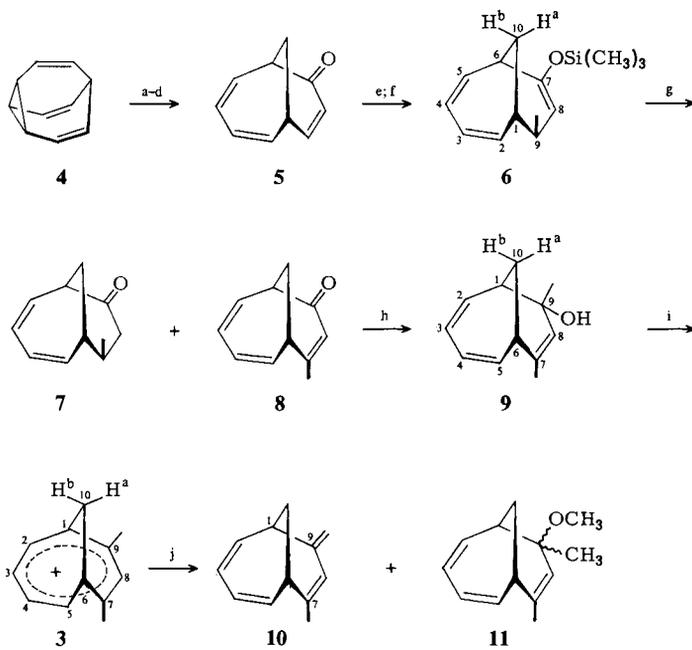




dimethylcuprat unter 1,4-Addition zum Enolat, das mit Chlortrimethylsilan abgefangen wird. *exo*-9-Methyl-7-(trimethylsiloxy)bicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trien (**6**) wird als farblose Flüssigkeit mit 97% Ausbeute erhalten.



a:  $\text{HgBr}_2$ ; b:  $\text{HBr}$ ; c:  $\text{H}_2\text{O}$ ; d:  $\text{CrO}_3/\text{Pyr.}$ ; e:  $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$ ;  
 f:  $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ ; g:  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/p\text{-Benzochinon}$ ; h:  $\text{CH}_3\text{Li}$ ;  
 i:  $\text{FSO}_3\text{D}$ ; j:  $\text{NaHCO}_3/\text{CH}_3\text{OH}$

Bei der Einwirkung von Palladiumacetat/*p*-Benzochinon in Acetonitril<sup>4)</sup> auf **6** bildet sich ein Gemisch aus Hydrolyseprodukt **7** (26%) und Oxidationsprodukt **8** (62%).

Die *exo*-Anordnung der Methylgruppe in **7** (und damit auch in **6**) lässt sich wie folgt festlegen: Aus der Reaktion von **7** mit  $\text{LiAlH}_4$  geht ein 1:1-Gemisch von *exo*- und *endo*-Alkoholen hervor (Ausbeute jeweils 44%), das sich dünnschichtchromatographisch auftrennen lässt. Die Ermittlung der räumlichen Anordnung der Methylgruppe in den isomeren Alkoholen setzt die Kenntnis der Lage der OH-Funktion voraus, die leicht über das IR-Spektrum (ca.  $2 \times 10^{-3}$  M  $\text{CCl}_4$ -Lösung) festgelegt werden kann. Der *exo*-Alkohol zeigt eine freie OH-Valenzschwingung bei  $3615\text{ cm}^{-1}$ , der *endo*-Alkohol eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung bei  $3588\text{ cm}^{-1}$  mit der freien OH-Schwingung als Schulter bei  $3610\text{ cm}^{-1}$ . Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Alkohole in Gegenwart steigender Mengen  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  und Doppelresonanzmessungen ermöglichen eine eindeutige Zuordnung aller Signale in den Spektren niederer Ordnung<sup>5)</sup>. Auffallend ist die sehr unterschiedliche Wanderungstendenz der Methylgruppe: sie ist groß beim *exo*-Alkohol, gering beim *endo*-Alkohol.

Bei der Addition von Methylolithium an **8** bildet sich *endo*-9-Hydroxy-7,9-dimethylbicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trien (**9**) als farbloser Feststoff (94%). Das IR-Spektrum von **9** ( $3 \times 10^{-3}$  M  $\text{CCl}_4$ -Lösung) weist im Bereich der OH-Valenzschwingung nur eine Bande

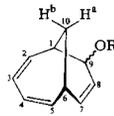
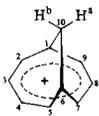
bei  $3573\text{ cm}^{-1}$  auf, die einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung entspricht. Damit ist die *endo*-Anordnung der OH-Gruppe in **9** festgelegt.

Behandlung des tertiären Alkohols **9** mit  $\text{FSO}_3\text{D}$  in  $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-110^\circ\text{C}$  führt zur Bildung des 7,9-Dimethylbicyclo[4.3.1]deca-2,4,8-trien-7-yl-Kations (**3**), eines 7,9-Dimethyldihomotropyliumions.

90-MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** in  $\text{FSO}_3\text{D}/\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2$  ( $\delta = 5.30$ ) bei  $-30^\circ\text{C}$ :  $\delta = 7.36$  (s, 8-H); 7.18 (m, 3-, 4-H); 6.33 (m, 2-, 5-H); 4.41 (m, 1-, 6-H); 2.80 (s, 6H, 7-, 9- $\text{CH}_3$ ); 1.92 (dt,  $J = 14.5$ , 5 und 1.6 Hz, 10a-H); 0.84 (d,  $J = 14.5$  Hz, 10b-H). Doppelresonanzexperimente<sup>5)</sup> stehen im Einklang mit der angegebenen Struktur und Zuordnung.

Ein Vergleich von **3** mit dem unsubstituierten Dihomotropyliumion **2**<sup>2a,2b,6)</sup> zeigt, daß zwar eine erhebliche Schwächung der homoaromatischen Konjugation eingetreten ist, sie aber nicht vollständig unterbunden wird. Besonders deutlich geht das aus der um ca. 0.8 ppm geringeren Hochfeldverschiebung der Methylenprotonen an C-10 hervor. In der gegenüber **2** beobachteten Entschirmung von 8-H (0.6 ppm) und Abschirmung von 3- und 4-H (0.9 ppm) kommt die erhöhte Ladungsdichte im Allylteil klar zum Ausdruck. Sie ist eine Folge der Stabilität 1,1,3,3-tetraalkylsubstituierter Allylkationen. Ein qualitatives Maß für die Stärke des diamagnetischen Ringstroms ist die mittlere Verschiebung  $\Delta$  der Protonen 10a- und 10b-H nach höherem Feld relativ zur Ausgangsverbindung<sup>7)</sup>. Die  $\Delta$ -Werte der bisher untersuchten methylsubstituierten Dihomotropyliumionen sind in Tab. 1 aufgeführt<sup>2c,7)</sup>.

Tab. 1. Mittlere Verschiebung  $\Delta$  der Methylenprotonen 10-H methylsubstituierter Bicyclo[4.3.1]-decatrienyl-Kationen relativ zur jeweiligen Ausgangsverbindung mit Bicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trien-Gerüst



$\Delta$		
1-Methyl- <sup>a)</sup>	ca. 1.3 <sup>2c)</sup>	<i>exo</i> -9-Hydroxy-6-methyl- <sup>c)</sup>
2-Methyl- <sup>a)</sup>	ca. 1.3 <sup>2c)</sup>	<i>exo</i> -9-Hydroxy-5-methyl- <sup>c)</sup>
7-Methyl- <sup>b)</sup>	ca. 0.9 <sup>7)</sup>	<i>endo</i> -9-Hydroxy-7-methyl- <sup>c)</sup>
2,5-Dimethyl- <sup>a)</sup>	ca. 1.2 <sup>2c)</sup>	<i>exo</i> -9-Methoxy-2,5-dimethyl- <sup>d)</sup>
7,9-Dimethyl- ( <b>3</b> ) <sup>b)</sup>	ca. 0.5	<i>endo</i> -9-Hydroxy-7,9-dimethyl- ( <b>9</b> ) <sup>e)</sup>
unsubstituiert ( <b>2</b> ) <sup>b)</sup>	ca. 1.4 <sup>7)</sup>	<i>exo</i> -9-Methoxy- <sup>e)</sup>

<sup>a)</sup>  $\text{SO}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{FSO}_3\text{H}$ . – <sup>b)</sup>  $\text{SO}_2\text{ClF}/\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{FSO}_3\text{H}$ . – <sup>c)</sup>  $\text{CCl}_4/\text{TMS}$ . – <sup>d)</sup>  $\text{CDCl}_3$ . – <sup>e)</sup>  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ .

Der Einfluß des Methylsubstituenten in 1-Position auf die  $\pi$ -Elektronendelokalisation ist unbedeutend, ebenso wie die Wirkung von ein oder zwei  $\text{CH}_3$ -Gruppen im Butadienanteil des Moleküls (2- und 5-Position). Zu erheblich größeren Störungen der homoaromatischen Wechselwirkung kommt es, wenn der Methylrest in die Positionen 7 und 9 eingebaut wird. So zeigt das 7-Methylbicyclo[4.3.1]deca-2,4,8-trien-7-yl-Kation

eine deutlich erhöhte Ladungsdichte im Allylteil<sup>7)</sup>, die bei **3** dann noch weit stärker ausgeprägt ist.

Die in der vorstehenden Arbeit<sup>1)</sup> gestellte Frage, ob zwei Methylgruppen in 1,3-Anordnung das Allylkation im tricyclischen Ion **1** so stark stabilisieren, daß die trihomomatische Delokalisierung unterbunden wird, läßt sich auch mit den nun vorliegenden Ergebnissen über das 7,9-Dimethyldihomotropyliumion **3** nicht zweifelsfrei beantworten. Folgende Aussage ist jedoch möglich: Die Stabilisierung des Allylsegments in **3** durch zwei Methylreste ist erheblich (Änderung des  $\Delta$ -Wertes gegenüber **2**:  $\Delta\Delta = 0.9$ ). Dennoch ist es fraglich, ob die beiden Methylgruppen in **1** eine im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennbare Homokonjugation verhindern würden. Wir meinen auch, daß im Gegensatz zu **2** beim Kation **1** die sterischen Voraussetzungen für eine Homokonjugation recht ungünstig sind. So zeigen nach Modellbetrachtungen die p-Orbitale der  $\pi$ -Segmente wohl für **2** nicht aber für **1** eine günstige Orientierung für eine p- $\sigma$ -Wechselwirkung.

**Abfangreaktion von 3:** Das Kation **3** reagiert mit einer Methanol/Natriumhydrogencarbonat-Suspension bei ca.  $-30^{\circ}\text{C}$  zu einem Produktgemisch, das sich dünn-schichtchromatographisch in zwei Fraktionen auftrennen läßt. Die erste (36% Ausbeute) erweist sich als der Kohlenwasserstoff **10**, die zweite stellt ein Gemisch der beiden Methylether **11** im Verhältnis von ungefähr 1:1 dar (52% Ausbeute). Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **11** ähnelt dem von **9**. Ein analytisches Gaschromatogramm der Mischung **11** zeigt drei Substanzen, wobei die Hauptmenge **10** ist. Offenbar zerfallen die Ether **11** schon im Injektor ( $200^{\circ}\text{C}$ ) weitgehend zu **10** unter Methanolabspaltung, bleiben dann aber auf der Säule (PG,  $130^{\circ}\text{C}$ ) selbst stabil. Auf eine Charakterisierung der Methylether wurde verzichtet.

**10** läßt sich ebenfalls durch Behandlung des Alkohols **9** mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer) in Methylchlorid erhalten (94%).

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

## Experimenteller Teil

Bezüglich der allgemeinen Angaben s. Lit.<sup>1)</sup>

*exo-9-Methyl-7-(trimethylsiloxy)bicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trien (6):* Zu 7.33 g CuI in 100 ml Ether gibt man unter Stickstoff bei  $0^{\circ}\text{C}$  49 ml einer 1.57 M  $\text{CH}_3\text{Li}$ -Lösung (Alfa, salzarm) in Ether und nach Auflösen des Methylkupfers 2.77 g **5**<sup>3)</sup> in 10 ml Ether. Nach ca. 15 min bei  $0^{\circ}\text{C}$  wird auf einmal eine Mischung aus 6 ml  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , 7.5 ml  $\text{Et}_3\text{N}$  und 3.7 ml HMPT zugesetzt. Man läßt noch 2 h bei Raumtemp. rühren, filtriert dann die Reaktionsmischung, wäscht das Filtrat mit 5proz. Salzsäure und 5proz.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und trocknet es über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Man erhält nach destillativer Reinigung des Rohproduktes (ca.  $70^{\circ}\text{C}/0.01$  Torr) 4.33 g (97%) farbloses, öliges **6**. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS intern):  $\delta = 6.16 - 5.89$  (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 4.75 (dd,  $J = 5.4$  und  $1.5$  Hz, 8-H), 2.95 (bt,  $J = 6.7$  Hz, 6-H), 2.52 – 2.05 (m, 1-, 9-, 10a-H), 1.60 (dm,  $J = 13.5$  Hz, 10b-H), 1.03 (d,  $J = 7$  Hz, Methyl-H), 0.13 (s, Trimethylsilyl-H); Entkopplungsexperimente s. Lit.<sup>5)</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 249 (5780), 242 nm (5700).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{OSi}$  (234.4) Ber. C 71.73 H 9.46 Gef. C 71.92 H 9.52 Molmasse 234 (MS)

*exo-9-Methylbicyclo[4.3.1]deca-2,4-dien-7-on (7) und 9-Methylbicyclo[4.3.1]deca-2,4,8-trien-7-on (8):* 840 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> und 403 mg *p*-Benzochinon werden in 10 ml absol. CH<sub>3</sub>CN gelöst und unter Stickstoff 1.75 g **6** in 5 ml CH<sub>3</sub>CN zugegeben. Man läßt bei Raumtemp. ca. 20 h rühren, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in Pentan/Ether (1:1) auf und filtriert. Das Filtrat wird eingengt und säulenchromatographisch<sup>8)</sup> in seine Komponenten zerlegt. **7** wird zuerst eluiert. Nach der Destillation (ca. 80°C/0.01 Torr) erhält man 321 mg (26%) farbloses, flüßiges **7** und 745 mg (62%) farbloses, flüßiges **8**.

<sup>1</sup>H-NMR von **7** (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 6.19–5.56 (m, 2-, 3-, 4-, 5-H), 3.42 (m, 6-H), 2.62–1.58 (m, 1-, 8-, 9-, 10-H), 1.04 (d, *J* = 7.5 Hz, Methyl-H). – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 324 (380), 313 (770), 303 (890), 294 (800), 287 (Schulter, 670), 263 (9130), 253 (9540), 244 nm (6040).

**7** wurde in sein Semicarbazon übergeführt, farblose Kristalle, Schmp. 198–199°C (aus Ethanol/Wasser).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O (219.3) Ber. C 65.73 H 7.82 N 19.16

Gef. C 65.53 H 8.04 N 19.14 Molmasse 219 (MS)

<sup>1</sup>H-NMR von **8** (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 6.36–5.71 (m, 2-, 3-, 4-, 5-, 8-H), 3.47 (m, 6-H), 3.26 (bt, 1-H), 2.32 (dt, *J* = 13.5 und 5 Hz, 10a-H), 2.03 (dd, *J* = 1.3 und 0.5 Hz, Methyl-H), 1.71 (dt, *J* = 13.5 und 1.7 Hz, 10b-H). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 331 (480), 253 (Schulter, 3600), 227 nm (23750).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O (160.2) Ber. C 82.46 H 7.55 Gef. C 82.33 H 7.60 Molmasse 160 (MS)

*exo-7-Hydroxy- und endo-7-Hydroxy-exo-9-methylbicyclo[4.3.1]deca-2,4-dien:* Zu einer Suspension von 320 mg LiAlH<sub>4</sub> in 15 ml absol. Ether werden unter Rühren bei 0°C 453 mg **7** in 5 ml Ether getropft. Man läßt noch ca. 3 h bei Raumtemp. rühren und zersetzt dann mit 5 ml wäßr. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Nach dem Aufarbeiten fallen 457 mg Rohprodukt an, das durch präp. DC (200 × 200 × 1 mm, Laufmittel Ether/Pentan (1:1), aufgetragene Menge jeweils ca. 80 mg) in zwei Komponenten aufgetrennt werden kann. Die Substanz mit dem größeren R<sub>F</sub>-Wert ist der *exo*-Alkohol, von dem 200 mg (44%) als farblose Kristalle, Schmp. 112°C (subl.) erhalten werden; *endo*-Alkohol: 204 mg (44%), Schmp. 59°C (subl.).

<sup>1</sup>H-NMR des *exo*-Alkohols (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 5.84 (m, 2-, 3-, 4-, 5-H); 3.90 (bq, 7-H); 2.68 (bs, 6-H); 2.39 (m, 1-, 10a-H); 1.78 (m, 9-H); 1.72 (s, Hydroxyl-H); 1.44 (m, 8-, 10b-H); 1.28 (d, *J* = 7.2 Hz, Methyl-H). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 263 (5870), 253 (9700), 244 (8930), 238 nm (Schulter, 6150).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (164.3) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.55 H 10.08 Molmasse 164 (MS)

<sup>1</sup>H-NMR des *endo*-Alkohols (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 6.21–5.64 (m, 2-, 3-, 4-, 5-H); 4.02 (quint, 7-H); 2.94 (bs, 6-H); 2.40–1.89 (m, 1-, 9-, 10a-H); 1.77 (s, Hydroxyl-H); 1.68–1.19 (m, 8-, 10b-H); 1.09 (d, *J* = 7.4 Hz, Methyl-H). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 264 (5460), 254 (9280), 245 (8570), 239 nm (Schulter, 6150).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (164.3) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.24 H 10.00 Molmasse 164 (MS)

*endo-9-Hydroxy-7,9-dimethylbicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trien (9):* Zu 6 ml einer 1.57 M etherischen CH<sub>3</sub>Li-Lösung in 15 ml absol. Ether werden unter Rühren und unter Stickstoff bei 0°C 505 mg **8** in 5 ml Ether getropft. Man arbeitet wie in Lit.<sup>1)</sup> beschrieben auf und erhält nach Sublimation 523 mg (94%) farbloses, kristallisiertes **9**, Schmp. 51°C. – <sup>1</sup>H-NMR (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS intern): δ = 6.20–5.71 (m, 2-, 3-, 4-, 5-H); 5.20 (schmales m, 8-H); 2.94 (bt, 6-H); 2.62 (m, 1-H); 2.14 (ddd, *J* = 13.5, 6 und 3.4 Hz, 10a-H); 1.65 (dd, *J* = 1.3 und 0.6 Hz, 7-Methyl-H); 1.61 (dm, 10b-H); 1.53 (s, Hydroxyl-H); 1.32 (s, 9-Methyl-H). – UV (Ethanol): λ<sub>max</sub> (ε) = 253 (5130), 247 nm (Schulter, 4970).

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176.3) Ber. C 81.77 H 9.15 Gef. C 81.70 H 9.35 Molmasse 176 (MS)

*Ionisierung von 9*: 20 mg **9** in 0.2 ml  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  werden auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt und langsam zu einem Gemisch aus 0.1 ml  $\text{FSO}_3\text{D}$  und 0.3 ml  $\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-110^\circ\text{C}$  getropft<sup>5)</sup>. Die entstehende Lösung wird NMR-spektroskopisch untersucht.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum s. Text.  $^{13}\text{C-NMR}$  (22.63 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$   $\delta = 53.1$ ):  $\delta = 183.3$  (s, C-7, -9); 138.4 und 135.8 (je ein d, C-2, -5 und C-3, -4); 135.1 (d, C-8); 46.0 (C-1, -6); 28.1 (q, 7-, 9- $\text{CH}_3$ ); 19.2 (t, C-10).

*7-Methyl-9-methylenbicyclo[4.3.1]deca-2,4,7-trien (10)*: a) Die aus 102 mg **9** hergestellte Lösung des Kations **3** wird bei ca.  $-30^\circ\text{C}$  zu einem gut gerührten Gemisch aus 6 g  $\text{NaHCO}_3$  und 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. gibt man 50 ml Wasser zu und extrahiert mehrmals mit Pentan/Ether (2:1). Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Rohprodukt (86 mg) läßt sich dünnstichtchromatographisch in zwei Fraktionen zerlegen. **10** hat den höheren  $R_F$ -Wert. Nach Destillation erhält man 33 mg (36%) farbloses flüssiges **10**. Analytische Daten s. unter b). Die 2. Fraktion ist ein Gemisch beider Methylether **11** (57 mg, 52%), die nicht näher charakterisiert werden.

b) Zu einer gut gerührten Mischung aus 15 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (sauer, Aktivitätsstufe 1) und 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $\text{H}_2\text{O}$ -frei) gibt man 130 mg **9** und läßt ca. 15 min reagieren. Laut DC ist kein **9** mehr nachweisbar.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird abfiltriert, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand destilliert (ca.  $50^\circ\text{C}/0.05$  Torr). 109 mg (94%) farbloses, flüssiges **10**. –  $^1\text{H-NMR}$  (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS intern):  $\delta = 5.94$  (m, 8-H); 6.31–5.65 (m, 2-, 3-, 4-, 5-H); 4.71 und 4.77 (je bs, 9-Methylen-H); 3.42 (bs, 1-H); 2.98 (bt, 6-H); 2.12 (dm, 10a-H); 1.80 (schmales q, 7-Methyl-H); 1.79 (dm,  $J = 13$  Hz, 10b-H). Doppelresonanzexperimente unterstützen die Zuordnung<sup>5)</sup>. – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 249 (Schulter, 11530), 241 (Schulter, 14550), 230 (28330), 224 nm (25960).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}$  (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 91.02 H 9.02 Molmasse 158 (MS)

- <sup>1)</sup> M. Glanzmann und G. Schröder, Chem. Ber. **116**, 2903 (1983), vorstehend.
- <sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> G. Schröder, U. Prange, N. S. Bowman und J. F. M. Oth, Tetrahedron Lett. **1970**, 3251. – <sup>2b)</sup> P. Ahlberg, D. L. Harris und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2146, 4454 (1970). – <sup>2c)</sup> P. Hildenbrand, H. D. Carnadi, J. Richter und G. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **1979**, 533.
- <sup>3)</sup> G. Schröder, U. Prange, B. Putze, J. Thio und J. F. M. Oth, Chem. Ber. **104**, 3406 (1971).
- <sup>4)</sup> Y. Ito, T. Hirao und T. Saegusa, J. Org. Chem. **43**, 1011 (1978).
- <sup>5)</sup> Details s.: Dissertation M. Glanzmann, Univ. Karlsruhe 1981.
- <sup>6)</sup> M. Roberts, H. Hamberger und S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **92**, 6346 (1970).
- <sup>7)</sup> G. Schröder, U. Prange und J. F. M. Oth, Chem. Ber. **105**, 1854 (1972).
- <sup>8)</sup> W. C. Still, M. Kahn und A. Mitra, J. Org. Chem. **43**, 2923 (1978).

[378/82]