

Notizen

1-Methyl-7-norbornyliden. Selektive Alkylverschiebung in Carbenen

Wolfgang Kirmse* und Joachim Streu

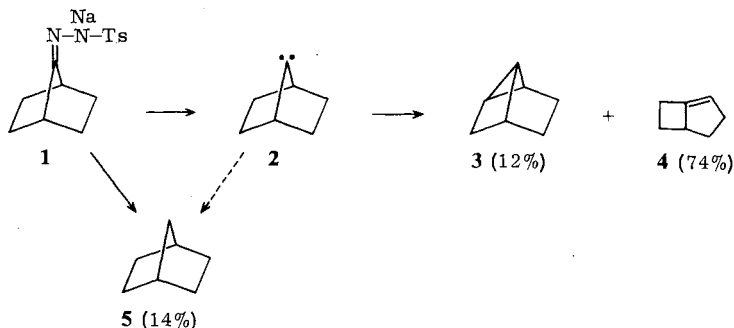
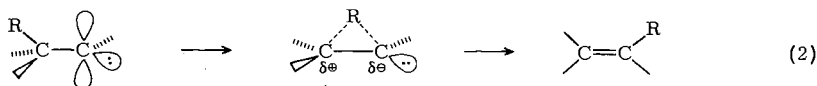
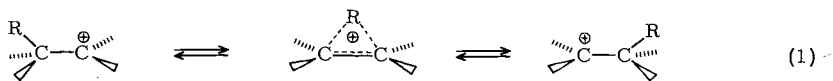
Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 28. Februar 1984

1-Methyl-7-norbornylidene. Selective Alkyl Shifts of Carbenes

1-Methyl-7-norbornylidene (**14**), generated from the sodium salt of the analogous tosylhydrazone (**7**), rearranges preferentially with migration of the C-1 – C-2 (C-1 – C-6) bond. The ratios of 2-methyl- over 5-methylbicyclo[3.2.0]heptenes (**15** + **16**: **20**) range from 5 (thermolysis, 290 °C) to 21 (photolysis, 25 °C).

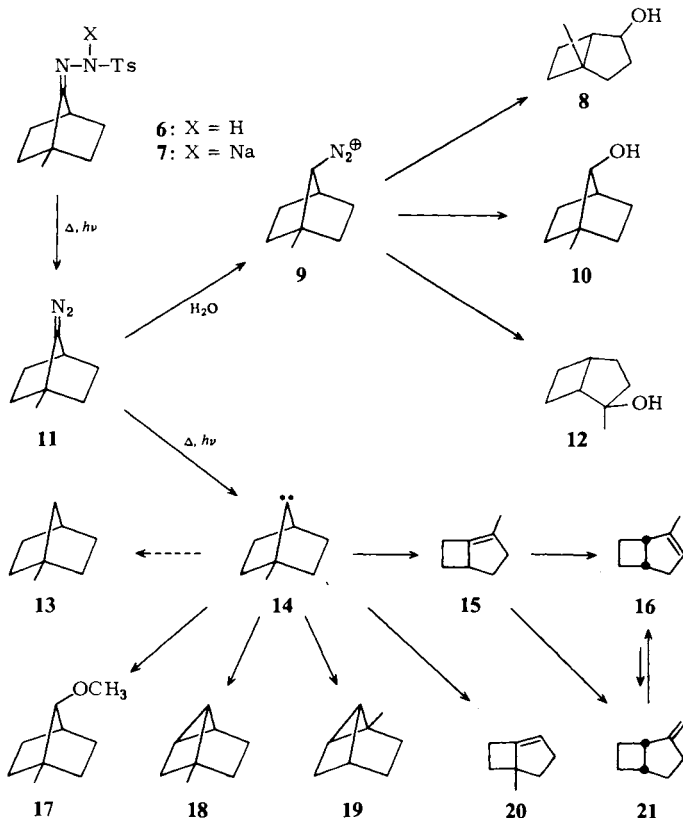
1,2-Alkylverschiebungen sind bei Carbokationen sehr häufig (Wagner-Meerwein-Umlagerung); ihre Richtung hängt u. a. von der Stabilisierung der positiven Ladung ab¹⁾ (Gl. 1). Obwohl auch die Chemie von Singulett-Carbenen durch das leere p-Orbital bestimmt wird, sind dort Alkylverschiebungen selten (Gl. 2). Sie werden nur dann zur Hauptreaktion, wenn die β - und γ -C-H-Ein-



schiebung erschwert ist²). Ein typisches Beispiel ist 7-Norbornyliden (**2**), das neben wenig Tricyclus **3** vorwiegend Bicyclo[3.2.0]hept-1-en (**4**) liefert³). (Das zusätzlich erhaltene Norbornan (**5**) ist wahrscheinlich kein Carben-Produkt, sondern entstammt einer Wolff-Kishner-ähnlichen Reaktion des Tosylhydrazons **1**, aus dem **2** erzeugt wurde.)

Im Gegensatz zu Carbokationen geben Carbene bei ihren Umlagerungen neutrale Produkte (Alkene). Falls jedoch die Alkylwanderung durch Wechselwirkung des leeren p-Orbitals mit einer σ -Bindung eingeleitet wird – wie für H-Verschiebungen bereits nachgewiesen⁴) – können intermediär Partialladungen auftreten (Gl. 2)⁵). Dann sollten ladungsstabilisierende Gruppen die Auswahl zwischen konkurrierenden Umlagerungen ähnlich wie bei Carbokationen beeinflussen. Die kürzlich publizierte Synthese des 1-Methyl-7-norbornanon⁶) ermöglichte es, dieser Frage nachzugehen.

Aus dem Natriumsalz **7** des 1-Methyl-7-norbornanon-tosylhydrazons (**6**) können wahlweise Carbokationen oder Carbene erzeugt werden. Bei Belichtung von **6** in 0,2 N NaOH wird die zunächst entstehende Diazoverbindung **11** zum Diazonium-Ion **9** protoniert. Als Endprodukte fanden wir 5-Methylbicyclo[3.2.0]heptan-*exo*-2-ol (**8**)⁷) (2%), 1-Methyl-7-norbornanol (**10**)⁶) (20%) und *endo*-2-Methylbicyclo[3.2.0]heptan-*exo*-2-ol (**12**)⁶) (78%). Erwartungsgemäß zeigt das hohe Verhältnis **12**:**8** die bevorzugte Bildung eines tertiären Carbokations an. Über Mechanismus und Stereochemie der kationischen Umlagerungen soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.



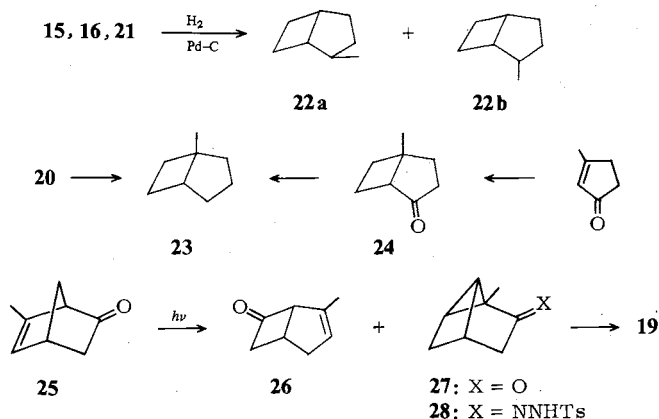
Unter aprotischen Bedingungen führt Thermolyse oder Photolyse von **7** zum 1-Methyl-7-norbornyliden (**14**). Als dessen Folgeprodukte wurden **15**–**21** in wechselnden Mengen nachgewiesen (Tab.). 1-Methylnorbornan (**13**)⁸⁾ entsteht vermutlich nicht aus **14**, sondern direkt aus **7** (s. o.).

Tab. Produktverteilung (%) der aprotischen Zersetzung von **7**

Bedingungen	13	15	16	18	19	20	21	$\frac{15 + 16 + 21}{20}$
290°C ^{a)}	3.8	58.9	5.1	5.5	4.0	14.8	7.9	4.9
270°C ^{a)}	7.1	68.2	4.5	3.3	3.0	12.5	1.4	5.9
250°C ^{a)}	4.9	74.7	2.4	3.0	2.6	11.1	1.3	7.1
Diglyme, 160°C	0.3	82.1	0.1	3.7	3.1	10.6	0.1	7.8
Diglyme, <i>hν</i> , 25°C ^{b)}	1.4	74.6	1.3	1.5	1.3	3.2	0.4	24

a) Blitzpyrolysen des trockenen **7** bei 10^{-3} – 10^{-4} Torr. Angegeben ist die Badtemperatur; die Reaktionstemperatur kann erheblich niedriger sein. – b) Zusätzlich entstanden 16.3% **17**.

Aus dem Produktgemisch der Blitzpyrolysen (Ausb. 50–70%) konnten außer **16** alle Komponenten durch präparative Gaschromatographie abgetrennt und spektroskopisch charakterisiert werden. Eine Vergleichsprobe von **16** wurde durch basenkatalysierte Isomerisierung von **21**⁶⁾ dargestellt. Die Konstitution von **15** folgt aus der chemischen Verschiebung der Methyl-Protonen ($\delta = 1.58$) und aus zwei Signalen quartärer, olefinischer C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum ($\delta = 140.62$, C-1; 126.15, C-2). Durch die ¹H-NMR-Spektren wurden **16** ($\delta = 1.61$, 2-CH₃; 5.23, 3-H) und **20** ($\delta = 1.08$, 5-CH₃; 5.13, 2-H) leicht unterschieden. Bei katalytischer Hydrierung entstanden aus **15**, **16** und **21** Gemische von *exo*- und (vorwiegend) *endo*-2-Methylbicyclo[3.2.0]heptan (**22**)⁹⁾; **20** lieferte 1-Methylbicyclo[3.2.0]heptan (**23**), das unabhängig durch Wolff-Kishner-Reduktion von 5-Methylbicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**24**)¹⁰⁾ dargestellt wurde.



Der Methylether **17** entsteht durch Reaktion von **14** mit Diglyme; eine Vergleichsprobe erhielten wir durch Methylierung von **10**. Etherspaltungen durch Carbene sind bekannt; sie verlaufen meist nach einem Ylid-Mechanismus¹¹⁾. Unklar bleibt, warum diese Reaktion nur bei der Photolyse, nicht aber bei der Thermolyse von **11** auftritt. Von den beiden durch γ -C–H-Einschiebung gebildeten Tricyclen war **18** bereits bekannt¹²⁾. Zur Synthese von **19** belichteten wir 6-Methyl-5-

norbornen-2-on (**25**)¹³) in Aceton, wobei 1,3-Acylverschiebung zu **26** und Di- π -methan-Umlagerung zu **27** etwa im Verhältnis 1:1 erfolgte. Reduktion des Tosylhydrazons **28** mit Lithiumalanat ergab **19** mit mäßiger Ausbeute (19%). Die γ -C-H-Einschiebung von **14** diskriminiert kaum zwischen 2,6-H und 3,5-H (geringer Einfluß von 1-CH₃); ihr Anteil entspricht etwa der Bildung von **3** aus **2** und nimmt mit steigender Temperatur zu.

Dagegen ist ein starker Einfluß der Methylgruppe auf die vorherrschende Alkylwanderung erkennbar. Die Alkene **16** und **21** entstehen durch (basenkatalysierte) Isomerisierung von **15**. Der Quotient (**15** + **16** + **21**): **20** gibt das Verhältnis an, in dem C-2,6 und C-3,5 wandern (Tab.). Wie üblich steigt die Selektivität mit abnehmender Temperatur; sie erreicht bei 25 °C (Photolyse) die Größenordnung der kationischen Umlagerung von **9**. Dies entspricht den Erwartungen an einen polaren Übergangszustand (Gl. 2).

Experimenteller Teil

1-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-7-on-p-toluolsulfonylhydrazon (**6**): 1.33 g (10.7 mmol) 1-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-7-on⁶⁾ in 10 ml Methanol und 2.20 g (11.8 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazin in 15 ml Methanol wurden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach 12 h bei -20 °C saugte man ab und kristallisierte aus Ethanol um; Ausb. 2.0 g (64%), Schmp. 155 °C. - NMR (CDCl₃): δ = 1.07 s (1-CH₃), 1.2-1.8 m (8H), 2.42 s (*p*-CH₃), 2.73 s, br (4-H), 7.21 und 7.80 dd (je 2 Aryl-H), 7.6 s, br (NH).

C₁₅H₂₀N₂O₂S (292.4) Ber. C 61.62 H 6.89 Gef. C 61.44 H 6.84

Zur Darstellung des Natriumsalzes **7** wurden 1.0 g (3.4 mmol) **6** in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran mit 0.12 g (4.0 mmol) Natriumhydrid-Dispersion (80% in Paraffinöl) 2 h bei Raumtemp. gerührt. Man gab 50 ml trockenes Pentan zu, saugte nach 1 h ab und trocknete im Ölvakuum; Ausb. 1.0 g (93%).

Photolyse von 7 in Wasser: 0.15 g (5 mmol) **6** in 50 ml 0.2 N NaOH wurden bei 25 °C 2 h mit einer Quecksilberdampflampe (HPK, 150 Watt, Quarzlampenges. Hanau) belichtet. Man gab *exo*-2-Methylbicyclo[2.2.1]heptan-*endo*-2-ol als Standard hinzu, sättigte mit Natriumchlorid und schüttelte mehrmals mit Ether aus (insgesamt 100 ml). Nach Trocknen über Natriumsulfat engte man durch Destillation über eine Kolonne auf 1-2 ml ein und analysierte mittels GC auf vier verschiedenen Säulen; Ausb. (GC) 72-78%. Neben **8**⁷⁾ (1.4%), **10**⁶⁾ (20.6%) und **12**⁶⁾ (77.4%) wurden 0.6% *exo*-2-Methylbicyclo[3.2.0]heptan-*endo*-2-ol⁶⁾ gefunden. Der Alken-Anteil lag unter 1%.⁶⁾

Blitzpyrolyse von 7: Man verwendete eine modifizierte Blitzpyrolyseapparatur der Fa. Otto Fritz (Hofheim) mit einer Turbopumpe (Turbovac 120, Leybold-Heraeus). In den erhitzten Pyrolysekolben (Metallbad), der 2-3 g ausgeheiztes silaniertes Kieselgel¹⁴⁾ enthielt, gab man aus einem Umkehrkolben in kleinen Portionen 1.0 g (3.2 mmol) **7**. Mit Hilfe des Druckmeßgerätes (Pennigvac PM 410, Leybold-Heraeus) wurde darauf geachtet, daß sich nach jeder Zugabe von **7** innerhalb weniger Sekunden der ursprüngliche Druck von ca. 10⁻⁴ Torr wieder einstellte (Gesamtdauer ca. 1 h). Die flüchtigen Reaktionsprodukte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle kondensiert, nach dem Auftauen gewogen (Ausb. 47-68%) und mittels GC analysiert: 129-m-Glaskapillarsäule, belegt mit Polypropylenglycol, 60 °C. Retentionszeiten (min): **13**⁸⁾ 20.8, **18**¹²⁾ 23.8, **19** 24.8, **20** 25.5, Toluol (Zersetzungsprodukt des *p*-Toluolsulfinats) 27.4, **15** 29.8, **21**⁶⁾ 31.3, **16** 32.9. Durch präp. GC (Carbowax + KOH auf Chromosorb W, 4.5 m, 60 °C) wurden **13** (13.7 min), **18** (27.3 min), **19** (29.2 min), **20** (33.8 min), **21** (43.5 min) und **15** (52.0 min) isoliert. **13**⁸⁾, **18**¹²⁾ und **21**⁶⁾ identifizierte man durch Vergleich ihrer Spektren mit Literaturangaben bzw. authentischen Proben.

2-Methylbicyclo[3.2.0]hept-1-en (**15**): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.3-1.65 m (2H), 1.58 s, br (CH₃), 1.7-2.1 m (2H), 2.13 q (*J* = 7.8 Hz, 1H), 2.35 m (1H), 2.53 m (2H), 2.91 m (1H). -

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.78$ q (CH_3), 28.45 t (C-4), 30.85 t (C-3), 35.70 t (C-6), 40.21 t (C-7), 49.95 d (C-5), 126.15 s (C-2), 140.62 s (C-1). Die Multiplizitäten sind dem off-resonance-Spektrum entnommen; die Zuordnung der Signale erfolgte in Analogie zu Bicyclo[3.3.0]oct-1-en¹⁵. Die Lösung von **15** in CDCl_3 zersetzte sich bei 25 °C innerhalb von 24 h; bei -78 °C konnte **15** längere Zeit aufbewahrt werden.

2-Methyltricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan (19): IR (Film): 3040, 3020, 2960, 2930, 2850, 1450, 1380, 1310, 1280, 1250, 1210, 1150, 1000, 950, 910, 840, 825, 780, 760, 745 cm^{-1} . – NMR (CCl_4): $\delta = 1.10$ m + s (1H + CH_3), 1.2–1.3 m (1H), 1.35–2.5 m (7H). (Synthese s. u.).

5-Methylbicyclo[3.2.0]hept-1-en (20): IR (Film): 3040, 2960, 2920, 2850, 2840, 1445, 1435, 1370, 1300, 1275, 1225, 1085, 1065, 1030, 920, 880, 800, 755 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): $\delta = 1.08$ s (CH_3), 1.61 dt ($J = 9.3$ und 8.6 Hz, 1H), 1.70 ddd ($J = 12.9, 7.9$ und 0.9 Hz, 1H), 1.75–1.9 m (2H), 2.00 dddd ($J = 14.3, 8.6, 3.9$ und 0.8 Hz, 1H), 2.35 dd ($J = 14.3$ und 7.4 Hz, 1H), 2.47 m (1H), 2.73 m (1H), 5.13 s, br (1H).

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 **15**: Gef. C 88.77 H 11.17

19: Gef. C 88.92 H 11.16

20: Gef. C 88.94 H 11.18

Thermolyse von 7 in Diglyme: 0.22 g (0.8 mmol) **7** wurden in 10 ml trockenem Diglyme (2,2'-Dimethoxydiethylether) 30 min bei 160 °C gerührt. Nach dem Abkühlen gab man 1,5-Cyclooctadien als Standard zu, goß in Wasser, extrahierte mit Pentan, wusch die Pentanauszüge mehrmals mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, engte durch Destillation über eine Kolonne ein und analysierte mittels GC (wie oben). Ausb. 10–12%, Produktverteilung vgl. Tab.

Photolyse von 7 in Diglyme: 0.22 g (0.8 mmol) **7** in 10 ml trockenem Diglyme wurden in einem Glasringgefäß 1–2 h mit einer Quecksilberdampfampe (HPK, 150 Watt) bestrahlt und wie bei der Thermolyse aufgearbeitet. Neben den bereits bekannten Produkten (Ausb. 5–8%) wurden 15–20% **17** (s. u.) gefunden. In der Tab. ist der Mittelwert mehrerer Ansätze angegeben.

2-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-en (16): 0.3 g (2.8 mmol) **21**⁶ und 0.3 g Natriumhydrid (60proz. Dispersion in Paraffinöl) wurden in 5 ml Dimethylsulfoxid 1 d bei 60 °C gerührt. Nach Zugabe von Wasser extrahierte man mit Pentan, wusch die Pentanauszüge gründlich mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und engte destillativ ein. Nach GC (wie oben) lagen 95% **16** (29.8 min) und 5% **21** (31.3 min) vor. **16** wurde durch präp. GC (4.5 m Carbowax + KOH) gereinigt. – IR (Film): 3030, 2960, 2920, 2890, 2850, 2835, 1640, 1445, 1385, 1335, 1300, 1280, 1235, 1220, 1200, 1180, 1165, 1145, 1080, 1055, 1005, 955, 925, 870, 810, 790, 750 cm^{-1} . – NMR (CDCl_3): $\delta = 1.5$ –1.75 (m, 2H), 1.61 s, br (CH_3), 1.94 d, br ($J = 16.3$ Hz, 1H), 2.0–2.25 m (2H), 2.4 m (1H), 2.75 qui ($J = 6.7$ Hz, 1H), 2.9 m (1H), 5.23 s, br (1H).

C_8H_{12} (108.2) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.79 H 11.08

Hydrierung von 15, 16 und 21: Die genannten Alkene wurden mit Palladium (10%) auf Kohle in Ether bei Raumtemp. und Normaldruck hydriert.

Edukt	Produkte	
	22a	22b
15	4.3	95.7
16	4.0	96.0
21	28.6	71.4

Die epimeren 2-Methylbicyclo[3.2.0]heptane (**22**)⁹ konnten durch präp. GC nicht getrennt werden; das NMR-Spektrum des Gemischs erlaubte eine Zuordnung auf Grund der CH_3 -Signale (jeweils d, $J = 6$ Hz) von **22a** ($\delta = 0.95$) und **22b** ($\delta = 0.78$).

1-Methylbicyclo[3.2.0]heptan (**23**): a) durch Hydrierung von **20**, wie oben. b) 1.0 g (8.1 mmol) 5-Methylbicyclo[3.2.0]heptan-2-on (**24**)¹⁰⁾, 1.5 g 80proz. Hydrazinhydrat, 1.5 g gepulvertes Kaliumhydroxyd und 30 ml Diethylenglycol wurden innerhalb von 2.5 h zum Rückfluß erhitzt. Danach destillierte man ein Gemisch von Hydrazin, Wasser und **23** ab (Ölbadtemp. 220 °C). Zum Destillat gab man Pentan, wusch mit verd. Salzsäure und Wasser, trocknete über Natriumsulfat, engte destillativ ein und isolierte **23** (0.12 g, 14%) durch präp. GC. – IR (Film): 2920, 2840, 1465, 1450, 1440, 1370, 1325, 1300, 1280, 1250, 1220, 1190, 1150, 1130, 980, 930 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ = 1.1–2.3 m (11H), 1.19 s (CH₃).

C₈H₁₄ (110.2) Ber. C 87.20 H 12.80 Gef. C 87.24 H 12.72

7-Methoxy-1-methylbicyclo[2.2.1]heptan (**17**): Die Methylierung von **10**⁶⁾ mit Natriumhydrid/Methyliodid folgte der Vorschrift für 2-Methoxy-1-methylbicyclo[2.2.1]heptan¹⁶⁾, Ausb. nach Reinigung durch präp. GC 55%. – IR (Film): 2950, 2910, 2890, 2870, 2820, 2700, 1455, 1365, 1330, 1310, 1270, 1260, 1230, 1210, 1190, 1150, 1130, 1100, 1040, 1000, 960, 935, 865, 830, 810, 790, 760 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ = 1.05 s (CH₃), 1.1–1.9 m (8H), 2.18 s, br (1H), 3.35 s (OCH₃).

C₉H₁₆O (140.2) Ber. C 77.09 H 11.50 Gef. C 76.97 H 11.48

2-Methyltricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan (**19**): a) 1.0 g (8 mmol) 6-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (**25**)¹³⁾ in 250 ml Aceton wurden 18 h mit einer Quecksilberdampfampe (HPK, 125 Watt) durch ein Pyrex-Filter bestrahlt. GC zeigte bei fast vollständigem Umsatz von **25** die Bildung von **26** (49.5%) und **27** (50.5%), die nach präp. GC rein erhalten wurden. *2-Methylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-7-on* (**26**): IR (Film): 3030, 2960, 2910, 2840, 1770, 1710, 1645, 1445, 1390, 1315, 1290, 1225, 1215, 1200, 1165, 1090, 1070, 1030, 1000, 965, 950, 920, 860, 825, 795, 750, 675 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ = 1.76 s, br (CH₃), 2.1–2.9 (4H), 3.0–3.5 m (1H), 4.0 m (1H), 5.44 s, br (1H).

2-Methyltricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan-3-on (**27**): IR (Film): 3030, 2980, 2960, 2930, 2900, 2860, 1720, 1460, 1415, 1365, 1310, 1270, 1230, 1205, 1150, 1100, 1065, 1015, 970, 920, 870, 840, 810 cm⁻¹. – NMR (CDCl₃): δ = 1.12 s (CH₃), 1.18 dd (*J* = 9.5 und 3.0 Hz, 1H), 1.81 q (*J* = 3.0 Hz, 1H), 1.85 d (*J* = 16.8 Hz, 1H), 2.25 dd (*J* = 16.8 und 5.3 Hz, 1H), 2.54 ddd (*J* = 9.5, 8.5 und 3.0 Hz, 1H), 2.67 m (1H), 2.74 m (1H).

C₈H₁₀O (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25 **19**: Gef. C 78.68 H 8.20

27: Gef. C 78.61 H 8.31

b) Nach der Vorschrift für **6** erhielt man aus **27** das *p*-Toluolsulfonylhydrazon **28** mit 70% Ausb., Schmp. (aus Ethanol) 198–199 °C.

C₁₅H₁₈N₂O₂S (290.4) Ber. C 62.05 H 6.25 N 9.65 Gef. C 62.06 H 6.31 N 9.78

1.0 g (3.4 mmol) **27** und 1.9 g (50 mmol) Lithiumalanat wurden in 50 ml trockenem Dioxan langsam zum Sieden erhitzt (bei 60–70 °C starkes Aufschäumen). Nach 2 h hydrolysierte man, verteilte zwischen Wasser und Pentan, wusch die Pentan-Phase gründlich mit Wasser, engte destillativ ein und isolierte **19** durch präp. GC (Ausb. 70 mg = 19%, Spektren und Analyse s. unter Blitzpyrolyse von **7**).

1) Zusammenfassungen: *D. Bethell* und *V. Gold*, Carbonium Ions, Academic Press, London 1967; *M. Saunders*, *J. Chandrasekhar* und *P. v. R. Schleyer* in Rearrangements in Ground and Excited States (Herausg. *P. de Mayo*), Academic Press, New York 1980, Vol. I, Chapter 1; *W. Kirmse*, Top. Curr. Chem. **80**, 125 (1979); Chemie in unserer Zeit **16**, 197 (1982).

2) Zusammenfassungen: 2a) *W. Kirmse*, Carbene Chemistry, 2nd Ed., Academic Press, New York 1971, Chapter 12; 2b) *W. J. Baron*, *M. R. De Camp*, *M. E. Hendrick*, *M. Jones jr.*, *R. H. Levin* und *M. B. Sohn* in Carbenes (Herausg. *M. Jones jr.* und *R. A. Moss*), Vol. I, p. 40–51, Wiley, New York 1973.

- 3) R. A. Moss und J. R. Whittle, Chem. Commun. **1969**, 314.
- 4) Zusammenfassung: M. Jones jr. und R. A. Moss, Reactive Intermediates, Vol. 2, p. 96, Wiley, New York 1981.
- 5) Zum Abfangen von „Kohlenstoffyliden“ aus Carben-Umlagerungen vgl. C. W. Jefford, J.-C. Rossier, J. A. Zuber, O. Kennard und W. B. T. Cruse, Tetrahedron Lett. **24**, 181 (1983).
- 6) W. Kirmse und J. Streu, Synthesis **1983**, 994.
- 7) P. G. Gassman und J. M. Pascone, J. Am. Chem. Soc. **95**, 7801 (1973).
- 8) G. S. Poindexter und D. J. Kropp, J. Org. Chem. **41**, 1215 (1976).
- 9) R. Schimpf und P. Heimbach, Chem. Ber. **103**, 2122 (1970).
- 10) R. L. Cargill und B. W. Wright, J. Org. Chem. **40**, 120 (1975).
- 11) Lit. ^{2a)}, S. 430–434.
- 12) L. A. Paquette, G. Zon und R. T. Taylor, J. Org. Chem. **39**, 2677 (1974).
- 13) H. Krieger und S.-E. Masar, Suom. Kemistil. B **42**, 1 (1969); B **43**, 318 (1970); H. L. Goering und C. S. Chang, J. Org. Chem. **40**, 2565 (1975).
- 14) H. Dürr, H. Nickels, L. A. Pacala und M. Jones jr., J. Org. Chem. **45**, 973 (1980).
- 15) J. K. Whitesell und R. S. Matthews, J. Org. Chem. **42**, 3878 (1977).
- 16) K. Banert, W. Kirmse und H.-J. Wroblowsky, Chem. Ber. **116**, 2474 (1983).

[72/84]