

Untersuchungen zur Umlagerung cyclischer Allyl- und Pentadienyl-Anionen

Reiner Sustmann* und Heinz-Jürgen Dern

Institut für Organische Chemie der Universität Essen-GHS,
Postfach 103764, D-4300 Essen 1

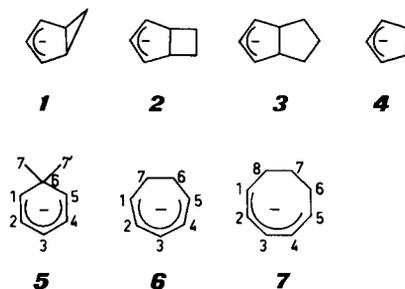
Eingegangen am 23. Dezember 1982

Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anion (**1**) und Bicyclo[3.2.0]heptenyl-Anion (**2**) lagern sich in THF in die monocyclischen Pentadienyl-Anionen um, während für Bicyclo[3.3.0]octenyl-Anion (**3**) unter den Reaktionsbedingungen keine Ringöffnung beobachtet wird. Statt dessen geht das Cyclooctadienyl-Anion **7** den bekannten Ringschluß zu **3** ein. Umlagerungsreaktionen für das Cyclopentenyl-Anion und das offenkettige Pentadienyl-Anion treten nicht ein. Cyclische Allylanionen lassen sich mit Ethen, entstanden aus der Spaltung von THF mit Base oder unabhängig zugeführt, alkylieren. Das 6,6-Dimethylcyclohexadienyl-Anion fragmentiert bei Raumtemperatur langsam zu Toluol.

Investigation of Rearrangement Reactions of Cyclic Allyl and Pentadienyl Anions

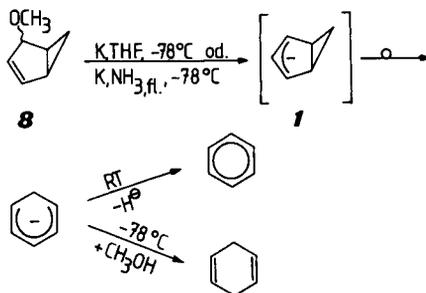
Bicyclo[3.1.0]hexenyl anion (**1**) and bicyclo[3.2.0]heptenyl anion (**2**) rearrange in THF to monocyclic pentadienyl anions, whereas bicyclo[3.3.0]octenyl anion **3** is stable under the reaction conditions. **3** in contrary is formed by the known electrocyclic ring closure of cyclooctadienyl anion **7**. Rearrangements of cyclopentenyl anion and pentadienyl anion are not detected. Cyclic allyl anions are alkylated by ethene, formed by cleavage of THF with base or independently added. 6,6-Dimethylcyclohexadienyl anion undergoes slow fragmentation to toluene at room temperature.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Umlagerung von Bicyclo[3.n.0]kohlenwasserstoff-Radikalen¹⁾ interessierte das Verhalten vergleichbarer ionischer Spezies. Während umfangreiches Material zur Isomerisierung von Carbokationen vorliegt²⁾, existieren weniger Ergebnisse für anionische Kohlenwasserstoffsysteme^{3,4)}. Um direkte Vergleiche mit den von uns untersuchten Radikalen anstellen zu können, haben wir die Anionen **1** – **7** erzeugt.



Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (1.15 mmol) wurde 48 Stunden mit (Trimethylsilylmethyl)-kalium (TMSK) (1.60 mmol), hergestellt aus Bis(trimethylsilylmethyl)quecksilber (BTSQ)⁵⁾, in 0.5 ml Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach Versetzen der Suspension mit *n*-Butanol und Ausschütteln mit Wasser ergab die gaschromatographische Analyse 32.1% Benzol und 20.2% Bicyclo[3.1.0]hex-2-en. Wurde die Reaktion unter gleichen Bedingungen bei -32°C ausgeführt, konnten nach gleichartiger Aufarbeitung 3.0% Benzol, 53.7% 1,4-Cyclohexadien und 18.4% Bicyclo[3.1.0]hex-2-en identifiziert werden. Der nicht vollständige Umsatz des Ausgangsmaterials kann mehrere Ursachen haben: 1. Geringe Reaktivität von Bicyclo[3.1.0]hex-2-en gegenüber der eingesetzten Base, 2. hohe Lebensdauer des Anions und 3. Abreaktion der Base TMSK durch Deprotonierung von THF. Um zwischen diesen Möglichkeiten unterscheiden zu können, haben wir **1** auf einem weiteren Weg durch Etherspaltung mit Kalium bei -78°C erzeugt.

Ein 10:1-Gemisch von *exo*- und *endo*-4-Methoxybicyclo[3.1.0]hex-2-en (**8**) (1.66 mmol), das durch Umsetzung von Benzvalen mit 2proz. methanolischer Perchlorsäure gewonnen worden war, wurde bei -78°C zu einer Suspension von 2.56 mmol Kalium in 1 ml THF unter Argon als Schutzgas gegeben. Nach 17 Stunden bei -78°C hatte sich ein feiner, gelber Niederschlag abgeschieden, vermutlich Cyclohexadienylkalium. Nach Zugabe von Methanol bei -78°C wurde im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Gemisch von 1,3- und überwiegend 1,4-Cyclohexadien, Spuren von Benzol und etwas Ausgangsverbindung gefunden. Signale des Bicyclo[3.1.0]hex-2-ens, das durch Abfangen von **1** hätte entstehen können, waren nicht erkennbar. Führt man die Umsetzung von **8** bei -78°C unter sonst gleichen Bedingungen in Gegenwart von 0.5 ml *tert*-Butylalkohol als Protonendonator 40 Stunden lang durch, ließ sich auch hierbei nicht das primär gebildete **1** abfangen. Die Reaktivität von *tert*-Butylalkohol gegenüber Kalium ist bei der tiefen Temperatur äußerst gering. Im ^1H -NMR-Spektrum der mit Wasser gewaschenen und getrockneten Lösung war in diesem Fall als einziges Produkt 1,4-Cyclohexadien sichtbar. Ähnlich waren die Resultate einer Reaktion von **8** mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Kalium bei -78°C . Neben 1,4-Cyclohexadien wurden geringe Mengen Cyclohexen als Reduktionsprodukt beobachtet.



Das bicyclische Anion **1** unterliegt bei -78°C einer so raschen electrocyclischen Ringöffnung, daß es sich selbst in Gegenwart einer Protonenquelle nicht abfangen läßt. Das gebildete Cyclohexadienyl-Anion geht bei Raumtemperatur unter Abspaltung eines Hydridions in Benzol über, während es bei tiefer Temperatur stabil ist und haupt-

sächlich bis ausschließlich zu 1,4-Cyclohexadien protoniert wird. Die Resultate legen eine niedrige Aktivierungsenergie für die nach den Regeln der Orbitalsymmetrie erlaubte Ringöffnung nahe.

Die direkteste Methode, das Umlagerungsverhalten der Carbanionen zu studieren, besteht in der ^{13}C - oder ^1H -NMR-spektroskopischen Verfolgung ihres Schicksals. Zur Herstellung und Handhabung von Anionenlösungen bei verschiedenen Temperaturen und zur Abfüllung der Lösung in für die Kernresonanzspektroskopie geeignete Probenrohre wurde eine spezielle Apparatur entworfen (s. exp. Teil). Mit ihrer Hilfe gelingt es, reproduzierbar Kernresonanzspektren von Anionen aufzunehmen, wie am Beispiel des 6,6-Dimethylcyclohexadienyl-Anions (**5**) in Abb. 1 gezeigt ist. 5,5-Dimethyl-1,3-cyclo-

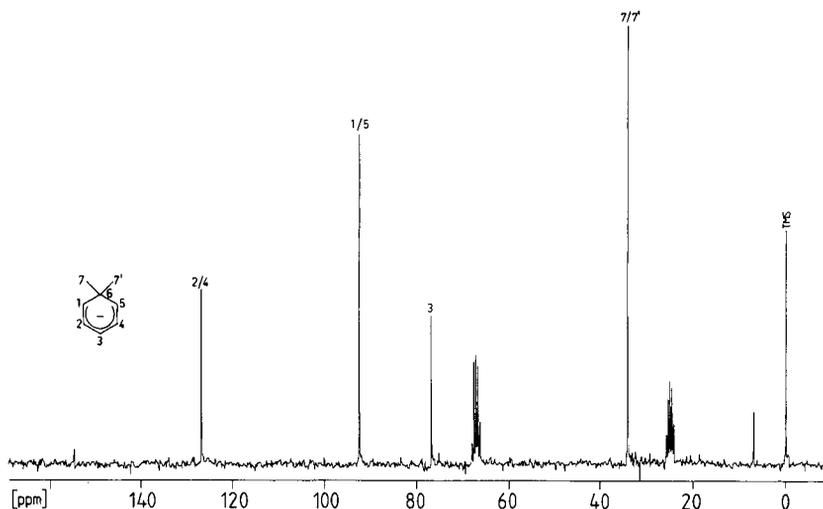
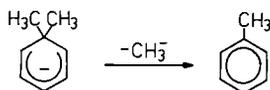


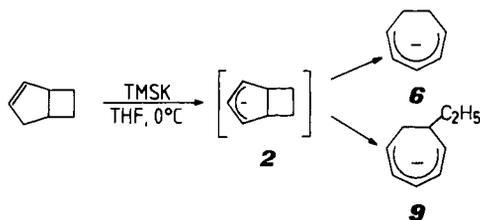
Abb. 1. ^{13}C -NMR-Spektrum des 6,6-Dimethylcyclohexadienyl-Anions in $[\text{D}_8]\text{THF}$

hexadien wurde mit TMSK in THF bei Raumtemperatur umgesetzt und die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch analysiert. (Trimethylsilylmethyl)kalium wurde zunächst durch Reaktion von Bis(trimethylsilylmethyl)quecksilber mit einem geringen Überschuß Natrium/Kalium-Legierung in Pentan erzeugt. Nach Abschluß der Reaktion wurde Pentan an der HV-Apparatur abkondensiert und der Rückstand bei 0°C mit THF und dem Substrat versetzt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die bekannten Signale des 6,6-Dimethylcyclohexadienyl-Anions⁶⁾ (Tab. 1). Im zugeschmolzenen Rohr ist die Probe bei Raumtemperatur über längere Zeit unverändert haltbar. Erst nach 2 bis 3 Monaten lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum Signale aromatischer Protonen erkennen, die über die ^{13}C -NMR-Daten eindeutig Toluol als Produkt einer Abspaltung eines Methylanions zuzuordnen sind. Nach 15 Monaten beträgt der Umsatz etwa 30%. Xylole als Produkte einer sigmatropen Umlagerung konnten auch nach Zusatz von Wasser und gaschromatographischem Vergleich mit authentischem Material nicht nachgewiesen werden. Auch ein Ringschluß zu einem bicyclischen Produkt, der Umkehrung der **1** analogen electrocyclischen Ringöffnung, oder Folgeprodukte davon

konnten nicht ausgemacht werden. Der Fragmentierung wird der Vorzug gegenüber elektrocyclischer und sigmatroper Umlagerung gegeben.

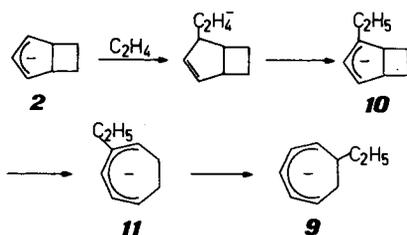


Mit *Bicyclo[3.2.0]hept-2-en* wurde nach der oben beschriebenen Methode versucht, in Gegenwart von TMSK das *Bicyclo[3.2.0]heptenyl-Anion 2* in [D₈]THF als Lösungsmittel bei -30°C zu erzeugen. Selbst nach vier Stunden zeigten sich im ¹³C-NMR-Spektrum keine Anzeichen der Umsetzung zu einem Anion, sei es bicyclisch (**2**) oder das umgelagerte monocyclische System **6**. Reaktion konnte erst oberhalb von -20°C festgestellt werden. Eine bei 0°C unter sonst gleichen Bedingungen in undeutertem THF hergestellte Probe wies im bei Raumtemperatur aufgenommenen ¹³C-NMR-Spektrum nach 18 Stunden neben Signalen des Ausgangsmaterials die des Cycloheptadienyl-Anions **6** und weitere neun Linien auf. Bei Umsetzung mit Methanol verschwanden außer den Linien des Cycloheptadienyl-Anions auch diejenigen, die zunächst nicht zugeordnet werden konnten, d. h. es muß sich auch hier um Signale eines Anions gehandelt haben. Die Anzahl Signale und die chemischen Verschiebungen (Tab. 1), sowie die aus dem teilentkoppelten Spektrum gewonnenen Multiplizitäten, zeigen die Struktur eines ethylierten Cycloheptadienyl-Anions mit der Ethylgruppe in 6-Stellung an (**9**). Umsetzung der Probe mit Methanol und anschließende MS-GC-Analyse zeigte, daß bei der Protonierung in 1-, 3- und 5-Stellung von **9** ein Gemisch ethylierter Cycloheptadiene mit $m/e = 122 (+28 \cong \text{C}_2\text{H}_4)$ gegenüber Cycloheptadien) gebildet worden waren.

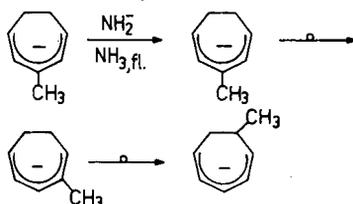


Die Ethylierung muß auf der Stufe des bicyclischen Anions **2** und nicht auf der des Cycloheptadienyl-Anions (**6**) erfolgt sein; denn unabhängige Erzeugung von **6** aus 1,3-Cycloheptadien mit TMSK in THF ergab auch nach längerer Reaktionszeit nur die ¹³C-Signale des bekannten Anions **6**^{6,7)}.

Wie kommt es zu der Ethylierung und wie läßt sich die Stellung der Ethylgruppe deuten? Von THF ist bekannt⁸⁻¹¹⁾, daß es sich durch starke Basen in α -Stellung zum Sauerstoff deprotonieren läßt und anschließend in einer Cycloreversion zu Ethen und dem Enolat-Ion zerfällt. Ethen kann dann offensichtlich nucleophil angegriffen werden, wobei die Nucleophilie des Pentadienyl-Anions geringer als die des bicyclischen Allylanions ist. Die im Allylanion nur über drei Zentren erfolgende Verteilung der negativen Ladung bietet eine plausible Erklärung.



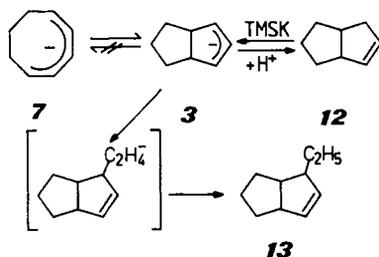
Die electrocyclische Ringöffnung von **10** führt zu dem in 2-Stellung ethylierten Cycloheptadienyl-Anion **11**. Durch Protonierung und Deprotonierung scheint sich hieraus das thermodynamisch stabilste Isomere mit der Ethylgruppe in 6-Stellung (**9**) zu bilden. Analogie hierzu bietet die Umlagerung des 3-Methylcycloheptadienyl-Anions, das aus 3-Methyl-1,4-cycloheptadien in flüssigem Ammoniak mit Kaliumamid entsteht und sich rasch in das 6-Methylderivat umlagert¹²⁾.



Tab. 1. ¹³C-NMR-Daten cyclischer Pentadienyl-Anionen in THF mit TMS als innerem Standard (ppm), in Klammern Multiplizitäten der Signale aus teilkoppelten bzw. ADEPT oder INEPT-Spektren

Verb.-Nr. Atom-Nr.	5	6	7	9
1/5	92.8 (d)	95.1 (d)	91.1 (d)	133.4 (d) 131.5 (d)
2/4	127.0 (d)	133.1 (d)	137.5 (d)	99.4 (d) 93.0 (d)
3	76.9 (d)	75.1 (d)	69.3 (d)	75.7 (d)
6	—	36.6 (t)	28.8 (t)	48.3 (d)
7	34.4 (q)	36.6 (t)	15.3 (t)	41.7 (t)
8			28.8 (t)	33.1 (t)
9				12.8 (q)

Das Bicyclo[3.3.0]octenyl-Anion (**3**) entsteht bei der Cyclisierung des Cyclooctadienyl-Anions (**7**) bei Raumtemperatur^{7,13)}.



Das Isomerisierungsprodukt **3** ist unter den Reaktionsbedingungen instabil und wird zu **12** protoniert. Von Bates¹³⁾ werden ¹H-NMR-Daten für **3** angegeben.

Unser Ziel war es, festzustellen, ob zwischen **3** und **7** ein Gleichgewicht besteht oder ob der electrocyclische Ringschluß irreversibel ist. Daher wurde Bicyclo[3.3.0]oct-2-en (**12**) mit TMSK in [D₈]THF bei 0 °C umgesetzt, um **3** NMR-spektroskopisch charakterisieren zu können. Bei einem Umsatz > 50% sind im ¹³C-NMR-Spektrum neben Signalen der Ausgangsverbindung acht neue Linien erkennbar. Die Anzahl der Linien sowie die Tatsache, daß für die meisten Linien eine sehr ähnliche chemische Verschiebung wie für C-Atome von **12** auftreten, spricht gegen das Anion **3** als Ursache der neuen Linien. Unterstrichen wird dies auch dadurch, daß nach Versetzen mit Wasser und Ausschütteln mit C₆D₆ keine Änderung der chemischen Verschiebungen zu beobachten war. Naheliegender war ein Substitutionsprodukt von **12**. Der Versuch wurde in undeutertem THF wiederholt und führte nach Reaktion mit Wasser und Ausschütteln mit C₆D₆ zu dem in Abb. 2 gezeigten ¹³C-NMR-Spektrum. Hierin werden außer den bereits erwähnten acht neuen Linien zwei weitere beobachtet. Teilentkopplung zeigt, daß eine Ethylgruppe in das Molekül eingebaut worden ist, deren ¹³C-Signale in [D₈]THF nicht erkennbar waren, da das aus [D₈]THF entstandene Perdeuterioethen die Alkylierung eingegangen war. Auf Grund der ¹³C-NMR-Daten kommt der Verbindung die Konstitution **13** zu. Die GC-MS-Analyse der Reaktionslösung gibt das für das Alkylierungsprodukt erwartete M⁺-Signal bei *m/e* 136.

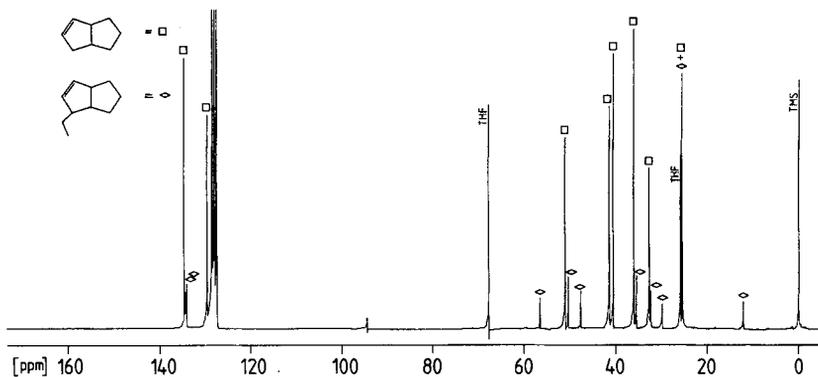


Abb. 2. ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktion von **12** mit TMSK in THF nach Versetzen mit Wasser und Ausschütteln mit C₆D₆

Da im ¹³C-NMR-Spektrum der mit TMSK umgesetzten Probe von 1,3-Cyclooctadien keine Signale des Anions **3** erkennbar waren, muß man davon ausgehen, daß dieses wie auch in dem Fall des Bicyclo[3.2.0]heptenyl-Systems unter den Versuchsbedingungen nicht stabil ist. Allerdings weist die Bildung des Alkylierungsproduktes eindeutig nach, daß das Anion **3** intermediär entsteht. Die von Bates angegebenen ¹H-NMR-Daten für **3** erscheinen nach diesen Ergebnissen etwas zweifelhaft. Eine Ringöffnung wie für **1** und **2** findet nicht statt. Ob **3** und **7** miteinander im Gleichgewicht stehen, kann auf Grund der Ergebnisse nicht entschieden werden, da **3** durch Ethylierung und Protonierung einem möglichen Gleichgewicht entzogen wird.

Die Ethylierung ergibt sich als Konsequenz der Spaltung von THF unter Mitwirkung der starken Base TMSK. Löst man kristallisiertes Cyclooctadienylkalium in THF, tritt zwar der electrocyclic Ringschluß ein, die Alkylierungsreaktion aber nur zu $< 2\%$ des Umsatzes. Leitet man durch eine Lösung des Cyclooctadienylkaliums in THF bei Raumtemperatur einen schwachen Strom von Ethen, so beträgt die Ethylierung des Cyclisierungsproduktes nach 48 Stunden 30% des Umsatzes von 1.4% . Der Ethylierungsgrad ist stark abhängig von der Reaktionstemperatur und ist, vermutlich wegen der geringen Löslichkeit des Alkens, in siedendem THF praktisch Null. Auch andere Alkene, wie 2,3-Dimethyl-2-buten addieren sich an die intermediären bicyclischen Allylanionen.

Die Ringöffnung von **1** und **2** sowie der Ringschluß von **7** warfen die Frage auf, wie sich das unsubstituierte Cyclopentenyl- und das Pentadienyl-Anion in diese Reihe einordnen. Cyclopenten wurde mit TMSK in THF bei 0°C umgesetzt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 3) der Reaktionslösung kann man erkennen, daß neben dem Ausgangsprodukt weitere Verbindungen vorhanden sind. Signale stammen zum Teil von dem durch Spaltung des THF gebildeten Enolat-Ion ($\delta = 164.28$ und 76.00) und zum Teil von einem ethylierten Cyclopenten.

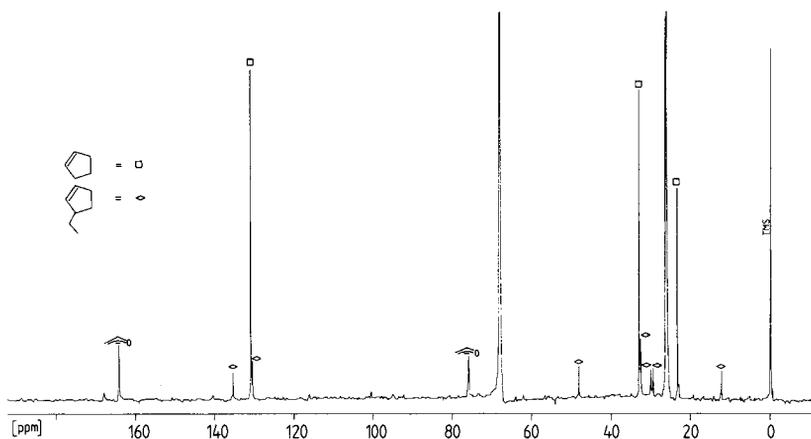


Abb. 3. ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionslösung von Cyclopenten mit TMSK in THF

Umsetzung der Probe mit Wasser und eine GC-MS-Untersuchung zeigte, daß neben Cyclopenten ein weiteres Produkt höherer Retentionszeit mit $m/e = 96$, wie man es für das ethylierte Produkt erwartet, entstanden war. Das teilentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum weist für die beiden olefinischen Protonen des Ethylierungsproduktes jeweils ein Dublett auf, was beweist, daß der Substituent an einem sp^3 -hybridisiertem C-Atom eingeführt worden sein muß. Daß die Ethylgruppe an ein sp^3 -Zentrum neben der Doppelbindung gebunden ist, läßt das teilentkoppelte Spektrum sowie die Gesamtzahl der Linien erkennen, die ein unsymmetrisch substituiertes Cyclopenten belegen. In sehr geringer Menge (ca. 2% des Umsatzes) fanden sich bei der GC-MS-Analyse auch Produkte mit der Masse $m/e = 124$, entsprechend einer Diethylierung des Cyclopentens.

Ringöffnung des intermediären Cyclopentenyl-Anions zum Pentadienyl-Anion wurde nicht beobachtet. Tritt die Umkehrreaktion, Cyclisierung des Pentadienylsystems zum Cyclopentenyl-Anion ein? In der Literatur¹⁴⁻¹⁶ wird diese Umlagerung nicht erwähnt. Nacharbeitung der Umsetzung von 1,4-Pentadien mit Natrium/Kalium-Legierung (1:5) in THF/Triethylamin (2:1) bei 0°C ergab einen gelben Niederschlag von Pentadienylkalium. Nach Hydrolyse konnte gaschromatographisch kein Cyclisierungsprodukt identifiziert werden.

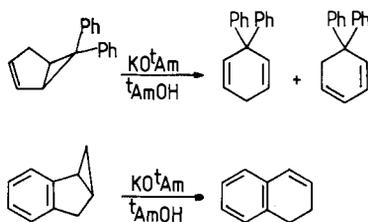
Diskussion der Ergebnisse

Die gegenseitige Umwandlung eines Cyclopentenyl-Anions in ein Pentadienyl-Anion ist verbunden mit einer Reorganisation des π -Elektronensystems und dem Bruch bzw. der Bildung einer σ -Bindung. Die Auswahlregeln für derartige Prozesse wurden von *Woodward* und *Hoffmann* gegeben¹⁷) und kürzlich für den hier betrachteten Fall ausführlich diskutiert¹⁸). Als Grundzustandsreaktion sollte der Ringschluß eines Pentadienyl-Anions bzw. die Umkehrung disrotatorisch verlaufen. Im Bereich der präparativen Chemie hat sich das Prinzip der 1,5-Electrocyclisierungen insbesondere für die Heterocyclensynthese bewährt. Beispiele des Ringschlusses oder der Ringöffnung reiner Kohlenstoffsysteme sind weniger häufig.

Das Cyclooctadienyl-Anion **7** cyclisiert bei Raumtemperatur zum Bicyclo[3.3.0]octenyl-Anion **3**^{7,13}). Die quantitative Isomerisierung scheint anzudeuten, daß das Gleichgewicht auf Seiten des bicyclischen Isomeren liegt. Dies wird aber u. U. nur vorgetäuscht, da **3** unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist und zu **12** protoniert bzw. mit Ethen alkyliert wird.

Das Nichteintreten des Ringschlusses im Falle des Cycloheptadienyl-Anions **6** und die Ringöffnung von **2** zu **6** weisen darauf hin, daß offensichtlich die Ringspannung des Vierrings in **2** Einfluß auf die Stabilität des Anions nimmt und nunmehr die monocyclische Form begünstigt wird. Das aus Bicyclo[3.2.0]hept-2-en gebildete bicyclische Anion **2** muß allerdings bei Raumtemperatur eine endliche Lebensdauer haben, da sonst das 6-Ethylcycloheptadienyl-Anion nicht gebildet werden sollte. Eine gegenüber **2** erhöhte Tendenz zur Ringöffnung besitzt das Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anion **1**. Selbst bei -78°C läßt es sich bei der Erzeugung durch Etherspaltung nicht mit den Protonen des Lösungsmittels Ammoniak bzw. zugesetzten *tert*-Butylalkohols abfangen.

Ringöffnungen substituierter Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anionen wurden früher bereits veröffentlicht, wie die folgenden Beispiele belegen¹⁹⁻²¹).

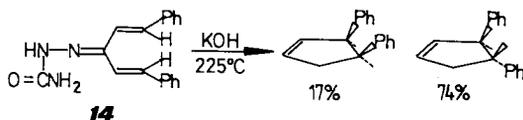


Die Versuchsbedingungen erlauben aber keine Aussage über die Leichtigkeit der electrocyclischen Ringöffnung.

Eine Ringöffnung des Cyclopentenyl-Anions findet unter den Reaktionsbedingungen genauso wenig statt wie ein Ringschluß des Pentadienyl-Anions. Voraussetzung für die Ringschlußreaktion ist das Vorliegen der U-Form des Pentadienyl-Anions. Während diese zunächst aufgrund experimenteller²²) und theoretischer Ergebnisse^{23,24}) favorisiert wurde, konnte später experimentell gezeigt werden, daß fast ausschließlich die W-Form vorliegt und evtl. zu einem geringen Teil auch eine Sichelform²⁵). Wenn jedoch die Rotationsbarriere der Umwandlung von der W-Form

zur U-Form hoch ist und diese Konformation somit unter den Reaktionsbedingungen nicht zugänglich ist, verwundert es nicht, daß keine Cyclisierung eintritt.

Verschiedentlich wurde das 1,5-Diphenylpentadienyl-Anion dargestellt^{14,26–28}). Cyclisierung trat auch bei Erwärmung auf 70 °C nicht ein. Nur in einem Fall, der Behandlung des Semicarbazids **14** mit Alkali bei 225 °C, bei der *cis*- und *trans*-3,4-Diphenyl-1-cyclopenten auftreten, könnte es sich um den electrocyclischen Ringschluß eines Pentadienyl-Anions handeln, der dann allerdings nicht stereospezifisch verlaufen würde¹⁴).



Die hier erzeugten cyclischen Allylanionen sind nicht nur basischer als Pentadienyl-Anionen⁷), sondern auch basischer als offenkettige Analoga, deren Beobachtung unter gleichen Bedingungen im NMR-Spektrometer ohne Probleme möglich ist^{29,30}). Über cyclische Allylanionen sind bisher nur von *Bates*¹³) NMR-Daten veröffentlicht worden, deren Richtigkeit auf Grund der hier vorgelegten Ergebnisse jedoch bezweifelt werden muß.

Das Umlagerungsverhalten der den Carbanionen 1–3 analogen Radikale wurde in Adamantanmatrix ESR-spektroskopisch analysiert. Das Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal wird zum Cyclohexadienyl-Radikal geöffnet mit einer freien Aktivierungsenthalpie von $\Delta G^\ddagger = 68.6 \pm 2.0$ kJ/mol³¹). Diese niedrige Aktivierungsbarriere ist erstaunlich, da es sich bei dieser Ringöffnung nicht nur um eine nach Woodward-Hoffmann symmetrieverbotene, sondern um eine zustandsverbotene Reaktion handelt. Die Ergebnisse für das Anion deuten allerdings an, daß hier für die erlaubte Reaktion eine noch niedrigere Aktivierungsenergie ausreichend ist. Es sei auch daran erinnert, daß das Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kation Ringspaltung zum Cyclohexadienyl-Kation mit $\Delta G^\ddagger = 82.8$ kJ/mol eingeht³²).

Das Bicyclo[3.2.0]heptenyl-Radikal spaltet eine exocyclische Bindung des Cyclobutanringes und geht vermutlich in ein substituiertes Cyclopentadienyl-Radikal über³³). Das Bicyclo[3.3.0]octenyl-Radikal ist in Adamantanmatrix bis oberhalb Raumtemperatur stabil³⁴).

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Den *Chemischen Werken Hüls* danken wir für eine Chemikalienspende.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem XL 200-Gerät der Fa. Varian aufgenommen. Die Anzahl H-Atome pro C-Atom wurde durch Teilentkopplung der ¹³C-NMR-Spektren bzw. durch APT- und INEPT-Pulsfolgen bestimmt. – MS-GC-Spektren wurden mit einem Gerät MAT 312/188 der Fa. Finnigan und einem GC-Gerät Modell 3700 der Fa. Varian erhalten. – Als Gaschromatograph für Produktanalysen wurde ein Modell 3700 der Fa. Varian mit Datensystem CDS 111 eingesetzt. Präparative Trennungen erfolgten an einem umgebauten Aerographen der Fa. Varian.

Bicyclo[3.1.0]hex-2-en wurde nach Lit.³⁵) und Bicyclo[3.2.0]hept-2-en durch Reaktion von Bicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on³⁶) nach Wolff-Kishner mit Hydrazin und Kaliumhydroxid in Triethylglycol³⁷) dargestellt. Bicyclo[3.3.0]oct-2-en und 1,3-Cyclooctadien wurden von den Chemischen Werken Hüls zur Verfügung gestellt. 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien wurde nach Lit.³⁸) erhalten. 1,3-Cycloheptadien resultierte aus der Reduktion von Cycloheptatrien mit Natrium in fl. Ammoniak³⁹).

4-Methoxybicyclo[3.1.0]hex-2-en (8): 100 ml einer 2proz. Lösung von Benzvalen in Diethylether wurden mit einer 2proz. Lösung von Perchlorsäure in Methanol versetzt, bis die Lösung sauer reagierte. Da die Umsetzung zu **8** im sauren pH-Bereich augenblicklich eintritt, wie mit Hilfe einer $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgten Reaktion festgestellt wurde, wurde anschließend der Diethylether über eine Kolonne abdestilliert und der Rückstand über eine Mikrobrücke von einem festen Bodenkörper bei $44^\circ\text{C}/40$ mbar abgetrennt. Das Destillat wurde gaschromatographisch getrennt (GC-Säule Silicongummi SE-30 15%, 2-m-Glassäule, 85°C Säulentemp.). Die Ausbeute betrug 1.35 g (48%). **8** entsteht als *exo/endo*-Gemisch im Verhältnis 10:1, wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gemisches durch Vergleich der chemischen Verschiebungen mit denen des bekannten *endo*-Isomeren⁴⁰⁾ ermittelt wurde. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Benzol): *exo*: $\delta = 20.64$ (t; C-6), 22.58 und 22.85 (d; C-5 und d; C-1), 85.37 (d; C-4), 128.0 (d; C-3), 139.96 (d; C-2), 53.91 (q; C–OCH₃). *endo*: $\delta = 15.11$ (t; C-6), 16.22 und 23.82 (d; C-5 und d; C-1), 86.53 (d; C-4), 129.3 (d; C-3), 137.1 (d; C-2), 56.64 (q; C–OCH₃).

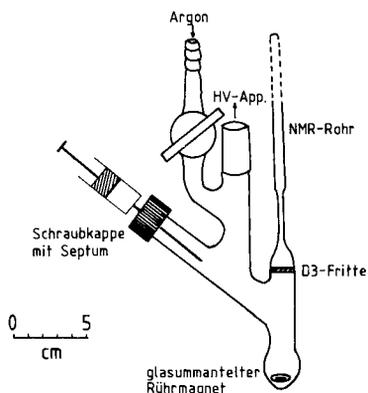


Abb. 4. Apparatur zur Darstellung der Lösungen von Carbanionen für die NMR-Spektroskopie

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Carbanionen aus Olefinen mit TMSK (Methode A): Die in Abb. 4 dargestellte Apparatur wurde an einer HV-Anlage evakuiert (10^{-5} mbar) und mit einem Heißluftgebläse (Stufe 600°C) ausgeheizt. Unter strömendem Argon (Ar 5.0, Messer-Griesheim, getrocknet mit konz. Schwefelsäure und Kaliumhydroxid) wurden mittels einer Pipette 1.0 ml absol. Pentan und zwei Tropfen (ca. 0.1 g) Natrium/Kalium-Legierung (1:5) hineingegeben und einige Minuten mit einem glasummantelten Rührmagneten gerührt. Nun wurden mit einer gasdichten Spritze bei 0°C 0.11 ml (0.8 mmol) Bis(trimethylsilylmethyl)quecksilber (BTSQ) zugegeben und 1 h bei 0°C gerührt. An der HV-Anlage wurde durch einen Zyklus von Einfrieren (flüssiger Stickstoff), Vakuumziehen und Auftauen zweimal entgast und dann die flüchtigen Bestandteile bei Raumtemp. vorsichtig abkondensiert, um das Mitreißen von staubförmigem TMSK zu vermeiden. Nun wurden nach Belüften mit Argon 0.1 ml (ca. 0.8 mmol) Olefin bei 0°C zugegeben und anschließend vorsichtig 0.5 ml THF. Es wurde 1–2 h bei 0°C gerührt, erneut an der HV-Pumpe die Lösung entgast und dann das Reaktionsgemisch unter Vakuum durch Drehen der Apparatur auf die Fritte gebracht. Durch Öffnen der Argonzuleitung gelang es, die Lösung in das NMR-Rohr zu drücken, das dann unter vermindertem Druck abgeschmolzen wurde.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dienylcarbanionen aus Olefinen mit Natrium/Kalium-Legierung in THF/Triethylamin (Methode B): In einem 50-ml-Schlenck-Gefäß mit 7.5 ml THF/Triethylamin (2:1) wurden 20.0 mmol Dien zu 0.5 g Natrium/Kalium-Legierung (1:5) bei 0°C getropft. Die Reaktion führte i. allg. sofort zu einer Gelb- bzw. Rotfärbung des Reaktions-

gemisches. Nach 2 h wurde das Eisbad entfernt und weitere 20 h bei Raumtemp. mit einem glasummantelten Rührmagneten gerührt. Bei Abkühlen auf -40°C fielen Kristalle der Dienyl-Kalium-Verbindung aus. Zu der kalten Lösung wurden ca. 7–10 ml Pentan zur vollständigen Ausfällung gegeben und über eine Fritte unter Argon die Kristalle abfiltriert. Anschließend wurde aus THF oder THF/Pentan umkristallisiert. Man erhielt ein gelb bis rotes Pulver oder auch gröbere Kristalle, die sich an der Luft sofort entzündeten.

Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Anion/Cyclohexadienyl-Anion: Nach Methode A wurden aus je 0.11 ml BTSQ (0.8 mmol) zwei Proben TMSK bereitet. Nach Abkondensieren der flüchtigen Bestandteile wurden bei -78°C 0.5 ml THF und 0.1 ml \pm 1.15 mmol Bicyclo[3.1.0]hex-2-en zugegeben. Probe 1 wurde 2 Tage bei -32°C , Probe 2 2 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Anschließend wurden beide Proben mit 0.3 ml *n*-Butanol versetzt und mit 1.0 ml Wasser ausgeschüttelt. Gaschromatographische Analyse (112-m-Glaskapillarsäule, Squalan, 40°C , 1.25 bar He) ergab, bezogen auf eingesetztes Bicyclo[3.1.0]hex-2-en, folgende Absolutwerte:

Probe 1: 18.4% Bicyclo[3.1.0]hex-2-en, 53.7% 1,4-Cyclohexadien, 3.0% Benzol

Probe 2: 20.2% Bicyclo[3.1.0]hex-2-en, 32.1% Benzol.

100 mg (2.56 mmol) Kalium wurden unter Argon in 1.0 ml THF in einem Schlenck-Gefäß mit Magnetrührer vorsichtig zum Schmelzen gebracht. Dann ließ man unter raschem Rühren das Kalium zu einer porösen Masse erstarren. Bei -78°C wurden mit einer Pipette unter strömendem Argon 183 mg (1.66 mmol) 4-Methoxybicyclo[3.1.0]hex-2-en zugegeben und 17 h gerührt. Dabei entstand ein gelber Brei. Nach Zusatz von 1.0 ml THF wurde die Suspension bei -78°C von nicht umgesetztem Kalium abgetrennt und bei dieser Temperatur mit 0.5 ml Methanol versetzt. ^{13}C -NMR-spektroskopisch wurde 1,4-Cyclohexadien als Hauptprodukt, als Nebenprodukte 1,3-Cyclohexadien und Benzol, aber kein Bicyclo[3.1.0]hex-2-en beobachtet.

Setzte man einem gleichen Ansatz von vornherein 0.5 ml *tert*-Butylalkohol zu, der bei -78°C mit Kalium nur sehr langsam reagiert, hat man nach 40 h, wie ^1H -NMR-spektroskopisch nach Ausschütteln mit zweimal je 0.3 ml Wasser und Trocknen über Calciumchlorid gezeigt wurde, nur 1,4-Cyclohexadien neben einer Spur Benzol vorliegen.

0.07 g (1.75 mmol) Kalium wurden in 3 ml Ammoniak bei -78°C gelöst und mit 0.13 g (1.18 mmol) 4-Methoxybicyclo[3.1.0]hex-2-en versetzt. Es bildete sich sofort ein rotgelbes heterogenes Gemisch. Um die Reaktion zu vervollständigen, wurden noch 0.04 g (1.0 mmol) Kalium bei -78°C zugesetzt und weitere 30 min gerührt. Anschließend ließ man Ammoniak langsam verdampfen und setzte bei 0°C 1.0 ml Pentan und 1.0 ml Wasser zu. Gaschromatographische Analyse (2-m-Stahlsäule, 10% SE 30, auf Chromosorb W-HP 80–100 mesh) zeigte quantitativen Umsatz an. Gefunden wurden 94.5% 1,4-Cyclohexadien, 4.5% Cyclohexen und kein Bicyclo[3.1.0]hex-2-en (Angabe in Flächenprozenten).

Bicyclo[3.2.0]heptenyl-/Cycloheptadienyl-Anion: Aus 0.05 ml (0.4 mmol) BTSQ wurde in Pentan TMSK nach Methode A bereitet. Nach Abkondensation der flüchtigen Bestandteile im Hochvak. wurden 0.5 ml [D_8]THF und 0.05 ml (0.4 mmol) Bicyclo[3.2.0]hept-2-en zugegeben. Nach vierstündigem Rühren bei -43°C wurde die Probe in ein 5-mm-NMR-Rohr filtriert und abgeschmolzen. Ein über 2 h bei -30°C aufgenommenes ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte keine Bildung neuer Produkte an. Erst bei -20°C machte sich eine Reaktion durch Verkleinerung des TMSK-Signals bei 6.2 ppm bemerkbar. Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurde über Nacht ein ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen. Neben den Signalen der Ausgangsverbindung traten diejenigen von **6** und **9** auf (s. Tab. 1).

Um die ^{13}C -Signale der Ethylgruppe im NMR-Spektrum sichtbar zu machen, wurde eine gleichartige Probe, aber doppelter Ansatz, in undeutertem THF hergestellt. Nach Versetzen dieser Probe mit 0.1 ml Methanol wurde mit 10 ml Wasser gewaschen, in 0.1 ml Pentan aufgenommen und gaschromatographisch analysiert (2-m-Stahlsäule, 10% SE 30 auf Chromosorb W-HP

80–100 mesh). In Flächenprozenten ergaben sich: 41% Bicyclo[3.2.0]hept-2-en, 15.7% 1,4-Cycloheptadien, 38.3% Ethylcycloheptadiene (3 verschiedene Produkte, die gaschromatographisch nicht trennbar sind), 4.9% nichtidentifizierte Reaktionsprodukte. GC-MS-Analyse zeigte für die Ethylierungsprodukte $m/e = 122$. – GC-MS (70 eV) der Ethylcycloheptadiene: $m/e = 122$ (17%, M^+), 93 (79%, $M - C_2H_5$), 91 (60), 80 (26), 79 (100), 78 (29), 77 (64), 68 (7), 67 (14), 66 (15), 65 (15), 55 (6), 53 (10), 51 (65), 41 (16), 40 (15).

Cycloheptadienyl-Anion 6: Die Darstellung einer NMR-Probe erfolgte nach Methode A mit TMSK aus 0.11 ml BTSQ und 0.1 ml (ca. 1 mmol) 1,3-Cycloheptadien in 0.5 ml $[D_8]$ THF bei 0°C. Nach einer Stunde wurde die Reaktionslösung NMR-spektroskopisch untersucht. Die Probe ist im abgeschmolzenen NMR-Rohr mehrere Monate bei Raumtemp. haltbar. Die 1H - und ^{13}C -NMR-Daten stimmen mit Literaturwerten für **6** überein^{6,7}).

Kristallisiertes Cycloheptadienylkalium wurde nach Methode B mit 65% Ausb. (Lit.⁴¹) 96–98%) hergestellt.

Bicyclo[3.3.0]oct-2-en (12) und TMSK: 0.1 ml (ca. 0.8 mmol) **12** wurden nach Methode A mit TMSK aus 0.11 ml (0.8 mmol) BTSQ in 0.5 ml $[D_8]$ THF umgesetzt. Nach einer Stunde bei 0°C wurde die Reaktionslösung in ein NMR-Rohr filtriert und abgeschmolzen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte die Linien des Bicyclo[3.3.0]oct-2-ens (**12**), sowie die Linien des 4-Ethylbicyclo[3.3.0]oct-2-ens (**13**). Zur Erkennung der Linien der Ethylgruppe wurde eine gleichartige Probe in undeutertem THF erzeugt. Die versuchsweise Zuordnung der Linien erfolgte unter Verwendung von Inkrementen⁴².

^{13}C -NMR (THF) von **13**: $\delta = 134.5$ (d) und 134.3 (d) (C-2 und C-3), 56.7 (d; C-4), 50.7 (d) und 48.0 (d) (C-1 und C-5), 35.7 (t) und 32.5 (t) (C-6 und C-8), 25.7 (t; C-7), 29.9 (t; C-9), 12.1 (q; C-10). ^{13}C -NMR ($[D_8]$ THF) von **12**: $\delta = 134.9$ (d; C-2), 129.7 (d; C-3), 51.4 (d; C-1), 41.6 (t; C-4), 40.9 (d; C-5), 36.3 (t) und 32.9 (t) (C-6 und C-8), 25.7 (t; C-7).

Von der mit Methanol versetzten, mit Wasser ausgeschüttelten und in Pentan aufgenommenen Probe wurde eine MS-GC-Analyse angefertigt.

GC-MS (70 eV) von **13**: $m/e = 136$ (M^+ , 2%), 107 ($M - C_2H_5$, 18%), 93 (7), 91 (17), 80 (9), 79 (100), 78 (9), 77 (23), 67 (9), 65 (12), 53 (11), 51 (9), 41 (21), 39 (26), 29 (23), 27 (26).

GC-Produktanalyse der in $[D_8]$ THF dargestellten Probe nach Versetzen mit Methanol, Ausschütteln mit Wasser und Aufnahmen in Pentan (2-m-Stahlsäule, 15% Squalan auf Chromosorb PAW 80–100 mesh): 29.2% Bicyclo[3.3.0]oct-2-en, 56.0% 4-Ethylbicyclo[3.3.0]oct-2-en, 14.7% mehr als 20 nicht identifizierte Produkte.

Cyclooctadienyl-Anion/Bicyclo[3.3.0]octenyl-Anion: 0.1 ml (ca. 0.8 mmol) 1,3-Cyclooctadien wurde nach Methode A mit 0.8 mmol TMSK in $[D_8]$ THF bei 0°C umgesetzt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt die Signale des Cyclooctadienyl-Anions **7**, die durch Vergleich mit dem bekannten Spektrum des Cycloheptadienyl-Anions⁶ zugeordnet wurden (s. Tab. 1). Nach 12 Tagen bei Raumtemp. bzw. nach 12 h bei 50°C konnten im ^{13}C -NMR-Spektrum keine Signale von **7** mehr nachgewiesen werden. Dafür traten die Signale von **12** und **13** auf.

Zusätzliche Signale müssen auf Grund der Produktanalyse (s. u.) Dimeren zugeordnet werden.

Eine mit Wasser versetzte und mit Pentan ausgeschüttelte Probe ergab im GC (2-m-Stahlsäule, OV 101 1.5% auf Chromosorb): 0% Cyclooctadien, **12** und **13** im Verhältnis 30.3:69.7 in einer Gesamtausbeute von 32%. Der Rest besteht aus einer Vielzahl von nicht identifizierten Verbindungen, bis auf eine alle mit größerer Retentionszeit als die Monomeren.

Umsetzung von 3 mit Ethen: 5 ml 1,3-Cyclooctadien und 1.0 g Natrium/Kalium-Legierung wurden in 15 ml THF/Triethylamin (2:1) bei 0°C umgesetzt. Anschließend wurde 24 h bei Raumtemp. ein trockener Strom von Ethen durch die Lösung geleitet. Nach 48 h wurde ein Teil der Lösung mit Wasser versetzt, mit Pentan ausgeschüttelt und gaschromatographisch analysiert

(2-m-Stahlsäule, SE 30 10%). Bei einem Umlagerungsgrad von 1.4% fanden sich 68% Bicyclo[3.3.0]oct-2-en und 32% 4-Ethylbicyclo[3.3.0]oct-2-en.

Cyclopenten und TMSK: 0.1 ml Cyclopenten in 0.75 ml THF wurde bei -20°C zu TMSK, dargestellt aus 0.11 ml BTSQ nach Methode A, gegeben. Es wurde 1 h bei -20°C gerührt und dann eine weitere Stunde bei Raumtemp., bevor in ein NMR-Rohr filtriert wurde.

^{13}C -NMR (THF) (Cyclopenten): $\delta = 137.04$ (d; C-1,2), 32.97 (t; C-3,5), 23.48 (t; C-4).

^{13}C -NMR (THF) (3-Ethylcyclopenten): $\delta = 134.6$ (d; C-2), 130.1 (d; C-1), 47.1 (d; C-3), 31.7 (t), 29.1 (t), 28.5 (t), (C-4, C-5, CH_2), 11.5 (q; CH_3).

Nach Versetzen mit Wasser wurde gaschromatographisch und massenspektroskopisch analysiert. GC: (70-m-Glaskapillarsäule, SE 30), 67% Cyclopenten, 28.3% 3-Ethylcyclopenten, 2.7% Diethylierungsprodukt, 3% nichtidentifizierbare Produkte höherer Retentionszeit.

GC-MS (70 eV) 3-Ethylcyclopenten: $m/e = 96$ (M^+ , 12%), 67 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 100%), 51 (26), 41 (17), 39 (16).

GC-MS (70 eV) Diethylcyclopenten: $m/e = 124$ (M^+ , 8%), 95 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$, 100%), 67 (36), 55 (16), 41 (19), 39 (16).

5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien und TMSK: 0.1 ml (ca. 0.8 mmol) 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien wurden mit TMSK aus 0.2 ml BTSQ (Methode A) in 0.5 ml [D_8]THF 1.5 h bei Raumtemp. umgesetzt und dann in ein 5-mm-NMR-Rohr filtriert. ^{13}C -NMR ([D_8]THF): s. Tab. 1. Das quartäre C-Atom konnte nicht beobachtet werden. ^1H -NMR ([D_8]THF): $\delta = 5.82$ (m, 2H, C-2, C-4), 3.64 (m, 1H, C-3), 3.44 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H, C-1, C-5), 0.7 (s, 6H, CH_3).

Nach 7.5 Monaten zeigte das ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 7.1$ Signale des Toluols. Integration ergab 39% Umsatz. Hydrolyse nach 15 Monaten führte im GC (69-m-Glaskapillarsäule Carbowach) zu 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien und Toluol im Verhältnis 2.4:1.

- 1) D. Brandes, F. Lange und R. Sustmann, *Tetrahedron Lett.* **21**, 265 (1980); dort weitere Literatur.
- 2) M. Saunders, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Herausg. P. de Mayo, Bd. 1, Academic Press, London, New York 1980.
- 3) S. W. Staley, in *Pericyclic Reactions*, Bd. 1, Herausg. A. P. Marchand und R. E. Lehr, Academic Press, New York 1977.
- 4) D. H. Hunter, J. B. Stothers und E. W. Warnhoff, in *Rearrangements in Ground and Excited States*, Bd. 1, Academic Press, London, New York 1980.
- 5) J. Hartmann und M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **59**, 453 (1976).
- 6) R. B. Bates, S. Brenner, C. M. Cole, E. W. Davidson, G. D. Forsythe, D. A. McCombs und A. S. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 926 (1973).
- 7) H. Klosterziel und J. A. A. van Drunen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 368 (1970).
- 8) R. B. Bates, L. M. Kroposki und D. E. Potter, *J. Org. Chem.* **37**, 560 (1972).
- 9) A. Rembaum, S. P. Siao und N. Indictor, *J. Polym. Sci.* **56**, 517 (1962).
- 10) R. L. Letsinger und D. F. Pollart, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 6079 (1956).
- 11) S. C. Honeycutt, *J. Organomet. Chem.* **29**, 1 (1971).
- 12) H. Klosterziel und J. A. A. van Drunen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 1471 (1969).
- 13) R. B. Bates und D. A. McCombs, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 977.
- 14) C. W. Shoppee und G. N. Henderson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 765.
- 15) W. T. Ford und M. Newcomb, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 309 (1974).
- 16) G. J. Heiszwolf, J. A. A. van Drunen und H. Klosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **88**, 1377 (1969).
- 17) R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969).
- 18) R. Huisgen, *Angew. Chem.* **92**, 979 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 947 (1980).
- 19) D. J. Atkinson, M. J. Perkins und P. Ward, *Chem. Commun.* **1969**, 1390.
- 20) D. J. Atkinson, M. J. Perkins und P. Ward, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 3247.
- 21) M. J. Perkins und P. Ward, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 667.
- 22) R. B. Bates, R. H. Carnighan und C. E. Staples, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3031 (1963).
- 23) A. Brickstock und J. A. Pople, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 901 (1954).

- 24) R. Hoffmann und R. A. Olofson, J. Am. Chem. Soc. **88**, 943 (1966).
25) R. B. Bates, D. W. Gosselink und J. A. Kaczynski, Tetrahedron Lett. **1967**, 199, 205.
26) S. Brenner und J. Klein, Isr. J. Chem. **7**, 735 (1969).
27) H. Yasuda, T. Narita und H. Tani, Tetrahedron Lett. **1973**, 2443.
28) H. Stertter und A. Reichl, Chem. Ber. **93**, 791 (1960).
29) J. P. C. M. van Dongen, H. W. D. van Dijkman und M. J. A. de Bie, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **93**, 29 (1974).
30) D. H. O'Brien, C. R. Russel und A. J. Hart, Tetrahedron Lett. **1976**, 37.
31) R. Sustmann und F. Lübbe, Chem. Ber. **112**, 42 (1979).
32) P. Vogel, M. Saunders, N. M. Hasty jr. und J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. **93**, 1551 (1971).
33) D. Brandes, F. Lange und R. Sustmann, Tetrahedron Lett. **1980**, 261.
34) F. Lange, Dissertation, Univ. Essen 1981.
35) P. K. Freedman, M. F. Grostic und F. A. Raymond, J. Org. Chem. **30**, 772 (1965).
36) L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde und P. Mollet, Tetrahedron **27**, 615 (1971).
37) A. T. Blomquist und J. Kwiatek, J. Am. Chem. Soc. **73**, 2098 (1951).
38) C. Walling und A. A. Zavitsas, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2084 (1963).
39) A. P. ter Borg und A. F. Bickel, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **80**, 1229 (1961).
40) L. Kaplan, D. J. Rausch und K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8638 (1972).
41) H. Yasuda, Y. Ohnuma, M. Yamauchi, H. Tani und A. Nakamura, Bull. Chem. Soc. Jpn. **52**, 2036 (1979).
42) T. Clerc, E. Pretsch und S. Sternhell, ¹³C-Kernresonanzspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1973.

[382/82]