

## Zum Mechanismus der thermischen Umlagerung von Bicyclo[2.2.0]hexan: Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexan-3',1''-cyclopropan] und analog substituierte Derivate als neue Modellverbindungen

Dieter Kaufmann und Armin de Meijere\*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Hamburg,  
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 23. November 1983

Die 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ene **10a** – c ergeben bei der Thermolyse nur das jeweils thermodynamisch stabilere 1,5-Hexadien, nämlich **11**, **13** bzw. **15**. Bei der Photolyse entstehen daneben in beachtlichen Anteilen von 66, 29 und 58% die neuen Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivate **2**, **4** bzw. **3**; dem Nebenprodukt (2%) aus **10a** kommt höchstwahrscheinlich die Konstitution des Hexalins **12** zu, wie es aus einem intermediären Diradikal durch Nachbargruppenbeteiligung der beiden Dreiringe entstehen müßte. Die Thermolyse von **2**, **3** und **4** folgt Zeitgesetzen 1. Ordnung und führt zu **11**, **13** und **15**. Nach den kinetischen Daten, die am besten mit einem zweistufigen Verlauf zu vereinbaren sind, ist das 1,4-Diradikal aus **2** gegenüber dem aus **4** rein elektronisch um 25.8 kJ/mol stabilisiert.

### On the Mechanism of the Thermal Rearrangement of Bicyclo[2.2.0]hexane: Dispiro[cyclopropane-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexane-3',1''-cyclopropane] and Analogously Substituted Derivatives as New Model Compounds

Upon thermolysis the 2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-enes **10a** – c yield only the thermodynamically more stable 1,5-hexadienes, namely **11**, **13**, and **15**, respectively. Upon photolysis, however, remarkable proportions of the new bicyclo[2.2.0]hexane derivatives **2** (66%), **4** (29%), and **3** (58%), respectively, are formed besides the hexadienes; the by-product (2%) from **10a** most probably is the hexalin **12**, as it would arise from an intermediate diradical by neighboring group participation of both three-membered rings. The thermolyses of **2**, **3**, and **4** follow first order rate laws and yield **11**, **13**, and **15**. According to the kinetic data, which best fit a two-step mechanism, the diradical from **2** is stabilized purely electronically by 25.8 kJ/mol with respect to the diradical from **4**.

Nach zahlreichen experimentellen<sup>1–3)</sup> und theoretischen Untersuchungen<sup>4–7)</sup> über den Mechanismus der thermischen Isomerisierung von Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivaten darf heute ein zweistufiger Verlauf als wahrscheinlich angesehen werden. Die beobachtete Stereochemie der Reaktion<sup>2,3)</sup> zu 1,5-Hexadienen setzt eine Sesselkonformation des intermediären 1,4-Cyclohexandiyls voraus; nach kinetischen Messungen ist eine Stabilisierung des Intermediats durch geeignete Substituenten erwiesen<sup>1)</sup>.

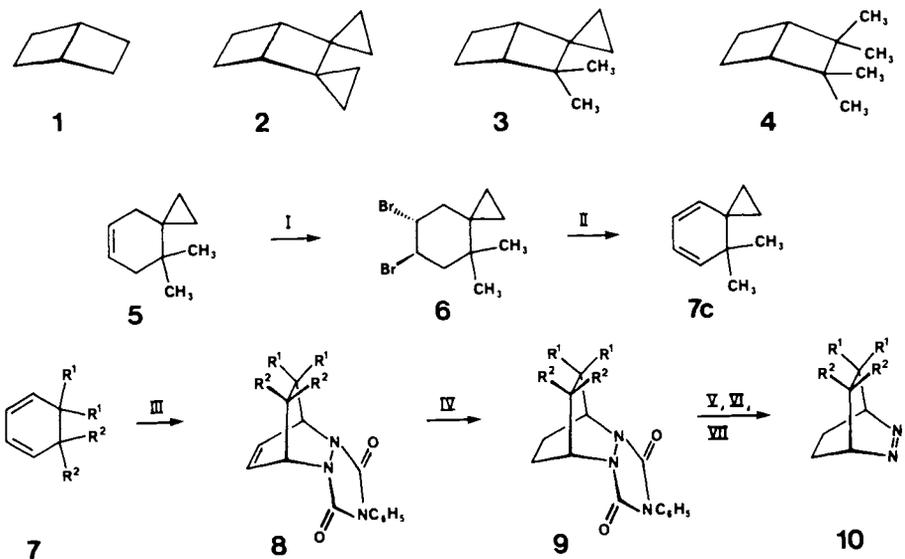
Grundsätzlich sind auch Cyclopropylgruppen in der Lage,  $\alpha$ -ständige Radikalzentren zu stabilisieren<sup>8)</sup>; doch konnte der Grenzwert einer derartigen Stabilisierung mangels geeigneter Modellsysteme bisher nicht ausgelotet werden. Denn eine maximale Stabilisierung wäre nur zu erwarten

für ein starres System, in dem die Dreiringebene und die Achse des Radikal-p-Orbitals parallel stehen. Diese Bedingung dürfte weitgehend erfüllt sein in der 1,4-Diyl-Zwischenstufe aus einem Bicyclo[2.2.0]hexan mit zwei in 2- und 3-Position spiroanellierten Dreiringen. Um den rein elektronischen Cyclopropyleffekt von deren sterischem Einfluß<sup>9)</sup> zu trennen, wurde ein entsprechend geminal dimethylsubstituiertes Derivat als Vergleichsverbindung herangezogen; denn eine geminale Dimethylgruppierung entspricht in sterischer Hinsicht einem Spirocyclopropanring am ehesten. Somit dürften die Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivate **2**, **3** und **4** eine geeignete Modellreihe für kinetische Messungen darstellen und vor allem aufgrund ihres bisher nicht realisierten Substitutionstyps prädestiniert sein, neue Argumente in die mechanistische Diskussion der Bicyclo[2.2.0]hexan-Isomerisierung einzubringen.

### Synthese der Bicyclo[2.2.0]hexan-Derivate<sup>10)</sup>

#### a) Über Diazabicyclo[2.2.2]octene

Zur Gewinnung der in 2,3-Stellung tetrasubstituierten Bicyclo[2.2.0]hexane **2**, **3** und **4** wurde zunächst der Weg über die photochemische Zersetzung der entsprechenden Diazabicyclo[2.2.2]octene **10a – c** gewählt.



	R <sup>1</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
a	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -			
b	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
c	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

I: Br<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  
 II: LiCl/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/HMPT;  
 III: PTAD/Aceton;  
 IV: H<sub>2</sub>/Pd-C/MeOH;  
 V: *t*BuOK/DMSO/H<sub>2</sub>O;  
 VI: CuCl<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/EtOH;  
 VII: NaOH/H<sub>2</sub>O.

HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriimid  
 PTAD = 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion

Die Synthesesequenzen begannen jeweils mit der Cycloaddition des 4-Phenyl-1,2,4-triazolindions (PTAD) an die Diene Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (**7a**)<sup>11)</sup>, 8,8-Dimethylspiro[2.5]octa-4,6-dien (**7c**) und 5,5,6,6-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien (**7b**)<sup>11)</sup>. Das bislang nicht beschriebene **7c** wurde analog **7a** durch Bromierung von 8,8-Dimethylspiro[2.5]oct-5-en (**5**) und nachfolgende zweifache Dehydrobromierung mit Lithiumchlorid/Lithiumcarbonat in Hexamethylphosphorsäuretriamid gewonnen (Ausb. 66%).

Tetramethylcyclohexadien **7b** reagierte mit PTAD erheblich langsamer als **7a** (s. Tab. 2 in Lit.<sup>11)</sup>). **5** als Vorstufe zu **7c** fiel als Nebenprodukt bei der Darstellung des 4,4,5,5-Tetramethylcyclohexens als Vorstufe zu **7b** an. Da die gaschromatographische Trennung dieser beiden Kohlenwasserstoffe langwierig und wegen ihrer Flüchtigkeit sehr verlustreich ist, kann die Synthesefolge **7** bis **13** zur parallelen Darstellung von **3** und **4** auch mit einem **7b/7c**-Gemisch durchgeführt werden.

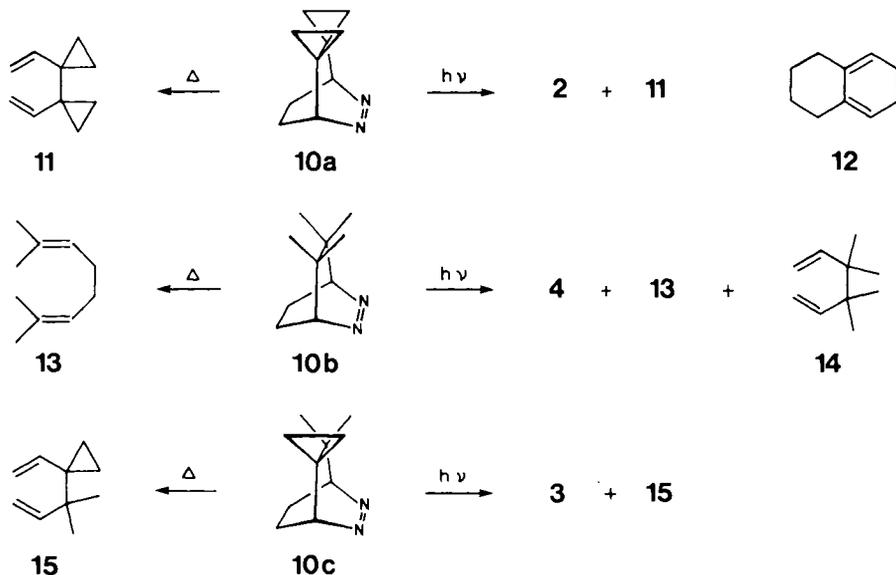
Die Hydrierung der Doppelbindungen in den Addukten **8** verlief glatt und – im Falle von **8a** – selektiv mit Diimid in Ethanol oder auch Palladium/Aktivkohle in Methanol (84 – 96%). Der Urazolring in **9** wurde anschließend nach gängigen Literaturvorschriften entweder mit Kaliumhydroxid in Ethylenglycol/Ethanol/Wasser oder mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid/Wasser gespalten. Die Hydrazoverbindungen wurden ungereinigt mit wäßriger Kupfer(II)-chlorid-Lösung oxidiert. Die dunkelroten Komplexe der Azoverbindungen mit Kupfer(I)-chlorid wurden mit wäßriger Natronlauge zerstört. Die freigesetzten Azoverbindungen **10** ließen sich durch Sublimation und Umkristallisieren reinigen (Gesamtausbeuten 23, 11 bzw. 18%).

Interessant ist ein Vergleich der UV-Spektren von **10a**, **b** und **c**. Abgesehen von einem Unterschied in den molaren Extinktionskoeffizienten (53 für **10a/c** bzw. 111 für **10b**) stimmen die Lagen des Hauptmaximums und der Nebenmaxima bei allen drei Verbindungen praktisch überein. Demnach sind die geringen bathochromen Verschiebungen der Maxima (2 – 3 nm) von **10a** gegenüber denen des Grundkörpers<sup>12a)</sup> offenbar nicht auf eine elektronische Wechselwirkung der N=N-Doppelbindung mit der Bicyclopropyleinheit durch den Raum zurückzuführen.

Beim Erhitzen einer Lösung von **10a** in Xylol auf 210°C entstand ausschließlich **11**.

Bei der photochemischen Zersetzung von **10a** in *n*-Pentan (14 h, Pyrex-Filter oder 7 h, Corex-Filter) bei –10°C bildeten sich drei gaschromatographisch nachweisbare neue Produkte, die massenspektrometrisch als C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>-Isomere identifiziert wurden. Nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren war das Produkt mit der kürzesten Retentionszeit (rel. Anteil 32%) 1,1'-Divinyl-1,1'-bicyclopropyl (**11**) und Hauptprodukt (rel. Anteil 66%) das gesuchte Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexan-3',1''-cyclopropan] (**2**). Dieses Produktverhältnis überrascht in Anbetracht der Photolyse von 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en, bei der das unsubstituierte Bicyclohexan **1** nur mit 2proz. Ausbeute entsteht<sup>12)</sup>.

Unter dem dritten Peak im Gaschromatogramm (rel. Anteil 2%) verbargen sich vier Komponenten, wie eine gaschromatographische Analyse ergab. Für eine weitere Auftrennung war die Substanzmenge zu gering. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Gemisches ergab ein Verhältnis von olefinischen zu aliphatischen Protonen von ca. 1:8; Signale von Cyclopropylprotonen waren nicht vorhanden. Bei der Hydrierung dieses Gemisches in Methanol über Palladium-Aktivkohle entstanden fünf Produkte, von denen eines eine mit der von *trans*-Decalin übereinstimmende Retentionszeit besaß.



Bei der Thermolyse von **10b** (Toluol-Lösung, 260°C, 16 h) entstand ausschließlich 2,7-Dimethyl-2,6-octadien (**13**)<sup>13</sup>, offenbar das thermodynamisch stabilere der beiden möglichen 1,5-Diene aus **10b**. Bei der Photolyse (40 h, Pyrex-Filter, -30°C) wurden drei C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>-Isomere (GC-MS-Kombination) gebildet. Nach Ausweis der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren handelte es sich bei der Komponente mit der kürzesten Retentionszeit (rel. Anteil 38%) um 3,3,4,4-Tetramethyl-1,5-hexadien (**14**)<sup>13</sup>, die nächstfolgende war 2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexan (**4**) (29%) und die letzte **13** (33%).

Auch **10c** ergab thermolytisch nur das thermodynamisch stabilere 1,5-Hexadien 1-(1,1-Dimethyl-2-propenyl)-1-vinylcyclopropan (**15**). Bei der Bestrahlung von **10c** in *n*-Pentan bei -10°C wurde außer **15** 3,3-Dimethylspiro[bicyclo[2.2.0]hexan-2,1'-cyclopropan] (**3**) (GC-MS, <sup>1</sup>H-NMR, rel. Anteil 58%) erhalten.

Bemerkenswerterweise bildet sich bei der photolytischen Spaltung der Azoverbindungen **10a** und **c** im Unterschied zu der von **10b** nur das jeweils thermodynamisch stabilere der beiden möglichen 1,5-Hexadiene; dabei wurde sichergestellt, daß 1,4-Dicyclopropylidenbutan<sup>14</sup> unter diesen Bedingungen stabil ist.

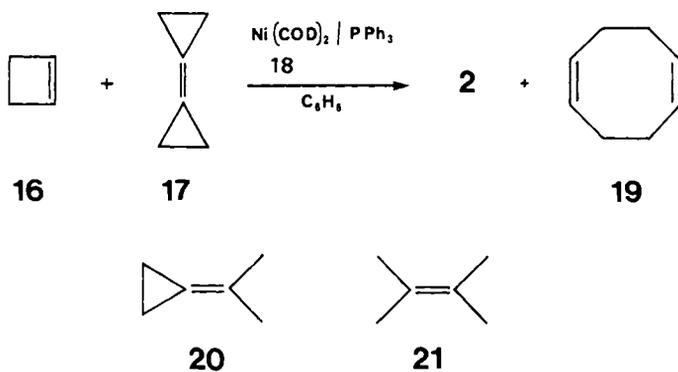
Des weiteren fällt auf, daß nur aus **10a** ein zusätzliches Produkt entsteht, welches durch Beteiligung der Cyclopropyl-Nachbargruppen bei der Umlagerung eines intermediären 1,4-Cyclohexandiyls entstanden sein dürfte. Immerhin deuten die indirekten Hinweise auf 1,2,3,4,6,7-Hexahydronaphthalin (Bicyclo[4.4.0]deca-1,5-dien) (**12**)<sup>15</sup>; wahrscheinlich sind die bei dem wiederholten Reinigungsversuch aufgefundenen drei weiteren Komponenten erst sekundär durch Isomerisierung und/oder Oxidation des empfindlichen **12**<sup>15</sup> entstanden. Das geringe Ausmaß, in dem diese Umlagerung der Zwischenstufe aus **10a** auftritt, ist erstaunlich in Anbetracht der bekannten Befunde<sup>16,17</sup>, wonach Cyclopropylcarbonyl-Radikale außerordentlich leicht zu Homoallyl-Radikalen ringöffnen. Obwohl cyclische Azoverbindungen nicht in jedem Falle über diradikali-

sche Zwischenstufen zerfallen müssen<sup>18)</sup>, spricht dies nicht gegen einen mindestens zweistufigen Zerfall von **10a**, welches im Substitutionsmuster dem 7,8-Dimethylen-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-5-en<sup>19)</sup> analog ist. Es läßt vielmehr die Abschätzung zu, daß die Lebensdauer des photochemisch bei  $-10^{\circ}\text{C}$  erzeugten Diradikals aus **10a** in der Größenordnung von  $10^{-8}$  s, die des thermisch bei  $+200^{\circ}\text{C}$  erzeugten noch kleiner sein muß<sup>17)</sup>. Allerdings dürfte die Wechselwirkung der beiden Cyclopropylgruppen mit den Radikal-p-Elektronenzentren in dem rein thermisch aus **10a** gebildeten Diradikal allenfalls sehr klein sein, denn nach orientierenden kinetischen Messungen zerfällt **10a** bei  $200^{\circ}\text{C}$  in Lösung nur ca. 10mal, das entsprechende Dimethylderivat<sup>19)</sup> jedoch 1000mal rascher als die Stammverbindung<sup>20)</sup>.

### b) Durch Cycloadditionen an Cyclobuten

Da der Aufwand der mehr als 12stufigen Synthesefolgen für die Gewinnung ausreichender Proben von **2–4** hinderlich war, wurde versucht, diese einfacher durch Cycloaddition der entsprechenden Olefine an Cyclobutadien bzw. Cyclobuten zu gewinnen.

Bicyclopropyliden (**17**), der für **2** geeignete Baustein, ließ sich trotz seiner erwiesenen Reaktionsbereitschaft in Cycloadditionsreaktionen<sup>21)</sup> bei  $0^{\circ}\text{C}$  nicht an in situ erzeugtes Cyclobutadien<sup>22)</sup> addieren. Auch die versuchte photochemische [2 + 2]-Cycloaddition von **17** an Cyclobuten in Aceton gelang nicht; als einzige gemischte Cycloaddukte wurden 8,8-Dimethyl-7-oxadispiro[2.0.2.2]octan und 3,3-Dimethyl-2-oxabicyclo[2.2.0]hexan, die formalen [2 + 2]-Addukte von Aceton an **17** und **16**, isoliert.



In Anbetracht der Berichte über Nickel(0)-katalysierte [2 + 2]-Cycloadditionen von Methylencyclopropan an gespannte Doppelbindungen<sup>23,24)</sup> wurde daraufhin Bicyclopropyliden (**17**)<sup>25)</sup> mit Cyclobuten (**16**) in Gegenwart von Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0)/Triphenylphosphan umgesetzt. Tatsächlich wurden dabei als Hauptprodukte das Bicyclohexanderivat **2** (15% Ausbeute) und 1,5-Cyclooctadien (27%), das Umlagerungsprodukt des Cyclobuten-Dimeren Tricyclo[4.2.0.0<sup>2,5</sup>]octan, erhalten. Trotz der niedrigen Ausbeute eröffnet dies einen vereinfachten Zugang zu präparativ brauchbaren Mengen an **2**. Versuche, **3** und **4** durch photochemische oder Nickel(0)-katalysierte Additionen von Isopropylidencyclopropan (**20**) bzw. 2,3-Dimethyl-2-buten (**21**) an Cyclobuten darzustellen, blieben dagegen ohne Erfolg.

### Kinetik der thermischen Umlagerungen von 2, 3 und 4

Wie oben dargelegt, wäre bei zweistufigem Verlauf der thermischen Isomerisierung des Bicyclohexanderivats **2** für die Zwischenstufe eine Stabilisierung durch die zu beiden Radikalzentren  $\alpha$ -ständigen, spiroanellierten Cyclopropylgruppen zu erwarten. Dies sollte sich vor allem in der Kinetik der Thermolyse von **2** ausdrücken. Die kinetischen Parameter für die thermischen Isomerisierungen der Modellreihe **2**–**4** wurden in einem laminaren Strömungsreaktor aus Pyrex-Glas mit desaktivierter und silylierter Oberfläche<sup>26)</sup> bestimmt. Unter den gewählten Bedingungen verliefen alle untersuchten Reaktionen nach Zeitgesetzen erster Ordnung.

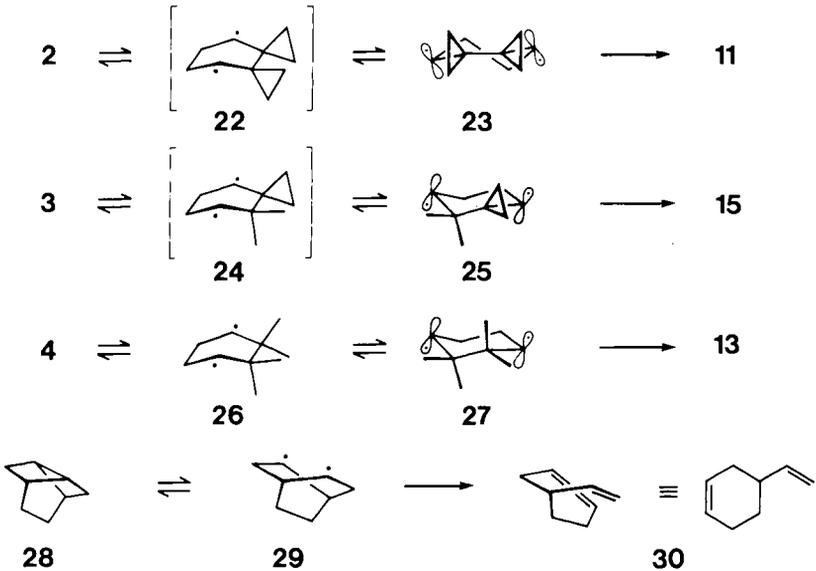
Tab. 1. Kinetische Daten der Bicyclohexan-1,5-Hexadien-Isomerisierung von **2**, **3**, **4** und Vergleichsverbindungen

Edukt	Produkt	T-Bereich [°C]	log A	E <sub>a</sub> [kJ/mol]	Lit.
<b>2</b>	<b>11</b>	200–247	13.90	147.3 ± 2.5	27)
<b>3</b>	<b>15</b>	254–299	11.05	164.8 ± 4.6	27)
<b>4</b>	<b>13</b>	282–340	13.89	171.1 ± 3.3	27)
<b>1</b>	1,5-Hexadien	130–210	13.40	150.6 ± 4.2	12)
<b>28</b>	<b>30</b>	258–315	13.96	165.3 ± 2.5	28)

Beim Vergleich der kinetischen Daten (s. Tab. 1) dieser neuen Bicyclohexan-Derivate mit denen des Stammsystems **1**<sup>12)</sup> und des 9-Nortwistbrendans (**28**)<sup>28)</sup> ist festzustellen, daß die präexponentiellen Faktoren mit Ausnahme des Wertes für **3** weitgehend übereinstimmen; dies ist als ein Zeichen dafür zu werten, daß die Mechanismen nicht grundlegend verschieden sein können. Grundsätzlich sind diese Daten (s. Tab. 1) zwangloser mit dem auch von anderen Autoren<sup>1,2,29)</sup> favorisierten zweistufigen Verlauf über ein 1,4-Cyclohexandiyl als mit einer synchronen [ $\sigma_2\alpha + \sigma_2$ ]-Cycloreversion<sup>30)</sup> zu erklären. Denn unter den Aktivierungsenergien ist nur diejenige von **2** geringfügig (um 3.3 kJ/mol) niedriger<sup>31)</sup> als die von **1**, alle anderen liegen um 14–20 kJ/mol höher. Zwar entsteht bei der Thermolyse von **4** nicht das **11** bzw. **15** strukturanaloge 1,5-Dien **14**, sondern ausschließlich das in diesem Fall thermodynamisch stabilere **13**; trotzdem dürfen die kinetischen Parameter aller drei Prozesse direkt miteinander verglichen werden, da die Öffnung der zentralen C–C-Bindung der Bicyclo[2.2.0]hexan-Einheit jeweils die höchste Aktivierungsenergie erfordert.

Damit steht fest, daß die *gem*-Dialkylsubstitution in 2- und 3-Position der Ausbildung des ersten Übergangszustandes *sterisch* einen Widerstand entgegensetzt<sup>32)</sup>; dies resultiert offenbar daraus, daß sich beim Auseinanderbewegen der beiden ursprünglich miteinander verbundenen Zentren C-1 und C-4 in **22**, **24** bzw. **26** die jeweiligen Substituenten in ekliptischer Anordnung aufeinanderzubewegen. In sterischer Hinsicht haben demnach die Methylgruppen in **4** und die Spirocyclopropylgruppen in **2** den gleichen Einfluß. Deshalb ist die Differenz von 23.8 kJ/mol der E<sub>a</sub>-Werte zwischen **4** und **2** in erster Näherung ein Maß für die Stabilisierung des intermediären 1,4-Diradikals **23** durch die  $\alpha$ -ständigen Spirocyclopropylgruppen. Bei der weiteren Abschätzung müssen einerseits Unterschiede in den Konformationsenergien der zu **23** und **27** führenden

Übergangszustände und gegebenenfalls Unterschiede in den Spannungsenergien von **2** und **4** berücksichtigt werden.



Während **27** mit Sicherheit in der Sesselkonformation vorliegt, aus der die ausschließliche Bildung von **13** gut realisierbar ist<sup>2,3</sup>, könnte **23** eine Twistessel-Konformation bevorzugen, wobei die Erhöhung der Konformationsenergie durch den Energiegewinn wegen besserer Überlappung zwischen den Radikal-p-Orbitalen und den Cyclopropyl-Walsh-Orbitalen überkompensiert wird. Die zu **23** und **27** führenden Übergangszustände dürften im Hinblick auf ihre Geometrie und ihre Energie den Übergangszuständen der Inversion des Dispiro[2.0.2.4]decans<sup>33</sup> und des 1,1,2,2-Tetramethylcyclohexans<sup>34</sup> entsprechen. Aus den Inversionsbarrieren von 46.3 bzw. 44.3 kJ/mol<sup>35</sup> dieser beiden Cyclohexanderivate ergibt sich somit der maximal mögliche Energieunterschied der Übergangszustände zu **23** bzw. **27** mit 2.0 kJ/mol.

Unterschiede in den Spannungsenergien der Edukte dürften ebenfalls verhältnismäßig klein sein. Im Gegensatz zu Spiro[bicyclo[2.1.0]pentan-5,1'-cyclopropan], dessen *exo,endo*-Isomerisierung über ein 1,3-Cyclopentandiyl *Roth* und *Enderer*<sup>36</sup> untersuchten, dürfte die Spiroanellierung von Dreiringen am Bicyclohexan keine nennenswerte Erhöhung der Ringspannung über den nach der Additivitätsregel zu erwartenden Wert hervorrufen. Denn nach den thermochemischen Daten ist nur die Spannungsenergie des Bicyclo[1.1.0]butans<sup>37</sup> deutlich größer als das Zweifache einer Dreiringenspannung, der Wert für Spiropentan<sup>38</sup> liegt nur wenig höher als die Summe der Teilspannungen, und Bicyclo[2.1.0]pentan<sup>37,39</sup> zeigt schon keine darüber hinausgehende Spannung mehr.

Die rein elektronische Stabilisierung des 1,4-Cyclohexandiyls **23** ergibt sich damit aus der Differenz der  $E_a$ -Werte von **4** und **2** ( $\Delta E_a = 23.8$  kJ/mol), korrigiert um den Unter-

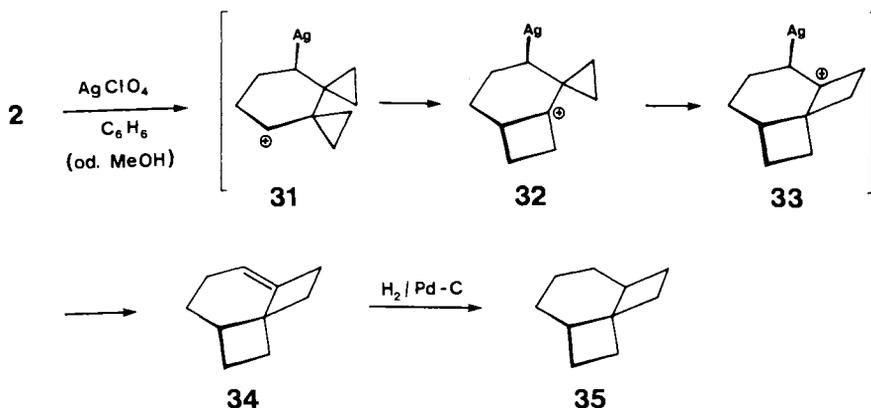
schied von 2.0 kJ/mol der sterischen Effekte im Übergangszustand. Als unterer Grenzwert für die Stabilisierung eines Radikalzentrums durch eine  $\alpha$ -ständige Cyclopropylgruppe bei optimaler Anordnung kann damit die Hälfte von 25.8 kJ/mol, d. h. ein Betrag von ca. 13.0 kJ/mol, hinreichend verlässlich angegeben werden. Dieser Wert wird in **25** aus **3** mit 6.3 kJ/mol mit einer Cyclopropylgruppe nicht einmal erreicht, weil **25** wie **27** die unverdrillte Sesselform bevorzugen dürfte. Grundsätzlich ist demnach die Stabilisierung von Radikalzentren durch Cyclopropylgruppen erheblich geringer als diejenige von Carbenium-Ionen<sup>40)</sup>. Die Stabilität und das Reaktionsverhalten des 1,4-Cyclohexandiyls aus **2** wird durch die  $\alpha$ -ständigen Cyclopropylgruppen auch weit weniger stark beeinflusst als diejenige der analogen Zwischenstufe aus 2,3-Dimethylenbicyclo[2.2.0]hexan durch die  $\alpha$ -Methylgruppen<sup>19,41)</sup>. Im Unterschied zu letzterem wird bei der Thermolyse von **2** gar kein Produkt wie **12** gefunden, das aus einer Nachbargruppenbeteiligung der Cyclopropylreste resultieren müßte.

Andererseits spricht auch die Aktivierungsenergie des 9-Nortwistbrendans (**28**)<sup>28)</sup>, die mit 165.3 um 14.6 kJ/mol höher ist als die des Stammsystems **1**, für den 1,4-Diradikal-Mechanismus. Wegen der Ringbrücke kann das 1,4-Cyclohexandiyl in **29** nicht die günstigere Sesselkonformation einnehmen, die Energie des zur Sechsringöffnung führenden zweiten Übergangszustandes wird dadurch erhöht.

### Katalysierte Umlagerungen von **2**

Es ist bekannt, daß die zentrale und wegen ihres erhöhten p-Anteils zugleich längste Bindung in Bicyclo[2.2.0]hexan (**1**)<sup>42)</sup> durch Elektrophile wie Palladium-Wasserstoff<sup>43)</sup> oder Silber-Ionen<sup>44)</sup> bevorzugt angegriffen wird. Auch das Produktgemisch, das bei der katalytischen Hydrierung von **2** entsteht, kann auf ein primär durch Insertion in die zentrale C – C-Bindung gebildetes Palladiabicyclo[2.2.1]heptan zurückgeführt werden<sup>34)</sup>.

Während aber **1** in Gegenwart von Silber-Ionen sich erst bei höheren Temperaturen in Cyclohexen umlagert<sup>44)</sup>, reagiert **2** mit Silberperchlorat in Benzol schon bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden vollständig. Nach Aussage seines Massenspektrums war das Produkt ein Isomeres des Edukts ( $C_{10}H_{14}$ ), dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine Cyclopropyl-Signale, wohl aber das Signal eines einzelnen olefinischen Protons zeigte; katalytische Hydrierung lieferte einen  $C_{10}H_{16}$ -Kohlenwasserstoff (MS). Diese



Befunde sprechen eindeutig für die Konstitution des Tricyclo[6.2.0.0<sup>1,4</sup>]dec-4-ens (**34**). Seine Bildung ist zwanglos zu erklären mit einem primären Angriff der Lewis-Säure Ag<sup>⊕45</sup>) an der zentralen Bindung des Bicyclo[2.2.0]hexan-Gerüsts und einer sich anschließenden Kaskade von Cyclopropylcarbinyl-Cyclobutylkation-Umlagerungen von **31** über **32** und **33**, gefolgt von der reduktiven Eliminierung des Silber-Ions<sup>10</sup>).

Allerdings ließ sich keine der hypothetischen kationischen Zwischenstufen experimentell nachweisen; auch in Gegenwart des nucleophilen Lösungsmittels Methanol entstand ausschließlich das Olefin **34**.

Die gleiche Umlagerung von **2** wurde in Kontakt mit metallischem Gold bei erhöhter Temperatur beobachtet<sup>26</sup>).

Bicyclo[2.2.0]hexan (**1**) reagiert auch glatt mit Dicarboxylrhodiumchlorid, wobei nach oxidativer Addition der C<sup>1</sup>–C<sup>4</sup>-Bindung Carbonylinserterion zu einem isolierbaren Acylrhodium-Komplex eintritt<sup>46</sup>). **2** reagiert schon bei Raumtemperatur mit dem Rhodiumkomplex unter Öffnung beider Dreiringe. Die eingesetzte Menge reicht allerdings für eine Identifizierung der größeren Zahl dabei gebildeter Produkte nicht aus. Gegen Säuren ist **2** bemerkenswert stabil, mit Eisessig blieb es selbst bei 90 °C 40 h unverändert. In Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure bei 90 °C trat Reaktion unter Verfarbung ein. Gaschromatographisch konnten fünf Produkte nachgewiesen werden. Nach den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der beiden Hauptprodukte waren in beiden sowohl die Cyclopropanringe als auch das Bicyclo[2.2.0]hexan-Gerüst zerstört. Wegen der geringen eingesetzten Substanzmengen konnten die Acetolyseprodukte jedoch nicht identifiziert werden.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekte Me 405/7/9/11), vom *Fonds der Chemischen Industrie* und durch Sachmittel des *Organisch-Chemischen Instituts der Universität Göttingen* (Prof. Dr. W. Lüttke) unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. Schneider, Saarbrücken, für sein Interesse und seine Mitarbeit an der exakten Bestimmung der Inversionsbarrieren der tetrasubstituierten Cyclohexanderivate.

## Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H-NMR: Varian HA-100, Bruker WH 270 und WM 400; Chemische Verschiebungen in  $\delta$ , bez. auf  $\delta = 0$  für Tetramethylsilan,  $\delta = 7.26$  für Benzol bzw.  $\delta = 5.27$  für Methylenchlorid. – IR: Perkin-Elmer 125 und 399. – UV: Varian Cary 14 und Perkin-Elmer/Hitachi 200. – MS: Varian MAT 112 mit Varian Aerograph 1400 (GC-MS-Kopplung) und Varian MAT SM 1 bzw. MAT 311 A (Hochauflösung). – GC analytisch: Siemens L 402 und Hewlett Packard 5710 A; GC präparativ: Varian Aerograph 90 P und Varian 920.

6,7-Dibrom-4,4-dimethylspiro[2.5]octan (**6**): Zu einer Lösung von 245.0 mg (1.8 mmol) 8,8-Dimethylspiro[2.5]oct-5-en (**5**) in 15 ml wasserfreiem Methylenchlorid wurde bei –20 °C eine Lösung von 300.0 mg (1.9 mmol) Brom in 5 ml wasserfreiem Methylenchlorid getropft. Anschließend ließ man noch 30 min bei Raumtemp. rühren und zog das Methylenchlorid dann langsam bei 20 °C im Rotationsverdampfer ab; das zurückbleibende Dibromid **6** kristallisierte. Für die nachfolgende Dehydrobromierung brauchte es nicht weiter gereinigt zu werden. Rohausb. 532.0 mg (100%), Schmp. 62 – 64 °C. Eine kleine Probe gab aus Ethanol/Wasser (4:1) feine, farblose analysenreine Nadelchen. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.17$  (m, 2H), 0.44 (m, 1H), 0.57 (s, 3H), 0.63 (m, 1H), 1.05 (s, 3H), 1.37 (m, 1H), 1.97 (m, 1H), 2.20 (m, 1H), 2.61 (m, 1H), 4.11

(m, 1H), 4.32 (m, 1H). – IR (KBr): 3080, 3005, 2970, 1175, 735, 685  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 298$  (0.3%), 296 (0.5), 270 (61.1), 268 (96.3), 266 (65.7).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Br}_2$  Ber. 265.9304 Gef. 265.9307 (MS)

**8,8-Dimethylspiro[2.5]octa-4,6-dien (7c):** In einem zugeschraubten 20-ml-Kolben mit Gewindestutzen wurde eine magnetisch gerührte Mischung von 100.0 mg (0.34 mmol) **6**, 130.0 mg (3.0 mmol) Lithiumchlorid, 100.0 mg (1.4 mmol) Lithiumcarbonat und 5 ml wasserfreiem Hexamethylphosphorsäuretriamid unter Stickstoff 12 h auf 90°C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde auf 20 ml Eiswasser gegossen und fünfmal mit je 2 ml *n*-Pentan extrahiert. Die Pentan-Lösung wurde über Molekularsieb 4Å getrocknet und das Pentan langsam über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde gaschromatographisch getrennt (GC 90P, 2-m-Teflon-Säule, (3/8"), 10% SE 30, 100°C), Ausb. 30.0 mg (66%). – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.29$  (m, 2H), 0.69 (m, 2H), 0.83 (s, 6H), 4.94 (m, 1H), 5.36 (m, 1H), 5.83 (m, 2H). – IR (Film): 3090, 3060, 3040, 3010, 2970, 1580, 705  $\text{cm}^{-1}$ . – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 273 nm (3.7). – MS (70 eV):  $m/e = 134$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  Ber. 134.1092 Gef. 134.1095 (MS)

**9',9'-Dimethyl-4'-phenylspiro[cyclopropan-1,8'-[2,4,6]triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undec-10-en]-3',5'-dion (8c):** Zu einer Lösung von 20.0 mg (0.15 mmol) **7c** in 3 ml wasserfreiem Aceton wurde bei Raumtemp. so langsam eine Lösung von 32.0 mg (0.18 mmol) frisch sublimiertem 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (PTAD) in 2 ml wasserfreiem Aceton getropft, daß die rotviolette Farbe jeweils vor Zugabe des nächsten Tropfens verschwunden war. Gegen Ende der Addition blieb die Färbung bestehen. Man rührte noch 1 h bei Raumtemp., zog dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab und kristallisierte den Rückstand aus wenig heißem Ethanol um, Ausb. 16.0 mg (51%), Schmp. 162°C. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.47$  (m, 1H), 0.56 (m, 1H), 0.71 (m, 2H), 0.78 (s, 3H), 1.11 (s, 3H), 3.73 (m, 1H), 4.53 (m, 1H), 6.47 (m, 2H), 7.33 (m, 5H). – IR (KBr): 3070, 3050, 2990, 2970, 2940, 1765, 1705, 1595, 1495, 1405, 1125  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$  Ber. 309.1477 Gef. 309.1479 (MS)

**4'-Phenyldispiro[cyclopropan-1,8'-[2,4,6]triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undecan-9',1"-cyclopropan]-3',5'-dion (9a):** Eine Lösung von 3.07 g (10.0 mmol) **8a**<sup>11)</sup> in 350 ml Methanol/Aceton (6:1) wurde zu einer Suspension von 150.0 mg vorhydriertem 10proz. Palladium auf Aktivkohle in 10 ml Methanol gegeben. Nach 1 h Schütteln unter Wasserstoff hatte die Substanz die ber. Menge Wasserstoff (225 ml) aufgenommen. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, Ausb. 2.81 g, (91%), Schmp. 182–182.5°C. – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 0.14$ –0.90 (komplexes m, 8H), 2.14 (m, 4H), 3.67 (m, 2H), 7.30–7.63 (komplexes m, 5H). – IR (KBr): 3065, 3055, 1760, 1700, 1500, 1395, 1285, 1120  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$  (309.4) Ber. C 69.88 H 6.19 N 13.58 Gef. C 69.66 H 6.20 N 13.70

**9',9'-Dimethyl-4'-phenylspiro[cyclopropan-1,8'-[2,4,6]triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undecan]-3',5'-dion (9c):** Eine Lösung von 0.50 g (1.6 mmol) **8c** in 35 ml Methanol wurde zu einer Suspension von 20 mg vorhydriertem 10proz. Palladium auf Aktivkohle in 5 ml Methanol gegeben. Nach 45 min Schütteln hatte die Substanz die ber. Menge Wasserstoff (36 ml) aufgenommen. Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittelgemisch im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet, Ausb. 423 mg (84%), Schmp. 152–154°C. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.48$  (m, 1H), 0.71 (m, 3H), 0.94 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 2.03 (m, 3H), 2.25 (m, 1H), 3.38 (m, 1H), 4.12 (m, 1H), 7.36 (m, 1H), 7.46 (m, 2H), 7.55 (m, 2H). – IR (KBr): 3075, 3055, 3040, 2970, 1755, 1690, 1490, 1450, 1410, 1390, 1300, 1110  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e = 311$  ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$  Ber. 311.1629 Gef. 311.1648 (MS)

6',6'-Dimethylspiro[cyclopropan-1,5'-[2,3]diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en] (**10c**): Eine magnetisch gerührte Lösung von 310 mg (1.0 mmol) **9c** und 336 mg (6.0 mmol) Kaliumhydroxid in einem Gemisch aus 4 ml Wasser, 4 ml Ethylenglycol und 8 ml Ethanol wurde 2 d unter Stickstoff auf 80°C erhitzt. Dann wurde auf 50 g Eis gegossen, mit Natriumchlorid gesättigt und 10mal mit je 10 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Man trocknete die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat und destillierte das Methylenchlorid ab. Zurück blieb 6',6'-Dimethylspiro[cyclopropan-1,5'-[2,3]diazabicyclo[2.2.2]octan] als gelbliches Öl, das nach Ausweis des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums ohne weitere Reinigung zur Oxidation eingesetzt werden konnte.

Eine Lösung von 0.2 g (entsprechend etwa 1 mmol) des Öls in einem Gemisch aus je 3 ml Methanol, Aceton und Wasser wurde mit 2 ml einer 20proz. wäßrigen Kupfer(II)-chloridlösung (3.0 mmol) versetzt, wobei sich ein braunroter Niederschlag bildete. Nach eintägigem Stehenlassen unter öfterem Schütteln wurde der Niederschlag abfiltriert, in wenig Wasser suspendiert und mit der zur Zerstörung des Komplexes gerade notwendigen Menge an konz. Natronlauge versetzt. Die Azoverbindung **10c** wurde durch siebenmaliges Schütteln mit je 3 ml Ether extrahiert, die bräunliche Etherlösung über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether darauf vorsichtig bis auf etwa 2 ml abdestilliert. Nach Zugabe von 1 g Kieselgel (0.2–0.5 mm) wurde der restliche Ether bei Raumtemp. i. Vak. im Rotationsverdampfer abgezogen. **10c** ließ sich aus der Mischung bei 100 bis 140°C/0.1 Torr an einen auf –35°C gehaltenen Kühlfinger sublimieren. Das feste gelbliche Sublimat wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert und ergab fast farblose Kristalle, Ausb. 70 mg (43%, bez. auf **9c**), Schmp. 97–100°C. – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.27 (m, 1H), 0.55 (m, 3H), 0.73 (s, 3H), 0.88 (s, 3H), 1.10–1.32 (m, 2H), 1.74 (m, 1H), 1.93 (m, 1H), 4.07 (m, 1H), 4.91 (m, 1H). – IR (KBr): 3075, 3000, 2950, 2860, 1520, 1365, 1010 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 382 (53), 371 (48), 345 (14), 335 nm (6). – MS (70 eV): *m/e* = 164 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> Ber. 164.1313 Gef. 164.1313 ± 0.0002 (MS)

Photolyse von **10c**: Eine Lösung von 50 mg **10c** in 150 ml *n*-Pentan wurde wie **10a** in einer Fallfilm-Bestrahlungsapparatur<sup>47)</sup> bei –10°C bestrahlt (Pyrex-Filter, 150-Watt-Hg-Mitteldruck-Lampe TQ 150). Der Lampentauchkühler wurde alle 4 h innen mit Salzsäure gereinigt und außen von Polymeren befreit. Der Fortgang der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt (GC L 402, 1.5 m 1/8" Stahl-Säule, 3% SE 54, 70°C). Nach 37 h konnte keine weitere Produktzunahme festgestellt werden, so daß die Photolyse abgebrochen wurde. Danach wurde das Pentan über eine 30-cm-Füllkörperkolonne bei einer Badtemp. von 55°C abdestilliert. Der Rückstand (etwa 2 ml) wurde gaschromatographisch getrennt (GC 920, 4.75 m 3/8" Teflon-Säule, 10% SE 30, 100°C); mit Hilfe der GC-MS-Kombination wurde gezeigt, daß sich zwei C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>-Isomere gebildet hatten.

I (rel. Anteil 42%, rel. Ret.-Zeit 1.00): 10 mg (24%) 1-(1,1-Dimethyl-2-propenyl)-1-vinylcyclopropan (**15**). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.50 (m, 2H), 0.62 (m, 2H), 0.95 (s, 6H), 4.82–4.98 (m, 4H), 5.66–5.76 (m, 1H), 6.18–6.27 (m, 1H). – MS (70 eV): *m/e* = 136 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> Ber. 136.1252 Gef. 136.1252 ± 0.0002 (MS)

II (58%, 1.40): 12 mg (29%) 3,3-Dimethylspiro[bicyclo[2.2.0]hexan-2,1'-cyclopropan] (**3**). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 0.17 (m, 1H), 0.37 (m, 2H), 0.53 (m, 1H), 0.78 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.78 (m, 1H), 2.07–2.30 (m, 3H), 2.45 (m, 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 136 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> Ber. 136.1252 Gef. 136.1252 ± 0.0002 (MS)

Thermolyse von **10c**: Eine Lösung von 2 mg **10c** in 0.4 ml entgastem [D<sub>8</sub>]Toluol wurde unter Stickstoff in einem abgeschmolzenen NMR-Rohr in einem Thermostaten 20 h auf 250°C erhitzt. Gaschromatographisch ließ sich nur ein einziges Produkt nachweisen, das anhand seines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums als **15** identifiziert wurde.

Dispiro[cyclopropan-1,5'-[2,3]diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en-6',1''-cyclopropan] (**10a**): Durch eine mechanisch gerührte Lösung von 3.09 g (10.0 mmol) **9a** in 270 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid

ließ man bei Raumtemp. 1 h Stickstoff perlen, gab dann 8.96 g (80.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 360.0 mg (20.0 mmol) Wasser hinzu und ließ noch weitere 48 h rühren. Dann wurde auf 300 g Eis gegossen, mit Wasser auf 1.5 l verdünnt, mit Natriumchlorid gesättigt und 10mal mit je 70 ml Ether ausgeschüttelt. Man trocknete die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat und destillierte den Ether ab. Zurück blieb *Dispiro[cyclopropan-1,5'-[2,3]diazabicyclo[2.2.2]octan-6',1''-cyclopropan]* als widerlich riechendes, gelbliches Öl, das ohne weitere Reinigung zur Oxidation eingesetzt wurde.

Eine Lösung von 1.9 g (entsprechend etwa 10 mmol) des Öls in einem Gemisch aus 12 ml Wasser, 6 ml Ethanol und 6 ml Aceton wurde mit 20 ml einer 20proz. wäßrigen Kupfer(II)-chloridlösung (30.0 mmol) versetzt, wobei sich ein dunkelroter Niederschlag bildete. Nach eintägigem Stehenlassen im Dunkeln unter öfterem Schütteln wurde der Niederschlag abfiltriert. Eine kleine Menge der dunkelroten Kristalle ließ sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus heißer Ammoniumchloridlösung und anschließendes Trocknen im Ölpumpenvakuum bei 80 °C analysenrein erhalten. – IR (KBr): 3065, 2990, 2960, 2930, 2860, 1615, 1475, 1455, 1435, 1310, 1245, 1150, 1055, 1030, 1000, 945, 885, 795 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> · CuCl (261.2) Ber. C 45.98 H 5.40 N 10.72 Cu 24.32 Cl 13.57  
Gef. C 45.29 H 5.30 N 10.65 Cu 22.91 Cl 14.16

Der Rest des Komplexes wurde in wenig Wasser suspendiert und mit der zur Zerstörung des Komplexes gerade notwendigen Menge an konz. Natronlauge versetzt. Die Lösung färbte sich dabei durch entstehendes Kupfer(I)-oxid gelbrot. Die freigesetzte Azoverbindung konnte durch fünfmaliges Ausschütteln mit je 10 ml Ether und anschließende dreitägige Flüssigflüssig-Extraktion der wäßrigen Lösung isoliert werden. Die schwach rotbraun gefärbte Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet und der Ether darauf vorsichtig bis auf etwa 2 ml abdestilliert. Nach Zugabe von 2 g Kieselgel (0.2–0.5 mm) wurde der restliche Ether bei Raumtemp. i. Vak. im Rotationsverdampfer abgezogen. Die Azoverbindung ließ sich bei 110 °C/0.1 Torr gut aus der Mischung an einen auf –50 °C gehaltenen Kühlfinger sublimieren. Das feste gelbliche Produkt wurde durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan in Form von fast farblosen Blättchen gewonnen, Ausb. 770 mg (47%, bez. auf **9a**) **10a**, Schmp. 91–92 °C. – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = –0.18–0.53 (komplexes m, 8H), 1.16 (m, 2H), 1.72 (m, 2H), 4.12 (m, 2H). – IR (KBr): 3070, 3000, 2960, 2940, 2865, 1520, 1255, 1050, 1025, 1005, 935, 885 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 382 (53), 370 (40), 344 nm (18).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub> (162.2) Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27 Gef. C 73.94 H 8.80 N 17.13

*Photolyse von 10a*: Eine Lösung von 1.0 g (6.2 mmol) **10a** in 700 ml *n*-Pentan wurde in einer Fallfilm-Bestrahlungsapparatur<sup>47)</sup> mit Doppelmantel zum Kühlen, angesetzter Fritte zum Gaseinleiten, Rückflußkühler mit Trockenrohr und einem Quarztauschsacht mit Pyrex-Filter und UV-Lampe (450-Watt-Hg-Mitteldruck-Lampe, Hanovia Typ 679 A 36) bei –10 °C bestrahlt. Durch den Quarkühler floß Leitungswasser, 3 h vor und während der Bestrahlung perlte Stickstoff durch die ständig umgepumpte Lösung. Der Endpunkt der Zersetzung (mind. 97% Umsatz) wurde entweder UV-spektrometrisch oder gaschromatographisch (GC 402, 1.5 m 1/8" Stahlsäule, 3% SE 30, 60 °C) ermittelt, er wurde jeweils nach etwa 14 h erreicht (bei Verwendung eines Corex-Filters benötigte man nur etwa die halbe Bestrahlungszeit). Zuletzt wurde das *n*-Pentan langsam über eine 30-cm-Füllkörperkolonne abdestilliert (Badtemp. maximal 50 °C). Der Rückstand (etwa 5 ml) wurde gaschromatographisch in 3 Fraktionen getrennt (GC 90P, 1 m 3/8" Teflon-Säule, 10% SE 30, 65 °C).

I (rel. Anteil 32%, rel. Ret.-Zeit 1.00): 300.0 mg (18%) *1,1'-Divinyl-1,1'-bicyclopropyl* (**11**). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.54 (s, 8H), 4.82, 4.90, 4.93, 5.07 (d, 2H, AB-Teil eines ABX-Systems), 5.46, 5.57, 5.64, 5.74 (s, 1H, X-Teil eines ABX-Systems). – MS (70 eV): *m/e* = 134 (M<sup>+</sup>). C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.71 H 10.57

II (66%, 1.77): 480.0 mg (29%) *Dispiro[cyclopropan-1,2'-bicyclo[2.2.0]hexan-3',1''-cyclopropan]* (**2**). –  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.11 (m, 2H), 0.36 (m, 6H), 2.12 (m, 2H), 2.34 (m, 2H), 2.71 (m, 2H). – IR (Film): 3060, 2990, 2965, 2930, 2845, 1445, 1420, 1245, 1215, 1010, 995, 915, 875, 800  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (70 eV):  $m/e$  = 134 ( $\text{M}^+$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$  (134.2) Ber. C 89.49 H 10.51 Gef. C 89.45 H 10.52

III (2%, 2.33): 15.0 mg (1%) nicht identifizierte Komponente. Eine GC-Analyse auf einer anderen Säule (GC 90P, 5 m 1/4" Stahl-Säule, 5% PMPE, 110 °C) zeigte jedoch, daß diese Fraktion aus 4 Komponenten bestand, A (rel. Anteil 37%, rel. Ret.-Zeit 1.00), B (11%, 1.15), C (24%, 1.26), D (28%, 1.42).

Da nach einer erneuten präparativen GC-Trennung die Menge der einzelnen Produkte nicht mehr für ihre Identifizierung ausgereicht hätte, wurde nur ein NMR-Spektrum des Gemisches gemessen;  $^1\text{H-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 0.95 – 3.2 (m, rel. Intens. 15.5), 5.21 (m, 1.0), 5.76 (s, 1.0).

*Hydrierung der Fraktion III*: Das Lösungsmittel wurde gaschromatographisch aus der NMR-Probe abgetrennt. Der Rückstand wurde in 0.4 ml Methanol aufgenommen und zu einer Suspension von 5.0 mg vorhydriertem 10proz. Palladium/Aktivkohle in ca. 0.5 ml Methanol gegeben. In einer Mikrohydrierapparatur nahm das Gemisch deutlich Wasserstoff auf, nach dem Gaschromatogramm (GC 402, 1.5 m 1/8" Stahl-Säule, 3% SE 30, 50 °C) enthielt das Hydriergemisch im wesentlichen fünf Komponenten. Bei der gaschromatographischen Koinjektion mit *cis*- und *trans*-Decalin wies eine der Komponenten (rel. Anteil 8%) eine mit der von *trans-Decalin* übereinstimmende Retentionszeit auf.

*Thermische Zersetzung von 10a*: Eine Lösung von 25.0 mg **10a** in 1 ml entgastem Diphenyläther wurde 10 h unter Stickstoff in einer verschlossenen 5-ml-Glasampulle auf 220 °C erhitzt. Das einzige, gaschromatographisch nachweisbare Produkt wurde gaschromatographisch abgetrennt (GC 90P, 1 m 3/8" Teflon-Säule, 10% SE 30, 65 °C) und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch als *1,1'-Divinyl-1,1'-bicyclopropyl* (**11**) (Ausb. 12.0 mg, 60%) identifiziert.

*Ni(0)-katalysierte Addition von Cyclobuten (16) an Bicyclopropyliden (17)*: Zu einer magnetisch gerührten Lösung von 100.0 mg (0.36 mmol) Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) in 5 ml wasserfreiem Benzol tropfte man unter Stickstoff innerhalb von 1 h eine Lösung von 1.44 g (5.5 mmol) umkristallisiertem Triphenylphosphan, 400.0 mg (5.0 mmol) **17**<sup>25</sup> und 270.0 mg (5.0 mmol) **16** in 8 ml wasserfreiem Benzol. Während des Zutropfens schlug die Farbe der Lösung von gelb nach orangerot um. Anschließend ließ man noch 2 d bei Raumtemp. rühren. Zur Aufarbeitung wurden zunächst im Wasserstrahl- und dann im Ölpumpenvakuum bei einer Badtemperatur von bis zu 80 °C alle leichtflüchtigen Anteile in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kolben umkondensiert. Nach dem Gaschromatogramm (GC 402, 1.50 m 1/8" Stahl-Säule, 3% SE 30, 60 – 120 °C) waren im Kondensat außer dem Lösungsmittel noch mehr als 10 Verbindungen enthalten. Mit Hilfe der GC-MS-Kombination konnte gezeigt werden, daß nur zwei Komponenten – ein Haupt- und ein Nebenprodukt – die rel. Molmasse 134 besaßen. Dieses Hauptprodukt und ein Dimerisierungsprodukt des Cyclobutens wurden gaschromatographisch abgetrennt (GC 90P, 2 m 3/8" Teflon-Säule, 10% SE 30, 80 °C, Nachtrennung auf 2.50 m 1/2" Stahl-Säule, 5% Apiezon M, 70 °C); I (rel. Ret.-Zeit 1.0): 150.0 mg (27%, bez. auf **16** nach Abzug der maximal aus dem  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  freisetzbaren Menge 1,5-COD) 1,5-Cyclooctadien (**19**).

II (2.30): 100.0 mg (15%) **2**. –  $^1\text{H-NMR}$  s. oben.

*8,8,9,9-Tetramethyl-4-phenyl-2,4,6-triazatricyclo[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]undecan-3,5-dion* (**9b**): Eine Lösung von 5.4 g (17.4 mmol) **8b**<sup>11</sup> in 350 ml Methanol wurde zu einer Suspension von 100.0 mg vorhydriertem 10proz. Palladium/Aktivkohle in 100 ml Methanol gegeben. Nach 30min Schütteln unter Wasserstoff hatte die Substanz die ber. Menge Wasserstoff (395 ml) aufgenommen.

Der Katalysator wurde abfiltriert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, Ausb. 5.2 g (96%), Schmp. 155–158°C. – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.07 (s, 6H), 1.09 (s, 6H), 1.68–2.26 (komplexes m, 4H), 3.83 (m, 2H), 7.28–7.68 (komplexes m, 5H). – IR (KBr): 3050, 2970, 1755, 1695, 1490, 1445, 1400, 1320 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (313.4) Ber. C 68.98 H 7.40 N 13.41 Gef. C 68.86 H 7.33 N 13.41

*5,5,6,6-Tetramethyl-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en (10b)*: Man ließ durch eine mechanisch gerührte Lösung von 5.0 g (16.0 mmol) **9b** in 400 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid bei Raumtemp. 1 h Stickstoff perlen, gab dann 14.4 g (128.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat und 580.0 mg (32.0 mmol) Wasser hinzu und rührte noch weitere 48 h. Man goß auf 500 g Eis, verdünnte mit Wasser auf 2 l, sättigte mit Natriumchlorid und extrahierte 10mal mit je 100 ml Ether. Zurück blieb *5,5,6,6-Tetramethyl-2,3-diazabicyclo[2.2.2]octan* als widerlich riechendes, gelbliches Öl, das ohne weitere Reinigung zur Oxidation eingesetzt wurde.

Eine Lösung des Öls (ca. 2.2 g) aus 5.0 g **9b** in einer Mischung aus 15 ml Methanol, 10 ml Aceton und 15 ml Wasser wurde mit so viel wäßriger 20proz. Kupfer(II)-chlorid-Lösung versetzt, bis kein weiterer dunkelroter Niederschlag mehr ausfiel. Man ließ 12 h stehen, filtrierte ab und wusch mit 100 ml Wasser. Eine kleine Menge des Cu(I)-Komplexes von *5,5,6,6-Tetramethyl-2,3-diazabicyclo[2.2.2]oct-2-en* konnte durch Umkristallisieren aus heißer Ammoniumchloridlösung und anschließendes Trocknen im Ölpumpenvakuum rein gewonnen werden. – IR (KBr): 2960, 1535, 1480, 1465, 1445, 1400, 1375, 1315, 1225 cm<sup>-1</sup>. Die Hauptmenge wurde in wenig Wasser suspendiert und mit der Zerstörung des Komplexes gerade notwendigen Menge konz. Natronlauge versetzt. Die Lösung färbte sich dabei durch entstandenes Kupfer(I)-oxid gelbrot. Die Mischung wurde 7mal mit je 20 ml Ether extrahiert, die bräunlich gefärbten Etherextrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und der Ether anschließend vorsichtig bis auf etwa 2 ml abdestilliert. Der Rückstand wurde mit wenig Kieselgel (0.2–0.5 mm) angedickt und der restliche Ether bei Raumtemp. im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die Azoverbindung **10b** sublimierte bei 80–120°C/0.1 Torr gut an einen auf –50°C gekühlten Finger, sie ließ sich durch Umkristallisieren aus *n*-Hexan oder durch eine GC-Trennung (GC 90P, 2 m 3/8" Teflon-Säule, 10% SE 30, 120°C) in Form von fast farblosen Kristallen analysenrein gewinnen. Ausb. 860.0 mg (32%, bez. auf **9b**), Schmp. 96–98°C. – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.77 (s, 6H), 0.82 (m, 2H), 0.87 (s, 6H), 1.60 (m, 2H), 4.52 (m, 2H). – IR (KBr): 2985, 2950, 2890, 2870, 1515, 1475, 1465, 1445, 1400, 1375, 1225, 1180, 1140, 1010 cm<sup>-1</sup>. – UV (Cyclohexan): λ<sub>max</sub> (ε) = 382 (111), 370 (59), 344 (18), 334 nm (12). – MS (70 eV): *m/e* = 166 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub> (166.3) Ber. C 72.24 H 10.91 N 16.85 Gef. C 72.19 H 10.76 N 16.73

*Photolyse von 10b*: Eine Lösung von 500.0 mg **10b** in 700 ml *n*-Pentan wurde wie **10a** in einer Fallfilm-Bestrahlungsapparatur<sup>47)</sup> (s. o.) bei –30°C bestrahlt (Pyrex-Filter). Der Lampentauchkühler wurde alle 4 h innen mit Salzsäure gereinigt und außen von Polymeren befreit. Der Fortgang der Reaktion wurde UV-spektrometrisch und gaschromatographisch verfolgt. Nach 40 h waren mindestens 95% der Azoverbindung **10b** zersetzt, so daß die Photolyse abgebrochen werden konnte. Danach wurde das Pentan über eine 30-cm-Füllkörperkolonne bei einer Badtemp. von maximal 50°C abdestilliert. Der Rückstand (etwa 5 ml) wurde gaschromatographisch getrennt (GC 90P, 5 m 3/8" Teflon-Säule, 10% SE 30, 90°C), mit Hilfe der GC-MS-Kombination wurde gezeigt, daß sich drei C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>-Isomere gebildet hatten.

I (rel. Anteil 38%, rel. Ret.-Zeit 1.00): 95.0 mg (23%) *3,3,4,4-Tetramethyl-1,5-hexadien (14)*<sup>13)</sup>.

II (29%, 1.44): 72.0 mg (17%) *2,2,3,3-Tetramethylbicyclo[2.2.0]hexan (4)*. – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 0.82 (s, 6H), 0.97 (s, 6H), 2.21 (m, 4H), 2.52 (m, 2H). – MS (70 eV): *m/e* = 138 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub> Ber. 138.1409 Gef. 138.1409 ± 0.0002 (MS)

III (33%, 1.69): 83.0 mg (20%) 2,7-Dimethyl-2,6-octadien (13)<sup>13)</sup>.

**Thermolyse von 10b:** Eine Lösung von 12.0 mg 10b in 0.5 ml entgastem Toluol wurde unter Stickstoff in einer abgeschmolzenen 3 ml Glasampulle in einem Thermostaten 16 h auf 260°C erhitzt. Gaschromatographisch ließ sich nur ein einziges Produkt nachweisen und isolieren (GC 90P, 5 m 3/8" Teflon-Säule, 10% SE 30, 90°C). Es wurde anhand seines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums als 13<sup>13)</sup> identifiziert.

**1,1,2,2-Tetramethylcyclohexan:** Eine Mischung aus 60.0 mg 4,4,5,5-Tetramethylcyclohexen<sup>11)</sup> und einer Suspension von 20.0 mg vorhydriertem 10proz. Palladium/Aktivkohle in 2 ml Methanol wurde in einer Mikrohydrierapparatur hydriert, bis die Substanz die ber. Menge (10 ml) Wasserstoff aufgenommen hatte. Man zentrifugierte den Katalysator ab und isolierte das einzige neu entstandene Produkt gaschromatographisch (GC 90P, 1 m 3/8" Teflon-Säule, 10% SE 30, 60°C), Ausb. 43.0 mg (71%). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 0.86 (s, 12H), 1.17–1.57 (komplexes m, 8H). – MS (70 eV): m/e = 140 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub> (140.3) Ber. C 85.63 H 14.37 Gef. C 85.58 H 14.45

**Silber(I)-Salz-katalysierte Umlagerung von 2:** Eine Lösung von 20.0 mg 2 in 400 µl Hexadeuterio-benzol in einem NMR-Proberöhrchen wurde in einer Trockenbox mit etwa 10 mg Silberperchlorat versetzt. Sofort bildeten sich zwei Phasen, das NMR-Röhrchen wurde abgeschmolzen und 2 d bei Raumtemp. belassen. Zu diesem Zeitpunkt waren im NMR-Spektrum keine Cyclopropylprotonen mehr sichtbar, die Umlagerung dürfte allerdings schon erheblich früher vollständig gewesen sein. Die Lösung wurde mit 1 ml Benzol verdünnt und mit 0.5 ml wäßriger Natriumcyanid-lösung ausgeschüttelt. Die klare organische Phase wurde über Molekularsieb 4 Å getrocknet. Gaschromatographisch ließ sich nur ein neues Produkt nachweisen und isolieren (GC 920, 1 m 3/8" Teflon-Säule, 10% SE 30, 80°C): 15.0 mg (75%) *Tricyclo[6.2.0.0<sup>1,4</sup>]dec-4-en* (34). – <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.16 (m, 1H), 1.40 (m, 1H), 1.61 (m, 1H), 1.79 (m, 3H), 1.88 (m, 1H), 2.01 (m, 1H), 2.15 (m, 2H), 2.38 (m, 1H), 2.46 (m, 1H), 2.72 (m, 1H), 5.45 (m, 1H). – MS (70 eV): m/e = 134 (M<sup>+</sup>).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub> Ber. 134.1092 Gef. 134.1095 (MS)

Um die vermuteten kationischen Zwischenstufen bei dieser Umlagerung eventuell abzufangen, wurde 2 bei einem zweiten Versuch in Benzol/Methanol (1:1) mit AgClO<sub>4</sub> behandelt. Nach analoger Aufarbeitung konnte jedoch auch in diesem Fall nur 34 isoliert werden.

**Tricyclo[6.2.0.0<sup>1,4</sup>]decan (35):** Eine Lösung von 12.0 mg 34 in 0.5 ml Methanol wurde über 5.0 mg vorhydriertem 10proz. Palladium/Aktivkohle hydriert, bis die Wasserstoffaufnahme (≈ 2 ml) zum Stillstand kam. Die Mischung wurde zentrifugiert, vom Katalysator dekantiert und das einzige Produkt gaschromatographisch abgetrennt (GC 920, 1 m 3/8" Teflon-Säule, 10% SE 30, 80°C): Ausb. 8.0 mg (67%). – <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CCl<sub>4</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>): δ = 1.09–2.19 (komplexes m). – MS (70 eV): m/e = 136 (M<sup>+</sup>).

<sup>1)</sup> E. N. Cain, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1865.

<sup>2)</sup> L. A. Paquette und J. A. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 3215 (1970).

<sup>3)</sup> M. J. Goldstein und M. S. Benzon, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5119 (1972).

<sup>4)</sup> M. J. S. Dewar, S. Kirschner, H. W. Kollmar und L. E. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5242 (1974).

<sup>5)</sup> M. J. S. Dewar, G. P. Ford, M. L. McKee, H. S. Rzepa und L. E. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5069 (1977).

<sup>6)</sup> A. Komornicki und J. W. McIver jr., *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4553 (1976).

<sup>7)</sup> J. J. Gajewski und N. D. Conrad, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 6268 (1978).

<sup>8)</sup> J. C. Martin und J. W. Timberlake, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 978 (1970).

<sup>9)</sup> H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 1971; H.-D. Beckhaus und C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **110**, 878 (1977).

- <sup>10)</sup> Vorläufige Mitteilung; *D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 779.
- <sup>11)</sup> *D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, *Chem. Ber.* **116**, 1897 (1983).
- <sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> *C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz* und *S. G. Cohen*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 679 (1964). – <sup>12b)</sup> Eine Erklärung für die unterschiedliche Produktverteilung bei der Photolyse verschieden substituierter 2,3-Diazabicyclo[2.2.2]oct-2-ene wird gegeben von *P. S. Engel, D. W. Horsey, D. E. Keys, C. J. Nalepa* und *L. R. Soltero*, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 7108 (1983).
- <sup>13)</sup> *A. F. Thomas* und *W. Pawlack*, *Helv. Chim. Acta* **54**, 1822 (1971).
- <sup>14)</sup> *D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 783; *D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, *Chem. Ber.* **117**, 1128 (1984).
- <sup>15)</sup> *E. Schneider*, Dissertation, Univ. Köln 1976. Wir danken Prof. Dr. *W. Grimme*, Köln, für eine authentische Probe **12**.
- <sup>16)</sup> *J. K. Kochi, P. J. Krusic* und *D. R. Eaton*, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1877, 1879 (1969); *B. Mailard, D. Forrest* und *K. U. Ingold*, ebenda **98**, 7024 (1976); *A. Effio, D. Griller, K. U. Ingold, A. L. J. Beckwith* und *A. K. Serelis*, ebenda **102**, 1734 (1980); vgl. auch *M. Suzuki, S. I. Murahashi, A. Sonoda* und *I. Moritani*, *Chem. Lett.* **1974**, 267; *P. Bischof*, *Helv. Chim. Acta* **63**, 1434 (1980).
- <sup>17)</sup> *K. W. Ho* und *P. de Mayo*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 5725 (1979).
- <sup>18)</sup> Vgl. Übersicht bei *P. S. Engel*, *Chem. Rev.* **80**, 99 (1980).
- <sup>19)</sup> *W. R. Roth* und *G. Erker*, *Angew. Chem.* **85**, 510 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 503 (1973); *W. R. Roth, M. Biermann, G. Erker, K. Jelicich*, *Chem. Ber.* **113**, 586 (1980); *W. R. Roth, B. P. Scholz, R. Breuckmann, K. Jelicich* und *H.-W. Lennartz*, ebenda **115**, 1934 (1982).
- <sup>20)</sup> *W. R. Roth* und *M. Martin*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 3865.
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> *D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, *Angew. Chem.* **85**, 151 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 159 (1973). – <sup>21b)</sup> *W. Weber, I. Erden* und *A. de Meijere*, *Angew. Chem.* **92**, 387 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 387 (1980). – <sup>21c)</sup> *W. Weber, D. Kaufmann, I. Erden* und *A. de Meijere*, *Chem. Ber.*, in Vorbereitung.
- <sup>22)</sup> *L. Waffs, J. D. Fitzpatrick* und *R. Pettit*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 3253 (1965).
- <sup>23)</sup> *R. Noyori, T. Ishigami, N. Hayashi* und *H. Takaya*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1674 (1973).
- <sup>24)</sup> *P. Binger*, *Angew. Chem.* **84**, 352 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 309 (1972); vgl. auch *P. Binger* und *U. Schuchardt* in *M. Tsutsui*, *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, S. 271 ff., Plenum Publ. Corp., New York 1979, und dort zit. Lit.
- <sup>25)</sup> *A. H. Schmidt, U. Schirmer* und *J.-M. Conia*, *Chem. Ber.* **109**, 2588 (1976); modifizierte Vorschrift vgl. Lit.<sup>21c)</sup>.
- <sup>26)</sup> *L.-U. Meyer* und *A. de Meijere*, *Chem. Ber.* **110**, 2545 (1977).
- <sup>27)</sup> Diese Arbeit; die in der vorläufigen Mitteilung (*D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 789) wiedergegebene Tabelle enthält bei den log *A*-Werten von **1**, **2**, **4** und **28** Tippfehler.
- <sup>28)</sup> *R. Askani, L.-U. Meyer* und *A. de Meijere*, unpublierte Ergebnisse. Wir danken Prof. Dr. *R. Askani*, Gießen, für die Überlassung einer Probe; vgl. *R. Askani* und *W. Schwertfeger*, *Chem. Ber.* **110**, 3046 (1977).
- <sup>29)</sup> Vgl. *R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus* und *H.-J. Hansen*, *Helv. Chim. Acta* **60**, 1325 (1977), und dort zit. Lit.
- <sup>30)</sup> Vgl. Lit.<sup>3)</sup> und dort zit. Lit.
- <sup>31)</sup> In Perdeuteriotoluol-Lösung wurde für **2** von *J. F. M. Oth* mit Hilfe der Differentialthermoanalyse-Methode (vgl. *J. F. M. Oth*, *Angew. Chem.* **80**, 633 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 646 (1963)) ein nahezu übereinstimmender *E<sub>a</sub>*-Wert (147.7 ± 8.4 kJ/mol) und eine Isomerisierungsenthalpie von -43.8 kJ/mol gemessen. *J. F. M. Oth, D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, unpublierte Ergebnisse.
- <sup>32)</sup> Vgl. *A. Sinnema, F. van Rantwijk, A. de Koning, A. M. van Wijk* und *H. van Bekkum*, *Tetrahedron* **32**, 2269 (1976); *J. M. A. Baas, B. van de Graaf, F. van Rantwijk* und *A. van Veen*, ebenda **35**, 421 (1979).
- <sup>33)</sup> *A. de Meijere*, *Chem. Ber.* **107**, 1684 (1974).
- <sup>34)</sup> Vgl. *D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, *Chem. Ber.* **116**, 833 (1983).
- <sup>35)</sup> *H. J. Schneider, D. Kaufmann* und *A. de Meijere*, unpublierte Ergebnisse.
- <sup>36)</sup> *W. R. Roth* und *K. Enderer*, *Liebigs Ann. Chem.* **730**, 82 (1969).
- <sup>37)</sup> *K. B. Wiberg* und *R. A. Fenoglio*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 3395 (1968); *R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn jr.* und *M. Pomerantz*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4315 (1968).
- <sup>38)</sup> *W. v. E. Doering* und *J. C. Gilbert*, *Tetrahedron Suppl.* **7**, 397 (1966).
- <sup>39)</sup> *R. B. Turner, P. Goebel, B. J. Mallon, W. v. E. Doering, J. F. Coburn jr.* und *M. Pomerantz*, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 997.

- <sup>40)</sup> Vgl. Übersicht: *A. de Meijere*, *Angew. Chem.* **91**, 867 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 809 (1979), und dort zit. Lit.
- <sup>41)</sup> *C.-S. Chang* und *N. L. Bauld*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 7593 (1972).
- <sup>42)</sup> *B. Andersen* und *R. Srinivasan*, *Acta Chem. Scand.* **26**, 3468 (1972).
- <sup>43)</sup> *N. A. Sasaki*, *R. Zunker* und *H. Musso*, *Chem. Ber.* **106**, 2992 (1973).
- <sup>44)</sup> *J. Halpern*, *M. Sohn* und *J. Blum*, *Israel Chem. Soc., Israel Inst. Chem. Eng. 43rd Annual Meeting Abstr. of Papers*, S. 22 (1975).
- <sup>45)</sup> Vgl. *L. A. Paquette*, *Synthesis* **1975**, 347, und dort zit. Lit.
- <sup>46)</sup> *M. Sohn*, *J. Blum* und *J. Halpern*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 2694 (1979).
- <sup>47)</sup> Fa. Otto Fritz GmbH (NORMAG), Hofheim/Taunus, Typ A 9356.

[374/83]