

1-Methylbenzvalen – Synthese und einige Reaktionen

Manfred Christl*, Petra Kemmer und Brigitte Mattauch¹⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

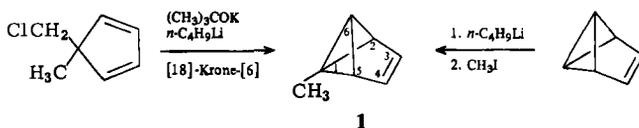
Eingegangen am 26. Juli 1985

Aus der Reaktion von Cyclopentadienyllithium mit 1,1-Dichlorethan und *n*-Butyllithium ging in präparativ brauchbaren Mengen 1-Methylbenzvalen (**1**) hervor. Seine Hydrierung mit Diimin erbrachte 1-Methyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (**3**). Benzonitriloxid und 2,4,6-Trimethylbenzonitriloxid addierten sich an die Doppelbindung von **1** unter Bildung von Gemischen der isomeren Δ^2 -Isoxazolin-Derivate **4** und **5**. 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion ergab mit **1** die umgelagerten Addukte **6**–**8**. Schon bei 20°C wandelte sich **8** langsam in das Dihydrodiazasemibullvalen-Derivat **9** um. Durch Einsatz von [6-D]-1-Methylbenzvalen (**1a**) wurden die Mechanismen der zu **6**–**9** führenden Reaktionen untersucht.

1-Methylbenzvalene – Synthesis and Several Reactions

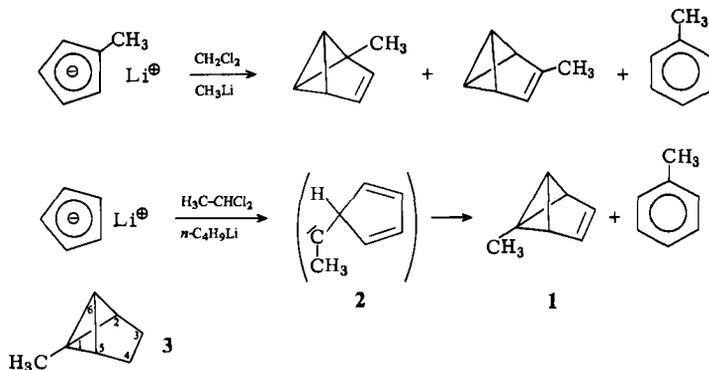
1-Methylbenzvalene (**1**) has been obtained in preparatively useful quantities from the reaction of cyclopentadienyllithium with 1,1-dichloroethane and *n*-butyllithium. Hydrogenation of **1** by means of diimine afforded 1-methyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexane (**3**). Addition of benzonitrile oxide and 2,4,6-trimethylbenzonitrile oxide to the double bond of **1** gave rise to the formation of a mixture of the isomeric Δ^2 -isoxazoline derivatives **4** and **5**. 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazole-3,5-dione and **1** reacted to give the rearranged adducts **6**–**8**. At temperatures as low as 20°C **8** transformed slowly into the dihydrodiazasemibullvalene derivative **9**. Using [6-D]-1-methylbenzvalene (**1a**) the mechanisms of the reactions leading to **6**–**9** have been studied.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit durch die Synthese von Katz et al.²⁾ konnte die Chemie des Benzvalens³⁾ intensiv untersucht werden. Dabei entdeckte man neuartige Reaktionen^{3–5)}, und die Nutzung des Synthesepotentials gestattete die Darstellung lange gesuchter Moleküle^{3,6)}. Zwar sind einige substituierte Benzvalene bekannt^{3,5,7–9)}, jedoch erschweren die Länge der Synthesewege oder mäßige Ausbeuten das Studium der Eigenschaften. Burger et al.⁸⁾ entwickelten zwei Routen zum 1-Methylbenzvalen (**1**). Die Umsetzung von 5-(Chlormethyl)-5-methyl-1,3-cyclopentadien mit Schlosser-Base in Gegenwart von [18]-Krone-[6] lieferte neben **1** eine kleine Menge-Spiro[4.2]hepta-2,4-dien sowie Toluol. Nachteilig ist die Stufenzahl bei bescheidenen Ausbeuten bei den zwei letzten Schritten. Der andere Weg zu **1** besteht in der Methylierung von 1-Lithiobenzvalen, wobei ein Gemisch aus **1** und Benzvalen resultiert.



A. 1-Methylbenzvalen (1) und sein Dihydroderivat 3

Die Strategie von *Katz et al.*²⁾ zur Synthese von Benzvalen läßt sich in zwei Varianten auf die Darstellung von Methylbenzvalenen übertragen. *Burger et al.*⁸⁾ gingen von Methylcyclopentadienyllithium aus und erzielten durch Umsetzung mit Dichlormethan und Methylolithium ein Gemisch aus 2- und 3-Methylbenzvalen sowie Toluol. Wir ließen jetzt 1,1-Dichlorethan und Butyllithium in Ether oder Hexan auf Cyclopentadienyllithium einwirken und kamen zu einer Lösung, in der mit Ausbeuten von 13–28% 1, 3–5% Toluol und 38–44% 2-Hexen vorlagen.



In Analogie zum Mechanismus der Bildung von Benzvalen⁸⁾ ist anzunehmen, daß das durch Metallierung von 1,1-Dichlorethan¹⁰⁾ entstehende 1,1-Dichlor-1-lithioethan mit Cyclopentadienyllithium reagiert und nach Abspaltung von 2 Molekülen Lithiumchlorid Cyclopentadienylmethylcarben (2) hervorbringt, in dem die 1,4-Addition⁸⁾ des Carbenzentrums an das Diensystem – möglich, aber weniger wahrscheinlich, ist auch die 1,2-Addition – zu 1 führt. Toluol resultiert aus der Umlagerung von 2 unter [1,2]-C-Wanderung. H-Wanderungsprodukte wie 6-Methylfulven oder Vinylcyclopentadiene fanden wir nicht. Zur Bildung von 2-Hexen, das durch seine Reaktionsprodukte 17 und 18 mit 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion identifiziert wurde, nehmen wir an, daß Butyllithium mit Cyclopentadienyllithium um 1,1-Dichlor-1-lithioethan konkurriert¹¹⁾ und *n*-Butylmethylcarben generiert, das der H-Verschiebung unterliegt.

Nach der für Benzvalen ausgearbeiteten Vorschrift¹²⁾ haben wir 1 mit Diimin hydriert und durch präparative Gaschromatographie 15% 1-Methyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]-hexan (3) isoliert.

Wie im unsubstituierten Benzvalen^{3,13)} absorbieren 6-H ($\delta = 3.71$) sowie C-1 (59.2) und C-6 (53.6) von 1 bei ungewöhnlich niedrigem Feld, was der Vergleich mit 3 (6-H: $\delta = 1.81$; C-1: 11.5; C-6: 7.4) besonders klar vor Augen führt. Zur Deutung dieses Phänomens haben wir ein Orbitalmodell vorgeschlagen^{13,14)}. In Tab. 1 sind die ¹³C-NMR-Parameter von 1 und 3 sowie die der zugehörigen unsubstituierten Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. Aus den chemischen Verschiebungen lassen sich Substituenteneffekte einer Methylgruppe an einer Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfposition ableiten: $\alpha = 10.9, 9.1$, $\beta = 5.3, 5.0$ (C-6) und 3.2, 3.1 (C-2,5), $\gamma = -0.9, 0.2$ ppm. Sie stimmen mit den aus Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan und seinem 1-Methyl-derivat erhaltenen Werten sehr gut überein¹⁵⁾.

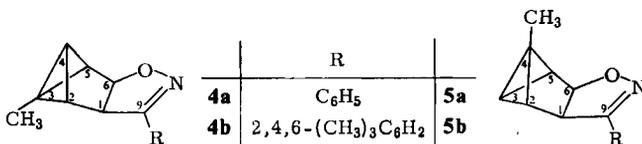
Tab. 1. ^{13}C -NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und ^{13}C -H-Kopplungskonstanten über eine Bindung (in Hz, jeweils zweite Zeile) von Benzvalen, 1-Methylbenzvalen (**1**) und ihren Dihydroderivaten in CDCl_3 mit TMS als internem Standard

Verbindung	C-1	C-2,5	C-3,4	C-6	CH_3
Benzvalen ^{a)}	48.3	36.6	133.7	48.3	—
	205.2	168.8	172.8	205.2	
1	59.2	39.8	132.6	53.6	11.9
	— ^{b)}	167 ^{b)}	172 ^{c)}	204 ^{d)}	128 ^{e)}
Tricyclo- [3.1.0.0 ^{2,6}]- hexan ^{f)}	2.4	34.0	26.1	2.4	—
	212	163	132	212	
3	11.5	37.1	26.3	7.4	10.3
	—	165	136	215	127

a) Lit.¹³⁾. — b) Feinstruktur m. — c) Feinstruktur q, 6 Hz. — d) Keine Feinstruktur. — e) Feinstruktur d, 6 Hz. — f) Lit.¹²⁾, Lösungsmittel C_6D_6 .

B. Reaktionen von **1** mit Nitriloxiden und 4-Methyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion

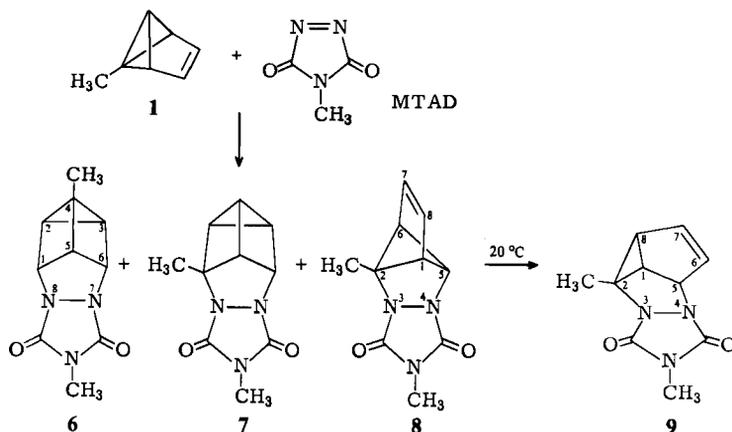
Nitriloxide addieren sich mit hohen Ausbeuten an Benzvalen⁹⁾. Bei **1** stellte sich die Frage nach der Stereochemie: Würde die der Methylgruppe zu- oder abgewandte Seite der Doppelbindung bevorzugt angegriffen?



Die Gegenwart von erheblichen Mengen 2-Hexen störte die Reaktion von **1** mit Benzo- und 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxid nicht, d. h. in der Konkurrenz ist **1**, wie erwartet^{9,16)}, weit überlegen. Es bildeten sich mit sehr guten Ausbeuten die Isomeren **4** und **5** in Verhältnissen nahe 1 : 1. Damit übt die Methylgruppe so gut wie keinen dirigierenden Effekt aus. Da sie wegen der Geometrie des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems die Doppelbindung kaum sterisch abschirmt, dürfte auch der elektronische Einfluß auf beiden Seiten der Doppelbindung ähnlich, d. h. klein sein.

Im Falle der Phenylverbindungen **4a** und **5a** gelang die spezifische Zuordnung der beiden Signalsätze in den ^1H -NMR-Spektren nicht. Dagegen ließen die Feinstrukturen der Banden bei den Mesitylderivaten **4b** und **5b**, die durch Kristallisation in reiner Form bzw. stark angereichert erhalten wurden, die Einzelcharakterisierungen zu. Dabei wurde wie in früheren Beispielen^{6d)} vorausgesetzt, daß 1- und 6-H aufgrund der günstigeren Bindungsanordnung mit 4-H eine größere Fernkopplung aufweisen sollten als mit 3-H. Wir weisen daher die Doppeltripletts bei $\delta = 3.82$ und 5.15 mit $J_{1,6} = 8.4$ und $J_{1,2} = J_{1,4} = 1.2$ bzw. $J_{4,6} = J_{5,6} = 1.0$ Hz 1-H bzw. 6-H von **4b** zu. Die entsprechenden Absorptionen von **5b** enthalten neben $J_{1,6}$ höchstens eine Kopplungskonstante der Größenordnung 1 Hz. Dieses Kriterium war in den Spektren von **4a**, **5a** nicht anwendbar, weil die sehr ähnlichen chemischen Verschiebungen von 2- und 5-H die Feinstrukturen komplizieren.

Aus der Reaktion von Benzvalen mit 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion¹⁷⁾ bzw. der 4-Methylverbindung (MTAD)¹⁸⁾ gehen ganz einheitlich die 7,8-Diazatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]octan-Derivate hervor, die zur Synthese von Prisman¹⁷⁾ und Dewarbenzol¹⁸⁾ genutzt worden sind. 1-Methylbenzvalen verhält sich anders. Wir identifizieren als Produkte seiner Umsetzung mit MTAD die Urazole **6**, **7** und **8** im Verhältnis 1.0:2.6:1.0 mit einer Gesamtausbeute von 37%.



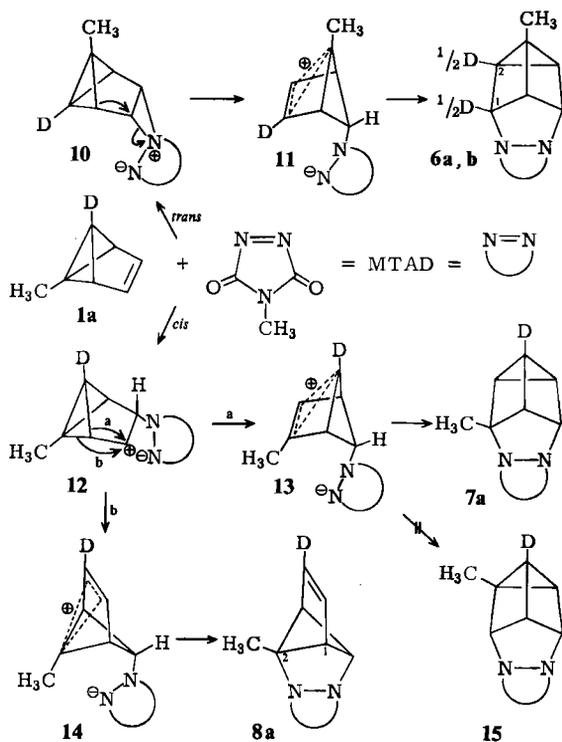
Das vierte Isomere **9** entstand durch Umlagerung von **8** bei 20°C mit einer Halbwertszeit von mehreren Tagen in Lösung bzw. mehreren Monaten im festen Zustand. Da wir Verbindungen mit derartigen Kohlenstoff-Gerüsten zuvor ausführlich untersucht hatten^{4d,19)}, fiel die Charakterisierung von **6**–**9** nicht schwer. Besondere Beachtung verdienen die chemischen Verschiebungen von 5-H ($\delta = 5.25$), C-2 ($\delta = 105.98$) und C-5 ($\delta = 91.05$) in **8**. Diese ungewöhnlichen Tieffeldwerte gehen auf die Natur der betreffenden C-Atome als Glieder eines starren, gefalteten Cyclopentenrings¹³⁾ zurück.

Um den Mechanismus dieser Umlagerungen aufzuhellen, vereinigten wir MTAD mit [6-D]-1-Methylbenzvalen (**1a**), das wir aus **1** durch Metallierung mit Butyllithium und dann Reaktion mit D₂O bereiteten. Dabei gelangte die Markierung in **6** zu jeweils 50% in die Positionen 1 und 2 (siehe **6a, b**), in **7** eindeutig in Position 4 (siehe **7a**) und in **8** eindeutig in Position 7 (siehe **8a**). Diese Ergebnisse zeigen die gleichen Wege an, die bei der Addition von Benzvalen einerseits an 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion^{4d,17)} und andererseits an Chlorsulfonylisocyanat^{4d,7)} und Tetracyanethen^{4d)} genutzt werden. Die Annäherung von MTAD muß auf beide Seiten der Doppelbindung von **1** zielen. Erfolgt sie auf jene *trans* zur Methylgruppe, dann resultiert nur **6**; dagegen gehen aus dem *cis*-Angriff **7** und **8** hervor.

Ausgehend von **1a** sollte im *trans*-Fall, wie für die Benzvalen-Reaktion vorgeschlagen^{4d)}, das Aziridinium-Zwitterion **10** entstehen, in dem die Wagner-Meerwein-Umlagerung nur auf der dem Elektrophil-Teil abgewandten Seite eintreten kann, weil die CN-Bindung von der Rückseite her geöffnet werden muß. Im neuen Zwitterion **11** verbindet sich eines der beiden gleichwertigen kationischen Zentren der Zweikohlenstoffbrücke in der 2-Bicyclo[2.1.1]hexen-6-yl-Einheit mit dem anionischen N-Atom, und so bildet sich, da der sekundäre Isotopeneffekt vernachlässigbar ist, ein 1:1-Gemisch von **6**-Molekülen mit der Marke in der 1- oder 2-Position (**6a, b**). Das

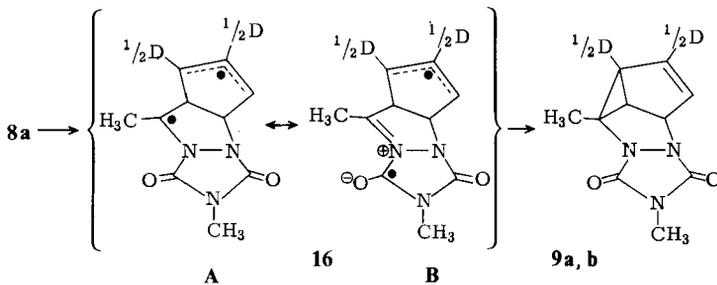
Produkt der Wagner-Meerwein-Umlagerung *cis*-seitig zum Elektrophil-Teil in **10** besäße das Gerüst von **8a**, jedoch wären CH₃ und D vertauscht.

Dagegen kann ein Aziridinium-Zwitterion das Auftreten von **7** und **8** nicht erklären, weshalb die Annäherung von MTAD an **1a** *cis*-seitig zur Methylgruppe das Zwitterion **12** hervorbringen dürfte, das Zwischenstufen analog ist, die für Teilreaktionen von Benzvalen mit Chlorsulfonylisocyanat^{4d,7)} und Tetracyanethen^{4d)} postuliert worden sind. Die [1,2]-C-Wanderung kann nun, da ein freies Carbeniumion-Zentrum vorliegt, auf der dem Elektrophil-Teil abgewandten (Weg a) oder der zugewandten Seite (Weg b) ablaufen, woraus die nichtklassischen Zwitterionen **13** bzw. **14** hervorgehen. Würde die entsprechende Aziridinium-Zwischenstufe an die Stelle von **12** treten, könnte kein **14**, sondern nur **13** entstehen.



Als Ursache für die Bildung von **12** anstelle der Aziridinium-Zwischenstufe oder aus dieser sehen wir die *cis*-orientierte Methylgruppe, die wegen ihres Raumbedarfs den Heterocyclen nicht in der Symmetrieebene des Teilchens duldet. Aber im Falle der *trans*-Anordnung der Methylgruppe ist der symmetrische Zustand **10** offenbar günstig. Zwecks Knüpfung einer σ -Bindung kann in **14** das nucleophile Zentrum das elektrophile aus räumlichen Gründen nur an der Einkohlenstoffbrücke der 2-Bicyclo[2.1.1]-hexen-6-yl-Einheit erreichen, so daß eindeutig **8a** entsteht. Warum sich allerdings **13** ausschließlich zu **7a** stabilisiert und nicht auch zu **15**, bleibt ebenso Gegenstand von Spekulationen wie der Befund, daß die isolierten Produkte hauptsächlich aus der Anla-

gerung von MTAD an die zur Methylgruppe *cis*-orientierte Seite der 1-Doppelbindung resultieren (**7** + **8**).



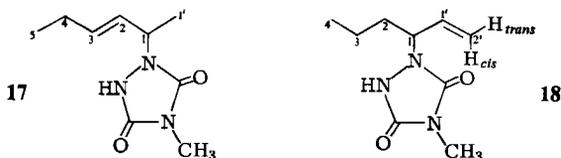
Der Übergang von **8** in **9** schon bei 20°C erstaunte uns, da Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]oct-3-en erst bei ca. 150°C Dihydrosemibullvalen liefert²⁰) und sich auch ein Tetracarbonitril-Derivat bei 20°C als stabil erwiesen hatte^{4d}). Jedoch lagert sich Tricyclo[3.3.0.0^{2,6}]octa-3,7-dien bei 20°C rasch in Semibullvalen um²¹). Für diese Reaktion sind sowohl ein zweistufiger Weg über ein Diradikal^{20,21}) postuliert als auch ein konzertierter [$\sigma_2s + \sigma_2a$]-Prozeß²²) vorgeschlagen worden. Zwischen diesen Möglichkeiten, die auch auf **8** → **9** angewandt werden können, zu unterscheiden, gestattete der Einsatz von **8a**. Es entstand **9a, b**, d. h. die Markierung von **8a** tauchte gleichmäßig über die Positionen 7 und 8 von **9** verteilt auf. Dies ist nur mit einer suprafacialen [1,3]-C-Verschiebung in **8** (**8a**) unter Retention der Konfiguration am wandernden Zentrum (C-2) vereinbar, entspricht also einem gemäß den Woodward-Hoffmann-Regeln verbotenen Prozeß. Damit tritt als Zwischenstufe wahrscheinlich das Diradikal **16** auf, dessen Generierung offenbar nur einer geringen Aktivierung bedarf, weil auch der Radikalzustand im heterocyclischen Teil eine allylartige Stabilisierung genießt, wie die Mesomerieformel **16B** deutlich macht. Eine zwitterionische Zwischenstufe scheidet aus, weil sich die Umlagerung in CDCl₃ und (CD₃)₂SO, also in zwei Lösungsmitteln recht unterschiedlicher Polarität, mit praktisch der gleichen Geschwindigkeit vollzog. Der hochselektive Bruch der C-1 – C-2- oder C-2 – C-6-Bindung in **8**, wobei die C-1 – C-5- und C-5 – C-6-Bindungen völlig intakt bleiben, geht vermutlich auf den sterischen Druck zurück, den die 2-Methylgruppe durch die Vinylenbrücke erfährt.

Dihydrosemibullvalen-Abkömmlinge sind auch als Produkte konzertierter 1,4-Cycloadditionen von Tetracyanethen und 5,6-Dichlor-*p*-benzochinon-2,3-dicarbonitril an Benzvalen gefunden worden^{4d}). Die Addition von SO₂ liefert auf einem zweistufigen Weg über ein Zwitterion ein Oxa-thia-Derivat und in einer Einstufenreaktion ein strukturell verwandtes Vierringsulfon nebeneinander^{4d}). Die Bildung von **9** über **8** eröffnet die dritte Route für die Umwandlung des Benzvalen- in das Dihydrosemibullvalen-System.

Die Hexamethyl-*N*-phenyl-Verbindung mit dem Ringgerüst von **8** ist aus Hexamethylprisman sowie aus Hexamethyldewarbenzol und 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion erhalten worden, im letzteren Falle durch die Umlagerung des zu **6**, **7** analogen Primäraddukts. Über eine Weiterisomerisierung vergleichbar mit dem Übergang **8** → **9** wurde jedoch nichts berichtet²³).

Die Reaktion von **1** mit MTAD wurde durch das vorhandene 2-Hexen nicht gestört, obwohl dieses mit überschüssigem MTAD die bekannten Produkte **17** und **18**²⁴) der En-Reaktion lieferte. Bei Anwendung einer zu **1** äquivalenten MTAD-Menge konnte 2-Hexen unverändert abdestilliert

und dann mit MTAD umgesetzt werden. In der Konkurrenz um MTAD kommt also 2-Hexen gegen **1** nicht zum Zuge. Da NMR-Daten von **17** und **18** nicht publiziert worden sind²⁴), fügen wir diese im Versuchsteil an.



Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Förderung und der *Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG*, Wesseling, für Dimethylether.

Experimenteller Teil

Geräte⁹⁾.

1-Methyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en (1-Methylbenzvalen) (1): Der gesamte Versuch wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit (Stickstoffatmosphäre, trockene Reagenzien und Lösungsmittel) ausgeführt. Von 320 mmol etherischem bromidfreiem Methylolithium²⁵) wurde der Ether bei Normaldruck abdestilliert (30 min). Man kühlte dann auf -78°C und kondensierte 350 ml Dimethylether auf das Methylolithium (1 h), erwärmte auf -35 bis -30°C und tropfte 26 ml (315 mmol) Cyclopentadien so zu, daß die Methanentwicklung nicht zu stürmisch verlief (30 min). Nach vollständigem Abklingen der Methanentwicklung tropfte man zunächst vorsichtig, dann rasch (einige min) 39.5 ml (468 mmol) 1,1-Dichlorethan zu, wobei so gut wie kein Temperatureffekt beobachtet wurde. Das anschließende Zutropfen von 355 mmol Butyllithium in Ether (1.2–1.5 N) erfolgte wegen der stark exothermen Reaktion langsam (1–1.5 h), und die Temp. wurde durch starkes Kühlen auf -35 bis -30°C gehalten. Danach entfernte man das Kühlbad und ließ auf Raumtemp. kommen (1.5 h). Der dabei verdampfende Dimethylether wurde zum Auffangen von mitgerissenem Produkt durch zwei hintereinandergeschaltete, auf -20°C gehaltene Kolben geleitet. Diese kühlte man nach Abdampfen des Dimethylethers auf -78°C und destillierte im Wasserstrahlvakuum die flüchtigen Produkte aus dem Reaktionskolben (1 h). Man entfernte den ersten Kolben mit der Hauptmenge, hielt den zweiten Kolben weiterhin auf -78°C und vervollständigte im 0.1-Torr-Vak. durch Erwärmen auf 40°C die Destillation. Man erhielt nach Vereinigung der Fraktionen 300–350 ml Destillat, das hauptsächlich aus Ether und Dimethylether bestand. Die weiteren Komponenten wurden mit Ausnahme des übriggebliebenen 1,1-Dichlorethans mit Mesitylen als internem Standard anhand der Integrale ihrer $^1\text{H-NMR}$ -Signale quantitativ bestimmt (es sind die Extrerausbeuten bei mehreren Versuchen angegeben): 3.8–8.2 g **1** (13–28%), 0.8–1.5 g Toluol (3–5%), und 11.6–13.2 g 2-Hexen (38–44%, bezogen auf Butyllithium). Diese Lösungen wurden bei den unten beschriebenen Versuchen direkt verwendet. Zur Messung der NMR-Spektren von **1** engten wir 30 ml der Lösung bei 0°C im 60-Torr-Vak. bis auf ca. 3 ml ein (nicht weiter, da **1** in reinem Zustand detonieren dürfte), fügten 5 ml CDCl_3 zu, engten wieder zum Teil ein und wiederholten diese Prozedur. Es lag dann eine CDCl_3 -Lösung ähnlicher Mengen an **1**, Toluol und Ether vor.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) von **1**: $\delta = 1.71$ (s; CH_3), 1.94 (q, Linienabstand 1.5 Hz; 2-, 5-H), 3.71 (t, $J_{2,6} = 1.5$ Hz; 6-H), 5.85 (t; 3-, 4-H). *Burger et al.*⁸⁾ gaben Werte an, die wegen eines anderen Lösungsmittels (Ether/ C_6D_6 9:1) um ca. 0.1 ppm nach höherem Feld verändert sind. – $^{13}\text{C-NMR}$: Tab. 1.

Mit ähnlichem Erfolg setzten wir anstelle von Butyllithium in Ether auch Butyllithium in Hexan ein, wobei eine Hexanlösung von **1**, Toluol, 2-Hexen und 1,1-Dichlorethan anfiel.

[6-D]-1-Methyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en (1a): Bei 0°C und unter Stickstoff gab man 1.90 g (20.6 mmol) **1** in 30 ml Ether zu 175 ml 1 *n*-Butyllithium in Ether und ließ 15 h bei 0°C rühren. Durch vorsichtige Zugabe von 8 ml D₂O zersetzte man die Lithium-organischen Verbindungen vollständig, filtrierte unter Kühlung des Filtrats auf -15°C einen Feststoff ab und wusch mit wenig kaltem Ether nach. Nach Trocknen über K₂CO₃/Na₂SO₄ bei 0°C gab man 1.5 g Natriumhydrid zu und rührte 2 h bei -15°C. Dann kondensierte man die flüchtigen Anteile i. Vak., zuletzt bei 0.1 Torr, in eine auf -78°C gekühlte Vorlage und ermittelte 608 mg (32%) **1a** in 200 ml Ether. Den Deuteriumgehalt bestimmte man anhand der Massenspektren von **9** und **9a, b** zu 98.5%.

1-Methyltricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (3): 2.6 g (28.2 mmol) **1** in 170 ml Ether, der von der 1-Synthese her noch 1,1-Dichlorethan, Toluol und 2-Hexen enthielt, wurden mit 25 g Hydrazinhydrat, 24 g 2-Aminoethanol und 100 ml Ethylenglycolmonomethylether gemischt und unter starkem Rühren innerhalb von 2 h tropfenweise mit 150 g K₃Fe(CN)₆ in 300 ml heißem Wasser versetzt, wobei man durch Kühlung mit Eis eine Innentemp. von 6–9°C aufrechterhielt. Das Ende der Reaktion erkannte man am Verschwinden des faulen 1-Geruchs und durch das Fehlen der Bande von **1** bei $\delta = 5.85$ im ¹H-NMR-Spektrum der Etherphase, die die wäßrige Suspension von K₄Fe(CN)₆ überschichtete. Im Wasserstrahlvak. kondensierte man bis zu 80°C Badtemp. die flüchtigen Komponenten einschließlich eines Teils Wasser in eine auf -78°C gekühlte Vorlage um. Man trennte die Phasen des Kondensats, extrahierte die Wasserphase 2mal mit je 20 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen über K₂CO₃, versetzte sie mit 2 g NaH (Gasentwicklung) und destillierte die Hauptmenge des Ethers über eine Drehbandkolonne ab. Aus dem Rückstand wurden die flüchtigen Anteile im Wasserstrahl- und dann im Ölpumpenvak. in gekühlte Vorlagen umkondensiert, zur Entfernung von Resten protonenaktiver Substanzen mit LiAlH₄ versetzt und erneut umkondensiert. Mittels präparativer Gaschromatographie (6-m-Säule, 5% NaOH und 20% Carbowax auf Chromosorb P/NAW) trennte man restlichen Ether, Toluol, 1,1-Dichlorethan und 2-Hexen ab, so daß 400 mg (15%) reines **3** als farblose Flüssigkeit anfielen. – IR (Gasphase): 3040 (s), 2950 (s), 2880 (s), 1468 (w), 1460 (w), 1450 (w), 980 (m), 893 (w), 793 (m), 691 cm⁻¹ (w). – MS (70 eV): *m/z* = 94 (37%, M⁺), 93 (14), 91 (22), 79 (100), 77 (46), 65 (9), 51 (10). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.58$ (br. s; 3-, 4-H₂), 1.81 (br. s; 6-H), 1.87 (s; CH₃), 2.15 (br. s; 2-, 5-H). – ¹³C-NMR: Tab. 1.

C₇H₁₀ (94.2) Ber. C 89.30 H 10.70 Gef. C 89.31 H 10.92

3-Methyl- (4a) und 4-Methyl-9-phenyl-7-oxa-8-azatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-8-en (5a): Zu 550 mg (6.0 mmol) **1** und 930 mg (9.18 mmol) Triethylamin in 10 ml Hexan tropfte man unter Kühlung mit Eis und unter Rühren innerhalb von 30 min die Lösung von 710 mg (4.57 mmol) Benzhydroximoylchlorid²⁶⁾ in 3 ml Ether und rührte weitere 6 h im Eisbad. Dann fügte man soviel Wasser zu, daß sich der farblose Niederschlag auflöste, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase mit 10 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄/K₂CO₃ und engte i. Vak., zuletzt bei 0.01 Torr, ein. Der gelbe Rückstand wog 1.0 g und bestand aus einem nur wenig verunreinigten, teilkristallinen 57:43-Gemisch aus **4a** und **5a** (Ausb. quantitativ). Bei der Behandlung mit *n*-Hexan gingen die Kristalle in Lösung und ein Öl blieb ungelöst. Man dekantierte die Hexan-Lösung, engte sie i. Vak. ein, nahm den Rückstand in wenig Chloroform auf, setzte der Lösung etwas *n*-Hexan zu und bewahrte bei -20°C auf, wobei sich farblose Kristalle mit Schmp. 79–83°C abschieden, die sich als Gemisch mit ca. 90% Überschußisomerem erwiesen. – ¹H-NMR (CDCl₃): Überschußisomerer: $\delta = 1.46$ (s; CH₃), 2.06 (br. s; 3-H oder 4-H), 2.30 (br. s; 2-, 5-H), 3.77 (br. d, *J*_{1,6} = 8.9 Hz; 1-H), 5.04 (br. d; 6-H), 7.2–7.5 (m; 3 arom. H), 7.6–7.9 (m; 2 arom. H). Unterschlußisomerer: $\delta = 1.50$ (s; CH₃), 1.90 (br. s;

4-H oder 3-H), 2.30 (br. s; 2-, 5-H), 3.86 (br. d, $J_{1,6} = 8.9$ Hz; 1-H), 5.04 (br. d; 6-H), 7.2–7.5 (m; 3 arom. H), 7.6–7.9 (m; 2 arom. H).

$C_{14}H_{13}NO$ (211.3) Ber. C 79.59 H 6.20 N 6.63 Gef. C 80.14 H 6.35 N 6.73

3-Methyl- (4b) und 4-Methyl-9-(2,4,6-trimethylphenyl)-7-oxa-8-azatetracyclo[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,5}]-non-8-en (5b): 2.00 g (12.4 mmol) 2,4,6-Trimethylbenzonnitriloxid²⁷ wurden bei 0°C in 25 ml Hexan, das 1.40 g (15.2 mmol) 1 enthielt, suspendiert und 20 h im Eisbad gerührt. Man filtrierte dann einen geringfügigen Niederschlag ab und engte die Lösung i. Vak. ein. Das ¹H-NMR-Spektrum identifizierte den gelben Rückstand als 1:1-Gemisch der beiden Isomeren 4b und 5b. Die Lösung des Rückstandes in *n*-Hexan schied beim Aufbewahren bei -30°C 340 mg (11%) 4b als farblose Kristalle mit Schmp. 118–122°C ab. Einengen der Mutterlauge, Aufnehmen in *n*-Hexan und Aufbewahren bei -30°C erbrachte 220 mg (7%) eines 4:1-Gemisches aus 5b und 4b mit Schmp. 87–91°C. Der Mutterlauge Rückstand wog 1.8 g (62%) und bestand aus praktisch reinem 1:1-Gemisch aus 4b und 5b. – ¹H-NMR (CDCl₃): 4b: $\delta = 1.57$ (s; 3-CH₃), 2.06 und 2.43 (jeweils dm, $J_{2,5} \approx 5$ Hz; 2-H, 5-H), 2.08 (br. s; 4-H), 2.27 (s; 3 arom. CH₃), 3.82 (dt, $J_{1,6} = 8.4$, $J_{1,2} = J_{1,4} = 1.2$ Hz; 1-H), 5.15 (dt, $J_{4,6} = J_{5,6} = 1.0$ Hz; 6-H), 6.90 (br. s; 2 arom. H). 5b: $\delta = 1.68$ (s; 4-CH₃), 2.03 (br. s; 3-H), 2.12 und 2.47 (jeweils dt, $J_{2,5} = 4.8$, $J_{1,2} \approx J_{2,3} \approx J_{3,5} \approx J_{5,6} \approx 1.5$ Hz; 2-H und 5-H), 3.72 (br. d, $J_{1,6} = 8.4$ Hz; 1-H), 5.15 (br. d; 6-H), 6.92 (br. s; 2 arom. H).

$C_{17}H_{19}NO$ (253.3) Ber. C 80.59 H 7.56 N 5.53

4b: Gef. C 79.95 H 7.53 N 5.78

5b (+20% 4b): Gef. C 80.17 H 7.72 N 5.68

Umsetzung von 1 mit 4-Methyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion (MTAD): 4.98 g (54.1 mmol) 1 in 500 ml Ether wurden mit 200 ml absol. Dichlormethan verdünnt, im Eisbad gekühlt, gerührt und unter Stickstoff portionsweise mit 6.16 g (54.5 mmol) MTAD²⁸ versetzt, wobei man den Kolben mit einer Aluminiumfolie vor Lichteinwirkung schützte und vor der neuen Zugabe jeweils das Ausbleichen der Rotfärbung abwartete (insgesamt 1 h). Nach einer weiteren h bei 0°C engte man i. Vak. ein. Es blieben 11.84 g eines braunen Öls zurück. Die Ausbeutebestimmung sofort nach der Darstellung anhand des 800-MHz-¹H-NMR-Spektrums mit Mesitylen als internem Standard ergab 2.35 g (21%) 1, *N*-Dimethyl-7,8-diazatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]octan-7,8-dicarboximid (7), 0.90 g (8%) 4, *N*-Dimethyl-7,8-diazatetracyclo[3.3.0.0^{2,4}.0^{3,6}]octan-7,8-dicarboximid (6) und 0.90 g (8%) 2, *N*-Dimethyl-3,4-diazatricyclo[3.3.0.0^{2,6}]oct-7-en-3,4-dicarboximid (8). 2, *N*-Dimethyl-3,4-diazatricyclo[3.3.0.0^{2,8}]oct-6-en-3,4-dicarboximid (9) war unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar. Mehrere Tage bei 20°C aufbewahrte Proben zeigten die zunehmende Bildung von 9 auf Kosten von 8 an. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) mit Ether als Laufmittel. Die erste Fraktion enthielt 8 und je nach Dauer der Operation wechselnde Mengen 9; in der zweiten Fraktion fanden sich 6 und 7 und je nach Alter der eingesetzten Probe wechselnde Mengen 9. Eine rasche Chromatographie der ersten Fraktion an Kieselgel mit Ether (Chromatotron) erbrachte die saubere Trennung von 8 (kürzere Retentionszeit) und 9 (längere Retentionszeit, farblose Kristalle, Schmp. 101–102°C).

Reines 8, gelöst in CDCl₃, war bei 20°C nach 6 d in ein Gemisch aus 32% 8 und 68% 9 und nach 13 d in ein solches aus 7% 8 und 93% 9 übergegangen. In (CD₃)₂SO entstand aus reinem 8 bei 20°C in 6 d ein Gemisch aus 50% 8 und 50% 9. Auch kristallisiertes 8 lagerte sich in 9 um, allerdings nur mit 1/30 der in CDCl₃-Lösung beobachteten Geschwindigkeit.

MS (70 eV): Gemisch aus 6, 7 und wenig 9: $m/z = 205$ (11%, M⁺), 148 (26), 147 (26), 121 (18), 107 (49), 105 (16), 94 (21), 93 (25), 92 (49), 91 (100), 80 (17), 79 (34), 65 (23), 52 (23), 51 (18), 39 (30). – Gemisch aus 8 und 9: $m/z = 205$ (14%, M⁺), 148 (18), 121 (11), 107 (100), 91 (31), 83 (16), 79 (34), 65 (12), 52 (15), 39 (14). – Reines 9: $m/z = 205$ (24%, M⁺), 148 (21), 107 (100), 91 (28), 83 (12), 79 (33), 65 (12), 52 (12), 39 (12).

¹H-NMR (CDCl₃): **6**: δ = 1.47 (s; C-CH₃), 2.18 (d von AA'-Teil, $J_{2,5} = 4.8$, $J_{1,2} + J_{1,3} = 2.5$ Hz; 2-, 3-H), ≈ 3.03 (überlagert durch NCH₃-Signal; in C₆D₆ keine Überlagerung, quint bei 2.22; 5-H), 3.02 (s; NCH₃), 4.95 (d von XX'-Teil, $J_{1,5} = 4.5$ Hz; 1-, 6-H). — **7**: δ = 1.95 (s; C-CH₃), 2.26 (≈ q, $J_{2,3} = J_{2,5} = 4.4$ Hz; 2-H), 2.37 (m; 3-H), 2.75 (td, $J_{2,4} = J_{3,4} = 3.3$, $J_{4,5} = 0.9$ Hz; 4-H), ≈ 3.07 (überlagert durch NCH₃-Signal; in C₆D₆ keine Überlagerung, qd bei 2.25, $J_{3,5} = 4.6$, $J_{5,6} = 4.7$ Hz; 5-H), 3.07 (s; NCH₃), 4.94 (dd, $J_{3,6} = 2.2$ Hz; 6-H). — **8**: δ = 1.67 (s; C-CH₃), 2.52 (t, $J_{1,7} + J_{1,8} = 4.5$ Hz; 1-, 6-H), 3.08 (s; NCH₃), 5.25 (s; 5-H), 6.34 (t; 7-, 8-H), aus den ¹³C-Satelliten ergaben sich $J_{C-7,7-H} = 176$, $J_{7,8} = 5.8$, $J_{C-1,1-H} = 156$, $J_{1,6} = 8.8$ Hz. — **9**: δ = 1.68 (s; C-CH₃), 2.19 (dd, $J_{1,8} = 6.3$, $J_{7,8} = 2.5$ Hz; 8-H), 2.98 (s; NCH₃), 3.07 (≈ t; 1-H), 5.17 (dd, $J_{1,5} = 5.3$, $J_{5,6} = 1.8$ Hz; 5-H), 5.64 (dd, $J_{6,7} = 5.4$ Hz; 6-H), 6.14 (br. dd; 7-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): **6**: δ = 10.89 (q; 4-CH₃), 23.45 (d; C-2, -3), 24.93 (s; C-4), 25.35 (q; NCH₃), 51.05 (d; C-5), 60.62 (d; C-1, -6), 157.42 (s; C=O). — **7**: δ = 15.38 (d; C-4), 15.93 (q; 1-CH₃), 20.77 (d; C-3), 23.96 (d; C-2), 25.35 (q; NCH₃), 55.63 (d; C-5), 60.48 (d; C-6), 71.19 (s; C-1), 155.82 und 155.92 (oder 157.42, jeweils s; 2 C=O). — **8**: δ = 8.98 (q; 2-CH₃), 25.72 (q; NCH₃), 56.84 (d; C-1, -6), 91.05 (d; C-5), 105.98 (s; C-2), 131.21 (d; C-7, -8), 157.15 und 157.33 (jeweils s; 2 C=O). — **9** (Zuordnung mit Hilfe des Spektrums von **9a, b**, siehe unten): δ = 18.78 (q; 2-CH₃), 25.28 (q; NCH₃), 41.09 (d; C-8), 42.19 (d; C-1), 53.35 (s; C-2), 69.25 (d; C-5), 128.97 (d; C-6), 135.27 (d; C-7), 154.54 und 156.67 (jeweils s; 2 C=O).

C₁₀H₁₁N₃O₂ (205.2) Ber. C 58.53 H 5.40 N 20.48 **6** + **7**: Gef. C 58.53 H 5.41 N 20.24

8 + **9**: Gef. C 58.74 H 5.59 N 20.34

9: Gef. C 59.18 H 5.48 N 20.48

Umsetzung von 1a mit MTAD: Analog zu voranstehender Vorschrift setzte man 590 mg (6.34 mmol) **1a** mit 716 mg (6.34 mmol) MTAD um und erhielt nach Chromatographie an Kieselgel (Säule 30 × 2.5 cm) mit Ether 150 mg (12%) **8a** und **9a, b** im Verhältnis 3 : 1 und 250 mg (19%) **6a, b**, **7a** und **9a, b** im Verhältnis 1 : 6 : 1. Nach der weitgehenden Umlagerung von **8a** wurde durch Chromatographie reines **9a, b** isoliert, Schmp. 105 °C. — MS (70 eV): $m/z = 206$ (27%, M⁺), 205 (0.4, M⁺ von **9**), 149 (27), 108 (100), 92 (23), 80 (30). — ¹³C-NMR (CDCl₃), die Doppelsignale zeigen unterschiedliche Deuteriumisotopeneffekte in den Isotopomeren an: δ = 18.71 und 18.75 (jeweils q; 2-CH₃), 25.28 (q; NCH₃), 40.94 (d; C-8), 42.03 und 42.14 (jeweils d; C-1), 53.25 und 53.33 (jeweils s; C-2), 69.21 (d; C-5), 128.78 und 128.93 (jeweils d; C-6), 135.18 (d; C-7), 154.54 und 156.67 (jeweils s; 2 C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): Im Vergleich zu den Spektren der nicht markierten Verbindungen ergaben sich folgende Veränderungen: **6a, b**: Die Intensität der Signale bei δ = 2.18 (br. d, $J_{2,5} = 4.8$ Hz; 2-, 3-H) und 4.95 (dd, $J_{5,6} = 4.5$, weiterer Linienabstand ≈ 2 Hz, überlagert von d, $J_{1,5} = 4.5$ Hz; 1-, 6-H) war auf jeweils ≈ 75% abgesunken; Multiplizitätsänderung beim 5-H-Signal wegen Überlagerung durch NCH₃-Bande nicht erkennbar. — **7a**: Das Signal bei δ = 2.75 war fast vollständig verschwunden; δ = 2.26 (t; 2-H), 2.37 (td; 3-H). — **8a**: Die Intensität des Signals bei δ = 6.34 war auf ≈ 50% reduziert; δ = 2.52 (d, Linienabstand 2.3 Hz; 1-, 6-H). — **9a, b**: Die Intensität der Signale bei δ = 2.19 (d, $J_{1,8} = 6.3$ Hz; 8-H) und 6.14 (d, $J_{6,7} = 5.4$ Hz; 7-H) war auf ≈ 50% reduziert; δ = 5.64 (dd, $J_{6,7} = 5.3$, $J_{5,6} = 1.8$ Hz, überlagert von d, $J_{5,6} = 1.8$ Hz; 6-H), 3.07 (≈ t, $J_{1,8} = 6.3$, $J_{1,5} = 5.3$ Hz, überlagert von d, $J_{1,5} = 5.3$ Hz; 1-H).

1-(1-Methyl-(E)-2-pentenyl)- (17) und 1-(1-Ethenylbutyl)-1,2-dihydro-4-methyl-4H-1,2,4-triazol-3,5-dion (18): Gab man zur Lösung von **1** überschüssiges MTAD, so zeigten die Spektren des Rohprodukts die Gegenwart von **17** und **18** im Verhältnis 3 : 2 an. Bei der Chromatographie wurden **17** und **18** mit Ether nicht eluiert. In einem Versuch setzte man **1** und MTAD äquimolar ein und destillierte dann i. Vak. alle flüchtigen Komponenten ab, unter denen 2-Hexen anhand der ¹H-NMR-Signale seiner olefinischen Protonen nachgewiesen wurde. Die mit dem Destillat ausge-

führte Reaktion mit MTAD erbrachte nun **17** und **18** frei von 1-Addukten. – ¹H-NMR (CDCl₃): **17**: δ = 1.00 (t, J_{4,5} = 7.5 Hz; 5-H₃), 1.36 (d, J_{1',1} = 6.5 Hz; 1'-H₃), 2.06 (br. quint; 4-H₂), 3.06 (s; NCH₃), 4.74 (br. quint; 1-H), 5.50 (ddt, J_{2,3} = 15.5, J_{1,2} = 6.5, J_{2,4} = 1.6 Hz; 2-H), 5.78 (dtd, J_{3,4} = 6.4, J_{1,3} = 1.3 Hz; 3-H), 9.7 (sehr breit; NH). **18**: δ = 0.96 (t, J_{3,4} = 7.4 Hz; 4-H₃), 1.36 (m; 3-H₂), 1.66 und 1.78 (jeweils m; 2-H₂), 3.07 (s; NCH₃), 4.60 (br. q, J_{1,2} = 7.7 Hz; 1-H), 5.23 (dt, J_{2'trans,1'} = 10.5, J_{2',2'} = J_{2'trans,1} = 1.1 Hz; 2'-H_{trans}), 5.28 (dt, J_{2'cis,1'} = 17.0, J_{2'cis,1} = 1.1 Hz; 2'-H_{cis}), 5.83 (ddd, J_{1',1} = 7.0 Hz; 1'-H), 9.7 (sehr breit; NH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): **17**: δ = 13.2 (q; C-5), 17.4 (q; C-1'), 25.1 (q; NCH₃), 25.3 (t; C-4), 54.0 (d; C-1), 126.3 (d; C-3), 136.2 (d; C-2), 154.0 und 155.5 (jeweils s; 2 C=O). **18**: δ = 13.6 (q; C-4), 19.2 (t; C-3), 25.1 (q; NCH₃), 33.7 (t; C-2), 58.7 (d; C-1), 118.4 (t; C-2'), 134.8 (d; C-1'), 154.2 und 155.5 (jeweils s; 2 C=O).

- 1) Aus der Dissertation B. Mattauach, Univ. Würzburg 1985.
- 2) T. J. Katz, E. J. Wang und N. Acton, J. Am. Chem. Soc. **93**, 3782 (1971); T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton und E. J. Carnahan, Org. Synth. **53**, 157 (1973).
- 3) Übersicht: M. Christl, Angew. Chem. **93**, 515 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 529 (1981).
- 4) ^{4a}) M. Christl und M. Lechner, Chem. Ber. **115**, 1 (1982). – ^{4b}) H. Leininger, F. Lanzendörfer und M. Christl, Chem. Ber. **116**, 669 (1983). – ^{4c}) H. Leininger, M. Christl und D. Wendisch, Chem. Ber. **116**, 681 (1983). – ^{4d}) M. Christl, E. Brunn und F. Lanzendörfer, J. Am. Chem. Soc. **106**, 373 (1984).
- 5) A.-D. Schlüter, J. Belzner, U. Heywang und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. **24**, 891 (1983); Dissertation A.-D. Schlüter, Univ. München 1984.
- 6) ^{6a}) H. Leininger, P. Kemmer, K. Beck und M. Christl, Chem. Ber. **115**, 3213 (1982). – ^{6b}) M. Christl und R. Lang, J. Am. Chem. Soc. **104**, 4494 (1982). – ^{6c}) F. Lanzendörfer und M. Christl, Angew. Chem. **95**, 896 (1983); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22**, 871 (1983). – ^{6d}) M. Christl, H. Leininger und P. Kemmer, Chem. Ber. **117**, 2963 (1984).
- 7) T. J. Katz und K. C. Nicolaou, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1948 (1974).
- 8) U. Burger und G. Gandillon, Tetrahedron Lett. **1979**, 4281; U. Burger, G. Gandillon und J. Mareda, Helv. Chim. Acta **64**, 844 (1981).
- 9) M. Christl, B. Mattauach, H. Irngartinger und A. Goldmann, Chem. Ber. **119**, 950 (1986), vorstehend.
- 10) D. Seyferth und F. M. Armbrrecht jr., J. Organomet. Chem. **16**, 249 (1969).
- 11) R. Huisgen und U. Burger, Tetrahedron Lett. **1970**, 3053.
- 12) M. Christl und G. Brüntrup, Chem. Ber. **107**, 3908 (1974).
- 13) M. Christl und R. Herbert, Org. Magn. Reson. **12**, 150 (1979).
- 14) M. Christl und S. Freund, Chem. Ber. **118**, 979 (1985).
- 15) M. Christl, Chem. Ber. **108**, 2781 (1975).
- 16) K. Bast, M. Christl, R. Huisgen und W. Mack, Chem. Ber. **106**, 3312 (1973).
- 17) T. J. Katz und N. Acton, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2738 (1973).
- 18) M. Christl und B. Mattauach, Chem. Ber. **118**, 4203 (1985).
- 19) M. Christl, H. Leininger und B. Mattauach, Spectrosc. Int. J. **2**, 184 (1983).
- 20) H. M. Frey und R. G. Hopkins, J. Chem. Soc. B **1970**, 1410.
- 21) J. Meinwald und D. Schmidt, J. Am. Chem. Soc. **91**, 5877 (1969); J. Meinwald und H. Tsuruta, ebenda **91**, 5877 (1969); H. E. Zimmerman, J. D. Robbins und J. Schantl, ebenda **91**, 5878 (1969).
- 22) M. J. Goldstein und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6193 (1971).
- 23) D. M. Lemal und J. P. Lokensgard, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5934 (1966).
- 24) S. Ohashi, K. Leong, K. Matyjaszewski und G. B. Butler, J. Org. Chem. **45**, 3467 (1980); S. Ohashi und G. B. Butler, ebenda **45**, 3472 (1980).
- 25) CHEMETALL, Frankfurt/Main.
- 26) A. Werner und H. Buss, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 2193 (1894); K.-C. Liu, B. R. Shelton und R. K. Howe, J. Org. Chem. **45**, 3916 (1980).
- 27) C. Grundmann und J. M. Dean, J. Org. Chem. **30**, 2809 (1965).
- 28) J. C. Stickler und W. H. Pirkle, J. Org. Chem. **31**, 3444 (1966); R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens und C. T. Watts, Org. Synth. **51**, 121 (1971).