

Synthese von 1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-cyclohexen – Eine Umlagerungskaskade von $C_{12}H_{23}^+$ -Kationen

Herbert Mayr*, Herbert Klein und Elfriede Sippel

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

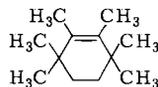
Eingegangen am 25. Februar 1983

6-Chlor-2,6,7,7-tetramethyl-2-octen (**4**), das Prenylchlorid-Additionsprodukt an 2,3,3-Trimethyl-1-buten, geht bei Raumtemperatur in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff eine Cyclokondensation unter Bildung von 1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-cyclohexen (**1**) ein. Der Reaktionsmechanismus wird durch die Isolierung intermediär auftretender fünfgliedriger Ringe und durch Kraftfeldrechnungen aufgeklärt.

Synthesis of 1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-cyclohexene – A Cascade of $C_{12}H_{23}^+$ Carbenium Ion Rearrangements

6-Chloro-2,6,7,7-tetramethyl-2-octene (**4**), prepared *via* prenyl chloride addition to 2,3,3-trimethyl-1-butene, at room temperature undergoes a zinc chloride/hydrogen chloride-catalysed cyclocondensation to yield 1,2,3,3,6,6-hexamethyl-1-cyclohexene (**1**). The reaction mechanism is elucidated by isolation of intermediate five-membered carbocycles and by force field calculations.

Die von *Schleyer* entdeckte Bildung von Adamantan durch Aluminiumchlorid-katalysierte Isomerisierung von Perhydrodicyclopentadien ist eines der eindrucksvollsten Beispiele für die Anwendung kationischer Umlagerungsreaktionen in der organischen Synthese¹⁾. Das dabei verwendete Prinzip, Umlagerung eines Kohlenwasserstoffs zu einem stabileren Isomeren (häufig dem Stabilomeren) über eine Kaskade von Carbenium-Ionen²⁾, wurde in der Folge zur Darstellung einer Vielzahl polycyclischer Kohlenwasserstoffe benutzt³⁾. Wir berichten hier über eine Reaktion, bei der durch Ionisation eines Alkylchlorids ein tertiäres Carbenium-Ion gebildet wird, das ebenfalls über eine Reihe von Umlagerungen und abschließende Deprotonierung selektiv zur Titelverbindung **1** führt. Wegen seiner hohen Symmetrie (C_{2v}) sollte dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff für mechanistische Studien der Reaktivität sterisch abgeschirmter Olefine⁴⁾ von Interesse sein.



1

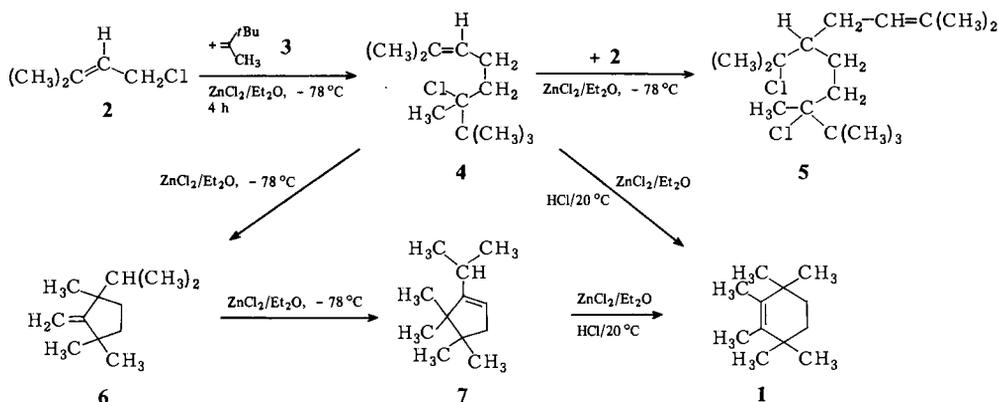
1. Synthese

Prenylchlorid (**2**) und 2,3,3-Trimethyl-1-buten (**3**) liefern bei -78°C in Gegenwart von Zinkchlorid/Ether in Dichlormethan⁵⁾ ein Gemisch aus 1:1-Additionsprodukt **4**⁶⁾

und 2:1-Additionsprodukt **5**⁶) neben Spuren des aus **4** hervorgehenden Umlagerungsprodukts **16**. Da **5** durch Prenylierung von **4** entsteht, kann seine Bildung durch Verwendung eines Überschusses an **3** zurückgedrängt werden, so daß die Ausbeute an **4** ansteigt. Setzt man **2** und **3** im Molverhältnis 1:2.5 miteinander um, entsteht **4** in 47% Ausbeute, während bei einem Molverhältnis von 1:5 66% **4** erhalten werden. 1:2-Additionsprodukte, die durch Addition von **4** an weiteres Alken **3** entstehen könnten, werden in Einklang mit unseren Alkylierungsregeln^{7,8)} nicht beobachtet.

Behandelt man **4**, das destillativ leicht von **5** abtrennbar ist, bei Raumtemperatur mit Zinkchlorid/Ether in Dichlormethan und leitet durch die Lösung einige Sekunden einen Chlorwasserstoffstrom, entsteht das Hexamethylcyclohexen **1** in 87% Ausbeute.

Schema 1



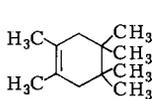
Bei -78°C cyclisiert **4** in Gegenwart von $\text{ZnCl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ zunächst zum Methylen-cyclopentan **6**. Anschließend erfolgt eine Umlagerung von **6** zu **7**, die unter diesen Bedingungen nur etwas langsamer ist als die Entstehung von **6**. Daher durchläuft die Konzentration an **6** nach ca. 4 Tagen ein Maximum (ca. 70%), um dann zugunsten von **7** wieder abzunehmen. **7** wird bei Raumtemperatur durch mehrstündiges Behandeln mit $\text{ZnCl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ in Dichlormethan nicht verändert. Leitet man in diese Lösung Chlorwasserstoff ein, erfolgt jedoch eine rasche Umlagerung zu **1**.

Bei höheren Temperaturen gelingt die Isolierung der Fünfringe **6** und **7**, wenn der bei der Cyclisierung freiwerdende Chlorwasserstoff durch Basenzusatz gebunden wird. Tropft man **4** bei -20°C zu einer Zinkchlorid-Ether-Lösung, in der 0.9 Äquivalente ZnO (bezogen auf **4**) suspendiert sind, entsteht in 4stündiger Reaktionszeit 73% eines Kohlenwasserstoff-Gemisches, das neben **7** als Hauptprodukt 10% **6** sowie Spuren einer nicht identifizierten Verbindung enthält. Erhöht man die Zinkoxidmenge auf das sechsfache, erhält man in ähnlicher Weise bei 0°C ein Olefingemisch, das **6** als Hauptkomponente enthält.

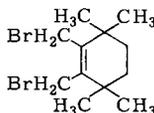
2. Strukturzuordnung

Die Prenylchlorid-Additionsprodukte **4** und **5** zeigen ähnliche ^{13}C -NMR-Spektren wie die Prenylierungsprodukte anderer Alkylethylene und konnten so strukturell ein-

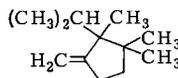
deutig gesichert werden⁶⁾. Die hohe Symmetrie des Endprodukts der Umlagerungskaskade äußert sich durch das einfache ¹H-NMR-Spektrum, das lediglich 3 Singulets bei $\delta = 0.98, 1.44$ und 1.50 (12:4:6) zeigt. In Verbindung mit dem ¹³C-NMR-Spektrum, das neben zwei Methylresonanzen nur ein Vinylsignal (s) sowie zwei weitere sp³-Kohlenstoffsignale (s und t) aufweist, ergeben sich als mögliche Strukturen **1** und **8**. Behandelt man die fragliche Verbindung bei Raumtemperatur mit überschüssigem Brom, entsteht selektiv das Bisallylbromid **9**, was das Vorliegen von **1** beweist. Die alternative Verbindung **8** sollte entweder eine gewöhnliche Brom-Addition eingehen oder Substitution auch an den CH₂-Gruppen zeigen.



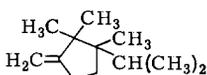
8



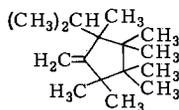
9



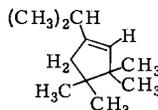
10



11



12



13

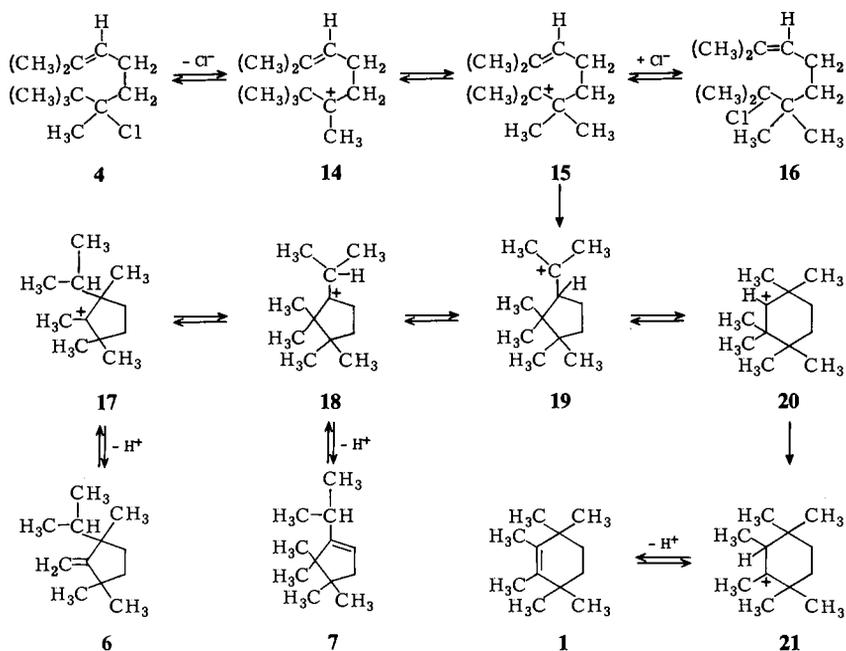
Das primäre Cyclisierungsprodukt muß wegen der Einprotonen-Singulets bei $\delta = 4.67$ und 4.82 im ¹H-NMR und des Triplets bei $\delta = 102.44$ im ¹³C-NMR eine terminale Methylengruppe besitzen. Von den fünf Methylgruppen absorbieren im ¹H-NMR drei als Singulets und zwei als Dubletts. Da im ¹³C-NMR nur *eine* CH-Gruppierung vorliegt, kann auf eine Isopropylgruppe sowie drei Methylgruppen an quartären Kohlenstoffen geschlossen werden. Außer **6**, der Struktur mit vollständiger Alkylierung der Allylpositionen, kommen somit noch weitere Methylencyclopentane mit anderer Verteilung der Alkylgruppen in Frage (z. B. **10**, **11**), deren Ring-sp²-Kohlenstoff wegen der geringeren Zahl an β -Substituenten eine chemische Verschiebung von etwa $\delta = 161$ zeigen sollte⁹⁾, während dieses Signal bei $\delta = 169.4$ gefunden wird. Die beobachtete Resonanz stimmt jedoch ausgezeichnet mit der chemischen Verschiebung des endocyclischen sp²-Kohlenstoffs in **12** überein ($\delta = 168.7$)¹⁰⁾, der die gleiche Umgebung hat wie der entsprechende Kohlenstoff in **6**.

Das Substitutionsmuster von **7** folgt wiederum aus ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, die außer den Signalen für die Isopropylgruppe noch 2 Resonanzen für je 2 Methylgruppen zeigen (C_s-Symmetrie). Diese Befunde sowie die 2.5-Hz-Kopplung zwischen dem Vinylproton und der CH₂-Gruppe lassen außer **7** noch **13** als strukturelle Alternative zu. Strukturvorschlag **7** wurde schließlich vorgezogen, weil die dafür aus Inkrementen¹¹⁾ berechneten ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen ausgezeichnet mit den experimentellen Werten übereinstimmen ($\Delta\delta < 2$ ppm). Weiterhin ist das in **7** vorliegende Substitutionsmuster in Einklang mit dem Befund, daß **7** als Zwischenprodukt der Umlagerung von **6** zu **1** auftritt.

3. Reaktionsmechanismus

Ein mechanistischer Vorschlag, der allen bisherigen experimentellen Beobachtungen Rechnung trägt, findet sich in Schema 2. Das 1:1-Addukt **4** dissoziiert unter Einfluß der Lewis-Säure zum tertiären Carbenium-Ion **14**, das durch 1,2-Methylverschiebung in das ebenfalls tertiäre Carbenium-Ion **15** übergeht. Durch Anlagerung von Cl^- kann daraus **16** gebildet werden, das als Verunreinigung neben **4** vermutet worden ist. Der nach Baldwin günstige 5-*exo-trig*-Ringschluß¹²⁾ von **15** liefert das Carbenium-Ion **19**, das durch 1,2-Wasserstoffverschiebung in **18** übergehen kann. Durch eine 1,2-Methylverschiebung, die wegen des Abbaus von Torsionsspannungen (2 benachbarte quartäre Kohlenstoffe in **18**) sehr rasch verlaufen sollte, entsteht **17**, dessen Deprotonierung **6** ergibt. Nach Kraftfeldrechnungen¹³⁾ ist **6** ($\Delta H_f^\circ = -35.9$ kcal/mol) um 3 kcal/mol energiereicher als **7** ($\Delta H_f^\circ = -38.9$ kcal/mol), so daß **6** unter Säurekatalyse über die bereits erwähnten Kationen **17** und **18** zu **7** umlagert. **7** ist der stabilste Kohlenwasserstoff, der über intermediäre tertiäre Carbenium-Ionen erreichbar ist und stellt daher das Endprodukt bei -78°C dar.

Schema 2



Um zum thermodynamisch stabileren Cyclohexen **1** ($\Delta H_f^\circ = -41.0$ kcal/mol) zu gelangen, muß ein sekundäres Carbenium-Ion als Zwischenstufe durchlaufen werden. Bei Raumtemperatur kann **19** eine Ringerweiterung eingehen und das sekundäre Carbenium-Ion **20** liefern, das durch Methylverschiebung wieder ein tertiäres Carbenium-Ion (**21**) ergeben kann. Deprotonierung ergibt schließlich das Hexamethylcyclohexen **1**, das Endprodukt dieser Umlagerung.

2,6-Dimethyl-*trans*-decalin, das Stabilomere der C₁₂H₂₂-Gruppe¹⁴, liegt energetisch um 17 kcal/mol tiefer als **1**. Der Weg dorthin müßte jedoch über primäre Carbenium-Ionen verlaufen und wird unter diesen Bedingungen nicht besprochen.

Ähnliche Umlagerungssequenzen sind auch für andere Allylchlorid-Alken-Additionsprodukte⁶) zu erwarten. Ob daraus weitere einfache Synthesemethoden hervorgehen werden, hängt davon ab, ob es wie hier thermodynamisch klar bevorzugte Strukturen gibt, die über relativ niedrige Aktivierungsberge erreichbar sind.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und 3. – ¹H-NMR Spektren: JEOL JNM-C-60-HL, JEOL PMX-60 und JEOL JNM-PS-100. – ¹³C-NMR Spektren: JEOL JNM-PS-100. – Massenspektren: Varian MAT CH 4 und Varian MAT 311 A.

1-Chlor-3-methyl-2-buten (**2**) wurde im Gemisch mit 3-Chlor-3-methyl-1-buten (Verhältnis ≈ 9:1) in 65% Ausbeute erhalten, als 2-Methyl-3-buten-2-ol 30 min mit dem 3fachen Volumen konz. Salzsäure geschüttelt wurde. Sdp. 50–55 °C/85 Torr (Lit.¹⁵) 111–113 °C). Dieses Gemisch wurde für die untenstehende Umsetzung verwendet.

2,3,3-Trimethyl-1-buten (**3**) wurde nach Literaturvorschrift¹⁶) durch Addition von Methylmagnesiumiodid an Pinacolon und anschließende Wasserabspaltung mit Iod in 64% Ausbeute erhalten. Für einen problemlosen Ablauf ist es wichtig, auf eine Reinigung des intermediären Alkohols zu verzichten und die Dehydratisierung am rohen Alkohol durchzuführen. Sdp. 77–80 °C (Lit.¹⁶) 77.9 °C).

6-Chlor-2,6,7,7-tetramethyl-2-octen (**4**) und *8-Chlor-5-(1-chlor-1-methylethyl)-2,8,9,9-tetramethyl-2-decen* (**5**): 2.1 g ZnCl₂ wurden in 2.5 ml Ether gelöst, auf –78 °C gekühlt und mit 45 ml CH₂Cl₂ verdünnt. Dazu wurden nacheinander unter Rühren Lösungen von 9.80 g (99.8 mmol) **3** und 2.08 g (19.9 mmol) **2** in je 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 24stdg. Stehenlassen bei –78 °C wurde auf konz. wäßriges Ammoniak gegossen, die organische Phase 2mal mit wäßrigem Ammoniak gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde destilliert: 2.65 g (66%) **4** (enthält ca. 5% **16**) mit Sdp. 55–65 °C (Bad)/0.6 Torr und 0.89 g (30%) **5** mit Sdp. 100–103 °C (Bad)/0.03 Torr. Bei fünffacher Ansatzgröße sinkt die Ausbeute an **4** auf 50%.

4: IR (Film): 2970, 2920, 2880, 1480, 1470, 1460, 1450, 1375, 1365, 845, 725 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.08 (s; 9H, C(CH₃)₃), 1.46 (s; 3H, 6-CH₃), 1.62 (mc; (CH₃)₂C=), 1.4–2.5 (m; CH₂CH₂), 5.08 (br. t, J = 7 Hz; 1H, Vinyl-H). – ¹³C-NMR: s. Lit.⁶). – MS (70 eV): m/e = 202, 204 (1.6%, 0.5%, M⁺), 166 (28), 151 (62), 123 (94), 109 (100).

C₁₂H₂₃Cl (202.8) Ber. C 71.08 H 11.43 Gef. C 70.65 H 11.12

Im ¹³C-NMR Spektrum von **4** waren mit sehr geringer Intensität Signale bei δ = 21.96, 28.45, 37.01, 41.47 (s), 79.54 (s), 124.92 (d) und 130.89 (s) zu erkennen, die auf 7-Chlor-2,6,6,7-tetramethyl-2-octen (**16**) zutreffen könnten.

5: IR (Film): 2970, 2920, 2880, 1480, 1470, 1460, 1450, 1385, 1375, 1205, 1150, 1110, 840, 755 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.06 (s; 9H, C(CH₃)₃), 1.41 und 1.43 (2s; 3H, 8-CH₃ der beiden Diastereomeren), 1.57 (br. s; C(CH₃)₂Cl), 1.63 (mc; (CH₃)₂C=), 1.5–2.7 (m; 4-H₂, 5-H, 6-H₂, 7-H₂), 5.12 (br. t, J = 7 Hz; 1H, Vinyl-H). – ¹³C-NMR: s. Lit.⁶). – MS (70 eV): m/e = 306, 308, 310 (1.2%, 0.8%, 0.1%, M⁺), 270, 272 (13, 4), 235 (10), 234 (25), 219 (9), 191 (18), 177 (49),

165 (31), 151 (13), 150 (18), 149 (29), 137 (33), 136 (39), 135 (47), 124 (38), 123 (100), 122 (27), 121 (66), 111 (57), 110 (35), 109 (93), 107 (71), 108 (27), 107 (76).

$C_{17}H_{32}Cl_2$ (307.3) Ber. C 66.43 H 10.50 Gef. C 66.51 H 10.26

1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-cyclohexen (1): Eine Lösung von 7.80 g (38.5 mmol) 4 in 60 ml CH_2Cl_2 wurde bei 20°C zu einer Lösung von 12.5 g $ZnCl_2$ in 16 ml absol. Ether und 250 ml CH_2Cl_2 getropft, wobei eine gelbe, später rotbraune Farbe auftrat. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 20 s lang HCl eingeleitet und nach 2stdg. Stehenlassen auf konz. wäßriges Ammoniak gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, nochmals mit Ammoniak gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde destilliert: 5.60 g (87%) 1 mit Sdp. 74–75°C/14 Torr. – IR (Film): 2950, 2910, 2860, 1465, 1455, 1450, 1380, 1365, 1355, 1090, 1070, 1045 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): δ = 0.98 (s; 12H, 4 CH_3), 1.44 (s; 4H, 2 CH_2), 1.50 (s; 6H, 2 CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 14.32 (q; 1, 2- CH_3), 28.09 (q; 3, 6- CH_3), 35.10 (s; C-3, 6), 35.77 (t; C-4, 5), 132.69 (s; C-1, 2). – MS (96 eV): m/e = 166 (57%, M^+), 152 (37), 151 (100), 136 (5), 135 (6), 122 (20), 120 (11), 109 (47), 108 (56).

$C_{12}H_{22}$ (166.3) Ber. C 86.66 H 13.34 Gef. C 86.62 H 13.43

1-Isopropyl-1,3,3-trimethyl-2-methylencyclopentan (6): In einer Lösung von 8.0 g $ZnCl_2$ in 10 ml Ether und 20 ml CH_2Cl_2 wurden 12.5 g ZnO suspendiert. Bei 0°C wurde dazu eine Lösung von 5.00 g (24.7 mmol) 4 in 60 ml CH_2Cl_2 getropft und 2 h gerührt. Nach Filtration wurde mit konz. wäßrigem Ammoniak gewaschen, getrocknet und destilliert: 2.20 g (54%) eines 5:1-Gemisches aus 6 und 7 mit Sdp. 67–72°C (Bad)/17 Torr. – IR (Film): 3060, 2950, 2860, 1635, 1455, 1375, 1360, 875 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): δ = 0.82 und 0.88 (2d, J = 6 Hz; je 3H, $CH(CH_3)_2$), 1.03 (s; 6H, 2 CH_3), 1.11 (s; 3H, CH_3), 1.2–1.9 (m; 4H, 2 CH_2), 4.67 (s; 1H, Vinyl-H), 4.82 (s; 1H, Vinyl-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 17.93, 18.66 (2q; $CH(CH_3)_2$), 27.97 (q; CH_3), 29.27 (q; CH_3), 30.67 (q; CH_3), 30.85 (t; C-4), 35.31 (d; $CH(CH_3)_2$), 38.77 (t; C-5), 43.08 (s; C-3), 50.20 (s; C-1), 102.44 (t; = CH_2), 169.42 (s; C-2). – MS (70 eV): m/e = 166 (12%, M^+), 151 (51), 123 (100), 109 (37), 95 (41), 81 (54), 67 (23), 58 (72), 43 (77).

1-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-1-cyclopentan (7): In einer Lösung von 34 g $ZnCl_2$ in 41 ml Ether und 530 ml CH_2Cl_2 wurden 3.3 g ZnO suspendiert. Dazu wurden bei –20°C 9.7 g (48 mmol) 4 in 100 ml CH_2Cl_2 getropft und 4 h bei –20°C gerührt. Nach Filtration wurde mit konz. wäßrigem Ammoniak gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert: 5.8 g (73%) 7 (verunreinigt durch ca. 10% 6) mit Sdp. 67–72°C (Bad)/17 Torr. – IR (Film): 3050, 2960, 2930, 2870, 2840, 1460, 1450, 1370, 1360, 1150, 1130, 1045, 985, 800 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): δ = 0.84 und 0.90 (2s; je 6H, 4- $(CH_3)_2$, 5- $(CH_3)_2$), 1.07 (d, J = 7 Hz; 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.97 (d, J = 2.5 Hz; 2H, CH_2), 2.13 (sept, J = 7 Hz; 1H, $CH(CH_3)_2$), 5.28 (br. t, J = 2.5 Hz; 1H, Vinyl-H). – ^{13}C -NMR (CCl_4): δ = 21.54, 24.09, 24.33 (3q; je 2 CH_3), 26.39 (d; $CH(CH_3)_2$), 43.87 (s; C-4), 44.93 (t; C-3), 49.78 (s; C-5), 118.46 (d; C-2), 157.90 (s; C-1). – MS (70 eV): m/e = 166 (24%, M^+), 151 (100), 123 (69), 109 (56), 95 (61), 81 (37), 58 (94), 43 (94).

1,2-Bis(brommethyl)-3,3,6,6-tetramethyl-1-cyclohexen (9): Zu einer Lösung von 5.6 g (34 mmol) 1 in 50 ml CCl_4 wurden bei Raumtemp. 13.5 g (84 mmol) Br_2 in 35 ml CCl_4 getropft. Nach 2stdg. Rühren wurden überschüssiges Br_2 und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der verbleibende Rückstand in Petrolether (35–55°C) aufgenommen und auf –20°C gekühlt: 7.1 g (65%) gut ausgebildete farblose Prismen mit Schmp. 57–59°C, die sich an der Luft rasch verfärben. – IR (KBr): 2970, 2930, 2870, 1610, 1470, 1465, 1455, 1365, 1205, 1175, 640 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): δ = 1.14 (s; 12H, CH_3), 1.52 (s; 4H, CH_2CH_2), 4.12 (s; 4H, CH_2Br). – MS (70 eV): m/e = 326, 324, 322 (2.4%, 4.9%, 2.5%, M^+), 311, 309, 307, (2, 4, 2), 245, 243 (20, 20), 189, 187 (11, 12), 164 (46), 163 (57), 149 (100), 121 (60), 107 (76), 93 (67).

$C_{12}H_{20}Br_2$ (324.1) Ber. C 44.47 H 6.22 Gef. C 44.29 H 6.11

- 1) ^{1a)} P. v. R. Schleyer, J. Am. Chem. Soc. **79**, 3292 (1957). – ^{1b)} P. v. R. Schleyer, M. M. Donaldson, R. D. Nicholas und C. Cupas, Org. Synth., Coll. Vol. V, 16 (1973).
- 2) E. Osawa, K. Aigami, N. Takaishi, Y. Inamoto, Y. Fujikura, Z. Majerski, P. v. R. Schleyer, E. M. Engler und M. Fărcasiu, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5361 (1977).
- 3) R. C. Fort, Adamantane – The Chemistry of Diamond Molecules, M. Dekker, New York 1976.
- 4) Vgl. z. B. T. T. Tidwell, Tetrahedron **34**, 1855 (1978).
- 5) H. Mayr und I. K. Halberstadt-Kausch, Chem. Ber. **115**, 3479 (1982).
- 6) H. Klein, A. Erbe und H. Mayr, Angew. Chem. **94**, 63 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 82 (1982); Angew. Chem. Suppl. **1982**, 105.
- 7) H. Mayr, Angew. Chem. **93**, 202 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 184 (1981).
- 8) H. Mayr und W. Striepe, J. Org. Chem. **48**, 1159 (1983).
- 9) Methylencyclopentan: $\delta = 153.0$ (H. Günther und W. Herrig, Chem. Ber. **106**, 3938 (1973)); β, β -Dimethylsubstitution: + 7.8 ppm (aus Lit.¹¹⁾).
- 10) H.-J. Scheuermann, Dissertation, Univ. Göttingen 1982; wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. L. Fitjer für diese Information.
- 11) H. Klein, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1982.
- 12) J. E. Baldwin, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1976**, 734.
- 13) N. L. Allinger und Y. Yuh, MM2 Molecular Mechanics, Programm Nr. 395, QCPE, Indiana University, Bloomington 1980; N. L. Allinger, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8127 (1977).
- 14) S. A. Godleski, P. v. R. Schleyer, E. Osawa und W. T. Wipke, Prog. Phys. Org. Chem. **13**, 63 (1981).
- 15) A. J. Ultee, J. Chem. Soc. **1948**, 530.
- 16) G. Edgar, G. Calingaert und R. E. Marker, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1483 (1929).

[58/83]