdp. $60\text{--}65^\circ\text{C}/12$ Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.05\text{--}1.76$ (m; 6 H, 2- H_2 , 3- H_2 , 4- H_2), 1.25 (s; 9H, $(\text{CH}_3)_3\text{C}$), 2.97–3.03 (m; 1H, 5-H), 5.96 (d, $J = 3$ Hz; 1H, 6-H), 6.15 (d, $J = 3$ Hz; 1H, 7-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 23.90$ und 25.23 (2 t; C-3, C-4 oder umgekehrt), 30.47 (q; CH_3), 35.23 (t; C-2), 55.92 (d; C-5), 74.51 (s; OCMe_3), 90.23 (s; C-1), 135.76 und 139.12 (2 d; C-6, C-7 oder umgekehrt). – MS (70 eV): $m/e = 166$ (1%, M^+), 110 (95), 95 (100).

2. Zur Bestimmung des Quotienten **4a**:**8** bei der Reaktion von **1f** mit Kalium-*tert*-butylat in Gegenwart von Anthracen

Allgemeine Arbeitsweise: In einen 250-ml-Schlenk-Kolben wurden unter Stickstoffatmosphäre abgewogene Mengen von KO-*t*-Bu und Anthracen (**3a**) in 80 ml wasserfreiem THF unter magneti-

schem Rühren gelöst, die Mischung auf die gewünschte Temp. gebracht und das Reaktionsgefäß bis zur 90-ml-Markierung mit THF aufgefüllt. Hierzu gab man 10.0 ml einer 0.500 M Lösung von **1f** in THF, die auf die Arbeitstemp. vorthermostatisiert war. Nachdem der Kolbeninhalt 24 h bei der entsprechenden Temp. gerührt worden war, zog man das Solvens i. Vak. aus einem 20°C-Bad ab, nahm den festen Rückstand mit 100 ml Ether und 100 ml Wasser auf, rührte 15 min bei Raumtemp., trennte die Etherphase ab und extrahierte die wäßrige Schicht einmal mit 100 ml Ether. Die vereinigten Etherauszüge wurden nach Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. vom Solvens befreit, der Rückstand in 8.0 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zu dieser Lösung eine genau gewogene Menge Furan (etwa 120 mg) als ¹H-NMR-Integrationsstandard zugegeben. Zur Ausbeutebestimmung von **3a** und **8** wurden im ¹H-NMR-Spektrum der Probelösung das Triplett von 3-H und 4-H des Furans bei $\delta = 6.22$, das Singulett von 1-H und 9-H von **4a** bei $\delta = 4.43$ und das Multipllett von 2-H, 3-H und 4-H von **8** bei $\delta = 5.13 - 5.75$ als Meßsignale herangezogen. Die Flächen dieser Banden wurden durch Maschinen-Integration ermittelt, wobei die in die Ausbeuteberechnung eingehenden Signalfächen durch Mittelwertbildung aus mindestens 10 Einzelintegrationen gewonnen wurden. Die Fehlerbreite der Ausbeuteangaben in Tab. 3 liegt zwischen 5 und 10%.

- ¹⁾ In Teilen aus der Dissertation *H.-G. Zoch*, Univ. München 1982.
- ²⁾ Vorläufige Mittel.: *H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer und R. Schmitt*, *Angew. Chem.* **93**, 894 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 877 (1981).
- ³⁾ *E. W. Colvin*, *Chem. Soc. Rev.* **7**, 15 (1978).
- ⁴⁾ *I. Fleming*, *Chem. Soc. Rev.* **10**, 83 (1981).
- ⁵⁾ *P. J. Kocienski*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2649, und dort zitierte Lit.
- ⁶⁾ *L. A. Paquette und R. V. Williams*, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 4643.
- ⁷⁾ *R. F. Cunico und E. M. Dexheimer*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2868 (1972).
- ⁸⁾ *T. H. Chan und W. Mychajlowskij*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 171.
- ⁹⁾ *T. H. Chan, M. P. Li, W. Mychajlowskij und D. N. Harpp*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3511.
- ¹⁰⁾ *T. H. Chan und D. Massuda*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3383.
- ¹¹⁾ *T. H. Chan und D. Massuda*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 936 (1977).
- ¹²⁾ *G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2135.
- ¹³⁾ *U. Szeimies-Seebach, A. Schöffler, R. Römer und G. Szeimies*, *Chem. Ber.* **114**, 1767 (1981).
- ¹⁴⁾ *H.-G. Zoch, A.-D. Schlüter und G. Szeimies*, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 3835 (1981).
- ¹⁵⁾ *J. H. Clark*, *Chem. Rev.* **80**, 429 (1980).
- ¹⁶⁾ Siehe z. B. *L. P. Hammett*, *Physical Organic Chemistry*, Second Edit., S. 77, McGraw-Hill Book Company, New York 1970.
- ¹⁷⁾ Eine umfassende Diskussion der Diels-Alder-Reaktion findet man bei *J. Sauer und R. Sustmann*, *Angew. Chem.* **92**, 773 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 779 (1980).
- ¹⁸⁾ *R. B. Woodward und R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- ¹⁹⁾ Die Umlagerung **2** \rightarrow **6** sollte stärker exotherm sein als die von **1a** \rightarrow 1,3-Cycloheptadien, für die $\Delta\Delta H = -30$ kcal/mol geschätzt wurde: *K. B. Wiberg und G. Szeimies*, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1235.
- ²⁰⁾ *H. N. C. Wong, T.-L. Chan und F. Sondheimer*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 667.
- ²¹⁾ *N. Z. Huang und F. Sondheimer*, *Acc. Chem. Res.* **15**, 96 (1982).
- ²²⁾ *G. Wittig und J. Meske-Schüller*, *Liebigs Ann. Chem.* **711**, 76 (1968).
- ²³⁾ *R. W. Hoffmann*, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- ²⁴⁾ 24a) *W. Burns, D. Grant, M. A. McKervey und G. Step*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 234. – 24b) *D. G. Gillespie und B. J. Walker*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1673.
- ²⁵⁾ *K. Alder und G. Stein*, *Liebigs Ann. Chem.* **501**, 1 (1933).
- ²⁶⁾ *G. Wittig und A. Krebs*, *Chem. Ber.* **94**, 3260 (1961).
- ²⁷⁾ *S. J. Rhoads und N. R. Raulins*, *Org. React.* **22**, 1 (1974).
- ²⁸⁾ *R. Gompper und W.-R. Ulrich*, *Angew. Chem.* **88**, 298, 300 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 299, 301 (1976).
- ²⁹⁾ *M. C. Aversa, G. Cum und N. Uccella*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 156.
- ³⁰⁾ 30a) *G. L. Buchanan*, *Chem. Soc. Rev.* **3**, 41 (1974). – 30b) *R. Keese*, *Angew. Chem.* **87**, 568 (1975); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **14**, 528 (1975). – 30c) *K. J. Shea*, *Tetrahedron* **36**, 1683 (1980). – 30d) *K. B. Becker*, *Tetrahedron* **36**, 1717 (1980).

- 31) J. R. Wiseman und W. A. Pletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 956 (1970).
- 32) 32a) R. B. Turner und W. R. Meador, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4133 (1957). – 32b) A. C. Cope, P. T. Moore und W. R. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1744 (1960).
- 33) MULTAN 80. A system of computer programs for the automatic solution of crystal structures from x-ray diffraction data. P. Main, S. J. Fiske, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J.-P. Declercq und M. M. Woolfson, Univ. of York (U.K.) 1980.
- 34) G. M. Sheldrick, SHELX 76. A Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge (U.K.) 1978.
- 35) R. T. Taylor und L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* **43**, 242 (1978).
- 36) I. Willner und M. Halpern, *Synthesis* **1979**, 177.
- 37) J. Sauer, B. Schröder und R. Wiemer, *Chem. Ber.* **100**, 306 (1967).
- 38) M. S. Newman, *J. Org. Chem.* **26**, 2630 (1961).
- 39) J. P. Schaefer und L. Endres, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **V**, 285 (1973).
- 40) A. Mandelbaum und M. Cais, *J. Org. Chem.* **26**, 2633 (1961).
- 41) R. O. Lindsay und C. F. H. Allen, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **III**, 710 (1955).
- 42) T. Curtius und G. Ehrhart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **55**, 1559 (1922).
- 43) N. E. Searle, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **IV**, 424 (1963).
- 44) L. I. Smith und K. L. Howard, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **III**, 351 (1955).
- 45) O. L. Brady, F. P. Dunn und R. F. Goldstein, *J. Chem. Soc.* **1926**, 2386; O. L. Brady und R. F. Goldstein, *J. Chem. Soc.* **1926**, 2403.
- 46) I. Brüning, R. Grashey, H. Hauck, R. Huisgen und H. Seidl, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **V**, 1124 (1973).
- 47) R. Otto und O. v. Gruber, *Liebigs Ann. Chem.* **142**, 92 (1867).
- 48) Y. Ito, S. Fujii, M. Nakatsuka, F. Kawamoto und T. Saegusa, *Org. Synth.* **59**, 113 (1979).

[319/82]