

# Das 8-Methyl- und 8,10-Dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,9-trien-8-yl-Kation: Ein Beitrag zur Frage der Existenz eines überbrückten Trihomotropyliumions

Michael Glanzmann und Gerhard Schröder\*

Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe,  
Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe

Eingegangen am 15. Dezember 1982

Das Methylcyclohexenylkation **9** ist eine kurzlebige Zwischenstufe. Es bildet unter Hydridverschiebung die thermodynamisch stabileren Cyclopentenylkationen **10a** und **10b**, von denen schließlich **10b** das Gleichgewichtsgemisch beherrscht. Im Gegensatz zu **9** zeigt das Dimethylcyclohexenylkation **16** keine Hydridverschiebung. Ein NMR-spektroskopischer Vergleich zwischen **16** und seinem Tetrahydroderivat **17** verneint eindeutig die Frage nach einem trihomoaromatischen Charakter von **16**.

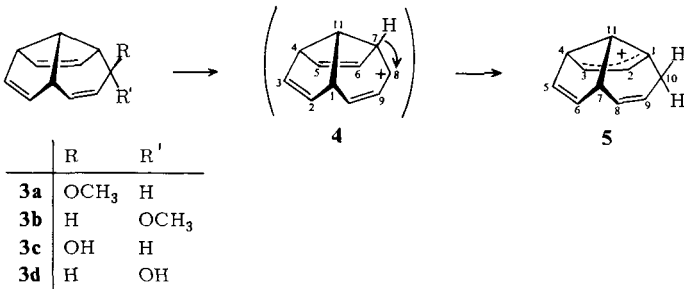
## The 8-Methyl- and 8,10-Dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,9-trien-8-yl Cation: A Contribution to the Question of a Bridged Trihomotropylium Ion

The methylcyclohexenyl cation **9** is a short lived intermediate. The thermodynamically more stable cyclopentenyl cations **10a** and **10b** are generated *via* hydride shift. **10b** finally dominates the equilibrium mixture. The dimethylcyclohexenyl cation **16** shows contrary to **9** no hydride shift. The question of a homoaromatic character in **16** has been denied unequivocally due to a comparison of relevant NMR data between **16** and its tetrahydro derivative **17**.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen an überbrückten Dihomotropyliumionen, z. B. **1**<sup>1-6</sup>, stellten wir uns die Frage nach der Existenz des Trihomotropyliumions **2**.



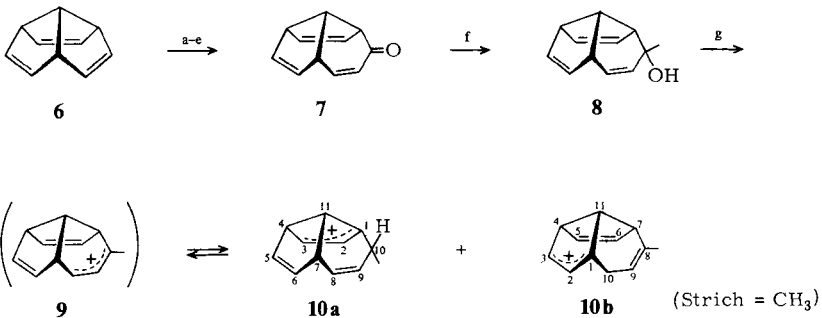
Alle Versuche, **2** darzustellen, sind bisher gescheitert. Bei der Ionisierung von **3a** erhielten wir<sup>7)</sup> ebenso wie *Paquette* aus **3d**<sup>8)</sup> eine ionische Spezies, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aber weder mit **2** noch mit dem Cyclohexenylkation **4** im Einklang standen. Später ließ sich zeigen<sup>9)</sup>, daß aus **3a–d** jeweils das gleiche Carbokation entsteht, dem die Struktur **5** zugeordnet werden muß. Offensichtlich erleidet das primär erzeugte Cyclohexenylkation **4** eine 1,2-Hydridverschiebung zum stabileren Cyclopentenylkation **5**.



Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, die Natur von **4** aufzuklären und **4** durch Einführung geeigneter Substituenten zu stabilisieren.

### Das 8-Methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,9-trien-8-yl-Kation (**9**)

Der potentielle Vorläufer des Kations **9** ist *endo*-10-Hydroxy-10-methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,8-trien (**8**). Verbindung **8** ist ausgehend von Triquinacen (**6**)<sup>10</sup> über das von *Paquette*<sup>8)</sup> bereits beschriebene Tricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,9-trien-8-on (**7**) mit Methylolithium gut zugänglich (93%). Anzeichen für das *exo*-Isomere liegen nicht vor.



a: <sup>11</sup>CBr<sub>2</sub><sup>11</sup>; b: AgNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O; c: BuLi; d: H<sub>2</sub>O;  
e: CrO<sub>3</sub>; f: 1. CH<sub>3</sub>Li, 2. H<sub>2</sub>O; g: FSO<sub>3</sub>D, -120 °C;

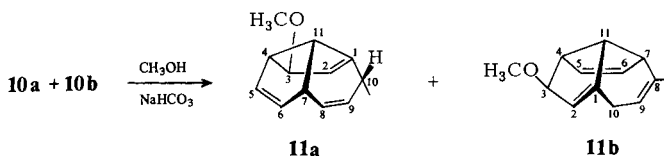
Die spektroskopischen und analytischen Daten stehen mit **8** im Einklang. Die *endo*-Anordnung der OH-Gruppe läßt sich durch ein Verschiebungsexperiment (Eu(FOD)<sub>3</sub>) beweisen<sup>11)</sup>. Durch das Verschiebungsexperiment mit Doppelresonanzmessungen ist ferner eine eindeutige Zuordnung aller Signale möglich. So können z. B. die olefinischen Protonen in den Fünfringen von denen im Sechsring durch ihre deutlich kleineren Kopplungskonstanten unterschieden werden ( $J_{2,3} = 5.6$ ,  $J_{5,6} = 6.0$ ,  $J_{8,9} = 10.2$  Hz). Die Strukturzuordnung wird durch das IR-Spektrum abgesichert. **8** zeigt in  $1.2 \times 10^{-3}$  M CCl<sub>4</sub>-Lösung neben einer intensiven freien OH-Valenzschwingung bei 3616 cm<sup>-1</sup> eine schwache Bande für eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung bei 3555 cm<sup>-1</sup>, die für ein *exo*-Isomeres nicht erwartet werden darf.

Die Reaktion zwischen **8** und Fluorsulfonsäure wird bei -120 °C durchgeführt, um Nebenreaktionen weitestgehend zu unterdrücken. Das bei -100 °C registrierte <sup>1</sup>H-

NMR-Spektrum läßt sich wie folgt deuten: Das bei der Heterolyse der C–O-Bindung primär entstehende Allylkation **9** erleidet eine Hydridverschiebung, die unter Beteiligung von 1-H oder 7-H stattfinden kann. **9** ist somit eine Zwischenstufe. Über **9** bilden sich also 10-Methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,8-trien-1-yl- (**10a**) und 8-Methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,8-trien-1-yl-Kation (**10b**). Der allylische CH<sub>3</sub>-Rest von **10a** erscheint als Dublett bei  $\delta = 1.52$  ( $J = 6.5$  Hz), die vinyliche Methylgruppe von **10b** absorbiert als verbreitertes Singulett (verbreitert durch nicht aufgelöste Allyl- und Homoallylkopplungen) bei  $\delta = 1.85$ . Langsam, schneller beim Erwärmen auf  $-80^\circ\text{C}$  verschwindet das Dublett von **10a**, und man erhält ein sauberes Spektrum des Carbokations **10b**. Die Hydridverschiebung in **9** ist kinetisch kontrolliert und führt zunächst zu einem Gemisch von **10a** und **10b** im Verhältnis 1 : 1. **10a** und **10b** stehen miteinander über **9** im Gleichgewicht, dessen stationäre Konzentration zu gering ist, um <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nachweisbar zu sein. Da **10b** das thermodynamisch stabilere Carbokation ist, herrscht es nach erfolgter Äquilibration vor.

### Abfangreaktion von **10**

Eine ca. 3 h bei  $-100^\circ\text{C}$  gehaltene Lösung von **10** wird bei  $-95^\circ\text{C}$  zu einer Methanol/Natriumhydrogencarbonat-Suspension gegeben. Als einziges identifizierbares Abfangprodukt wird *exo*-3-Methoxy-8-methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-1,5,8-trien (**11b**) in geringer Ausbeute (ca. 3%) isoliert. Ein Gemisch von *exo*-3-Methoxy-*endo*-10-methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-1,5,8-trien (**11a**) und **11b** im Verhältnis 1:1.3 (ca. 7.5%) erhält man dagegen, wenn die Carbokationen **10** bald nach ihrer Erzeugung abgefangen werden. Die *exo*-Anordnung der Methoxygruppen in den Verbindungen **11a** und **11b** geht aus den kleinen 3-H/4-H-Kopplungskonstanten ( $J < 1$  Hz) hervor.



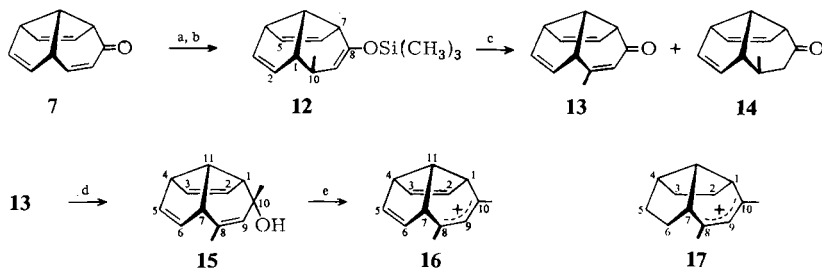
### Das 8,10-Dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,9-trien-8-yl-Kation (**16**)

Der stabilisierende Effekt der CH<sub>3</sub>-Gruppe in 8-Position des Allylkations **9** ist zu gering, um die Hydridverschiebung unter Bildung von **10a** und **10b** zu verhindern. Dieses Ziel sollte durch den Einbau einer zweiten CH<sub>3</sub>-Gruppe in 10-Position eventuell erreichbar sein. Vorläufer des Dimethylallylkations **16** wäre der Alkohol **15** bzw. das Enon **13**. Als Ausgangsprodukt der Synthese bietet sich wieder das  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Keton **7** an.

Wie zu erwarten<sup>12)</sup> reagiert **7** mit Lithiumdimethylcuprat unter 1,4-Addition. Das dabei gebildete Enolat wird mit Chlortrimethylsilan abgefangen<sup>13)</sup>. Man erhält *exo*-10-Methyl-8-(trimethylsilyloxy)tricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,8-trien (**12**) (94%).

Die *exo*-Anordnung der Methylgruppe in **12** läßt sich ausgehend von **14**, dem Hydrolyseprodukt von **12**, festlegen. Bei der Reduktion des Ketons **14** mit LiAlH<sub>4</sub> entsteht *endo*-8-Hydroxy-*exo*-10-methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5-dien. Das IR-Spektrum einer ca.  $2 \times 10^{-3}$  M Lösung

dieses sek. Alkohols in  $\text{CCl}_4$  zeigt im OH-Valenzschwingungsbereich zwei starke Banden. Die bei  $3617\text{ cm}^{-1}$  entspricht der freien OH-Valenzschwingung, während die etwas intensitätsärmere Absorption bei  $3572\text{ cm}^{-1}$  der OH-Valenzschwingung zugeordnet werden muß, die durch eine intramolekulare Assoziation des Protons mit den  $\pi$ -Orbitalen der Doppelbindung verursacht wird. Eine solche intramolekulare Assoziation ist aber nur möglich, wenn die OH-Gruppe *endo*-orientiert ist. Die Ermittlung der räumlichen Anordnung der  $\text{CH}_3$ -Gruppe gelingt durch Aufnahme der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Gegenwart steigender Konzentrationen von  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ . Die  $\text{CH}_3$ -Gruppe wird nur sehr wenig, das Proton 10-H fast ebenso stark verschoben wie die Protonen 6- und 7-H<sup>11)</sup>.



a:  $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ ; b:  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ ; c:  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ; d: 1.  $\text{LiCH}_3$  2.  $\text{H}_2\text{O}$   
e:  $\text{FSO}_3\text{D}$ ,  $-120^\circ\text{C}$

Die Umsetzung<sup>14)</sup> von **12** mit Palladiumacetat/*p*-Benzochinon führt zu einem Gemisch aus 10-Methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,9-trien-8-on (**13**) (ca. 45%) und dem durch Hydrolyse aus **12** entstandenen **14** (ca. 28%). Die beiden Ketone lassen sich chromatographisch trennen. Behandeln von **13** mit  $\text{CH}_3\text{Li}$  führt in guten Ausbeuten (95%) zu *endo*-10-Hydroxy-8,10-dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,8-trien (**15**).

Das IR-Spektrum von **15** in ca.  $1.6 \times 10^{-3}\text{ M}$   $\text{CCl}_4$ -Lösung zeigt zwei Banden bei  $3614\text{ cm}^{-1}$  (freie OH-Valenzschwingung) und  $3557\text{ cm}^{-1}$  (assoziierte OH-Valenzschwingung). Eine intramolekulare H-Brücke ist nur mit einer *endo*-ständigen OH-Gruppe vereinbar. Diese Aussage wird ebenfalls eindeutig durch Verschiebungsexperimente in Gegenwart von  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  belegt<sup>11)</sup>.

Bei der Einwirkung von  $\text{FSO}_3\text{D}$  auf **15** in  $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-120^\circ\text{C}$  bildet sich eine gelborangefarbene Lösung, die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch untersucht wird. Diese Daten werden weiter unten mit denen des Dimethylcyclohexenylkations **17** verglichen. Die Spektren beweisen die Bildung einer symmetrischen Spezies, des nicht umgelagerten, potentiell trihomoaromatischen 8,10-Dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,9-trien-8-yl-Kations (**16**). Durch Einführung der beiden  $\text{CH}_3$ -Gruppen in 8- und 10-Stellung ist es also möglich, das Allylkation im Sechsring so zu stabilisieren, daß die 1,2-Hydridverschiebung unterbunden wird. 90-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** in  $\text{FSO}_3\text{D}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 5.30$ ) bei  $-50^\circ\text{C}$ :  $\delta = 7.44$  (s, 9-H); 6.08 (m, 3-, 5-H); 5.82 (dt,  $J = 5.8$  u. 2 Hz, 2-, 6-H); 4.50 (bd,  $J = 10$  Hz, 1-, 7-H); 4.17 (m, 4-H); 3.70 (unsymm. q,  $J = 10$  Hz, 11-H); 2.88 (s, 8-, 10- $\text{CH}_3$ ). Doppelresonanzexperimente stehen mit der Struktur **16** im Einklang<sup>11)</sup>. Die Unterscheidung zwischen 2-, 6-H und 3-, 5-H gelingt mit Hilfe des Kern-Overhauser-Effektes: beim Einstrahlen auf die  $\text{CH}_3$ -Gruppen erhöht sich die Intensität des Signals bei  $\delta = 5.82$ , während bei einem Kontrollexperiment die Entkopplung von 4-H zu einer Zunahme des Multipletts bei  $\delta =$

6.08 führt. Die Veränderungen betragen ca. 5–6%. Der bei höherem Feld erscheinenden Absorption muß somit 2-, 6-H, der anderen 3-, 5-H zugeordnet werden.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum besteht aus 8 Signalen, deren Zuordnung bis auf 2-, 6-C bzw. 3-, 5-C möglich ist. 22.63-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **16** in FSO<sub>3</sub>H/SO<sub>2</sub>ClF/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (δ = 53.1) bei –80°C: δ = 226.8 (s, C-8, -10); 135.1 (d, C-9); 128.7 und 136.0 (je ein d, C-2, -6 und C-3, -5); 61.4 (d, C-4); 57.1 (d, C-1, -7); 35.3 (d, C-11); 31.1 (q, 8-, 10-CH<sub>3</sub>).

Um die Frage einer homoaromatischen Delokalisierung in **16** eindeutig beantworten zu können, ist die Wahl der Vergleichssubstanz von entscheidender Bedeutung. Wir wählten das 8,10-Dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undec-9-en-8-yl-Kation (**17**), dessen Synthese weiter unten vorgestellt wird. 90-MHz-<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **17** in FSO<sub>3</sub>D/SO<sub>2</sub>ClF/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –30°C: δ = 7.43 (s, 9-H); 2.82 (s, 8-, 10-CH<sub>3</sub>); 3.81–1.37 (m, 12H).

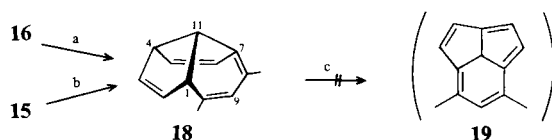
22.63-MHz-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **17** in FSO<sub>3</sub>H/SO<sub>2</sub>ClF/CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei –80°C: δ = 227.5 (s, C-8, -10); 134.9 (d, C-9); 52.4 (d, C-1, -7); 43.9 und 44.6 (je ein d, C-4, -11); 34.6 und 39.8 (je ein t, C-2, -6 und C-3, -5); 31.4 (q, 8-, 10-CH<sub>3</sub>).

Wesentliche Signale der beiden Kationen **16** und **17** zeigen keine oder nur geringe Unterschiede in ihrer Lage. So erscheint 9-H bei der gleichen chemischen Verschiebung, die CH<sub>3</sub>-Gruppen sind in **16** gegenüber denen in **17** um 0.06 ppm entschirmt. In den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren betragen die Abweichungen der Signale für C-8, -9, -10 sowie 8- und 10-CH<sub>3</sub> maximal 0.7 ppm. *Somit besitzt das Kation 16 keine in den NMR-Spektren erkennbaren homoaromatischen Eigenschaften.* Dieses Ergebnis fordert die Fragen heraus: Stabilisieren zwei CH<sub>3</sub>-Gruppen in 1,3-Anordnung das Allylkation in **16** so stark, daß eine homoaromatische Delokalisierung unterbunden wird, oder ist das tricyclische System als solches zur Homokonjugation nicht fähig?

Auf diese Frage eine Antwort zu finden, ist schwierig. Ein Versuch dazu findet sich in der nachfolgenden Arbeit: dort wird die Synthese eines zu **16** analogen Dihomotropylumions, des 7,9-Dimethylbicyclo[4.3.1]deca-2,4,8-trien-7-yl-Kations beschrieben, seine homoaromatischen Eigenschaften werden untersucht und mit **16** verglichen.

### Abfangreaktion von **16**

**16** reagiert bei –90°C mit einer CH<sub>3</sub>OH/NaHCO<sub>3</sub>-Suspension zu einem Produktgemisch. Die Hauptkomponente (ca. 34% Ausbeute) hat aufgrund ihrer analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur **18**. Neben **18** entstehen in geringen Mengen (<5%) mehrere nicht identifizierte Produkte, die laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum Methoxygruppen enthalten. Offenbar sind sterische Gründe dafür maßgebend, daß das Kation **16** bevorzugt unter Eliminierung zu **18** und nicht unter Addition zu einem Methylether reagiert.



a: CH<sub>3</sub>OH/NaHCO<sub>3</sub>; b: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (sauer), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; c: DDQ

**18** kann wesentlich einfacher, sauberer und in guter Ausbeute (87%) direkt aus dem Alkohol **15** durch Behandeln mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer) in Methylenchlorid erhalten werden.

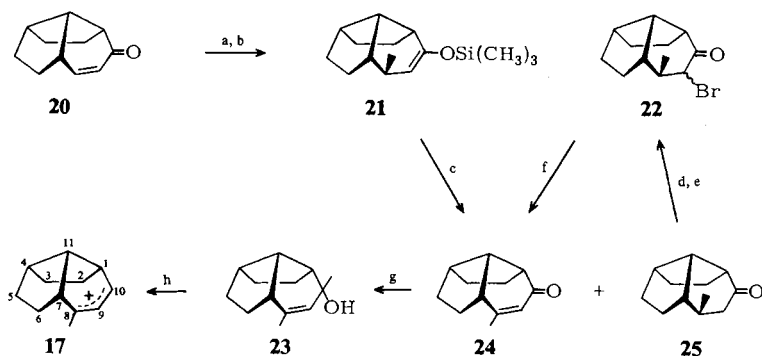
### Versuchte Dehydrierung von **18**

**18** kann als ein überbrücktes Dihydro[10]annulen angesehen werden. Drei Typen tricyclischer [10]Annulene mit dem gleichen Gerüst wie **18** sind bekannt: das Cycl[3.2.2]azin von *Boekeheide*<sup>15)</sup>, das Lithiumsalz des 1*H*-Cyclopent[*cd*]indens von *Hafner*<sup>16)</sup> und das kürzlich von *Rees*<sup>17)</sup> vorgestellte 7*b*-Methyl-7*bH*-cyclopent[*cd*]inden.

Bei der Einwirkung von Dichlordicyanbenzochinon (DDQ) in  $[\text{D}_8]$ Dioxan auf **18** läßt das DC nach einigen Stunden eine neue Verbindung erkennen. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung der rohen Produktlösung läßt folgende Aussagen zu: **18** hat sich vollständig umgesetzt. Von den möglichen Oxidationsprodukten müssen das überbrückte [10]Annulen **19** und Indenderivate ausgeschlossen werden. Am ehesten läßt sich das Spektrum mit der Ausbildung einer 4,11-Doppelbindung zu einer Fulvenstruktur vereinbaren.

### Das 8,10-Dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undec-9-en-8-yl-Kation (**17**)

Für die Synthese des Kationvorläufers **23** wird die gleiche Reaktionssequenz wie für **15** angewandt. Als Ausgangsmaterial dient das von *Paquette*<sup>8)</sup> beschriebene Enon **20**.



a:  $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ ; b:  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ; c:  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ;

d:  $\text{LDA}/\text{THF}$ ; e:  $\text{Br}_2$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ; f:  $\text{DMF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiBr}/155^\circ\text{C}$ ;

g: 1.  $\text{CH}_3\text{Li}$  2.  $\text{H}_2\text{O}$ ; h:  $\text{FSO}_3\text{D}$ ,  $-110^\circ\text{C}$

1,4-Addition<sup>12)</sup> von Lithiumdimethylcuprat an **20** und Abfangen des dabei gebildeten Enolats mit Chlortrimethylsilan ergibt 10-Methyl-8-(trimethylsilyloxy)tricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undec-8-en (**21**) (90%). Die Addition der  $\text{CH}_3$ -Gruppe führt zu nur einem Produkt, dessen Stereochemie nicht bestimmt wird. Es darf jedoch als wahrscheinlich gelten, daß das Nucleophil wie bei **7** von der *exo*-Seite her angreift. Aus der Reaktion zwischen **21** und Palladium(II)-acetat<sup>14)</sup> geht eine Mischung von Methyl-enon **24** und dem Hydrolyseprodukt **25** hervor. Die beiden Verbindungen lassen sich chromatographisch isolieren (Ausbeuten 21 bzw. 20%). Das Nebenprodukt **25** läßt sich durch Bromieren zu **22** (nicht isoliert) und dessen Dehydrobromierung<sup>18)</sup> in **24** überführen (Gesamtausbeute 34%). Die Addition von Methylolithium führt zum 8,10-Dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undec-9-en-8-ol (**23**) (91%). Die räumliche Anordnung der  $\text{CH}_3$ - und  $\text{OH}$ -Gruppe ist

zwar nicht bewiesen, muß jedoch der von Verbindung **15** entsprechen. Zur Ionisierung wird eine auf ca.  $-80^{\circ}\text{C}$  gekühlte Lösung von **23** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zu einem Gemisch aus  $\text{FSO}_3\text{D}$  und  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei ca.  $-110^{\circ}\text{C}$  getropft. Es entsteht eine gelbe Lösung des Carbokations **17**, dessen NMR-Spektren weiter oben wiedergegeben sind.

Der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen/Rhein, und dem *Fonds der Chemischen Industrie* sei für großzügige Unterstützung gedankt.

## Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Bruker WH 90. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Spektrophotometer 221. – UV-Spektren: Cary 14. – MS-Spektren: Varian MAT CH-5 und MAT 711/Spectro System MAT 200 (Hochauflösung) – Säulenchromatographie: Merck Kieselgel 60, 0.04–0.063 mm. – Dünnschichtchromatographische Analysen: Polygram-SIL G/UV<sub>254</sub>-Fertigplatten der Firma Macherey-Nagel & Co., Düren, und Merck Fertigplatten Kieselgel 60 F<sub>254</sub>. – Schmelzpunkte: nicht korrigiert.

*endo-10-Hydroxy-10-methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,8-trien (8)*: Man gibt zu einer Mischung aus 5 ml 1.38 M etherischer  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung und 15 ml absol. Ether unter Stickstoff bei  $0^{\circ}\text{C}$  tropfenweise eine Lösung von 345 mg **7**<sup>8)</sup> in 5 ml Ether. Man läßt noch 2–3 h bei Raumtemp. rühren, hydrolysiert unter Kühlung mit 5 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und arbeitet nach dreimaliger Etherextraktion der wäbr. Phase wie üblich auf (Waschen mit Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer). Der langsam kristallisierende ölige Rückstand wird sublimiert ( $60^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr) oder aus Pentan umkristallisiert; 326 mg (93%) farbloses, kristallines **8**, Schmp.  $63^{\circ}\text{C}$  (aus Pentan). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , TMS intern):  $\delta = 5.86$ – $5.49$  (m, 6 olefin. H); 3.77 (m, 4-H); 3.24–3.03 (m, 1-, 7-, 11-H); 1.73 (s, OH); 1.34 (s, Methyl-H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$  (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10

Gef. C 82.44 H 8.03 Molmasse 174 (MS)

*Ionisierung von 8*: 18 mg **8** werden in 0.2 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  gelöst, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlt und zu einem Gemisch aus 0.1 ml  $\text{FSO}_3\text{D}$  und 0.32 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-120^{\circ}\text{C}$  getropft<sup>11)</sup>. Danach läßt man die Temp. auf  $-80^{\circ}\text{C}$  ansteigen. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *8-Methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,8-trien-1-yl-Kations (10b)*:  $\delta = 10.38$  (m, 3-H); 7.74 (dd,  $J = 4.1$  u. 1 Hz, 2-H); 6.08 (m, 6-H); 5.77 (m, 5-H); 5.51 (m, 9-H); 4.79 (m, 4-H); 4.61 (bd,  $J = 13$  Hz, 11-H); 4.36–4.06 (m, 7- u. *exo*-10-H); 3.89 (dd,  $J = 20$  u. 4.5 Hz, *endo*-10-H); 1.85 (s, Methyl-H).

a) *exo-3-Methoxy-8-methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-1,5,8-trien (11b)*: Eine wie oben beschrieben dargestellte Lösung von **10b** aus 90 mg **8** wird 3 h bei  $-100^{\circ}\text{C}$  gehalten und dann bei ca.  $-95^{\circ}\text{C}$  langsam zu einer gut gerührten Suspension aus 5 g  $\text{NaHCO}_3$  und 10 ml Methanol getropft<sup>11)</sup> und unter Rühren langsam auf Raumtemp. erwärmt (heftige  $\text{CO}_2$ -Entwicklung). Die Mischung wird zu 60 ml Wasser gegeben, anschließend mehrmals mit Ether extrahiert und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand wird chromatographisch gereinigt (DC 200  $\times$  200  $\times$  0.5 mm, Pentan/Ether 2:1). **11b** hat einen  $R_F$ -Wert von 0.5. Die Bande wird mit Ether eluiert und das Produkt destilliert (ca.  $60^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr), 3 mg (3%) farbloses, flüssiges **11b**.

b) *Gemisch aus exo-3-Methoxy-endo-10-methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-1,5,8-trien (11a) und 11b*: Zur Ionisierung werden 153 mg **8** in 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst, auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und zu einem auf  $-120^{\circ}\text{C}$  gekühlten Gemisch aus 1 ml  $\text{FSO}_3\text{H}$  und 3 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$  getropft. Die Kationenlösung **10a/10b** wird anschließend bei  $-95^{\circ}\text{C}$  zu einer stark gerührten Mischung aus 5 g  $\text{NaHCO}_3$  und 30 ml Methanol getropft<sup>11)</sup> und wie unter a) beschrieben aufgearbeitet. Man erhält 54 mg Rohprodukt, das durch Flash-Chromatographie (Pentan/Ether 2:1) und anschließende Destillation gereinigt wird. 12.4 mg (7.5%) farbloses, öliges 1:1.3-Gemisch aus **11a** und **11b**. Eine präpa-

rative Trennung gelingt gaschromatographisch (PG, 130 °C) unter teilweiser Zersetzung; **11a** hat die kürzere Retentionszeit.

$C_{13}H_{16}O$  (188.3) MS (hochauflösend) des Gemisches:

Ber. 188.1201 Gef. 188.1192

GC-MS-Kopplung: **11a** Molmasse 188; **11b** Molmasse 188

$^1H$ -NMR von **11a** (90 MHz,  $CDCl_3$ , TMS intern, olefinischer Teil 300 MHz):  $\delta = 5.78$  (ddd,  $J = 9.7, 3.5$  u. 2.8 Hz, 8- oder 9-H); 5.58 (dt,  $J = 5.6$  u. 2.2 Hz, 6- oder 5-H); 5.523 (dt,  $J = 9.7$  u. 1.8 Hz, 9- oder 8-H); 5.516 (dt,  $J = 5.6$  u. 1.8 Hz, 5- oder 6-H); 5.40 (q,  $J = 2.1$  Hz, 2-H); 4.11 (bs, 3-H); 3.38 (s, Methoxy-H); 3.60–3.18 (m, 4-, 7-, 11-H); 2.95 (m, 10-H); 1.18 (d,  $J = 7.2$  Hz, Methyl-H).

$^1H$ -NMR von **11b** (90 MHz,  $CDCl_3$ , TMS intern, olefinischer Teil 300 MHz):  $\delta = 5.72$  (dt,  $J = 5.7$  u. 2.0 Hz, 6- oder 5-H); 5.63 (ddd,  $J = 5.7, 2.9$  u. 2.0 Hz, 5- oder 6-H); 5.49–5.42 (m, 2-, 9-H); 4.11 (m, 3-H); 3.35 (s, Methoxy-H); 3.48–3.11 (m, 4-, 7-, 11-H); 2.80 (bs, 2H, 10-H); 1.78 (q,  $J = 1.7$  Hz, Methyl-H).

*exo-10-Methyl-8-(trimethylsiloxy)tricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,8-trien* (**12**): Man legt 2.5 g CuI in 40 ml absol. Ether vor und gibt dazu unter Stickstoff bei 0 °C 20.2 ml einer 1.3 M etherischen  $CH_3Li$ -Lösung. Nachdem sich alles Methylkupfer gelöst hat, wird 1.04 g  $7^8$  zugetropft und nach 15 min bei 0 °C auf einmal eine Mischung aus 2.0 ml Chlortrimethylsilan, 2.5 ml Triethylamin und 1.3 ml HMPT zugesetzt. Man rührt noch 2 h bei Raumtemp., filtriert dann über eine Glasfritte, wäscht das Filtrat mit 5proz. Salzsäure sowie 5proz.  $NaHCO_3$ -Lösung und trocknet über  $Na_2SO_4$ . Das Lösungsmittel wird abgezogen und der ölige Rückstand destilliert (ca. 80 °C/0.01 Torr). 1.53 g farbloses, flüssiges **12** (94%). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS intern):  $\delta = 5.84$ –5.44 (m, 2-, 3-, 5-, 6-H); 4.68 (d,  $J = 4.3$  Hz, 9-H); 3.65 (m, 4-H); 3.25–3.00 (m, 7-, 11-H); 2.48 (m, 1-H); 2.03 (d, 10-H); 1.05 (d,  $J = 6.7$  Hz, Methyl-H); 0.18 (s, Trimethylsilyl-H).

$C_{15}H_{22}OSi$  (246.4) Ber. C 73.11 H 9.00

Gef. C 73.27 H 9.01 Molmasse 246 (MS)

*10-Methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,9-trien-8-on* (**13**) und *exo-10-Methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5-dien-8-on* (**14**): 592 mg  $Pd(OAc)_2$  und 108 mg *p*-Benzochinon werden in 25 ml absol. Acetonitril gelöst und unter Stickstoff mit 650 mg **12** in 4 ml Acetonitril versetzt. Man läßt ca. 1 Tag bei Raumtemp. rühren, dabei scheidet sich elementares Pd ab. Acetonitril wird im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand mit Pentan/Ether (1:1) aufgenommen, über Kieselgel filtriert und dieses mit Pentan nachgewaschen. Das Filtrat wird eingeeengt und einer Flash-Chromatographie (Pentan/Ether 1:1) unterzogen, wobei **14** zuerst eluiert wird. Nach Sublimation bzw. Destillation (ca. 60 °C/0.01 Torr) werden erhalten: 205 mg (45%) farbloses, kristallisiertes **13**, Schmp. 43 °C (subl.); 129 mg (28%) farbloses, flüssiges **14**.

**13**:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS intern):  $\delta = 5.93$ –5.62 (m, 2-, 3-, 5-, 6-, 9-H); 4.03 (m, 4-H); 3.56 (m, 1-, 7-, 11-H); 2.02 (d,  $J = 1.2$  Hz, Methyl-H). – UV (Ethanol):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 236 nm (9560).

$C_{12}H_{12}O$  (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02

Gef. C 83.46 H 6.94 Molmasse 172 (MS)

**14**:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , TMS intern):  $\delta = 5.92$ –5.41 (m, 2-, 3-, 5-, 6-H); 3.89 (m, 4-H); 3.51 (dd,  $J = 9$  u. 2.4 Hz, 7-H); 3.27 (q,  $J = 9$  Hz, 11-H); 2.68 (bt,  $J = 9$  Hz, 1-H); 2.53–1.60 (m, 3H, 9-, 10-H); 1.03 (d,  $J = 6.2$  Hz, Methyl-H).

$C_{12}H_{14}O$  (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10

Gef. C 82.48 H 8.01 Molmasse 174 (MS)

*endo-8-Hydroxy-exo-10-methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5-dien*: Zu einer Suspension von 230 mg  $LiAlH_4$  in 10 ml Ether werden unter Stickstoff bei 0 °C 320 mg **14** in 5 ml Ether getropft.



Man läßt noch ca. 14 h bei Raumtemp. rühren und zersetzt dann mit wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Das nach der üblichen Aufarbeitung anfallende Rohprodukt wird dünnschichtchromatographisch gereinigt (Schichtstärke 1 mm, Laufmittel CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether 8:2). Man erhält 216 mg (67%) des *endo*-Alkohols als farblose Kristalle, Schmp. 34°C (subl. 80°C/0.01 Torr). – <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 5.90–5.57 (m, 2-, 3-, 5-, 6-H); 4.13 (q, *J* = 5.5 Hz, 8-H); 3.74 (m, 4-H); 3.24–2.78 (m, 7-, 11-H); 2.41 (bt, *J* = 8.5 Hz, 1-H); 1.98–1.20 (m, 4H, 9-, 10-, Hydroxyl-H); 1.00 (d, *J* = 6.5 Hz, Methyl-H).

Der *endo*-Alkohol wurde in sein *p*-Nitrobenzoat übergeführt, blaßgelbe Kristalle, Schmp. 98°C (aus Ether).

C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (325.4) Ber. C 70.14 H 5.89 N 4.30  
Gef. C 69.90 H 6.05 N 4.30 Molmasse 325 (MS)

*endo*-10-Hydroxy-8,10-dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,8-trien (**15**): 2.9 ml einer 1.25 M etherischen CH<sub>3</sub>Li-Lösung werden unter Stickstoff mit 5 ml absol. Ether verdünnt und dazu unter Rühren bei 0°C 125 mg **13** in 3 ml Ether zugetropft. Man läßt bei Raumtemp. über Nacht rühren, zersetzt dann überschüssiges CH<sub>3</sub>Li unter Kühlung vorsichtig mit Wasser, trennt die organische Phase ab, ethert die wäßrige Phase aus und arbeitet wie üblich auf. Der ölige Rückstand wird destilliert (ca. 80°C/0.001 Torr), 129 mg farbloses, flüssiges **15** (95%). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 5.93–5.58 (m, 2-, 3-, 5-, 6-H); 5.41 (m, 9-H); 3.73 (m, 4-H); 3.37–2.89 (m, 1-, 7-, 11-H); 1.75 (dd, *J* = 1.5 u. 0.5 Hz, 8-Methyl-H); 1.69 (s, Hydroxyl-H); 1.33 (s, 10-Methyl-H).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57  
Gef. C 82.75 H 8.73 Molmasse 188 (MS)

*Ionisierung von 15*: 20 mg **15** werden in 0.2 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, auf –78°C abgekühlt und zu einem gut gerührten Gemisch aus 0.1 ml FSO<sub>3</sub>D und 0.3 ml SO<sub>2</sub>ClF bei –120°C getropft<sup>11</sup>). Die NMR-Daten von **16** finden sich im Hauptteil. Ansatz für <sup>13</sup>C-NMR: 98 mg **15**, 0.9 ml CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.4 ml FSO<sub>3</sub>H, 1.4 ml SO<sub>2</sub>ClF.

#### 8,10-Dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undeca-2,5,7,9-tetraen (**18**)

*Weg a*): Eine Lösung von **16** aus 102 mg **15**, 0.9 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.45 ml FSO<sub>3</sub>H, 1.5 ml SO<sub>2</sub>ClF wird bei –90°C zu einer Suspension aus 5 g NaHCO<sub>3</sub> und 10 ml Methanol getropft<sup>11</sup>). Aufarbeitung s. o. Man erhält 84 mg Rohprodukt, das einer Flash-Chromatographie (Pentan/Ether 2:1) unterzogen wird. Das stark UV-aktive Hauptprodukt ist **18**; 32 mg (34%) nach Destillation (ca. 50°C/0.02 Torr). **18** ist sauerstoffempfindlich und verharzt an der Luft.

*Weg b*): 107 mg **15** werden in 5 ml H<sub>2</sub>O-freiem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und auf eine kurze Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule gegeben (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sauer, Aktivität I, Säule ca. 10 × 1 cm). Dabei wird eine Quarzsäule verwendet und dem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2% UV-Indikator beigemischt. Sofort nach Zugabe von **15** ist im UV-Licht die Bildung von **18** zu erkennen, das mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> eluiert wird. 84 mg (87%) farbloses, flüssiges **18**.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 6.44 (dd, *J* = 5.7 u. 1.0 Hz, 6-H); 6.27 (dd, *J* = 5.7 u. 2.8 Hz, 5-H); 5.65 (schmales m, 2-, 3-, 9-H); 3.81 (m, 4-H); 3.26 (bd, *J* = 9.6 Hz, 1-H); 3.00 (m, 11-H); 1.92 (d, *J* = 1 Hz, 10-Methyl-H); 1.77 (d, *J* = 2.3 Hz, 8-Methyl-H). Die Zuordnungen folgen aus Doppelresonanzexperimenten. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 316 (7000), 213 (11000); λ<sub>sh</sub> = 238 nm (4300).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub> (170.2) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.33 H 8.47  
MS (hochauflösend) Ber. 170.1095 Gef. 170.1091

**18** und DDQ: 42 mg **18** werden in 1.5 ml [D<sub>8</sub>]Dioxan gelöst und 67 mg DDQ sowie 2 mg *p*-Toluolsulfonsäure unter Stickstoff zugesetzt. Man rührt bei Raumtemp. so lange, bis praktisch kein **18** durch DC nachweisbar ist (ca. 6 h). Man trennt DDQ-H<sub>2</sub> ab und untersucht das Filtrat <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ist sehr komplex. Die nicht mehr vorhandene 8-CH<sub>3</sub>/

11-H-Kopplung deutet auf die Ausbildung einer 4,11-Doppelbindung hin. Beim Versuch der chromatographischen Reinigung zersetzt sich die Probe.

*10-Methyl-8-(trimethylsiloxy)tricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undec-8-en (21)*: Da die Synthese von **17** der von **16** analog ist, beschränkt sich die experimentelle Beschreibung nur auf unerläßliche Angaben: 2.84 g CuI in 50 ml Ether, 19 ml einer 1.57 M etherischen CH<sub>3</sub>Li-Lösung, 1.21 g **20**<sup>8)</sup> in 8 ml Ether. Das Enolat wird abgefangen mit einer Mischung aus 2.3 ml ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2.8 ml N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und 1.5 ml HMPT. Ausb. nach destillativer Reinigung (ca. 70°C/0.01 Torr): 1.68 g (90%) farbloses, flüssiges **21**. Die Analysenprobe wurde zusätzlich gaschromatographisch gereinigt (PG, 140°C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 4.74 (d, *J* = 5 Hz, 9-H); 2.79–0.93 (m, 13H); 1.00 (d, *J* = 6.8 Hz, Methyl-H); 0.16 (s, Trimethylsilyl-H).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O<sub>Si</sub> (250.5) Ber. C 71.94 H 10.46  
Gef. C 72.16 H 10.36 Molmasse 250 (MS)

*10-Methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undec-9-en-8-on (24) und 10-Methyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undecan-8-on (25)*: 144 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> in 15 ml Acetonitril und 160 mg **21** in 2 ml Acetonitril werden 14 h bei Raumtemp. gerührt. Das nach Filtrieren über Kieselgel und Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibende Öl wird destilliert (ca. 60°C/0.01 Torr) und gaschromatographisch aufgetrennt (PG, 185°C). **25** hat die kürzere Retentionszeit. 23 mg (21%) farbloses, kristallisiertes **24**, Schmp. 40°C (subl.); 23 mg (20%) farbloses, flüssiges **25**.

**24**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 5.78 (bs, 9-H); 3.13–2.31 (m, 1-, 7-, 11-H); 1.96 (d, *J* = 1.2 Hz, Methyl-H); 2.31–1.16 (m, 9H). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 240 nm (13000).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15  
Gef. C 81.64 H 8.99 Molmasse 176 (MS)

**25**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 3.01–0.89 (m, 15H); 1.02 (d, *J* = 5.6 Hz, Methyl-H).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18  
Gef. C 80.81 H 10.12 Molmasse 178 (MS)

*Umsetzung von 25 zu 24*: Eine Lösung von 197 µl Diisopropylamin in 10 ml absol. THF wird auf –78°C gekühlt und unter Stickstoff mit 1 ml einer 1.4 M BuLi-Lösung in Hexan versetzt. Zu der LDA-Lösung tropft man anschließend 209 mg **25** in 2 ml THF, läßt die Mischung auf 0°C erwärmen, kühlt erneut auf –78°C ab und gibt 72 µl Brom zu. Das kalte Reaktionsgemisch wird in 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit Pentan extrahiert. Die organische Schicht wäscht man mit 5proz. Salzsäure, gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und trocknet über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand wird in 50 ml DMF aufgenommen. Dazu gibt man 520 mg Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 610 mg LiBr, kocht 5 h unter Rückfluß und hält weitere 2 h bei 100°C. Nachdem die Lösung abgekühlt ist, werden 100 ml Wasser zugegeben, danach wird fünfmal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Die organische Phase wird zweimal mit 5proz. Salzsäure, dann mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand gaschromatographisch gereinigt (PG, 185°C). 71 mg (34%) **24**.

*8,10-Dimethyltricyclo[5.3.1.0<sup>4,11</sup>]undec-9-en-8-ol (23)*: 1.3 ml einer 1.54 M etherischen CH<sub>3</sub>Li-Lösung werden unter Stickstoff mit 5 ml Ether verdünnt, dazu tropft man bei 0°C 70 mg **24** in 2 ml Ether und läßt ca. 17 h bei Raumtemp. rühren. Aufarbeitung wie bei **15** beschrieben, Ausbeute nach destillativer Reinigung (ca. 80°C/0.005 Torr) 70 mg (91%) farbloses, flüssiges **23**. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 5.19 (q, *J* = 1.5 Hz, 9-H); 1.67 (dd, *J* = 1.5 u. 0.8 Hz, 10-Methyl-H); 1.28 (s, 8-Methyl-H); 2.80–0.76 (m, 12H).

C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48  
Gef. C 81.02 H 10.39 Molmasse 192 (MS)

Die *Ionisierung von 23* wird genau wie die von **15** vorgenommen.

- <sup>1)</sup> G. Schröder, U. Prange, N. S. Bowman und J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3251.
- <sup>2)</sup> M. Roberts, H. Hamberger und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6346 (1970).
- <sup>3)</sup> G. Schröder, U. Prange, B. Putze, J. Thio und J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* **104**, 3406 (1971).
- <sup>4)</sup> G. Schröder, U. Prange und J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* **105**, 1854 (1972).
- <sup>5)</sup> P. Hildenbrand, H. D. Carnadi, J. Richter und G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 533.
- <sup>6)</sup> P. Ahlberg, D. L. Harris, M. Roberts, P. Warner, P. Seidl, M. Sakai, D. Cook, A. Diaz, J. P. Dirlam, H. Hamberger und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7063 (1972).
- <sup>7)</sup> P. Hildenbrand, G. Schröder und J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2001.
- <sup>8)</sup> L. A. Paquette, P. B. Lavrik und R. H. Summerville, *J. Org. Chem.* **42**, 2659 (1977).
- <sup>9)</sup> R. B. Du Vernet, M. Glanzmann und G. Schröder, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3071.
- <sup>10)</sup> C. Mercier, P. Soucy, W. Rosen und P. Deslongchamps, *Synth. Commun.* **3**, 161 (1973); P. Deslongchamps, U. O. Cheriyan, Y. Lambert, J.-C. Mercier, L. Ruest, R. Russo und P. Soucy, *Can. J. Chem.* **56**, 1687 (1978).
- <sup>11)</sup> Details s.: Dissertation M. Glanzmann, Univ. Karlsruhe 1981.
- <sup>12)</sup> H. O. House und W. F. Fischer, *J. Org. Chem.* **33**, 949 (1968).
- <sup>13)</sup> E. S. Binkley und C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **40**, 2156 (1975); G. Stork und P. F. Hudrlik, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4462 (1968); G. H. Posner und C. M. Lentz, ebenda **101**, 934 (1979).
- <sup>14)</sup> Y. Ito, T. Hirao und T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **43**, 1011 (1978).
- <sup>15)</sup> R. J. Windgassen jr., W. H. Saunders jr. und V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1459 (1959).
- <sup>16)</sup> P. Eilbracht und K. Hafner, *Angew. Chem.* **83**, 802 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 751 (1971).
- <sup>17)</sup> T. L. Gilchrist, D. Tuddenham, R. McCague, C. J. Moody und C. W. Rees, *Chem. Commun.* **1981**, 657.
- <sup>18)</sup> P. L. Stotter und K. A. Hill, *J. Org. Chem.* **38**, 2576 (1973).

[377/82]