

7-Brom-2,9[1',2']-benzenoadamantan-4-on – Eine neue Synthese des Adamantangerüsts

Günter Georg Hoffmann und Harald Klein *

Lehrstuhl für Strukturchemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 2. Dezember 1985

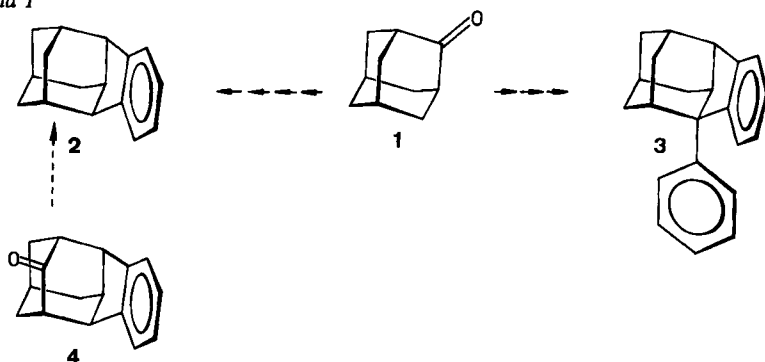
Michael-Addition von Methylenmalonester an das Tetrahydro-10-nitro-5,9-methano-7*H*-benzocyclohepten-7-on-ethylenacetal **9** lieferte die Ausgangsverbindung **11**. Abspaltung der Nitrogruppe, Reduktion der Estergruppen, Entfernung der Acetalgruppe und Umwandlung der Alkoholfunktionen in Tosylate ergab die Verbindung **14**. Eine Cyclisierung dieses Produktes führte zum Tetracyclus **17**. Bromaddition und Umsetzung mit NaOH ergab **21**, das erste bekannte Benzenoadamantanon-Derivat. Die Stereochemie der Zwischenprodukte wurde durch NMR-Untersuchungen ermittelt.

7-Bromo-2,9[1',2']-benzenoadamantan-4-one – A New Synthesis of the Adamantane Skeleton

Michael addition of methylenemalonic ester to the tetrahydro-10-nitro-5,9-methano-7*H*-benzocyclohepten-7-one ethylene acetal **9** produced the starting compound **11**. Removal of the nitro group reduction of the ester groups, cleavage of the acetal group, and transformation of the alcohol functions into tosylates yielded compound **14**. Cyclisation of **14** resulted in the tetracyclic compound **17**. Addition of bromine and reaction with NaOH gave **21**, the first known benzenoadamantanone derivative. The stereochemistry of the intermediates was established by NMR investigations.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde über die Synthese von 2,4[1',2']-Benzenoadamantan (**2**), ausgehend von 2-Adamantanon (**1**), berichtet (Schema 1). Es erschien nun wünschenswert, nach einer unabhängigen Synthese für diese Substanz zu suchen, zumal dabei 2,4[1',2']-Benzenoadamantan-9-on (**4**) als Zwischenprodukt erhalten werden

Schema 1



sollte²⁾. Die letztere Substanz besitzt sowohl den Benzol- als auch den Carbonylchromophor, und zwar in einer Anordnung, die eine Wechselwirkung der beiden Gruppen durch den Raum (Abstand nur 4.0 Å laut Framework-Modell) erwarten läßt. Substituiert man nun den Benzolring derart, daß eine chirale Verbindung entsteht (wie z. B. in Abb. 1), hat man eine geeignete Modells substanz, um mit Hilfe des Circular dichroismus die chirale Wechselwirkung der genannten Chromophore durch den Raum zu untersuchen.

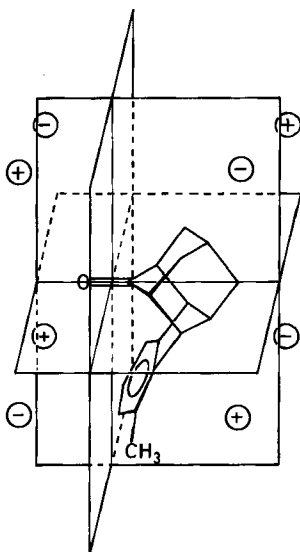


Abb. 1. Chirales [1',2']Benzenoadamantanon-Derivat, orientiert entsprechend den Sektorregeln für Ketone für die $\pi^* \leftarrow n$ -CD-Bande

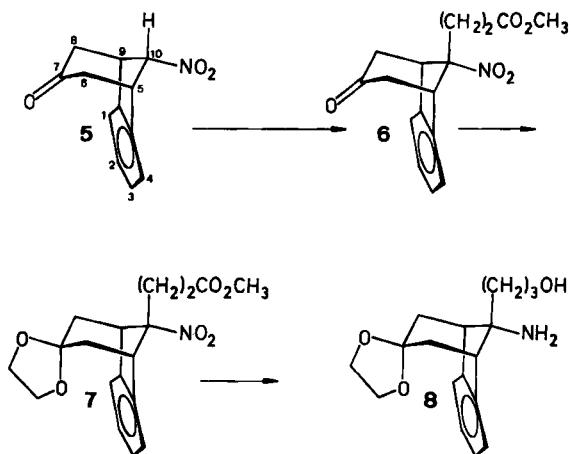
Da das Adamantanongerüst wegen seiner Starrheit nur eine einzige Konformation einnimmt, eignet es sich besonders gut für die erwähnten Untersuchungen. Es ist im [1',2']Benzenoadamantanon-Gerüst allerdings leicht deformiert durch die fünfgliedrige Brücke, eine Röntgenstrukturanalyse von Phenyl-[1',2']benzenoadamantan 3 ist in Arbeit.

Als Ausgangsmaterial für unsere Synthese diente das nach Föhlisch et al.³⁻⁵⁾ dargestellte Tetrahydro-*syn*-10-nitro-5,9-methano-7*H*-benzocyclohepten-7-on (5). Um die Möglichkeit der Erweiterung des Kohlenstoffgerüsts von 5 durch Michael-Addition an α,β -ungesättigte Carbonsäureester zu testen, wurde 5 mit Acrylsäure-methylester in Methanol/NaOCH₃ umgesetzt (Schema 2) und lieferte in guter Ausbeute (69%) den erwünschten *anti*-10-Propansäure-methylester 6. Das durch Acetalisierung mit Ethylenglycol erhaltene Dioxolan 7 kann mit Lithiumalanat zum Aminoalkohol 8 reduziert werden (80% über 2 Stufen).

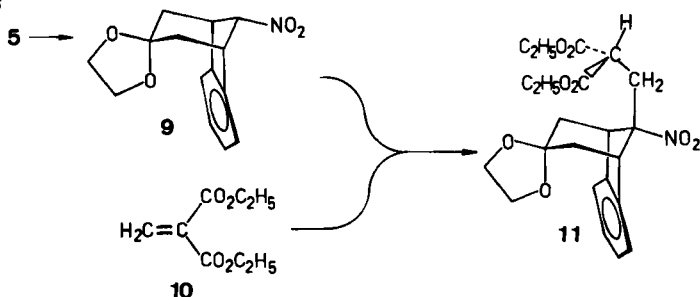
Günstiger erschien es, durch Michael-Addition gleich zwei neue funktionelle Gruppen in das Molekül einzuführen, von denen ausgehend man den Cyclohexanonring in α,α' -Stellung angreifen könnte, um Adamantanonderivate zu erhalten. 5 wurde deshalb mit Ethylenglycol in Benzol zu 9 acetalisiert und mit Diethyl-methylenmalonat

(10) in Ethanol/NaOEt zur Reaktion gebracht (Schema 3). Tatsächlich konnte das gewünschte Produkt 11 erhalten werden. Die Ausbeute (bis zu 50%) ist stark vom Verhältnis der Reaktanden abhängig.

Schema 2



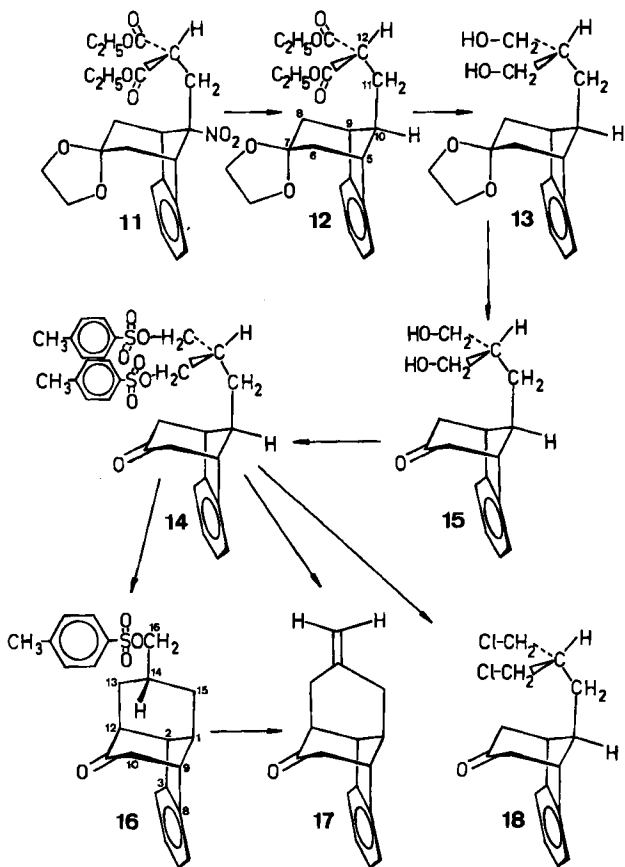
Schema 3



Im Nitrodiester 11 sind in der richtigen Anordnung alle Kohlenstoffatome vorhanden, die zur Konstruktion eines Adamantanongerüsts erforderlich sind. Für den Versuch einer zweifachen intramolekularen Alkylierung muß die Schutzgruppe des Ketons entfernt und die Seitenkette mit geeigneten Abgangsgruppen versehen werden. Es wurden nun drei Klassen von Verbindungen synthetisiert und auf ihre Eignung zum doppelten Ringschluß hin untersucht: 10⁶-Amino- und 10⁶-Nitroderivate, sowie Verbindungen, die in der äquatorialen Stellung an C-10 ein Wasserstoffatom tragen (Schema 4). Ringschlußversuche mit den ersten beiden Stoffklassen waren erfolglos, Einzelheiten sind Lit.²⁾ zu entnehmen.

Aus der Nitroverbindung 11 läßt sich mit Tri-*n*-butylzinnhydrid die Nitrogruppe abspalten (Schema 4). Leider liefert die Reaktion nur bis zu 33% der Verbindung 12. Die Ausbeute läßt sich auch durch Verlängerung der Reaktionszeit nicht steigern, jedoch kann das restliche Edukt zurückgewonnen werden.

Schema 4



Bei diesem Stand der Synthese mußte die Frage nach der Konfiguration der Gruppe an C-10 gestellt werden. Sowohl bei der Addition von Methylmalonat an das Nitroacetal **9** als auch bei der Abspaltung der Nitrogruppe von **11** zu **12** konnte nur ein Isomeres nachgewiesen werden. Zur Konfigurationsbestimmung diente der Kern-Overhauser-Effekt (NOE)⁶⁾.

Das erste NOE-Experiment wurde an der Nitroverbindung **11** durchgeführt. Bestrahlt man die Verbindung bei der Resonanzfrequenz der CH₂-Gruppe an C-10, so kann man nach der Akkumulation von 256 Differenzspektren feststellen, daß das Resonanzsignal der aromatischen Protonen nur wenig verstärkt wird, während die Signale der α -Protonen des Acetalkohlenstoffes deutlich erhöht werden. Das Ergebnis ist um so deutlicher, als die Resonanzsignale der axialen Wasserstoffe stärker hervortreten als die der äquatorialen. Bei unserer Verbindung **11** kann also die äquatoriale Konfiguration der Methylengruppe an C-10 ausgeschlossen werden.

Zur Konfigurationsbestimmung der Verbindung **12** wurde diese zuerst entacetalisiert. Das entstandene Keton wird mit der Resonanzfrequenz der aromatischen Protonen bestrahlt. Deutliche Ergebnisse erhält man erst bei der Akkumulation von 1024

Differenzspektren. Die Verstärkung der Signale dieser Verbindung ist erwartungsgemäß beim Resonanzsignal der benzyllischen Protonen am größten. Eine wesentlich schwächere Verstärkung erfahren die Signale der äquatorialen Protonen an C-6 und C-8 sowie das 10-H-Triplett. Beim Signal der CH₂-Gruppe an C-10 ist eindeutig keine Erhöhung feststellbar. Auch diese Befunde deuten auf eine axiale Stellung der Seitenkette am Cyclohexanring hin. Spätere Ringschlüsse bestätigen diese Ergebnisse.

Der Diester **12** ergibt mit LiAlH₄ ein komplexes Reaktionsgemisch. Reduktion mit NaBH₄-AlCl₃ liefert das gewünschte Diol **13** (Schema 4) jedoch in guter Ausbeute (80%). Das sehr stabile Acetal läßt sich erst durch vierstündiges Erhitzen unter Rückfluß mit 10proz. Schwefelsäure in Aceton spalten, man erhält so das Keton **15** fast quantitativ. Reaktion von **15** mit *p*-Toluolsulfonylchlorid in Triethylamin unter 4-(Dimethylamino)pyridin-Katalyse liefert das Ditosylat **14** (80%). Der Ringschluß von **14** zum Adamantanonderivat war unerwartet schwierig. Weder mit Natriumhydrid in 1,2-Dimethoxyethan (auf diesem Weg synthetisierte Meyer⁷⁾ 2-Adamantanon (**1**) noch mit CH₃SOCH₂-Na⁺ in Dimethylsulfoxid oder über eine Enaminzwischenstufe konnte ein Produkt isoliert werden. Erst die Reaktion mit NaOH in Dichlormethan unter Phasentransfer-Bedingungen brachte einen Teilerfolg: nach 10 h Erhitzen unter Rückfluß hatte sich ein kleiner Teil des Ditosylats zu den Tetracyclen **16** (10%) und **17** (9%) umgesetzt. Diese Phasentransfer-Reaktion erwies sich als eine ergiebige Synthesemethode für das Olefin **17**, als die Reaktionszeit auf 60 h erhöht wurde. Man erhält 87% Olefin und nur noch geringe Reste des Monotosylates **16** (5%).

Um vielleicht doch noch zu einem doppelt ringgeschlossenen Produkt **4** zu gelangen, wurde die Reaktion in Cyclohexan wiederholt. Das Ditosylat **14** reagiert augenscheinlich aus einer Konformation heraus, in der sich nur eine Tosylatgruppe über dem Cyclohexanring befindet. Aus diesem Grunde wurde die Stereochemie an C-12 mit einer *exo*-(Tolylsulfonyloxy)methyl-Gruppe formuliert. In dem relativ unpolaren Cyclohexan könnte sich eine Konformation einstellen, in der die polaren Molekülteile, Seitenkette und Ketongruppe, näher beieinander sind. Nach 4 h Reaktionsdauer isoliert man jedoch nur die beiden schon bekannten und ein unerwartetes Produkt: das durch Substitution der Tosylatreste durch die Anionen des Phasentransfer-Katalysators entstandene Dichlorid **18**.

Das 250-MHz-NMR-Spektrum des Olefins **17** (Abb. 2) zeigt im Bereich $\delta = 2-3$ ein System von 8 scharfen Linien, die man auf den ersten Blick sofort dem AB-Teil eines ABX-Systems zuordnen würde, wenn man nicht ein Verhältnis der Integrale der beiden Vierergruppen von 4:1 finden würde. Zur Analyse geht man vom Signal bei $\delta = 2.83$ aus, das man zuerst einmal den vier Protonen in Allylstellung zuordnet, da sonst im Molekül keine vier Wasserstoffatome existieren, von deren Signalen man eine genügend ähnliche chemische Verschiebung erwartet. Die erste Hilfe bei der weiteren Analyse bietet überraschenderweise die Aufnahme des Spektrums auf einem 80-MHz-Gerät. Man kann erkennen, daß das Signal in Wirklichkeit aus zwei Signalen besteht, die im 250-MHz-Spektrum zufälligerweise zusammenfallen. Das erste Signal ist ein breites Singulett, das zweite ein Quartett mit den Kopplungskonstanten 17.3 und 4.0 Hz. Diese Kopplung findet sich im Resonanzsignal bei $\delta = 2.32$ wieder, einem Dublett von Quartetts, das dem Methinproton an C-1 zuzuordnen ist.

Die olefinischen Protonensignale bei $\delta = 4.92$ (quint, $J = 3$ Hz) und 4.73 (br s) werden mit Hilfe zweier NOE-Differenzspektren zugeordnet. Im ersten Experiment bestrahlt man das olefinische Proton, dessen Resonanz man bei $\delta = 4.92$ findet. Das zweite olefinische Signal erfährt da-

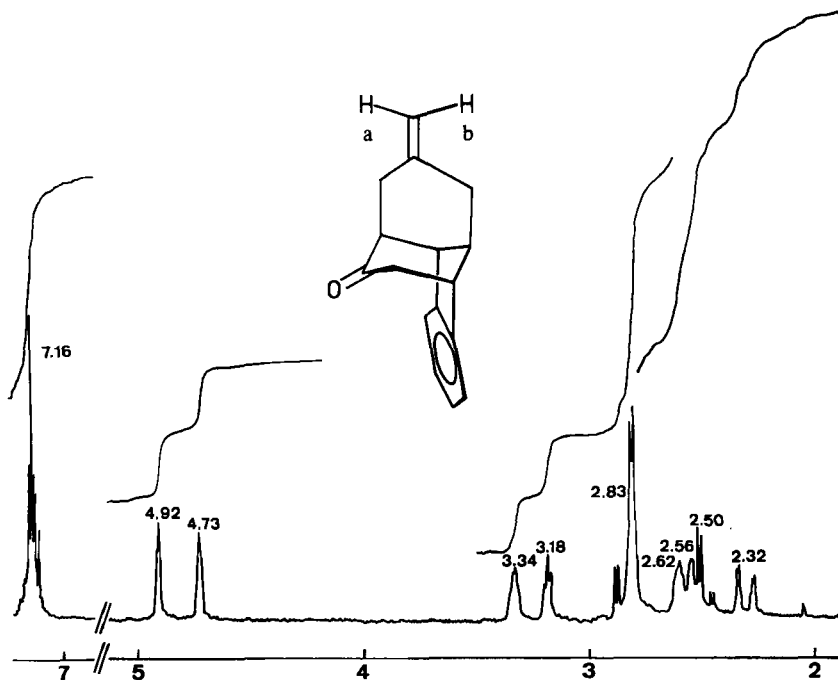


Abb. 2. 250-MHz-NMR-Spektrum des Olefins 17

bei die größte Verstärkung und wird durch Wegfall der vicinalen Kopplung zu einem Dublett ($J = 4$ Hz), ferner beobachtet man als zweitstärkstes Signal ein Dublett bei $\delta = 2.8$ ($J = 4.7$ Hz) sowie als schwächstes Signal ein Dublett bei $\delta = 2.50$ ($J = 3$ Hz). Beim zweiten Experiment strahlt man bei einer Frequenz ein, die $\delta = 4.73$ entspricht. Auch diesmal erhält das zweite olefinische Signal die meiste Energie und wird zu einem Dublett ($J = 3$ Hz), ferner beobachtet man die schon im ersten Differenzspektrum beobachteten Dubletts, diesmal jedoch in etwa gleicher Intensität. Diese Informationen lassen eine Reihe von Schlüssen zu:

1) die an der Signalgruppe bei $\delta = 2.83$ beobachtete kleinere Kopplung ist eine Allylkopplung mit den olefinischen Protonen,

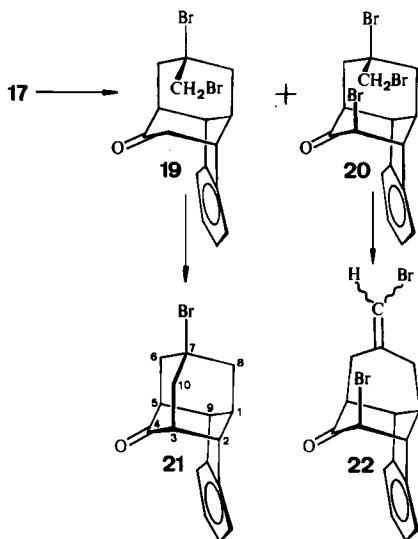
2) außer den Allylprotonen ist nur noch das axiale Wasserstoffatom des Cyclohexanrings in ausreichender Nähe der olefinischen Protonen, um einen NOE-Effekt zu erfahren. Sein Signal ist also bei $\delta = 2.50$ zu finden. Die zweite beobachtete, große Kopplung ist die geminale zum äquatorialen Wasserstoff,

3) das Resonanzsignal bei $\delta = 4.73$ gehört zu dem olefinischen Proton, das der Carbonylgruppe zugewandt ist (H_a).

Ein Versuch, die Signale durch Zugabe des Verschiebungsreagenzes $Yb(THD)_3$ voneinander zu trennen, ist nicht sehr aufschlußreich, da die Carbonylgruppe schlecht komplexiert wird. Um ausreichende Verschiebungen zu erreichen, muß eine Menge an Komplexbildner zugegeben werden, die die Signale schon zu stark verbreitert. Immerhin ist die Aussage möglich, daß die Signale bei $\delta = 2.62$, 2.56 und 2.50 den 3 Protonen in α -Stellung zur $C=O$ -Gruppe zuzuordnen sind, und es wird die Zuordnung des breiten Singulett bei $\delta = 2.83$ zur Methylengruppe CH_2-13 bestätigt.

Eine weitere Analyse der Kopplungen ordnet 9-H dem Signal bei $\delta = 3.34$ (q, $J = 3$ Hz), 2-H dem Signal bei $\delta = 3.18$ (t, $J = 4.5$ Hz), 12-H dem Signal bei $\delta = 2.62$ (br s) und 10-H^c dem Signal bei $\delta = 2.56$ (br s) zu. Als letztes NMR-Signal ist das Multipllett der *o*-Phenylengruppe bei $\delta = 7.16$ zu nennen.

Schema 5



Da ein direkter doppelter Ringschluß der Cyclohexanderivate nicht zu erreichen war, mußte eine mehrstufige Reaktionsfolge nach Schema 5 untersucht werden. Das tetracyclische Olefin **17** wurde mit elementarem Brom umgesetzt, in der Hoffnung, das Dibromid **19** mit der richtigen Stereochemie an C-14 zu erhalten. Diese Hoffnung ist insofern berechtigt, als der Angriff des Broms von der endocyclischen Seite her stärker behindert sein sollte. Das NMR-Spektrum des rohen Reaktionsproduktes zeigt keine Spur der Signale der *exo*-Methylengruppe mehr, dafür neue Signale im Bereich $\delta = 3.5 - 4.5$.

Das Rohprodukt wurde direkt der Phasentransferkatalysierten Reaktion mit NaOH unterworfen, wobei diesmal ein Bromid als Katalysator verwendet wurde, um einen Anionenaustausch unschädlich für das Erkennen neuer Produkte mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie zu machen. Aus dem Reaktionsgemisch wurden die beiden Hauptprodukte isoliert. Das erste wurde anhand seiner spektroskopischen Daten als Dibromid **22** identifiziert. Im rohen Reaktionsgemisch der Bromierung befand sich wahrscheinlich das Tribromid **20**, das basenkatalysiert nicht zum Ringschluß neigt, sondern HBr zum Olefin **22** eliminiert.

Das zweite Produkt der Phasentransfer-Reaktion, dem Massenspektrum nach ein Monobromid, zeigt ein wesentlich einfacheres NMR-Spektrum, somit auf eine Verbindung höherer Symmetrie deutend. Die Analyse der Spektren ergibt die Struktur **21**. Der Versuch einer Enthalogenerierung soll erst bei Vorliegen einer größeren Menge Bromid **21** unternommen werden, entsprechende Arbeiten sind im Gange. Durch den gelungenen Ringschluß zum Adamantanonsystem wird zugleich die erhoffte Konfiguration am C-14 des Dibromids **19** bewiesen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Snatzke für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, Herrn Prof. Dr. H. Duddeck für die Messung der ^{13}C -NMR-Spektren, Herrn Dr. W. Dietrich, Frau I. Dröge, Herrn H. J. Hartmann und Frau L. Hermsdorf für die Aufnahme der 80-MHz- und 250-MHz- ^1H -NMR-Spektren, Herrn Dr. M. Kaiser ebenfalls für NMR-Spektren sowie besonders für die Messung des NOE-Effektes, Herrn Dr. D. Müller und Mitarbeitern für die Massenspektren und Frau K. Bartholomäus für die Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Geräte 221 und 223 der Firma Perkin-Elmer, IR-400 der Firma Shimadzu. – ^1H -NMR-Spektren: 60 MHz, Gerät T-60 der Firma Varian, oder 80 bzw. 270 MHz, Geräte WP-80 und WM-250 der Firma Bruker. – ^{13}C -NMR-Spektren: Geräte WH-90 und WM-250 der Firma Bruker, 22.64 bzw. 62.90 MHz. – Massenspektren: Geräte CH-5 und CH-7 der Firma Varian MAT.

Die Reinigung der Substanzen erfolgte, falls Destillation oder Kristallisation nicht zum Erfolg führten, in einfachen Fällen durch präparative Säulenchromatographie an Kieselgel der Firma Gebr. Herrmann, Köln, 60 bis 100 μm , bei schwierigeren Reinigungen an Fertigssäulen (Kieselgel 60) der Firma Merck unter einem Druck von 2–5 bar. Die Reinheit der Substanzen wurde durch Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel 60 (Fertigplatten Merck mit Fluoreszenzindikator 254 nm) geprüft. Die Lokalisierung der Substanzflecke erfolgte nach mindestens zwei der folgenden Methoden: 1) Prüfung unter der UV-Lampe, 2) Adsorption von Ioddampf, 3) Ansprühen mit Chromschwefelsäure und Entwicklung durch Erhitzen auf 150–200°C, 4) Ansprühen mit Cersulfat-Molybdatophosphorsäure und Entwickeln wie unter 3).

$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetrabrom-*o*-xylyl wird nach Thiele und Günther⁸⁾ hergestellt und nach der Vorschrift von Föhlisch⁹⁾ in Phthalaldehyd umgewandelt und dann in situ mit Acetondicarbonsäure-dimethylester, der nach Findlay¹⁰⁾ erhältlich ist, zum 7-Oxo-7*H*-benzocyclohepten-6,8-dicarbon-säure-dimethylester umgesetzt. Die Synthese des 5,6,8,9-Tetrahydro-*syn*-10-nitro-5,9-methano-7*H*-benzocyclohepten-7-ons (5) wird von Föhlisch et al.^{3–5)} beschrieben. Diethyl-methylenmalonat (10) wird nach Bachman und Tanner¹¹⁾ hergestellt. Der verwendete Petrolether siedete im Bereich 60–70°C.

6,7,8,9-Tetrahydro-*syn*-10-nitro-7-oxo-5,9-methano-5*H*-benzocyclohepten-anti-10-propan-säure-methylester (6): 8.3 g (38.2 mmol) 5 werden zu 1.064 g (46.3 mmol) Natrium in 250 ml absol. Methanol unter Argon gegeben und 40 min gerührt. Danach tropft man 3.6 ml (3.4 g, 40 mmol) Acrylsäure-methylester zu und rührt bei Raumtemp. noch 3 h. Es scheiden sich feine, glänzende Kristalle ab. Durch Einengen der Lösung erhält man weiteres Produkt. Die Kristalle werden mit Methanol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausb. 8.0 g (69%) 6. Schmp. 131–132°C (Methanol). – IR (CHCl_3): 3030, 2960, 2920, 1740, 1720, 1540, 1440, 1415, 1360, 1180 cm^{-1} . – ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 7.2 (s; 4H, C_6H_4), 3.75 (t; 2H, benzyl. H), 3.6 (s; 3H, OCH_3), 2.8 und 2.6 (je 2H, AB-Teil eines ABX-Systems, H^a und H^e des Rings), 2.3 (br s; 4H, CH_2CH_2). – MS (70 eV): m/z = 303 (22%, M^+), 257 (40, $\text{M} - \text{NO}_2$), 225 (25, $\text{M} - \text{NO}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$), 215 (27, $\text{M} - \text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2\text{CH}_3$), 201 (22), 197 (30), 183 (38), 155 (78), 141 (100, Benzotropylium), 128 (43), 115 (35).

5',6',8',9'-Tetrahydro-*syn*-10'-nitrospiro[1,3-dioxolan-2,7'-[5,9]methano[7*H*]benzocyclohepten]-anti-10'-propansäure-methylester (7): 0.375 g (1.24 mmol) 6 in 100 ml Benzol werden mit 0.15 ml (2.7 mmol) Ethylenglycol und einer Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure 32 h unter starkem Rückfluß erhitzt. Das Reaktionswasser wird durch Molekularsieb 3 Å in einer Extraktionshülse gebunden (Erneuerung des Siebes nach der halben Reaktionszeit). Die abgekühlte Lösung wäscht man mit verd. Natronlauge und Wasser, trocknet mit K_2CO_3 , destilliert das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab und setzt das Rohprodukt (0.48 g, 100%) direkt zur Reduktion ein. – IR (Benzol):

2950, 2870, 1740, 1530, 1430, 1360, 750 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.15$ (s; 4H, C_6H_4), 3.5 (m; 6H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ und benzyl. H), 2.25 und 2.05 (je 2H, AB-Teil eines ABX-Systems, H^a und H^e des Rings), 2.2 (m; 4H, CH_2CH_2).

syn-10'-Amino-5',6',8',9'-tetrahydrospiro[1,3-dioxolan-2,7'-[5,9]methano[7H]benzocyclohepten]-anti-10'-propanol (**8**): Ca. 1.24 mmol **7** aus dem vorstehenden Ansatz werden in 20 ml absol. Ether gelöst und zu 100 mg (2.6 mmol) Lithiumalanat in 50 ml absol. Ether gegeben. Man rührt ca. 12 h, gibt vorsichtig nacheinander 5 ml Ethylacetat und 30 ml Wasser zu, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase 6mal mit je 100 ml Dichlormethan. Anschließend trocknet man mit MgSO_4 und destilliert die Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. ab. Man erhält 316 mg (80% über 2 Stufen) eines Produktes, welches laut NMR- und IR-Spektrum reiner als 90% ist. Es kann durch Chromatographie an Kieselgel (Petrolether/Ethylacetat = 1:1) weiter gereinigt werden, man verliert dabei jedoch 50% der Substanz. – IR (Film): 3350, 2930, 2850, 1630, 750 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.15$ (s; 4H, C_6H_4), 3.55 (s; 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), ca. 3.5 (t; 2H, benzyl. H), 2.2 und 2.0 (je 2H, AB-Teil eines ABX-Systems, H^e und H^a des Rings), 1.7 (br m; 6H, $(\text{CH}_2)_3$). Die Anzahl der Protonen wird nach Austausch mit D_2O bestimmt. Die Signale von –OH und – NH_2 liegen um $\delta = 3.5$.

5',6',8',9'-Tetrahydro-syn-10'-nitrospiro[1,3-dioxolan-2,7'-[5,9]methano[7H]benzocyclohepten] (**9**): 11.58 g (53.3 mmol) **5** werden in 200 ml Benzol gelöst und zusammen mit 6.0 ml (108 mmol) Ethylenglycol und einer großen Spatelspitze *p*-Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider erhitzt. Nach 8 h Reaktion zeigt das IR-Spektrum nahezu vollständigen Umsatz. Die Lösung wird mit gesättigter und verd. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Es wird ein farbloses Pulver erhalten. 11.0 g (79%) farblose Nadeln, Schmp. 152°C (Cyclohexan). – IR (CHCl_3): 3000, 2960, 2930, 2890, 1540, 1380, 1110, 1050, 1020, 850 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.05$ (s; 4H, C_6H_4), 4.5 (s; 1H, $\text{O}_2\text{N}-\text{C}-\text{H}$), 3.9 (t; 2H, benzyl. H), 3.5 (br t; 4H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2.1 (d; 4H, CH_2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_4$ (261.3) Ber. C 64.36 H 5.79 N 5.36 Gef. C 64.4 H 5.9 N 5.4

5',6',8',9'-Tetrahydro-syn-10'-nitrospiro[1,3-dioxolan-2,7'-[5,9]methano[7H]benzocyclohepten]-anti-10'-[2-(ethoxycarbonyl)propansäure-ethylester] (**11**): Zu 1.344 g **9** (5.14 mmol) in 100 ml absol. Ethanol gibt man 1.0 ml (ca. 5.8 mmol) Diethyl-methylenmalonat (**10**) und 38 mg Natrium (ca. 1.6 mmol). Nach 5 d Reaktion bei Raumtemp. unter Rühren gibt man 10 ml Wasser und 500 ml Dichlormethan zu, danach trennt man die organische Phase nach Ausschütteln ab. Sie wird mit MgSO_4 getrocknet, und die Lösungsmittel werden i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Das verbleibende Rohprodukt wird über eine Lobar-Fertigsäule, Größe B (Petrolether/Ethylacetat = 4:1) in seine Bestandteile zerlegt. Man erhält so 1.118 g (50%) gewünschtes Produkt und 0.151 g Bisadditionsprodukt. Der Rest ist Ausgangsmaterial. – Farblose Kristalle vom Schmp. 104–105°C (*n*-Hexan). – IR (CCl_4): 3080, 3060, 3030, 2980, 2960, 2940, 2880, 1720, 1540, 1370, 1060, 1020, 850 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.2$ (s; 4H, C_6H_4), 4.1 (q; 4H, CO_2CH_2), 3.55 (m; 5H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ und CH der Seitenkette), 3.5 (t; 2H, benzyl. H), 2.5 (d; 2H, CH_2 der Seitenkette), 2.25 und 2.20 (je 2H, AB-Teil eines ABX-Systems, H^a und H^e des Cyclohexanrings), 1.2 (t; 6H, CH_3). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 167.8$ (s; $-\text{CO}_2-$), 140.9 (s; quart. arom. C), 127.6 und 123.5 (2 m; *o*- und *m*-C des Benzolrings), 105.8 und 97.3 (2 s; quart. C des Cyclohexanrings), 63.7 und 62.8 (2 t; $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 61.5 (t; CH_2OCO), 47.8 (d; CH der Seitenkette), 45.6 (d; benzyl. C), 37.4 (t; CH_2 des Cyclohexanrings), 35.4 (t; CH_2 der Seitenkette), 13.5 (q; CH_3). – MS (70 eV): $m/z = 373$ (3%, $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), 346 (7), 271 (10), 261 (10), 214 (55), 129 (100), 128 (57), 115 (43), 86 (76), 59 (22), 43 (20), 42 (22), 28 (37).

$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_8$ (433.5) Ber. C 60.96 H 6.28 N 3.23 Gef. C 60.9 H 6.4 N 3.2

5',6',8',9'-Tetrahydrospiro[1,3-dioxolan-2,7'-[5,9]methano[7H]benzocyclohepten]-anti-10'-[2-(ethoxycarbonyl)propansäure-ethylester] (12): 5.910 g (13.6 mmol) **11** werden unter Argon in ca. 400 ml absol. Benzol (über Na-Pb-Legierung destilliert) gelöst. Dazu gibt man 5.0 ml (20.7 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid und 1.228 g (7.5 mmol) Azobisisobutyronitril (AIBN) und erhitzt 2 d in Argonatmosphäre unter Rückfluß. Danach gibt man nochmals ca. 1 g AIBN und 5.0 ml (20.7 mmol) (*n*-C₄H₉)₃SnH zu und kocht weitere 2 d unter Rückfluß. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel zieht man das Rohprodukt (ca. 12 g) auf 30 g Kieselgel auf und trennt das Produkt über eine Lobar-Fertigsäule (Größe A, Benzol/Aceton = 95:5) von den Verunreinigungen. Man erhält so 1.737 g (33%) **12** als farbloses Öl. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.15 (m; 4H, C₆H₄), 4.2 (q; 4H, CO₂CH₂), 3.65 und 3.58 (AA'BB'-System; je 2H, Dioxolan-H), 3.44 (t; 1H, CH der Seitenkette), 3.03 (q; 2H, benzyl. H), 2.24 (t; 2H, CH₂ der Seitenkette), 2.17 (dd; 1H, CH des Ringes), 2.12 (dd; 2H, H^a des Ringes), 1.83 (dd; 2H, H^b des Ringes), 1.3 (t; 6H, CH₃). – IR (Film): 2975, 2930, 2900, 1720, 1460, 1030, 750 cm⁻¹.

6,7,8,9-Tetrahydro-7-oxo-5,9-methano-5H-benzocyclohepten-anti-10'-[2-(ethoxycarbonyl)propansäure-ethylester]: 310 mg (0.798 mmol) **12** in 15 ml Aceton werden mit 5 ml 5proz. Schwefelsäure versetzt. Nach 6stdg. Erhitzen unter Rückfluß destilliert man bei 40°C i. Wasserstrahlvak. die flüchtigen Substanzen ab und extrahiert den Rückstand dreimal mit je 30 ml Ether. Die vereinigten organischen Extrakte werden mit gesättigter NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet, danach wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Ausb. 235 mg (86%) farbloses Öl. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.15 (s; 4H, C₆H₄), 4.2 (q; 4H, CO₂CH₂), 3.5 (t; CH der Seitenkette), 3.2 (q; 2H, benzyl. H), 2.65 und 2.45 (je 2H, AB-Teil eines ABX-Systems, H^a und H^b des Cyclohexanrings), 2.3 (t?; 1H, CH des Ringes), 2.25 (d; 2H, CH₂ der Seitenkette), 1.25 (t; 6H, CH₃). – MS (70 eV): *m/z* = 344 (67%, M⁺), 298 (18), 253 (25), 224 (24), 184 (75), 173 (40), 160 (94), 156 (54), 142 (100), 141 (100), 129 (79), 128 (86), 127 (86), 115 (81), 113 (47), 67 (30), 55 (56), 43 (56), 30 (75).

5',6',8',9'-Tetrahydrospiro[1,3-dioxolan-2,7'-[5,9]methano[7H]benzocyclohepten]-anti-10'-[2-(hydroxymethyl)propanol] (13): 1.737 g (4.47 mmol) **12** werden in 90 ml 1,2-Dimethoxyethan (dynamisch über Molekularsieb getrocknet) gelöst und zu einer Lösung von 1.023 g (7.74 mmol) Aluminiumchlorid und 1.334 g (35.26 mmol) Natriumborant in 100 ml getrocknetem 1,2-Dimethoxyethan getropft. Man rührt ca. 12 h bei Raumtemp. und hydrolysiert dann durch vorsichtige Zugabe von 11proz. NaH₂PO₄-Lösung. Die wäßrige Phase wird fünfmal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert und mit MgSO₄ getrocknet. Anschließend werden die Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Man erhält 1.119 g (82%) eines farblosen Öls. Der rohe Alkohol wird ohne weitere Reinigung entacetalisiert.

5,6,8,9-Tetrahydro-anti-10-[3-hydroxy-2-(hydroxymethyl)propyl]-5,9-methano-7H-benzocyclohepten-7-on (15): 3.3 g (10.8 mmol) rohes **13** werden in 300 ml Aceton gelöst und mit 60 ml 10proz. Schwefelsäure versetzt. Man kocht 4 h unter Rückfluß und destilliert dann das Aceton i. Wasserstrahlvak. ab, der Rückstand wird 6mal mit insgesamt 2 l Dichlormethan extrahiert. Der organische Extrakt wird 2mal mit gesättigter NaHCO₃- und einmal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und die Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Es verbleiben 3.0 g eines Rückstandes, der über eine Kieselgelsäule mit Petrolether/30% Ethylacetat gereinigt werden kann. Ausb. 2.47 g (88%) farbloses Öl. – IR (Film): 3350, 2900, 1710 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.1 (s; 4H, C₆H₄), 3.6 (m; 4H, CH₂OH), 3.6 (br s; 2H, OH), 3.1 (m; 2H, benzyl. H), 2.35 und 2.55 (je 2H, AB-Teil eines ABX-Systems, H^a und H^b des Cyclohexanrings), 1.6 (d; 2H, CH₂ der Seitenkette). Die Signale der Methinprotonen sind verdeckt und können nicht lokalisiert werden.

*5,6,8,9-Tetrahydro-anti-10-[3-(*p*-tolylsulfonyloxy)-2-[(*p*-tolylsulfonyloxy)methyl]propyl]-5,9-methano-7H-benzocyclohepten-7-on (14)*: 0.742 g (2.85 mmol) **15** werden in 100 ml absol. Triethylamin gelöst und 1.388 g (7.20 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid zugegeben. Die Lösung wird gerührt und eine Spatelspitze 4-(Dimethylamino)pyridin zugesetzt. Die sich trübende Lösung wird ca. 12 h gerührt und dann auf eine Mischung aus 250 g Eis und 250 ml konz. Salzsäure gegeben. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 250 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Extrakte mit NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wird chromatographiert (Kieselgel, Petrolether/Ethylacetat = 4:1). Ausb. 1.293 g (80%) farbloses Öl. – IR (Film): 3060, 3030, 3010, 2920, 1705, 1595, 1355, 1180, 780, 660 cm⁻¹. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.75 (d; 4H, *m*-H des Tosylats), 7.3 (d; 4H, *o*-H des Tosylats), 7.15 (s; 4H, C₆H₄), 4.05 (d; 4H, CH₂SO₂), 3.05 (q; 2H, benzyl. H), 2.45 (s; 6H, CH₃), 2.4 und 2.15 (je 2H, AB-Teil eines ABX-Systems, H^a und H^c des Cyclohexanrings), 1.6 (m; 3H, CH₂CH der Seitenkette). Das Resonanzsignal des CH-Protons des Cyclohexanringes kann nicht lokalisiert werden. – MS (70 eV): *m/z* = 568 (10%, M⁺), 396 (3, M – TosOH), 224 (35, M – 2 TosOH), 181 (33), 166 (29), 155 (42), 141 (43), 129 (38), 128 (37), 91 (100), 65 (19).

Reaktion des Ditosylates 14 mit Natriumhydroxid unter Phasentransfer-Bedingungen

a) *10stdg. Erhitzen unter Rückfluß in Dichlormethan*: Zu 277 mg (0.487 mmol) **14** in 100 ml Dichlormethan gibt man 3 gepulverte NaOH-Plätzchen (ca. 0.6 g, 15 mmol) und eine Spatelspitze Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBACl). Nach 72 h unter starkem Rühren bei Raumtemp. erkennt man in der DC die Bildung zweier neuer Produkte in geringer Menge. Darauf wird 10 h unter Rückfluß erhitzt, um den Umsatz zu verbessern, und die rohe Lösung über 2 cm Kieselgel filtriert. Dieses wäscht man mit 200 ml Dichlormethan aus und destilliert das Lösungsmittel von den vereinigten Extrakten ab. Der Rückstand wird über eine Kieselgelsäule mit Petrolether/Ethylacetat (9:1) in seine Bestandteile zerlegt. Man erhält so: 9 mg Olefin **17** (9%); 18 mg Monotosylat **16** (10%) und 182 mg Edukt.

b) *60stdg. Erhitzen unter Rückfluß in Dichlormethan*: Zu 465 mg (0.817 mmol) **14** in ca. 200 ml Dichlormethan gibt man 4.348 g (109 mmol) NaOH in Form kleiner Perlen von 1 mm Durchmesser und 117 mg (0.513 mmol) TEBACl. Unter starkem Rühren kocht man 60 h unter Rückfluß. Danach gießt man die Reaktionslösung auf eine 15 cm lange Kieselgelsäule und eluiert nacheinander 160 mg Olefin **17** (87%) und 15 mg Monotosylat **16** (5%).

c) *4stdg. Erhitzen unter Rückfluß in Cyclohexan*: Zu 195 mg (0.343 mmol) **14** in ca. 100 ml Cyclohexan p. A. gibt man 1.000 g (25.0 mmol) NaOH in Perlform und 100 mg TEBACl. Unter starkem Rühren erhitzt man die Mischung 4 h unter Rückfluß. Danach gibt man ca. 5 g Kieselgel zu, rührt, filtriert und extrahiert das Kieselgel zweimal mit 200 ml Dichlormethan. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel verbleibt ein Rückstand von 96 mg, der über eine kleine Merck-Fertigsäule in seine Bestandteile zerlegt wird (Petrolether/Ethylacetat = 9:1). Man erhält so 6 mg Olefin **17** (8%), 44 mg Dichlorid **18** (43%) und 11 mg Monotosylat **16** (8%).

14-Methylentetracyclo[7.6.0.0^{2,12}.0^{3,8}]pentadeca-3,5,7-trien-11-on (17): Farblose Kristalle vom Schmp. 64–65 °C (aus CCl₄). – IR (CCl₄): 3075, 3020, 2925, 1720, 1710, 1465, 1190, 1180, 995 cm⁻¹. – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.16 (m; 4H, C₆H₄), 4.92 (quint; 1H, =CH_b), 4.73 (br s; 1H, =CH_a), 3.34 (q; 1H, 9-H), 3.18 (t; 1H, 2-H), 2.83 (dd und br s; 4H, 15-H und 13-H), 2.62 (br s; 1H, 12-H), 2.56 (br s; 1H, 10-H^c), 2.50 (dd; 1H, 10-H^a), 2.32 (dq; 1H, 1-H). – MS (70 eV): *m/z* = 224 (100%, M⁺), 196 (7, M – CO), 181 (43), 167 (48), 141 (69), 128 (59), 115 (38).

C₁₆H₁₆O Ber. 224.1201 Gef. 224.1201 (MS)

*14-[(*p*-Tolylsulfonyloxy)methyl]tetracyclo[7.6.0.0^{2,12}.0^{3,8}]pentadeca-3,5,7-trien-11-on (16)*: Farbloser Feststoff, zersetzt sich bei 230 °C. – IR (CCl₄): 3025, 2910, 2830, 1705, 1590, 1370,

1185, 1175, 970, 655 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.80$ (d; 2H, *m*-H des Tosylats), 7.37 (d; 2H, *o*-H des Tosylats), 7.15 (m; 4H, C_6H_4), 3.88 (d; 2H, CH_2SO_3), 3.32 (br s; 1H, 9-H), 2.96 (t; 1H, 2-H), 2.74 (br s; 1H), ca. 2.6 (m; 1H), 2.57 (dd; 1H), 2.47 (s; 3H, CH_3), 2.42 (dq; 1H), 2.23 (dd; 1H), 2.06 (sept; 1H, 14-H), 1.91 (dt; 1H), 1.71 (ddd; 1H), 1.43 (td; 1H). – MS (70 eV): $m/z = 241$ (2%, M – Tos), 226 (34, M – Tos + H), 212 (16, M – CH_2OTos + H), 198 (15), 155 (65), 91 (100), 65 (22).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}$ (396.5) Ber. C 69.67 H 6.10 Gef. C 68.4 H 6.1

anti-10-[3-Chlor-2-(chlormethyl)propyl]-5,6,8,9-tetrahydro-5,9-methano-7H-benzocyclohepten-7-on (18): Farbloses Öl. – IR (CCl_4): 3075, 3050, 3025, 2935, 2900, 1715, 1470, 1440, 1410, 1290, 730 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.20$ (m; 4H, C_6H_4), 3.82 (4H, AB-Teil eines ABX-Systems, CH_2Cl), 3.35 (t; 2H, benzyl. H), 2.76 und 2.50 (je 2H, AB-Teil eines ABX-Systems, H^a und H^c des Cyclohexanrings), 2.56 (m; 1H, 10-H), 2.35 (sept; 1H, CH der Seitenkette), 1.93 (t; 2H, CH_2 der Seitenkette). – MS (70 eV): $m/z = 298$, 296 (14, 23%, M^+), 255, 253 (5, 7), 242, 240, 238 (4, 23, 38), 185 (33), 167 (20), 143 (75), 129 (100), 115 (39), 43 (28).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}^{35}\text{Cl}_2\text{O}$ Ber. 296.0736 Gef. 296.0737 (MS)

Reaktion des Olefins 17 mit Brom: Zu 150 mg 17 (Lösungsmittelhaltig, ca. 80proz., ca. 0.53 mmol) in 20 ml Tetrachlormethan gibt man langsam in drei Portionen zu je 1 ml eine Bromlösung (29.8 mg Br_2/ml CCl_4 , insgesamt 0.56 mmol Brom). Nachdem die Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt wurde, destilliert man die Lösungsmittel bei 40°C Badtemp. i. Wasserstrahlvak. ab. Reste Brom und HBr werden durch nochmalige Zugabe von CCl_4 und erneutes Abdestillieren desselben entfernt. Man erhält so 179 mg Rohprodukt. – Das NMR-Spektrum zeigt das Verschwinden der olefinischen Signale bei $\delta = 4.6$ bis 5.0, dafür das Auftreten neuer Signale zwischen $\delta = 3.5$ und 4.5.

Phasentransfer-Reaktion des rohen Bromidgemisches (19 und 20) mit NaOH: 179 mg rohes Bromidgemisch aus dem vorstehenden Ansatz werden in 80 ml Dichlormethan gelöst und 17 mg (0.05 mmol) Tetrabutylammoniumbromid sowie 385 mg NaOH (9.6 mmol) in Form kleiner Perlen von 1 mm Durchmesser zugesetzt. Diese Mischung wird unter starkem Rühren 60 h unter Rückfluß erhitzt. Danach gibt man ca. 5 g Kieselgel zur Mischung, filtriert ab und wäscht das Kieselgel mit 200 ml Dichlormethan. Von den vereinigten Extrakten wird das Lösungsmittel i. Wasserstrahlvak. abdestilliert, und die verbleibenden 85 mg Rohprodukt werden über eine kleine Fertigsäule mit Petrolether/Ethylacetat (12:1) in ihre Bestandteile zerlegt. Man erhält so 25 mg Olefin 22 (12% über 2 Stufen) und 29 mg Adamantanon 21 (18% über 2 Stufen).

10-Brom-14-(brommethylentetracyclo[7.6.0.0^{2,12}.0^{3,8}])pentadeca-3,5,7-trien-11-on (22): Hellgelbes Öl. – IR (CCl_4): 3075, 3050, 3025, 2955, 2930, 2860, 1775, 1725, 1650, 1450, 1360, 1185, 1175, 710 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.15$ (m; 4H, C_6H_4), 6.6 (d von sext; 1H, 16-H), 4.24 (dd; $J_1 = 7$ Hz, $J_2 = 1$ Hz; 10-H), 3.46 (t; 1H, 2-H), 3.36 (m; 1H, 9-H), 2.85 – 3.25 (AB-Teil eines ABX-Systems, $J_1 = 10$ Hz, $J_2 = 4$ Hz, $J_3 = 2.5$ Hz; 4H, 13- und 15-H), ca. 3.0 (verdeckt vom ABX-System; 1H, 12-H), 2.06 (br t; 1H, 1-H). – MS (70 eV): $m/z = 384$, 382, 380 (28, 50, 23%, M^+), 304, 302 (30, 34, M – Br + H), 303, 301 (48, 38, M – Br), 175, 173 (14, 17, M – Br – CO), 223 (95, M – 2 Br + H), 210 (26), 193 (57), 181 (90), 179 (76), 165 (78), 142 (64), 129 (100), 115 (73), 99 (44), 83 (42), 67 (38).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}_2\text{O}$ Ber. 379.9413 Gef. 379.9415 (MS)

7-Brom-2,9[1',2']-benzenoadamantan-4-on (21): Hellgelbes Öl. – IR (CCl_4): 3075, 3050, 3030, 2960, 2930, 1770, 1710, 1460 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.15$ (m; 4H, C_6H_4), 3.31 (m; 2H, 3-H und 5-H), 3.07 (br t; 2H, 2-H und 9-H), 2.77 (m; 4H, 6-H und 8-H), 2.62 (m; 2H, 10-H), 2.29 (br s; 1H, 1-H). – MS (70 eV): $m/z = 304$, 302 (3, 3%, M^+), 260 (6), 258 (22),

256 (6), 230, 228 (9, 9), 224 (M - Br + H), 221 (22), 193 (94), 179 (100), 165 (50), 129 (40), 115 (51), 91 (59), 84 (44), 57 (26), 38 (26).

$C_{16}H_{15}^{79}BrO$ Ber. 302.0305 Gef. 302.0304 (MS)

CAS-Registry-Nummern

5: 52651-38-4 / 6: 101542-74-9 / 7: 101542-75-0 / 8: 101542-76-1 / 9: 101542-77-2 / 10: 3377-20-6 / 11: 101542-78-3 / 12: 101542-79-4 / 12 (Deketal): 101542-80-7 / 13: 101542-81-8 / 14: 101565-15-5 / 15: 101542-82-9 / 16: 101565-16-6 / 17: 101542-83-0 / 18: 101542-84-1 / 19: 101542-85-2 / 20: 101542-86-3 / 21: 101542-87-4 / 22: 101542-88-5 / $CH_2 = CHCO_2Me$: 96-33-3

- 1) G. G. Hoffmann und H. Klein, *Tetrahedron* **40**, 199 (1984).
- 2) G. G. Hoffmann, Dissertation, Univ. Bochum 1983; diese Veröffentlichung ist der Dissertation entnommen.
- 3) B. Föhlisch, U. Dukek, I. Graeßle, B. Novotny, E. Schupp, G. Schwaiger und E. Widmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1839.
- 4) B. Föhlisch, E. Schupp, U. Dukek und I. Graeßle, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1851.
- 5) B. Föhlisch, E. Schupp, U. Dukek und G. Schwaiger, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 1861.
- 6) F. A. L. Anet und A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5250 (1965).
- 7) K. Meyer, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1969.
- 8) J. Thiele und O. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* **347**, 106 (1906).
- 9) B. Föhlisch, *Synthesis* **1972**, 564.
- 10) J. Findlay, *J. Org. Chem.* **22**, 1385 (1957).
- 11) G. B. Bachman und H. A. Tanner, *J. Org. Chem.* **4**, 493 (1939).

[276/85]