

Chem. Ber. **118**, 4965–4986 (1985)

Umlagerungen von Pentacyclododecykationen

*Wolfgang Kirmse** und *Joachim Ritzer*Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

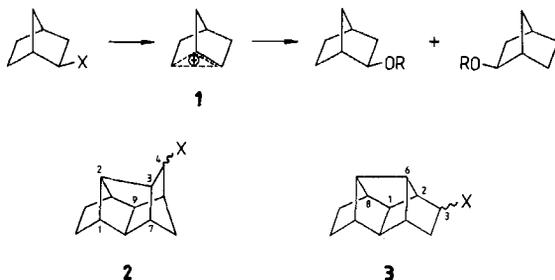
Eingegangen am 15. April 1985

Pentacyclododecykationen (**29**–**32**) wurden als Modelle verzerrter 2-Norbornylkationen untersucht. Bei Erzeugung von **30** und **32** durch Solvolyse (Brosylate **8** und **20**) oder durch Desaminierung (Amine **10** und **21**) erfolgte Wagner-Meerwein-Umlagerung in Konkurrenz zum Lösungsmittelangriff. Die epimeren Edukte **3x** und **3n** reagierten mit hoher *exo*-Selektivität. Im Gegensatz dazu gaben die *endo*-Edukte **2n** (**12**, **13**) große Anteile an *endo*-Produkten. Die retentive Substitution an **2n** schreiben wir dem verbrückten Ion **29** zu, das unabhängig durch Protonierung des Hexacyclododekans **28** erzeugt wurde. Rasche, degenerierte Alkylverschiebung in **30** wurde mit Hilfe von D-Markierung nachgewiesen ($[4\text{-D}]\text{-30} \rightleftharpoons [3\text{-D}]\text{-30}$). Folgeumlagerungen ($[3\text{-D}]\text{-30} \rightarrow [6\text{-D}]\text{-32}$) zeigen an, daß die verbrückte Struktur **31** nicht wesentlich energieärmer ist als **30**. – Pentacyclododecykationen zeigen folgende, für ein Norbornylsystem ungewöhnliche Eigenschaften: (1) relativ langsame Wagner-Meerwein-Umlagerung, (2) rasche *endo,endo*-3,2-Verschiebung, (3) reichliche Bildung von **29** (eines 7-verbrückten Norbornylkations); alle Befunde sind durch die Verzerrung der Norbornyl-Geometrie erklärbar. – Weniger nucleophile Medien führten zur Fragmentierung von **30** und/oder **32**. In Trifluoressigsäure wurde das Tetracyclododecenylation **64** selektiv gebildet und abgefangen. Die Dehydratisierung von **7** an Aluminiumoxid (275°C) öffnete einen bequemen Zugang zum Alken **17**. Nebenprodukte (**47**, **50**, **51**) entstanden durch konkurrierende Fragmentierungs-Eliminierungs-Reaktionen.

Rearrangements of Pentacyclododecyl Cations

Pentacyclododecyl cations (**29**–**32**) have been investigated as models for distorted 2-norbornyl cations. When **30** and **32** were generated by solvolysis (brosylates **8** and **20**) or by nitrous acid deamination (amines **10** and **21**), Wagner-Meerwein rearrangement occurred competitively with solvent capture. Both epimeric precursors, **3x** and **3n**, reacted with high *exo*-selectivity. In contrast, *endo*-precursors **2n** (**12**, **13**) produced major quantities of *endo*-products. Retentive displacement at **2n** is attributed to intervention of the bridged ion **29**, generated independently by protonation of the hexacyclododecane **28**. A rapid, degenerate alkyl shift in **30** was detected by means of a deuterium label ($[4\text{-D}]\text{-30} \rightleftharpoons [3\text{-D}]\text{-30}$). Subsequent rearrangement ($[3\text{-D}]\text{-30} \rightarrow [6\text{-D}]\text{-32}$) suggests that the bridged structure **31** is not significantly lower in energy than **30**. – Thus, pentacyclododecyl cations show several features uncommon to a norbornyl system: (1) relatively slow Wagner-Meerwein rearrangement, (2) fast *endo,endo*-3,2-shifts, and (3) abundant formation of **29** (a 7-bridged norbornyl cation), all explicable in terms of the distorted norbornyl geometry. – Less nucleophilic media led to fragmentation of **30** and/or **32**. In trifluoroacetic acid the tetracyclododecenylation **64** was formed and trapped selectively. The dehydration of **7** on alumina (275°C) provided a convenient route to the alkene **17**. Minor products (**47**, **50**, **51**) arose via competitive fragmentation-elimination paths.

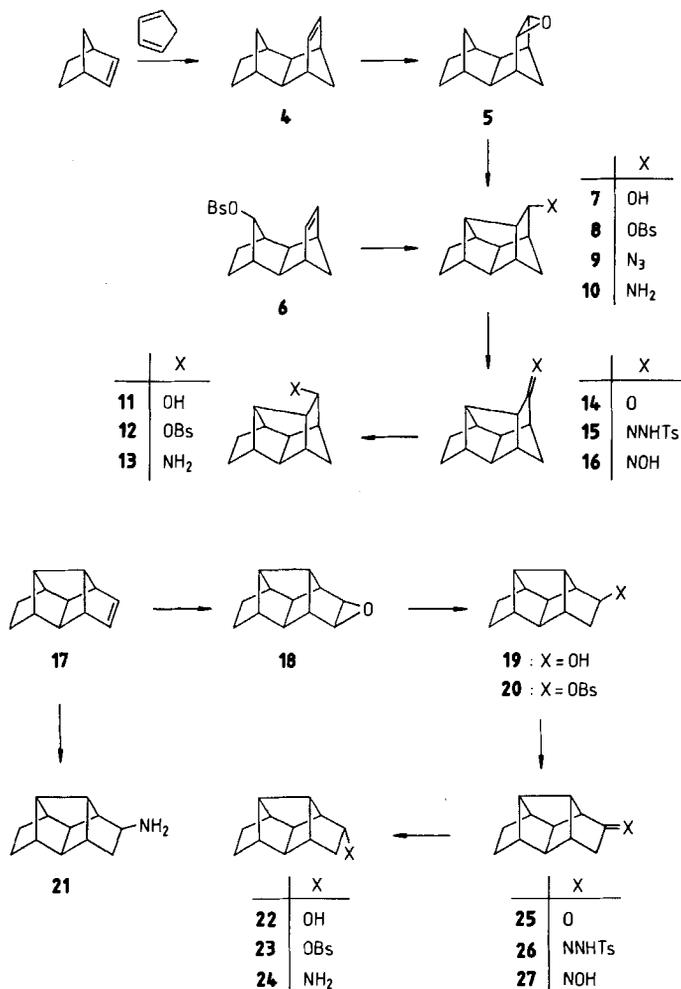
Spektroskopische Messungen in Supersäuren¹⁾ und in festem Zustand²⁾ lassen kaum noch Zweifel an der verbrückten Struktur **1** des 2-Norbornylkations. Die Übertragung dieser Ergebnisse auf nucleophile Lösungsmittel ist nicht zwingend³⁾, doch erklärt **1** sowohl die rasche Wagner-Meerwein-Umlagerung wie auch die hohe *exo*-Selektivität des solvolytisch erzeugten 2-Norbornylkations^{4,5)}. Von besonderem Interesse für die Theorie der σ -Delokalisierung sind Struktureinflüsse, die das Energieprofil verändern. So wird durch Akzeptorsubstituenten in 6-Stellung die Wagner-Meerwein-Umlagerung verlangsamt⁶⁾ oder völlig unterbunden⁷⁾. Auf andere Ursachen (Ringspannung?) muß die unterschiedliche Produktverteilung bei Solvolysen der Pentacyclododecan-Derivate **2** und **3** zurückgehen⁸⁾. Wir berichten über eine genauere Untersuchung dieser Systeme.



1. Synthesen

Das erstmals von *Winstein*⁹⁾ durch Solvolyse von **6** erhaltene Pentacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{5,9}]dodecan-*exo*-4-ol (**7**) ist nach *Nordlander*¹⁰⁾ bequem in drei Stufen aus Norbornen zugänglich. Aus dem Epoxid **5** des Norbornen-Cyclopentadien-Addukts **4** wird durch α -Eliminierung mit Lithiumdiethylamid ein Carben erzeugt, dessen C–H-Einschiebung **7** ergibt. Durch Abwandlung der Originalvorschrift konnten wir die Ausbeute dieses Schritts auf 90% steigern. Oxidation von **7** (Pyridiniumchlorochromat, 83%) führte zum Keton **14**, aus dem das Tosylhydrazon **15** und das Oxim **16** dargestellt wurden. Lithiumalanat-Reduktion von **14** lieferte den *endo*-Alkohol **11** (**11**:**7** = 97:3), katalytische Hydrierung (Platindioxid, Eisessig) des Oxims **16** das *endo*-Amin **13**. Die invertierende Substitution des *endo*-Brosylats **12** mit Tetraethylammoniumazid in Aceton ergab das *exo*-Azid **9** (mit Natriumazid in Dimethylsulfoxid entstand vorwiegend Keton **14**), aus dem durch Lithiumalanat-Reduktion das *exo*-Amin **10** erhalten wurde (**10**:**13** = 90:10). Isomerenfreie Amine wurden durch Umkristallisieren ihrer Hydrochloride gewonnen.

Die Darstellung der Pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodecanderivate ging vom Alken **17**¹¹⁾ aus (zur Synthese von **17** vgl. 4.), dessen Epoxid **18** mit Lithiumtriethylboranat zum *exo*-Alkohol **19** geöffnet wurde. Die Umwandlung zum *endo*-Alkohol **22** bzw. *endo*-Amin **24** über das Keton **25** bzw. Oxim **27** erfolgte wie oben, während das *exo*-Amin **21** direkt aus **17** durch Hydroborierung/Aminierung (mit Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure)¹²⁾ zugänglich war.



2. Bildung von Pentacyclododecykationen durch Solvolyse und Desaminierung

Für die Acetylyse des *exo*-Brosylats **8** stimmen unsere Ergebnisse annähernd mit den früher⁸⁾ erhaltenen überein (in Lit.⁸⁾ ist die Reaktionstemperatur nicht angegeben). Neben **7** und **19** fanden wir auch etwas *endo*-Alkohol **11**. Deutlich mehr **11** entstand bei der Acetylyse des bisher nicht untersuchten *endo*-Brosylats **12**. In Aceton/Wasser nahm die Bildung von **11** aus **12** weiter zu (Tab. 1); sie erreichte bei der Desaminierung des *endo*-Amins **13** fast 70% (Tab. 2). In der gleichen Reihenfolge (Brosylat in Eisessig, Brosylat in Aceton/Wasser, Desaminierung) nahm die Wagner-Meerwein-Umlagerung (Bildung von **19**) ab. Mit Hilfe der Produktverteilungen der epimeren Amine **10** und **13** läßt sich abschätzen, daß die Umsetzung des Tosylhydrazons **15** zu ca. 85% über das *exo*-Diazonium-Ion

verläuft. (Bei der Photolyse von Tosylhydrazon-Salzen entstehen primär Diazoverbindungen¹³⁾, die durch Wasser zu Gemischen epimerer Diazonium-Ionen protoniert werden.) Im Gegensatz zur Pentacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{5,9}]dodecan-Reihe gaben die Pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodec-3-ylamine (**21**, **24**) und das Tosylhydrazon **26** sehr ähnliche Produktverteilungen. Unabhängig von der Stellung der Abgangsgruppe dominierte der *exo*-Alkohol **19** (Tab. 2).

Tab. 1. Solvolysen der Brosylate **8**, **12**, **20** und **23**

Edukt, Bedingungen	Produkte ^{a)}			X ^{b)}
	7	11	19	
6 , HOAc ⁸⁾	90.1		9.9	
8 , HOAc ⁸⁾	65.4		34.6	
20 , HOAc ⁸⁾	8.5		91.2	
23 , HOAc ⁸⁾	4.9		95.1	
8 , HOAc/NaOAc, 60°C	71.4	2.8	25.8	—
12 , HOAc/NaOAc, 60°C	72.1	10.9	14.9	2.1 ^{b)}
8 , Aceton/H ₂ O (2:1), Rückfl.	83.8	1.1	15.1	—
12 , Aceton/H ₂ O (2:1), Rückfl.	52.4	42.8	3.6	1.2 ^{b)}

^{a)} Bei Acetolysen nach Lithiumalanat-Reduktion der Acetate. — ^{b)} Ein nicht identifizierter Alkohol.

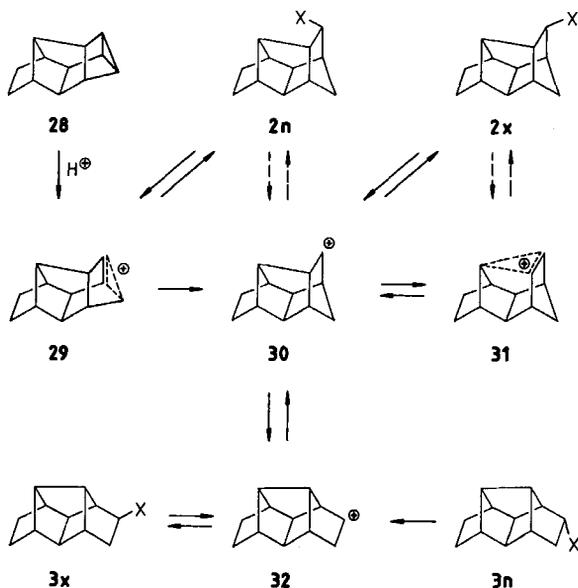
Tab. 2. Desaminierungsreaktionen in Wasser

Edukt, Bedingungen	Produkte				
	7	11	19	22	X
10 , HClO ₄ (pH 3.5), NaNO ₂	89.7	2.5	7.8	—	—
13 , HClO ₄ (pH 3.5), NaNO ₂	26.7	68.8	2.0	—	2.5
15 , 0.1 N NaOH, <i>hν</i>	82.0	12.8	4.7	—	0.5
21 , HClO ₄ (pH 3.5), NaNO ₂	4.0	—	94.6	1.4	—
24 , HClO ₄ (pH 3.5), NaNO ₂	5.1	—	94.3	0.6	—
26 , 0.1 N NaOH, <i>hν</i>	4.2	—	95.2	0.6	—

Unsere Resultate bestätigen, daß die nucleophile Substitution der Pentacyclocdodecylkationen **30** und **32** wirksam mit ihrer gegenseitigen Umlagerung konkurriert. Wie bei einer Aktivierungsbarriere zwischen **30** und **32** zu erwarten, nimmt die Umlagerung mit steigender Temperatur und abnehmender Nucleophilie des Lösungsmittels zu. Im Gegensatz zum Norbornylkation (**1**) ist es daher nicht möglich, **30** und **32** als „Grenzstrukturen“ eines verbrückten Ions anzusehen. Trotzdem führt die Substitution von **32** zu einem hohen *exo*:*endo*-Verhältnis (ca. 100:1). Ebenso wie frühere Beispiele^{3,7)} zeigt **32**, daß die *exo*-Selektivität von Norbornylkationen nicht an eine verbrückte Struktur gebunden ist.

Die Produktbildung aus Pentacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{5,9}]dodecan-Edukten (**2**) erfordert (mindestens) zwei kationische Zwischenstufen verschiedener Stereoselektivität. Als Vorstufe der *endo*-Produkte **2n** kommt das verbrückte Ion **29** und das

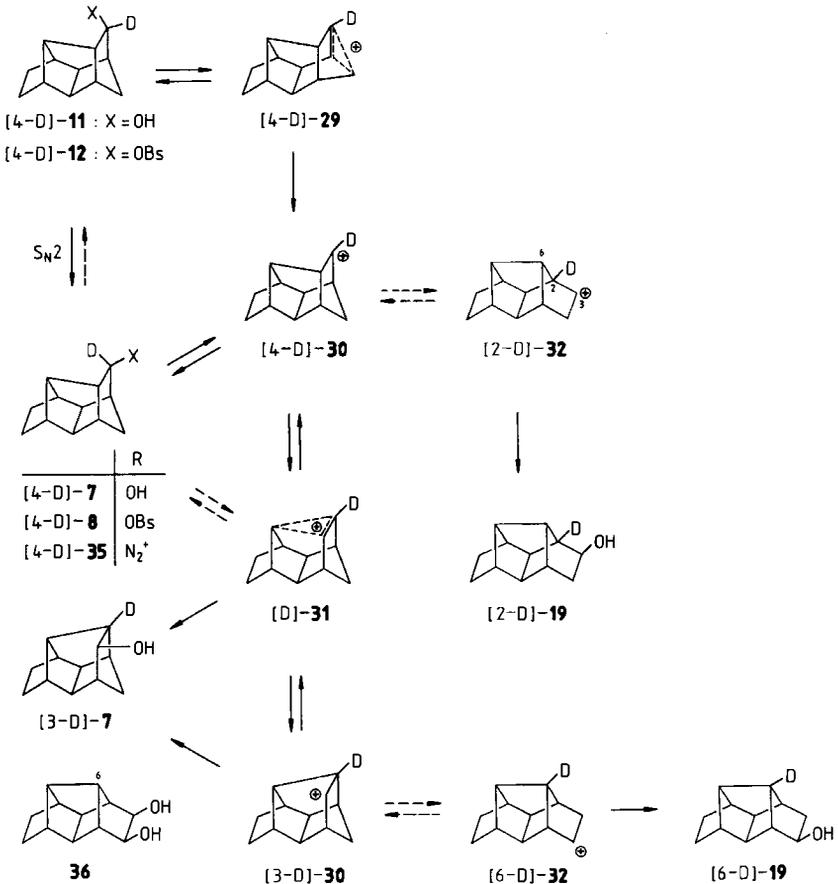
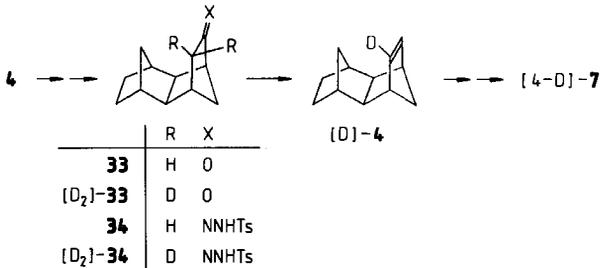
offene Ion **30** in Frage, während die *exo*-Produkte **2x** ebenfalls aus **30** und aus dem verbrückten Ion **31**⁹⁾ hervorgehen können. Für **29** und gegen **30** als Vorstufe der *endo*-Produkte **2n** sprechen folgende Argumente: 1) Die Umlagerung **3**→**2** muß über **30** verlaufen, liefert aber keine *endo*-Produkte. 2) Die Protonierung des Hexacyclododecans **28** (s.u.) gibt eine ähnliche Produktverteilung wie die Desaminierung des *endo*-Amins **13**. Aus **28** und **13** wird die gleiche Zwischenstufe **29** auf verschiedenen Wegen erzeugt.



Das Auftreten von **31** verlangt Äquivalenz der Positionen 3 und 4. Zum Nachweis eignet sich eine Deuterium-Markierung an C-4. Deuterierte Diazonium-Ionen [4-D]-**35** (vorwiegend *exo*, s.o.) sind durch Belichtung des Tosylhydrazons **15** in D₂O/DONa zugänglich. Durch Reduktion des Ketons **14** mit LiAlD₄ erhielten wir den *endo*-Alkohol [4-D]-**11** und hieraus das Brosylat [4-D]-**12**. Versuche zur invertierenden Substitution von [4-D]-**12** mit Tetraethylammoniumacetat in Aceton waren von partieller D-Verteilung begleitet. Zur Darstellung des deuterierten *exo*-Alkohols [4-D]-**7** und seines Brosylats [4-D]-**8** beschränkten wir daher folgenden Weg: Hydroborierung/Oxidation von **4** ergab das Keton **33**⁹⁾. Aus ungeklärten Gründen führte die *Shapiro*-Reaktion¹⁴⁾ des Tosylhydrazons **34** mit D₂O-Aufarbeitung nur zu deuteriumfreiem Alken **4**. Wir tauschten deshalb die α -Wasserstoffe von **33** gegen Deuterium aus (CH₃OD/CH₃ONa) und unterwarfen das deuterierte Tosylhydrazon [D₂]-**34** der *Shapiro*-Reaktion. Hieraus erhaltenes [D]-**4** (0.8 D in Vinylposition, δ 5.9) wurde wie oben über das Epoxid [D]-**5** in den *exo*-Alkohol [4-D]-**7** umgewandelt, der 0.4 D ausschließlich in 4-Stellung trug (δ 4.0, ²H-NMR).

Acetolyse des *exo*-Brosylats [4-D]-**8** und Zerfall der Diazonium-Ionen [4-D]-**35** in Wasser führten zu gleichmäßiger Verteilung des Deuteriums auf die Posi-

tionen 3 und 4 des *exo*-Alkohols 7. Dagegen ergab das *endo*-Brosylat [4-D]-12 einen Überschuß an [4-D]-7, der durch Beteiligung einer direkten, invertierenden Substitution (k_s -Prozeß) erklärt werden kann. Der aus [4-D]-12 und [4-D]-35



gebildete *endo*-Alkohol **11** war ausschließlich in 4-Position markiert (Tab. 3). Diese Befunde bestätigen unsere Vorstellung, daß *exo*- und *endo*-Produkte aus verschiedenen Kationen hervorgehen. Zwischen rasch äquilibrierenden offenen Ionen ([4-D]-**30**, [3-D]-**30**) und einer verbrückten Struktur [D]-**31** kann die D-Verteilung in **7** nicht unterscheiden.

Tab. 3. Deuteriumverteilung bei Umsetzungen von [4-D]-**8**, [4-D]-**12** und [4-D]-**35** ($^2\text{H-NMR}$)

Edukt, Bedingungen	7		11	19	
	4-D	3-D	4-D	2-D	6-D
[4-D]- 8 , HOAc, 60°C	50.1	49.9		73	27
[4-D]- 12 , HOAc, 60°C	64.8	35.2	100	70	30
[4-D]- 12 , Aceton/H ₂ O, RF	60.0	40.0	100		n. b.
15 , 0.1 N NaOD, <i>hν</i>	50.8	49.2	100	80	20

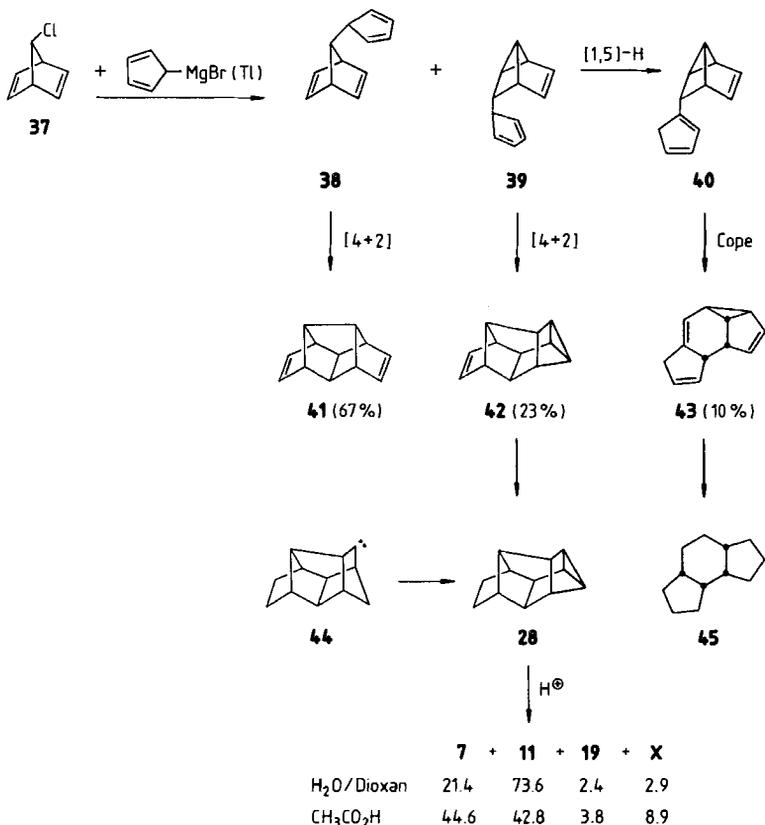
Eine Möglichkeit zur Differenzierung bietet die Umlagerung zu **32** bzw. **19**, die nur von **30** oder direkt vom Edukt (**8**, **35**) ausgehen kann (konzertierte Ionisierung und Alkylverschiebung), aber nicht von **31**. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (250 MHz) von **19** zeigt ein Brückenkopf-Proton deutlich abgesetzt bei δ 2.26, während die Signale fünf weiterer Protonen überlappend bei δ 1.95–2.05 erscheinen. Wir schreiben 6-H das Signal bei δ 2.26 zu, weil dieses hervorgehobene Proton im Diol **36** noch weiter zu tiefem Feld (δ 2.56) verschoben ist. Die Richtigkeit dieser Zuordnung vorausgesetzt, erhielten wir aus unseren markierten Edukten 20–30% [6-D]-**19**. Dies spricht für das Auftreten von [3-D]-**30** und gegen eine tiefe Energiemulde von [D]-**31**.

3. Darstellung und Acidolyse von Hexacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,6}.0^{5,9}]dodecan (**28**)

Nach Battiste und Timberlake¹⁵⁾ führt die Umsetzung von 7-Chlornorbornadien (**37**) mit Cyclopentadienylthallium zum Dien **41** und einem Gemisch isomerer Dihydro-*as*-indacene. Wir fanden neben **41** (das wir anfangs als Ausgangsmaterial für **19** in Betracht zogen) keine Dihydro-*as*-indacene, sondern zwei Isomere von **41**. Die gleichen Produkte entstanden in ähnlicher Zusammensetzung, aber deutlich besserer Ausbeute (30–35%) aus **37** und Cyclopentadienylmagnesiumbromid in siedendem Ether. Der kleinsten Komponente (10%) ordnen wir auf Grund der Spektren (exp. Teil) und der Hydrierung zu Dodecahydro-*as*-indacen (**45**)¹⁶⁾ die Konstitution **43** zu. Das zweite Nebenprodukt **42** (23%) enthielt laut NMR nur eine Doppelbindung, die mit Diimin unter Bildung von **28** hydriert werden konnte (bei katalytischer Hydrierung wurden zwei Mol Wasserstoff aufgenommen). Die Konstitution von **28** wird durch seine Entstehung aus dem Carben **44**¹⁷⁾ und durch die säurekatalysierte Hydratisierung zu **7** und **11** belegt.

Folgende Reaktionswege zu den Kohlenwasserstoffen **41**–**43** erscheinen plausibel: Bei kinetisch kontrollierter nucleophiler Substitution liefert **37** Gemische bicyclischer und tricyclischer Verbindungen^{18,19)}. Entsprechend sind hier **38** und

39 als Primärprodukte anzunehmen, die durch intramolekulare Diels-Alder-Reaktion **41** und **42** ergeben. 1,5-H-Verschiebung in **39** und anschließende Cope-Umlagerung führt zu **43**, das Vorstufe der in Lit.¹⁵⁾ (aber nicht von uns) gefundenen Dihydro-*as*-indacene sein könnte.



Alkylverbrückte Carbokationen werden bei Wagner-Meerwein-Umlagerungen, aber auch bei (Ecken-)Protonierung von Cyclopropanen durchlaufen^{5b)}. Den hohen Anteil an *endo*-Alkohol **11** unter den Acidolyseprodukten von **28** schreiben wir der primär entstehenden Zwischenstufe **29** zu, die sich zum weniger gespannten, *exo*-selektiven Kation **30** öffnet. Daher steigt das Verhältnis 7:11 beim Übergang von Wasser/Dioxan zur weniger nucleophilen Essigsäure an.

4. Dehydratisierung der Pentacyclododecanole an Aluminiumoxid

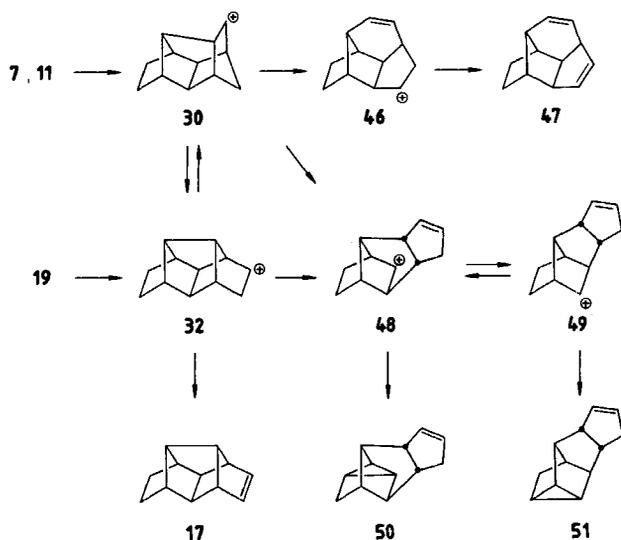
Die geringe gegenseitige Umlagerung der Pentacyclododecylkationen **30** und **32** in nucleophilen Lösungsmitteln bewog uns zur Anwendung verschärfter Reaktionsbedingungen. Zur katalysierten Dehydratisierung²⁰⁾ ließen wir die Alkohole

7, 11 und 19 bei 275–280°C durch ein mit Aluminiumoxid gefülltes Glasrohr strömen (Ausgangsdruck < 0.05 Torr). An neutralem Aluminiumoxid entstand als Hauptprodukt Pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{3,12}.0^{7,11}]dodec-3-en (17); die Produktverteilung war bei allen Edukten ähnlich (Tab. 4). Die Dehydratisierung von 7 macht 17 schneller und bequemer zugänglich als die Synthese durch Domino-Diels-Alder-Reaktion¹¹). Zur weiteren Umsetzung kann das Rohprodukt (80% Ausb., 85% 17) verwendet werden, da der Alkohol 19 gut kristallisiert.

Tab. 4. Produktverteilung (%) der Dehydratisierung von Pentacyclododecanolen an Aluminiumoxid bei 275°C

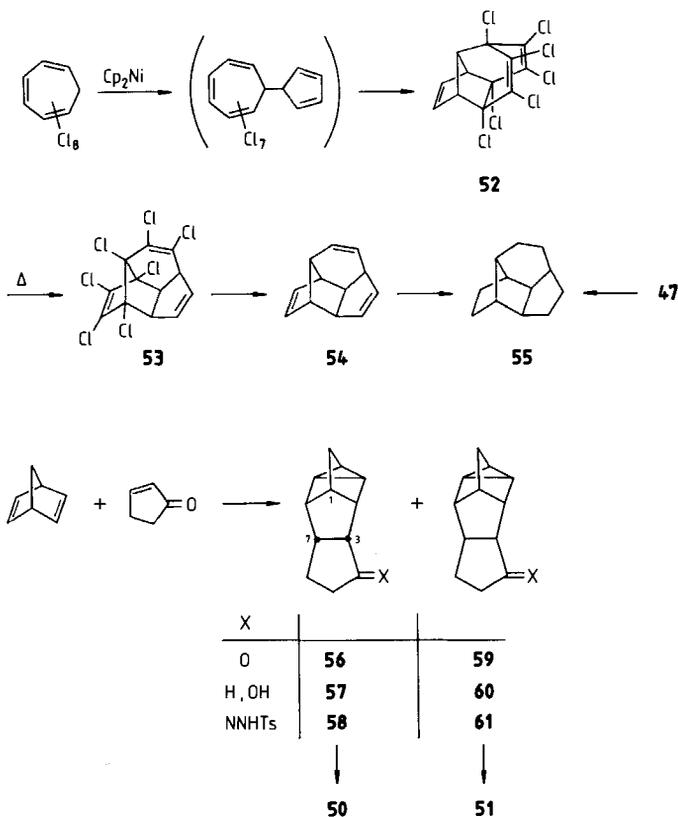
Edukt	Al ₂ O ₃	17	47	50	51
7	basisch ^{a)}	92	1	2	5
7	neutral	85	3	5	7
7	sauer	37	42	17	4
11	neutral	85	4	4	7
19	neutral	76	12	9	2

^{a)} Unvollständiger Umsatz



Vom Standpunkt der kationischen Umlagerungen interessierten auch die Nebenprodukte der Dehydratisierung, die an saurem Aluminiumoxid vermehrt gebildet wurden. Während 47 zwei Doppelbindungen enthält, zeigten Hochfeldsignale in den ¹³C-NMR-Spektren der sehr ähnlichen Verbindungen 50 und 51 Cyclopropanringe zusätzlich zu einer Doppelbindung an. Die auf Grund plausibler Fragmentierungsreaktionen (30 → 46; 30, 32 → 48) vorhersehbaren Konstitutionen wurden wie folgt bestätigt: Das Molekülgerüst von 47 war bekannt. Durch Um-

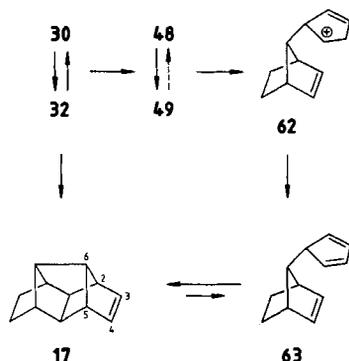
setzung von Nickelocen mit Octachlorcycloheptatrien entsteht **52**, dessen thermische Umlagerung **53** ergibt²¹). Wir erhielten durch Enthlogenierung (Na/*tert*-Butylalkohol/THF) von **53** das Trien **54**. Katalytische Hydrierung von **47** und von **54** führte zum gleichen Tetracyclododecan **55**.



Durch Umsetzung von Norbornadien mit 2-Cyclopenten-1-on (Benzol, 175°C) entstand mit 12% Ausbeute ein präparativ nicht trennbares Gemisch (1.2:1) der Homo-[4 + 2]Addukte **56** und **59**. Lithiumalanat-Reduktion lieferte die Alkohole **57** und **60** (vermutlich mit *endo*-Stellung der OH-Gruppe), deren Trennung durch HPLC gelang. **57** ist wahrscheinlich die Komponente mit kürzerer Retentionszeit (stärker abgeschirmter OH-Gruppe). Durch Oxidation der Alkohole wurden die Ketone regeneriert und aus ihren Tosylhydrazonen **58** und **61** durch Shapiro-Reaktion¹⁴) die Alkene **50** und **51** erhalten. Die Synthese bestätigt, daß sich **50** und **51** nur durch die Konfiguration an C-3 und C-7 unterscheiden. Mechanistisch ist das Auftreten von **51** durch die Umlagerung **48** → **49** zu erklären, die einer *exo*-2,3-Alkylverschiebung im Norbornylkation (Nametkin-Umlagerung) entspricht.

Die Bildung von **17** läßt sich am einfachsten als Deprotonierung von **32** formulieren, könnte aber auch als weitergehende Fragmentierung von **48**, **49** zu **62**, gefolgt von Depro-

tonierung und [4 + 2]Cycloaddition ablaufen. Wegen rascher 1,5-H-Verschiebungen müßte das Auftreten von **63** zu statistischer Verteilung einer D-Markierung im Fünfring führen. Die Aussagekraft eines entsprechenden Versuchs wird leider dadurch eingeschränkt, daß bereits Erhitzen von [3-D]-**17** zu einer gleichmäßigen D-Verteilung auf die Positionen 2–6 führt¹⁷). Immerhin wurde bei der Dehydratisierung von [4-D]-**11** an neutralem Aluminiumoxid eine solche Verteilung nicht erreicht, so daß wenigstens ein Teil von **17** direkt aus **32** hervorgehen dürfte (Tab. 5).

Tab. 5. Deuteriumverteilung in **17** (%)

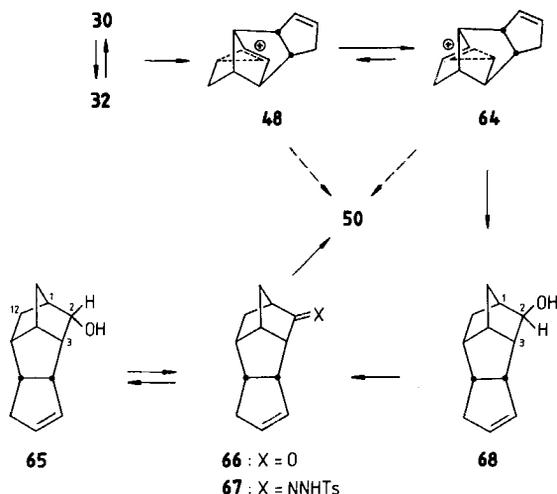
	2,5	3,4	6
[4-D]- 11 , Al ₂ O ₃ , 275°C	47	26	27
erwartet: 32 → 17	50	0	50
erwartet: 62 → 63 → 17	40	40	20
[3-D]- 17 , 250°C, 8 min	40	40	20

5. Pentacyclododecykationen in Trifluoressigsäure

Im Rahmen unserer Bemühungen, die Äquilibrierung $30 \rightleftharpoons 32$ zu fördern, wurden Trifluoacetolysen des Brosylats **12** durchgeführt. Unter den Produkten war **19** nicht nachweisbar. Wie Kontrollversuche zeigten, waren **19** und seine Ester in Trifluoressigsäure nicht stabil; man erhielt **7**, **11** und einen bisher nicht beobachteten Alkohol **68** (bzw. deren Trifluoacetate). Das Alken **17** gab ähnliche Resultate, während der thermodynamisch stabilere⁸⁾ Alkohol **7** nur langsam **68** bildete (Tab. 6). Nur schwierig und in kleinen Mengen ließen sich **7** und **68** durch HPLC trennen. Ein besonderes Merkmal des ¹H-NMR-Spektrums von **68** war das Singulett des α-Protons (2-H) bei ungewöhnlich hohem Feld (δ 3.4). Demnach mußte dieses Proton im abschirmenden Anisotropiebereich der Doppelbindung liegen. Zusammen mit dem Fehlen größerer H-H-Kopplungen legte dies die Struktur **68** nahe.

Eine präparative Trennung gelang nach Umwandlung von **7** und **68** in die epimeren Alkohole **11** und **65**, von denen **65** zuerst eluiert wurde (stärkere Abschirmung der OH-Gruppe). In Übereinstimmung mit der Konstitution erscheint

im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **65** das α -Proton (2-H) bei δ 4.1 als ddd ($J = 10, 4$ und 1.5 Hz; Kopplungen mit 3-H, 1-H und *exo*-12-H). Aus **65** erhielten wir das Keton **66** und dessen Tosylhydrazon **67**. Das Natriumsalz von **67** ergab bei trockener Pyrolyse als Hauptprodukt **50**.



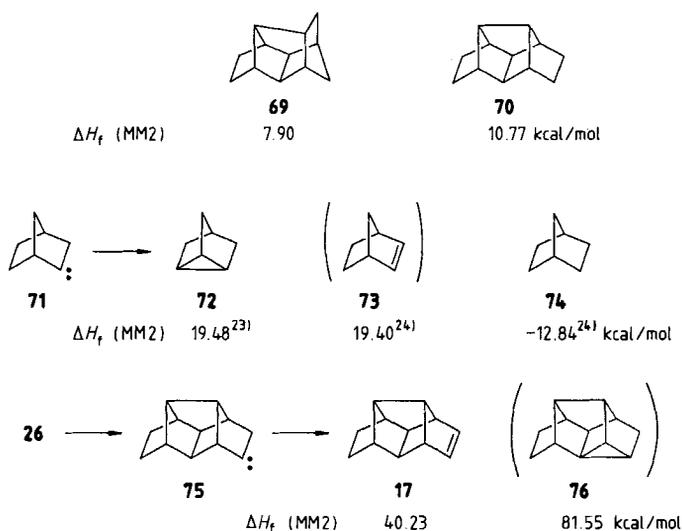
Tab. 6. Produktverteilung (%) der Trifluoracetolysen (nach Lithiumalanat-Reduktion der Trifluoracetate)

Edukt, Bedingungen	7	11	68
12, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Na}$, 80°C , 6 h	70.6	0.9	28.5
19, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 20°C , 48 h	56.0	3.3	40.7
17, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 80°C , 36 h	52.0	8.1	39.9
7, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 20°C , 236 d	86.6	7.3	9.1
11, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, 80°C , 72 h	53.0	31.4	15.6

Diese Umwandlungen bestätigen das Kohlenstoffgerüst von **68** und stellen eine Beziehung zu den Dehydratisierungen an Aluminiumoxid her. Um zu **68** zu gelangen, muß **48** eine 6,2-H-Verschiebung eingehen. Nur der Einfachheit halber sind **48** und **64** hier als verbrückte Norbornylkationen geschrieben; sie können auch als Wagner-Meerwein-Paare offener Kationen dargestellt werden. Aus beiden Zwischenstufen kann durch Deprotonierung **50** hervorgehen. Der Substitutionsreaktion in Trifluoressigsäure entnimmt man, daß **64** bevorzugt und regioselektiv abgefangen wird (vgl. Diskussion). Dehydratisierung und Trifluoracetolyse unterscheiden sich jedoch nicht nur im Reaktionsabschluß. Die im Abschnitt 4. erwähnte 2,3-Alkylverschiebung, die letztlich zu **51** führt, wird in Trifluoressigsäure nicht beobachtet; sie erfordert drastischere Bedingungen.

6. Diskussion

Die hier untersuchten Pentacyclododecykationen (**30**, **32**) unterscheiden sich stark von ihrem „Stammsystem“, dem 2-Norbornylikation (**1**). Von einer raschen Äquilibrierung $\mathbf{30} \rightleftharpoons \mathbf{32}$ oder gar einer Verbrückung ($\mathbf{30} \leftrightarrow \mathbf{32}$) kann keine Rede sein (Tab. 1, 2). Nur unter extremen Bedingungen erhielten wir von beiden Seiten aus ähnliche Produktverhältnisse (Tab. 4). Obwohl **2** das thermodynamisch stabilere Isomere ist (Tab. 6; für die Alkohole **7**, **19** wurde aus Äquilibrierungsversuchen $\Delta G(75^\circ\text{C}) = 3.7 \text{ kcal/mol}$ abgeschätzt⁸⁾), fanden wir bei kinetischer Kontrolle stets mehr Umlagerung von **30** nach **32** als in umgekehrter Richtung (Tab. 1, 2). Für die relativ hohe Energiebarriere zwischen **30** und **32** ist wahrscheinlich die Verzerrung des Norbornengerüsts verantwortlich. Als grobes Modell der verbrückten Ionen = protonierten Cyclopropane kann man die Cyclopropane selbst verwenden (strukturelle Effekte sind bei den Cyclopropanen wegen der kürzeren Bindungen stärker akzentuiert). Während Nortricyclen (**72**) ca. 32 kcal/mol energiereicher als Norbornan (**74**) und etwa energiegleich mit Norbornen (**73**) ist^{22–24)}, unterscheiden sich **70** und **76** um ca. 71 kcal/mol (**17** und **76** um ca. 41 kcal/mol).



Tab. 7. Bildungsenthalpien (ΔH_f) und Spannungsenergien (ΔH_{sp}) von Pentacyclododecanen und -dodecanonen (Kraftfeld MM2; kcal/mol)

		[6.4.0.0 ^{2,10} ,0 ^{3,7} ,0 ^{5,9}]			[6.4.0.0 ^{2,6} ,0 ^{5,12} ,0 ^{7,11}]	
		ΔH_f	ΔH_{sp}		ΔH_f	ΔH_{sp}
Alkan	69	7.90	48.20	70	10.77	51.07
Keton	14	-16.64	48.71	25	-15.48	51.15

Veranschaulicht werden diese Daten durch die intramolekularen Reaktionen der Carbene **71** und **75**. Während 2-Norbornyliden (**71**) stark überwiegend Nortricyclen (**72**) und nur wenig Norbornen (**73**) ergibt²⁵⁾, erhielten wir aus dem Tosylhydrazon **26** (Pyrolyse des Na-Salzes) über **75** fast ausschließlich das Alken **17** und kein Cyclopropan **76**.

Mittels D-Markierung beobachteten wir in **30** eine rasche Verschiebung von C-2 zwischen C-3 und C-4. Dies entspricht einer *endo,endo*-3,2-Verschiebung, die in 2-Norbornylkationen strikt vermieden wird^{5a)}. Es gibt nur wenige formale Beispiele, in denen jedoch mehrstufige Reaktionsfolgen einer direkten *endo,endo*-3,2-Verschiebung vorgezogen werden²⁶⁾. Das abweichende Verhalten von **30** ist damit zu erklären, daß der Abbau von Ringspannung auf dem Weg $30 \rightleftharpoons 31$ die Umlagerung fördert. Trotzdem kann **31** nicht wesentlich energieärmer als **30** sein, wie Sekundärumlagerungen zeigen (D-Verteilung in **19**, Tab. 3).

Ein weiterer interessanter Punkt ist das hohe Ausmaß retentiver Substitution an den *endo*-Edukten **2n**, die wir dem verbrückten Ion **29** zuschreiben. Die unabhängige Erzeugung von **29** aus **28** stützt dieses Konzept. Eine analoge Beteiligung der C-1 – C-7-Bindung wird bei *endo*-2-Norbornylsulfonaten nicht gefunden; bei *endo*-2-Norbornandiazonium-Ionen beträgt sie ca. 10%²⁷⁾. Die erhöhte Verbrückungstendenz von **2n** ist wahrscheinlich durch Änderungen der Torsionswinkel gegenüber dem Stammsystem bedingt. Der starke Einfluß solcher Effekte auf die Bildung 7-verbrückter Norbornylkationen wurde schon früher bei der Einführung von *exo*-3-Methylgruppen^{28,29)} und bei Ringerweiterungsreaktionen³⁰⁾ festgestellt.

In Abwesenheit guter Nucleophile kommt es zur Fragmentierung von **30** und/oder **32**. Die primär entstehenden tetracyclischen Ionen **48** sind ebenfalls Norbornylkationen und zeigen eine rasche 6,2-H-Verschiebung zu **64**. Die selektive Bildung von **68** in Trifluoressigsäure entspricht einem thermodynamisch kontrollierten Reaktionsabschluß. Bei nucleophiler Substitution von **48** und in 1-Position von **64** würde ein isomeres Molekülgerüst entstehen, das nach Kraftfeldrechnungen um 2 kcal/mol energiereicher ist als das von **68**.

Insgesamt erwies sich das Pentacyclododecan-System als lohnendes Studienobjekt. Der Einfluß geometrischer Faktoren auf das Verhalten von 2-Norbornylkationen wird hier besonders deutlich (zur Absicherung unserer Vorstellungen sind experimentelle Strukturdaten wünschenswert). Ferner fanden wir ermutigende Beispiele, wie durch passende Wahl der Reaktionsbedingungen kationische Umlagerungen präparativ genutzt werden können.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. R. Roth für Kraftfeld-Rechnungen und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{5,9}]dodecan-exo-4-ol (2 α ,3 β ,3a β ,3b β ,4 α ,5,6,6a β ,7 α ,7a β -Decahydro-2,4,7-metheno-1H-cyclopenta[a]pentalen-3-ol) (**7**): Zu 10.0 g (57 mmol) **5** (Schmp. 54–56°C, Lit.³¹⁾ 41–43°C) und 8.3 g (0.113 mol) Diethylamin in 50 ml Ether tropfte man in der Siedehitze unter Argon 0.113 mol Methyllithium in Ether (ca. 1 N). Nach 2 h Erwärmen unter Rückfluß gab man vorsichtig 30 ml Wasser zu, trennte die wäßrige Phase ab

und schüttelte sie mit Ether/Pentan (2:1) aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 2 N HCl, NaHCO₃-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand nahm man in Pentan auf und ließ 7 bei -78°C auskristallisieren. Ausb. 9.0 g (90%), Schmp. 83–84°C (Lit.¹⁰) 84–85°C).

Pentacyclo[6.4.0.0^{2.10}.0^{3.7}.0^{5.9}]dodecan-4-on (Decahydro-2,4,7-metheno-3H-cyclopenta[a]pentalen-3-on) (14): Zu einer eisgekühlten Aufschlämmung von 18.6 g (86 mmol) Pyridiniumchlorochromat und 4.0 g Natriumacetat in 200 ml Methylenchlorid gab man 10.0 g (57 mmol) **7** in 10 ml Methylenchlorid. Nach 2–3 h Rühren bei 0°C ließ man auf Raumtemp. erwärmen und gab 100 ml Ether zu. Man filtrierte über Glaswolle und über Florisil, entfernte das Lösungsmittel i. Vak. und reinigte **14** durch Kurzwegdestillation im Ölvakuum (Badtemp. 120°C). Ausb. 8.25 g (83%). **14** wird ohne nähere Angaben in Lit.⁹ erwähnt. — MS (70 eV): *m/z* 174 (M⁺, 52), 146 (21), 140 (20), 131 (12), 130 (15), 125 (10), 119 (62), 118 (33), 117 (36), 111 (18), 109 (18), 108 (28), 105 (17), 104 (14), 92 (16), 91 (47), 85 (12), 82 (11), 81 (100). — IR (CCl₄): 2950, 2880, 1750, 1470, 1370, 1300, 1280, 1100, 1025 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 2.66 m (1H), 2.38 m (1H), 2.30 m (1H), 2.09 m (1H), 2.02 m (2H), 1.80 m (2H), 1.55–1.25 m (5H), 1.1 m (1H).

Pentacyclo[6.4.0.0^{2.10}.0^{3.7}.0^{5.9}]dodecan-4-on-p-tolylsulfonylhydrazon (15): 5.0 g (28.7 mmol) **14** und 5.35 g (28.7 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 60 ml Ethanol wurden mit 1 ml Bortrifluorid-Etherat 16 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen saugte man den Feststoff ab, wusch mit kaltem Ethanol und Pentan und trocknete i. Vak. Ausb. 7.4 g (72%), Schmp. 209–210°C (aus Ethanol). — IR (KBr): 3200, 2950, 2860, 1670, 1600, 1390, 1340, 1170 cm⁻¹.

C₁₉H₂₂N₂O₂S (342.5) Ber. C 66.64 H 6.48 Gef. C 66.72 H 6.57

Pentacyclo[6.4.0.0^{2.10}.0^{3.7}.0^{5.9}]dodecan-endo-4-ol (11): Zu einer auf 0°C gekühlten Aufschlämmung von 1.0 g (26.4 mmol) Lithiumalanat in 50 ml Ether tropfte man 2.0 g (11.5 mmol) **14** in 10 ml Ether und rührte 1.5 h bei 0°C. Nach üblicher Aufarbeitung wurde die Etherphase i. Vak. eingengt und der Rückstand in heißem Pentan aufgenommen. Man ließ bei -78°C auskristallisieren und saugte ab; Ausb. 1.7 g (85%), Schmp. 87–88°C (aus Pentan). — MS (70 eV): *m/z* 176 (M⁺, 78), 158 (35), 147 (34), 145 (26), 133 (11), 132 (17), 130 (26), 129 (26), 119 (100). — IR (CCl₄): 3550–3100, 3120, 2950, 2860, 1470, 1300, 1160, 1135, 1115, 1100, 1070 cm⁻¹. — NMR (CCl₄): δ 3.77 s (OH), 3.58 d (*J* = 6 Hz, 1H), 2.83 m (1H), 2.4–0.95 m (13H).

C₁₂H₁₆O (176.3) Ber. C 81.77 H 9.16 Gef. C 81.65 H 9.10

Pentacyclo[6.4.0.0^{2.10}.0^{3.7}.0^{5.9}]dodec-endo-4-yl-p-brombenzolsulfonat (12): Zu 4.0 g (22.7 mmol) **11** und 8.7 g (34.2 mmol) *p*-Brombenzolsulfonylchlorid in 30 ml Chloroform gab man unter Feuchtigkeitsausschluß und kräftigem Rühren bei 0°C 5.4 g (68.4 mmol) Pyridin. Man hielt 30 min bei 0°C und ließ dann auf Raumtemp. erwärmen. Nach 36 h goß man auf Eis und verd. Salzsäure, wusch die Chloroform-Schicht mit NaHCO₃-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und entfernte das Lösungsmittel i. Vak. Den Rückstand extrahierte man im Soxhlet-Aufsatz mit Pentan. Ausb. 7.4 g (82%) **12**, Schmp. 126–128°C (aus Pentan). — NMR (CCl₄): δ 7.6, s, br (4H), 4.16 d (*J* = 6 Hz, 1H), 2.67–1.0 m (14H).

C₁₈H₁₉BrO₃S (395.3) Ber. C 54.69 H 4.84 Gef. C 54.54 H 4.93

Pentacyclo[6.4.0.0^{2.10}.0^{3.7}.0^{5.9}]dodecan-exo-4-amin (10): 3.0 g (7.6 mmol) **12**, 10.0 g (58 mmol) Tetraethylammoniumazid (im Ölvak. getrocknet), 1.0 g (15 mmol) Natriumazid, 100 ml Aceton und 0.05 ml Wasser wurden in einer Druckflasche 60 h auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen verteilte man zwischen Wasser und Ether, trocknete die organische Phase über Kaliumcarbonat und engte ein. Die Lösung des Azids **9** (nach GC *exo:endo* = 10:1) tropfte man unter Eiskühlung zu 1.2 g (32 mmol) Lithiumalanat in 30 ml Ether, rührte

über Nacht und gab tropfenweise soviel Wasser zu, daß ein fester, farbloser Niederschlag entstand. Die filtrierte Etherlösung wurde gründlich über Kaliumcarbonat getrocknet, etwa die Hälfte des Volumens an Pentan zugegeben und durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff das Hydrochlorid von **10** ausgefällt, Ausb. 0.48 g (30%, bezogen auf **12**). Zur Reinigung wurde in 25 ml Essigsäure-ethylester zum Sieden erhitzt, tropfenweise Methanol bis zur völligen Auflösung zugegeben und im Tiefkühlschrank auskristallisiert, Schmp. $>285^{\circ}\text{C}$. — NMR (D_2O): δ 3.55 d ($J = 2$ Hz, 1H), 2.5 m (2H), 2.25 m (4H), 2.0–1.0 m (8H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ClN}$ (211.7) Ber. C 68.07 H 8.57 **10**: Gef. C 68.12 H 8.59
13: Gef. C 68.13 H 8.47

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{5,9}]dodecan-endo-4-amin (13): 1.0 g (5.7 mmol) **14** und 0.63 g (9.1 mmol) Hydroxylamin-hydrochlorid in 10 ml Ethanol wurden mit 0.72 g (9.1 mmol) Pyridin 10 h rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen entfernte man das Ethanol i. Vak. und extrahierte den Rückstand mit Ether. Die Etherlösung wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Den Rückstand nahm man in heißem Pentan auf, filtrierte und kühlte auf -78°C . Nach Abdekantieren des Pentans und Trocknen i. Vak. erhielt man 0.81 g (74%) Oxim **16**. — NMR (CCl_4): $\delta = 10.9$ s (1H), 3.55 m, 3.0 m, 2.6 m, 2.2 m, 2.0–0.9 m (*syn/anti*-Gemisch).

Die Lösung des Oxims in 80 ml Eisessig hydrierte man mit 0.1 g Platindioxid bei Raumtemp. und Normaldruck. Man filtrierte, gab 10 ml konz. Salzsäure zu und engte am Rotationsverdampfer zur Trockene ein. Das Aminhydrochlorid wurde nach den Angaben für **10** gereinigt, Ausb. 0.72 g (80%), Schmp. $235-238^{\circ}\text{C}$. — NMR (D_2O): $\delta = 3.0$ d ($J = 6$ Hz, 1H), 2.6–1.0 m (14H).

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodecan-exo-3-ol (2 α ,3 β ,3a β ,3b β ,4 α ,5,6,6a β ,7 α ,7a β -Decahydro-3,4,7-metheno-1H-cyclopenta[a]pentalen-2-ol (19): Zu 1.0 g (6.3 mmol) **17**¹¹⁾ (s.u.) und 2.0 g Natriumcarbonat in 50 ml Methylenchlorid gab man unter kräftigem Rühren bei 0°C portionsweise 1.5 g 85proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (7.4 mmol). Nach 2 h wurde mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand bei $76^{\circ}\text{C}/0.3$ Torr destilliert. Ausb. 0.85 g (76%) Epoxid **18**. — NMR (CDCl_3): $\delta = 3.2$ m (2H), 2.47 d ($J = 4$ Hz, 2H), 2.15 m (2H), 2.0 m (1H), 1.85 m (1H), 1.65 t ($J = 2$ Hz, 2H), 1.47 t ($J = 2$ Hz, 4H).

1.0 g (5.7 mmol) **18** wurde mit 8.6 ml 1 M Lithiumtriethylboranat (Superhydrid[®]) in Tetrahydrofuran 5 h rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen verteilte man zwischen Wasser und Ether, trocknete die Etherlösung über Magnesiumsulfat und engte ein. Umkristallisieren des Rückstands aus Pentan ergab 0.70 g (70%) **19**, Reinheit (GC) 95%, Schmp. $78-79^{\circ}\text{C}$ (Lit.⁸⁾ $78.2-79.2^{\circ}\text{C}$). — NMR (CDCl_3): $\delta = 4.0$ dd ($J = 7.5$ und 2.5 Hz, 1H), 2.4 m (1H), 2.3–2.0 m (5H), 1.9 m (1H), 1.5 m (4H), 1.4–1.2 m (4H).

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodecan-exo-3-amin (21): Zu 1.0 g (6.3 mmol) **17** und 0.24 g (6.3 mmol) Bortrifluorid-Etherat in 2 ml Diglyme tropfte man bei 0°C 1.2 g (8.3 mmol) Anisylamin in 2 ml Diglyme und rührte über Nacht bei Raumtemp. Anschließend gab man 0.72 g (6.3 mmol) Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure zu und erhitzte 3 h auf 100°C . Nach dem Abkühlen versetzte man mit 5 ml konz. Salzsäure und rührte weitere 30 min. Nun wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherextrakte wusch man mit Natronlauge, trocknete über Kaliumcarbonat und engte ein. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff fällte man das Aminhydrochlorid, das aus Essigester/Methanol (wie bei **10**) umkristallisiert wurde. Ausb. 0.43 g (32%), Subl.-P. ca.

210°C. — NMR (D₂O): δ = 3.5 dd (J = 8 und 4 Hz, 1H), 2.6–1.9 m (7H), 1.8–1.2 m (7H).

C₁₂H₁₈ClN (211.7) Ber. C 68.07 H 8.57 21: Gef. C 68.03 H 8.51

24: Gef. C 68.16 H 8.48

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodecan-endo-3-amin (24): Nach der Vorschrift für **14** wurde **19** mit 84% Ausb. zum Keton **25**⁹⁾ oxidiert. Wie für **13** beschrieben, erhielt man aus **25** das Oxim **27** (90%) und das Aminhydrochlorid **24**·HCl; Ausb. 89%, Subl.-P. ca. 228°C. — NMR (D₂O): δ 3.6 dt (J = 11 und 4 Hz, 1H), 2.45 m (2H), 2.15 m (5H), 2.0–1.6 m (3H), 1.5–1.2 m (4H).

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodecan-3-on-p-tolylsulfonylhydrazon (26): Man gab 0.1 g (0.57 mmol) **25** zu einer warmen Lösung von 0.11 g (0.57 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in 1 ml Ethanol, erhitze zum Sieden und kühlte auf –25°C ab. Die ausfallenden Kristalle saugte man ab und wusch mit wenig Ethanol und Ether. Ausb. 0.15 g (76%), Schmp. 163–165°C (aus Ethanol). — IR (CDCl₃): 3300, 3200, 2980, 2880, 1660, 1600, 1400, 1350, 1170 cm⁻¹.

C₁₉H₂₂N₂O₂S (342.5) Ber. C 66.64 H 6.48 Gef. C 66.79 H 6.41

Nach den Angaben in Lit.¹⁷⁾ wurde aus **26** das Natriumsalz hergestellt und einer Blitzpyrolyse bei 285–300°C/10⁻³ Torr unterworfen. Das Pyrolysat (70% Ausb.) bestand aus 98.5% **17**, 0.5% **70** und zwei weiteren Kohlenwasserstoffen mit den Retentionszeiten von **50** (0.2%) und **51** (0.8%).

Solvolyse der Brosylate 8 und 12: 0.20 g (0.51 mmol) **8**⁸⁾ oder **12** und 0.5 g (6.1 mmol) wasserfreies Natriumacetat wurden in 20 ml Eisessig 6 h auf 60°C erhitzt. Man verteilte zwischen Wasser und Ether, wusch die Etherphase mit Wasser und NaHCO₃-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und tropfte zu einer gekühlten Suspension von 0.5 g (13.2 mmol) Lithiumalanat in Ether. Nach 1 h Erhitzen unter Rückfluß gab man tropfenweise Wasser zu, bis ein fester, farbloser Niederschlag entstanden war. Die Etherlösung wurde abgetrennt, getrocknet, eingeengt und gaschromatographisch untersucht (Glaskapillaren 84 m Carbowax 20 M, 180°C, und 128 m Polypropylenglycol, 150°C. Nur letztere Säule trennte **19** und **22**); Ergebnisse in Tab. 1.

0.20 g (0.51 mmol) **8** oder **12** und 0.30 g gepulvertes Calciumcarbonat wurden in 20 ml Aceton/Wasser (2:1) 5 h rückfließend erhitzt. Nach dem Abkühlen gab man Ether zu, schüttelte mit gesätt. Kochsalzlösung und trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat. GC zeigte neben den Produkten der Tab. 1 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone aus der Aldol-Reaktion des Acetons.

Desaminierungsreaktionen: 50 mg (0.24 mmol) Aminhydrochlorid (Amine **10**, **13**, **21** und **24**) in 15 ml Wasser wurden mit 1 N HClO₄ auf pH 3.5 gebracht. Man tropfte 0.10 g (2 mmol) Natriumnitrit in 2 ml Wasser und 1 N HClO₄ gleichzeitig zu, so daß der pH-Wert zwischen 3.5 und 3.8 blieb (Glaselektrode). Nach 24 h bei Raumtemp. und pH 3.7 schüttelte man mit Ether aus, wusch die Etherextrakte mit NaHCO₃-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat, tropfte zu Lithiumalanat in Ether und arbeitete auf, wie oben für die Acetolyse beschrieben.

0.10 g (0.29 mmol) Tosylhydrazon **15** oder **26** in 20 ml 0.1 N NaOH wurden in einem Ringgefäß aus Pyrex mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (TQ 150 der Quarzlampen-Ges. Hanau) 1.5 h unter Stickstoff bestrahlt. Man schüttelte mit Ether aus, trocknete über Magnesiumsulfat, engte ein und analysierte gaschromatographisch; Ergebnisse in Tab. 2.

1 α ,4 α ,4 α ,5 β ,6,7,8\beta,8 $\alpha\beta$ -Octahydro-1,4:5,8-dimethanonaphthalin-2(3H)-on-p-tolylsulfonylhydrazon (34): Aus **4**³²⁾ erhielten wir durch Hydroborierung/Oxidation³³⁾ das Keton **33** mit

70% Ausb. (**33** wurde in Lit.³¹⁾ durch Diels-Alder-Reaktion von 5-Norbornen-2-on mit Cyclopentadien und anschließende Hydrierung gewonnen). Analog **15** (4 h Rückfluß) wurde **34** dargestellt; Ausb. 75%, Schmp. 197–199°C (aus Ethanol).

$C_{19}H_{24}N_2O_2S$ (344.5) Ber. C 66.25 H 7.02 Gef. C 66.13 H 6.92

Nach den Angaben in Lit.¹⁷⁾ wurde aus **34** das Natriumsalz hergestellt und bei 220°C/10⁻³ Torr pyrolysiert. Mit 78% Ausb. entstand ein Kohlenwasserstoff-Gemisch, das 6% **4** und 93% **69** enthielt; das Carben reagiert vorwiegend unter transanularer C–H-Insertion.

Zur Shapiro-Reaktion¹⁴⁾ wurde eine Suspension von 1.0 g (2.9 mmol) **34** in 20 ml Ether mit 7 mmol Methyllithium oder *n*-Butyllithium 2 d bei 30–35°C gerührt und dann mit D₂O versetzt. Aus der Etherphase isolierte man 0.33 g (71%) **4**, das jedoch praktisch kein Deuterium enthielt (²H-NMR, MS).

Zum HD-Austausch erhitzte man 10.0 g (57 mmol) **33** mit einer Lösung von 3.0 g (0.13 mol) Natrium in 100 ml Deuteriomethanol 70 h unter Rückfluß. Man destillierte möglichst viel Methanol ab, gab Wasser zu, extrahierte mit Ether, engte die Etherlösung ein und destillierte bei 70–80°C/0.05 Torr. Das ²H-NMR-Spektrum von [D₂]-**33** zeigte Signale bei $\delta = 2.2$ und 1.8 im Verhältnis 1:1. Entsprechende Signale im ¹H-NMR-Spektrum (jeweils dd, *J* = 18 und 4 Hz) waren verschwunden. Wie oben wurde aus [D₂]-**33** das Tosylhydrazon [D₂]-**34** hergestellt und der Shapiro-Reaktion unterworfen; Ausb. 75% [D]-**4** mit ca. 0.8 D (aus der Integration des ¹H-NMR-Spektrums; ²H-NMR: δ 5.9).

Versuche zur Deuterium-Verteilung (Tab. 3): [D]-**4** wurde analog **4** über sein Epoxid in [4-D]-**7** (²H-NMR: $\delta = 4.0$, ca. 0.4 D) umgewandelt und hieraus das Brosylat [4-D]-**8** hergestellt. [4-D]-**11** erhielten wir analog **11** durch Reduktion von **14** mit LiAlD₄ und Brosylierung. Die Solvolysen folgten den Angaben für **8** und **12**, ferner wurde das Tosylhydrazon **15** in 0.1 N NaOD/D₂O belichtet. Aus diesen Ansätzen trennten wir die Alkohole durch HPLC ab (Säule 25 × 1.5 cm, Polygosil 60-5 (Macherey-Nagel & Co.), Ether/Hexan = 8:10) und bestimmten die D-Verteilung durch ²H-NMR-Spektroskopie: [D]-**7** $\delta = 4.0$ und 1.9; [D]-**11** $\delta = 3.6$; [D]-**9** $\delta = 2.3$ und 2.0 (zur Zuordnung vgl. Allg. Teil).

Pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodecan-3,4-diol (36): Zu 0.50 g (3.2 mmol) **17** in 50 ml *tert*-Butylalkohol, 10 ml Wasser und 25 g Eis gab man bei –10°C unter kräftigem Rühren 0.76 g (4.8 mmol) Kaliumpermanganat und 0.25 g (4.5 mmol) Kaliumhydroxid in 40 ml Wasser (auf 0°C vorgekühlt). Nach 3–5 min wurde die fast entfärbte Lösung mit Schwefeldioxid versetzt. Man filtrierte vom Mangandioxid ab, engte i. Vak. ein und extrahierte 48 h kontinuierlich mit Ether. Man trocknete den Etherextrakt über Magnesiumsulfat, engte i. Vak. ein und schied **36** durch Pentan-Zugabe ab. Ausb. 0.24 g (44%), Schmp. 139–140°C (aus Ether/Pentan). NMR (CDCl₃): $\delta = 3.95$ s (2H), 3.0 br (2OH), 2.56 s, br (1H), 2.2 m (5H), 1.5 m (6H). MS: *m/z* 192 (M⁺), 174 (M⁺ – H₂O).

$C_{12}H_{16}O_2$ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.87 H 8.42

Hexacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,6}.0^{5,9}]dodecan (28): Zu einer Lösung von Cyclopentadienylmagnesiumbromid, bereitet aus 3.0 g (34 mmol) Cyclopentadienylnatrium und 6.25 g (34 mmol) Magnesiumbromid in 100 ml Ether, tropfte man in der Siedehitze 3.0 g (24 mmol) 7-Chlornorbornadien (**37**)³⁴⁾. Nach 2 h Erhitzen unter Rückfluß verteilte man zwischen Wasser und Ether, reinigte den Rückstand der Etherphase durch Kurzwegdestillation i. Vak. und trennte das Gemisch der Kohlenwasserstoffe (Ausb. 30–35%, 67% **41**, 23% **42**, 10% **43**) durch präp. GC (5 m Carbowax 20 M + KOH, 140°C). Aus 1.0 g (8 mmol) 7-Chlornorbornadien (**37**) und 4.3 g (16 mmol) Cyclopentadienylthallium in 15 ml Diglyme erhielten wir nach 3 h bei 160°C¹⁵⁾ mit ca. 10% Ausb. ein Gemisch aus 75% **41**, 16% **42** und 9%

43. Wir identifizierten **41** durch Vergleich seiner Spektren mit Lit.¹⁵⁾ und durch Hydrierung zu **17** und **70**.

Zu 25 mg (0.16 mmol) Hexacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{4,6}.0^{5,9}]dodec-11-en (**42**) [NMR (CDCl₃): δ = 5.95 m (2H), 2.55 m (3H), 2.4–2.0 m (5H), 1.7 m (1H), 1.4 m (1H); MS: m/z 156 (M⁺)] und 0.10 g (1.6 mmol) 80proz. Hydrazinhydrat in 5 ml Methanol gab man 2 mg (0.01 mmol) Cu(OAc)₂·2H₂O und tropfte bei 0°C innerhalb von 30 min 34 mg (0.8 mmol) 30proz. Wasserstoffperoxid in 2 ml Methanol zu. Nach weiteren 15 min verteilte man zwischen Wasser und Pentan, trocknete die Pentanphase über Magnesiumsulfat, engte ein und reinigte den Rückstand (100%) durch präp. GC (wie oben). **28**: NMR (CDCl₃): δ = 2.52 s (2H), 2.3–1.1 m (12H); IR (CDCl₃): 3060, 2960, 1350, 1270, 1220 cm⁻¹; MS (70 eV): m/z 158 (M⁺, 30), 157 (40), 115 (52), 91 (100). Katalytische Hydrierung von **42** oder **28** (Platinkohle oder Palladium-Kohle, Raumtemp., Normaldruck) ergab Pentacyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{3,7}.0^{5,9}]dodecan (**69**)³⁵⁾.

Zur Acidolyse wurden 20 mg **28** mit 1 ml 1 N H₂SO₄ in Dioxan/Wasser (60:40) bzw. 0.4 N H₂SO₄ in Eisessig bei Raumtemp. gerührt. Nach vollständigem Umsatz (GC-Kontrolle) wurde aufgearbeitet und analysiert, wie für die Solvolysen der Brosylate **8** und **12** beschrieben. Neben **7**, **11** und **19** traten zwei unbekannte Verbindungen auf, von denen eine auch aus den Edukten **12**, **13** und **15** gebildet wurde (X in Tab. 1, 2).

Tetracyclo[7.3.0.0^{2,6}.0^{5,7}]dodeca-3,8,11-trien (3,3a,4,6,8a,8b-Hexahydrocycloprop[cd]as-indacen) (**43**) [NMR (CDCl₃): δ 5.8 m (1H), 5.6 m (2H), 5.35 m (2H), 3.7 m (1H), 3.25 m (1H), 3.0 m (2H), 2.1 m (2H), 1.45 m (1H); MS: m/z 156 (M⁺)] zeigte weitgehende Übereinstimmung mit den NMR-Spektren von Bicyclo[4.3.0]nonadienen und Tricyclo[4.3.0.0^{2,9}]nonenen, die als Modelle nach Lit.³⁶⁾ dargestellt wurden. Die katalytische Hydrierung von **43** (Platin-Kohle, Raumtemp., Normaldruck) ergab *all-cis*-Tricyclo[7.3.0.0^{2,6}]dodecan (Dodecahydro-*as*-indacen) (**45**), wie der GC-Vergleich mit einer authentischen Probe¹⁶⁾ zeigte.

Dehydratisierung von 7 (11, 19) an Aluminiumoxid: Die Apparatur bestand aus einem senkrecht stehenden Glasrohr, das zwischen Glaswollestopfen 5–10 g Aluminiumoxid 90, Aktivitätsstufe I, Korngröße 0.063–0.200 mm, für die Säulenchromatographie (Merck) enthielt. Das untere Ende war über eine Kühlfalle (fl. Stickstoff) mit der Ölpumpe verbunden. Am oberen Ende spritzte man flüssige Substanzen durch ein Septum ein bzw. ließ feste Substanzen aus einem Umkehrkölbchen zurieseln. Vor Reaktionsbeginn wurde bei 275°C (Außentemp.) im leichten Stickstoffstrom mit ca. 0.5 ml Triethylamin gespült und anschließend 12 h getrocknet. Nun evakuierte man (<0.01 Torr an der Kühlfalle) und gab die Alkohole in kleinen Portionen auf die geheizte Aluminiumoxid-Schicht (Zugabegeschwindigkeit ca. 5 g/h). Nach Beendigung der Reaktion spülte man mit Pentan und trennte den Kühlfalleninhalt (Ausb. ca. 80%) durch präp. GC (5 m Carbowax + KOH, 140°C) (Tab. 4). Pentacyclo[6.4.0.0^{2,6}.0^{5,12}.0^{7,11}]dodec-3-en (**17**) wurde durch Vergleich seiner Spektren mit den Angaben in Lit.¹¹⁾ identifiziert. Zur Umwandlung in **19** bzw. **21** (s.o.) wurde das an neutralem Aluminiumoxid aus **7** erhaltene Rohprodukt mit 85% **17** eingesetzt (Ausb. 80%).

Tetracyclo[6.4.0.0^{2,10}.0^{5,9}]dodeca-3,6-dien (2,3,3a,4,7,9a-Hexahydro-1,4,7-metheno-1H-cyclopentacycloocten) (47): ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.98 ddd (J = 5.5, 3.0 und 1.4 Hz, 1H), 5.82 dd (J = 9.0 und 3.9 Hz, 1H), 5.66 dd (J = 5.5 und 3.0 Hz, 1H), 5.60 dd (J = 9.0 und 7.0 Hz, 1H), 3.1 ddd (J = 7.0, 3.5 und 2.8 Hz, 1H), 2.58 t, br (J = 7 Hz, 1H), 2.28 d, br (J = 7 Hz, 1H), 2.12 d (J = 7.2 Hz, 1H), 1.8–1.1 m (6H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): δ = 140.4 d, 135.2 d, 132.4 d, 126.9 d, 52.8 d, 50.9 d, 48.4 d, 47.0 d, 43.2 d, 37.8 d, 33.4 t, 25.2 t. MS (70 eV): m/z 158 (M⁺).

C₁₂H₁₄ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 Gef. C 91.11 H 8.83

Pentacyclo[6.4.0.0^{2.10}.0^{3.7}.0^{9.11}]dodec-4-en (50, 51): endo-Isomeres (?) (50): ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.62 dt (*J* = 5.7 und 2.0 Hz, 1H), 5.46 m (1H), 3.0 m (1H), 2.6–2.3 m (2H), 1.9–1.4 m (6H), 1.06 t, br (*J* = 4.7 Hz, 1H), 0.90 m (2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): 132.9 d, 131.1 d, 54.3 d, 50.3 d, 47.6 d, 42.5 d, 39.3 t, 36.4 d, 31.4 t, 16.1 d, 15.8 d, 15.1 d. — MS: *m/z* 158 (M⁺).

exo-Isomeres (?) (51): ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.62 m (2H), 3.15 m (1H), 2.66 m (1H), 2.30 m (2H), 2.06 m (1H), 1.97 m (1H), 1.82 s, br (1H), 1.49 s, br (2H), 1.0 t, br (*J* ca. 5 Hz, 1H), 0.85 t, br (*J* ca. 5 Hz, 1H), 0.66 t, br (*J* ca. 5 Hz, 1H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 62.90 MHz): δ = 132.9 d, 130.5 d, 53.0 d, 47.4 d, 46.0 d, 44.0 d, 41.6 t, 34.6 d, 31.6 t, 12.6 d, 12.3 d, 10.1 d. MS: *m/z* 158 (M⁺).

C₁₂H₁₄ (158.2) Ber. C 91.08 H 8.92 50: Gef. C 91.04 H 8.95

51: Gef. C 91.13 H 8.95

Tetracyclo[6.4.0.0^{2.10}.0^{5.9}]dodeca-3,6,11-trien (3a,4,7,9a-Tetrahydro-1,4,7-metheno-1H-cyclopentacyclocten) (54): 1.0 g (2.5 mmol) **53**²¹⁾ in 10 ml THF wurden mit 1.0 g (44 mmol) Natrium in 40 ml THF und 4 ml *tert*-Butylalkohol in der Siedehitze analog Lit.³⁷⁾ reduziert. Das Rohprodukt (Ausb. 65%) reinigte man durch präp. GC (wie oben). — ¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 6.40 dd (*J* = 6 und 3 Hz, 1H), 6.16 dd (*J* = 6 und 3 Hz, 1H), 6.08 ddd (*J* = 5.5, 2.5 und 1.5 Hz, 1H), 5.97 dd (*J* = 9.5 und 4 Hz, 1H), 5.51 dd (*J* = 9.5 und 7 Hz, 1H), 5.41 dd (*J* = 5.5 und 3 Hz, 1H), 3.06 ddd (*J* = 9.5, 4 und 3 Hz, 1H), 2.78 t, br (*J* ca. 7 Hz, 1H), 2.56 s, br (1H), 2.43 ddd (*J* = 6.5, 3 und 1.5 Hz, 1H), 2.2–2.1 m (2H). MS: *m/z* 156 (M⁺). C₁₂H₁₂ (156.2) Ber. C 92.26 H 7.74 Gef. C 92.21 H 7.71

Katalytische Hydrierungen von **47** und **54** (Pt-Kohle, Raumtemp., Normaldruck) gaben als gemeinsames Produkt (GC-Vergleich) Tetracyclo[6.4.0.0^{2.10}.0^{5.9}]dodecan (**55**)³⁸⁾.

Pentacyclo[6.4.0.0^{2.10}.0^{3.7}.0^{9.11}]dodecan-4-on (56, 59): 35 g Norbornadien und 20 g 2-Cyclopenten-1-on wurden über Natriumcarbonat langsam destilliert. Man verdünnte das Destillat mit trockenem Benzol auf 60 ml und erhitzte die Mischung in einem Autoklaven mit Glaseinsatz 14 h auf 175°C. Nach dem Abkühlen wurden durch Destillation ca. 50% der Edukte zurückgewonnen. Eine bei 90–200°C (20–0.01 Torr) übergehende Fraktion (8–10 g) enthielt laut GC neben höheren Kohlenwasserstoffen 2.6 g (12%) Ketone (**56:59** = 1.2). Diese Fraktion reduzierte man in üblicher Weise mit Lithiumalanat in Ether und trennte die Alkohole **57, 60** voneinander und von den Kohlenwasserstoffen mittels HPLC (Säule 25 × 1.5 cm, Polygosil 60-5 (Macherey-Nagel & Co.), Ether/Hexan = 8:10). Dem rascher eluierten Alkohol [Öl; NMR (CDCl₃): δ = 4.2 q (*J* = 4 Hz, 1H), 2.4–2.2 m (2H), 2.0–1.0 m (11H), 0.8 m (2H); MS: *m/z* 176 (M⁺)] ordnen wir die Konstitution **57** mit *endo*-OH-Gruppe zu; dem später eluierten Alkohol [wachsartig, Schmp. 65–70°C, NMR (CDCl₃): δ = 4.3 q (*J* = 8 Hz, 1H), 2.5 m (2H), 2.1–1.75 m (5H), 1.7–1.45 m (3H), 1.4 s, br (2H), 1.25–1.0 m (3H); MS: *m/z* 176 (M⁺)] die Konstitution **60** mit ungeklärter Stellung der OH-Gruppe.

Nach der Vorschrift für **14** oxidierte man die Alkohole **57** bzw. **60** zu den Ketonen **56** ($\nu_{C=O}$ 1730 cm⁻¹) bzw. **59** ($\nu_{C=O}$ 1725 cm⁻¹) (Ausb. jeweils 80%, NMR wenig charakteristisch) und stellte hieraus die Tosylhydrazone her, wie für **26** beschrieben (5 h Rückfluß). **58**: Ausb. 75%, Schmp. 160–161°C (aus Ethanol). **61**: Ausb. 71%, Schmp. 162–163°C (aus Ethanol).

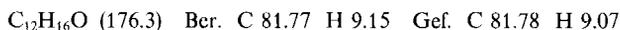
C₁₉H₂₂N₂O₂S (342.5) Ber. C 66.64 H 6.48 58: Gef. C 66.57 H 6.68

61: Gef. C 66.67 H 6.64

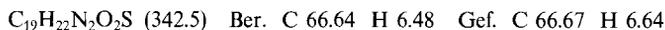
Durch *Shapiro*-Reaktion¹⁴⁾ (vgl. auch **34**) entstand aus **58** als Hauptprodukt (81%, vier Nebenprodukte) das Alken **50**, aus **61** das Alken **51** (77%, zwei Nebenprodukte).

Tetracyclo[7.2.1.0^{3,10}.0^{4,8}]dodec-5-en-2-ol (**65**, **68**): Trifluoroacetylolysen wurden analog den oben beschriebenen Acetylolysen durchgeführt; Reaktionsbedingungen und Ergebnisse findet man in Tab. 6. Für präparative Zwecke tropfte man 5.0 g **17** während 1 h bei 0°C zu 30 ml Trifluoressigsäure, rührte weitere 12 h bei Raumtemp. und verteilte anschließend zwischen Wasser und Ether. Die Etherphase wusch man mit 2 N NaOH, trocknete über Magnesiumsulfat, engte ein und tropfte zu 1.5 g Lithiumalanat in 150 ml Ether. Nach 2 h bei Raumtemp. wurde hydrolysiert und die Etherphase eingengt. Durch HPLC (wie oben) wurden **7** und **68** unvollständig getrennt, so daß wir **68** nicht ganz rein erhielten. — NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.55 m (1H), 5.4 m (1H), 3.4 s (1H), 2.9 m (1H), 2.7 m (2H), 2.35 m (1H), 2.2 s (OH), 2.1 m (2H), 2.0–1.25 m (4H), 0.87 t (*J* = 2 Hz, 1H), 0.70 t (*J* = 2 Hz, 1H).

1.5 g (5.7 mmol) des Gemischs aus **7** und **68** wurden mit 1.8 g Pyridiniumchlorochromat in Methylchlorid oxidiert (vgl. Angaben für **14**). Das so erhaltene Gemisch der Ketone **14** und **66** reduzierte man in üblicher Weise mit Lithiumalanat in Ether und trennte die Alkohole **11** und **65** mittels HPLC (wie oben). **65**: Schmp. 85–87°C (aus Pentan); NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 5.5 m (1H), 5.4 dm (*J* = 14 Hz, 1H), 4.1 dm (*J* = 10 Hz, 1H), 3.2–2.9 m (2H), 2.8–2.5 m (1H), 2.4 s, br (1H), 2.1–1.3 m (8H), 1.4 s (OH); MS: *m/z* 176.



Erneute Oxidation von **65** (PCC, Methylchlorid, vgl. **14**) ergab mit 75% Ausb. das Keton **66** ($\nu_{\text{C=O}}$ 1760 cm⁻¹, MS: *m/z* 174), aus dem nach der Vorschrift für **26** (5 h Rückfluß) das Tosylhydrazon **67** (71%) erhalten wurde, Schmp. 153–155°C (aus Ethanol).



Darstellung (NaH, THF) und trockene Pyrolyse (220°C, 10⁻³ Torr) des Na-Salzes von **67** analog Lit.¹⁷⁾ ergab als Hauptprodukt (81%, zwei Nebenprodukte) das Pentacyclododecan **50** (GC-Vergleich).

- ¹⁾ G. A. Olah, G. K. S. Prakash und M. Saunders, *Acc. Chem. Res.* **16**, 440 (1983), und dort zit. Lit.
- ²⁾ C. S. Yannoni, V. Macho und P. C. Myrhe, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 907, 7380 (1982).
- ³⁾ ^{3a)} H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem* (with comments by P. v. R. Schleyer), Plenum, New York 1977. — ^{3b)} H. C. Brown, *Acc. Chem. Res.* **16**, 432 (1983).
- ⁴⁾ S. Winstein und D. S. Trifan, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1147, 1154 (1952).
- ⁵⁾ Zusammenfassungen: ^{5a)} G. D. Sargent in *Carbonium Ions* (Herausg. G. A. Olah und P. v. R. Schleyer), Vol. III, S. 1099, Wiley, New York 1972. — ^{5b)} W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **80**, 125 (1979). — ^{5c)} V. A. Barkhash, *Top. Curr. Chem.* **116**, 1 (1984).
- ⁶⁾ C. A. Grob, *Angew. Chem.* **94**, 87 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 87 (1982); *Acc. Chem. Res.* **16**, 426 (1983).
- ⁷⁾ W. Kirmse, U. Mrotzeck und R. Siegfried, *Angew. Chem.* **97**, 52 (1985); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 55 (1985).
- ⁸⁾ M. A. Battiste, J. F. Timberlake, L. A. Paquette, C. R. Degenhardt, J. T. Martin, E. Hedaya, T. M. Su und S. Theodoropoulos, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 941.
- ⁹⁾ S. Winstein und R. L. Hansen, *Tetrahedron Lett.* **1960**, Nr. 25, 4.
- ¹⁰⁾ J. R. Neff und J. E. Nordlander, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 499.
- ¹¹⁾ ^{11a)} D. McNeil, B. R. Vogt, J. J. Sudol, S. Theodoropoulos und E. Hedaya, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4673 (1974). — ^{11b)} R. A. Snow, C. R. Degenhardt und L. A. Paquette, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4447.
- ¹²⁾ H. C. Brown, W. R. Heydkamp, E. Breuer und W. S. Murphy, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3565 (1964).
- ¹³⁾ W. G. Dauben und F. G. Willey, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 1497 (1967).
- ¹⁴⁾ R. H. Shapiro, *Org. React.* **23**, 405 (1973).
- ¹⁵⁾ M. A. Battiste und J. F. Timberlake, *J. Org. Chem.* **42**, 176 (1976).
- ¹⁶⁾ G. LeGuillanton, O. Riobé und M. Lamant, *C. R. Acad. Sci.* **256**, 1993 (1963).
- ¹⁷⁾ W. Kirmse und J. Ritzer, *Chem. Ber.* **118**, 4987 (1985), nachstehend.

- ¹⁸⁾ P. R. Story, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3347 (1961).
- ¹⁹⁾ H. Tanida, T. Tsuji und T. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 864 (1966).
- ²⁰⁾ Übersicht: H. Pines und J. Manassen, *Adv. Catal.* **16**, 49 (1966).
- ²¹⁾ C. Moberg und M. Nilsson, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4521.
- ²²⁾ W. V. Steele, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 919 (1978).
- ²³⁾ E. Osawa, G. Szalontai und A. Tsurumoto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1983**, 1209.
- ²⁴⁾ R. Huisgen, P. H. Ooms, M. Mingin und N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3951 (1980).
- ²⁵⁾ L. Friedman und H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 3159 (1961); P. K. Freeman, D. E. George und V. N. M. Rao, *J. Org. Chem.* **29**, 1682 (1964).
- ²⁶⁾ J. E. Baldwin und T. C. Barden, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6656 (1983), und dort zitierte Lit.
- ²⁷⁾ W. Kirmse und R. Siegfried, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 950 (1983).
- ²⁸⁾ J. A. Berson, A. W. McRowe und R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2573 (1967).
- ²⁹⁾ W. Kirmse, M. Hartmann, R. Siegfried, H. J. Wroblowsky, B. Zang und V. Zellmer, *Chem. Ber.* **114**, 1793 (1981).
- ³⁰⁾ W. Kirmse und H. J. Wroblowsky, *Chem. Ber.* **116**, 1118 (1983).
- ³¹⁾ M. N. Paddon-Row, H. K. Patney und R. N. Warrener, *J. Org. Chem.* **44**, 3908 (1979).
- ³²⁾ S. B. Soloway, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1027 (1952).
- ³³⁾ H. C. Brown und C. P. Garg, *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2951 (1961).
- ³⁴⁾ P. R. Story und M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4876 (1962).
- ³⁵⁾ H. D. Scharf, *Tetrahedron* **23**, 3057 (1967).
- ³⁶⁾ M. H. Fish und H. D. Pierce jr., *J. Chem. Soc. D* **1970**, 503.
- ³⁷⁾ P. G. Gassman und P. G. Pape, *J. Org. Chem.* **29**, 160 (1964).
- ³⁸⁾ J. Gasteiger und O. Dammer, *Tetrahedron* **34**, 2939 (1978).

[80/85]