

Hydrogenolyse kleiner Kohlenstoffringe, XIII<sup>1)</sup>

## Über die Hydrierung von Homocubanderivaten

Eiji Ōsawa<sup>b</sup>, Ingrid Schneider<sup>a</sup>, Kennet J. Toyne<sup>c</sup> und Hans Musso<sup>\*a</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe<sup>a</sup>,

Richard-Willstätter-Allee 2, D-7500 Karlsruhe,

Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University<sup>b</sup>,

Sapporo 060, Japan, und

Chemistry Department, The University, Hull HU 6 7RX<sup>c</sup>

Eingegangen am 11. Februar 1986

Die Hydrierung von Homocuban (**6a**) mit Pd-, Pt- und Rh-Katalysatoren führt zu zwei Dihydroverbindungen **5a** und **7a**, von denen nur das unsymmetrische Hauptprodukt rasch zu Twistbrendan (**8a**) weiterreagiert. Durch Umlagerung von Homocuban zu Homocunean (**9a**) und dessen Hydrierung entstehen daneben auch bis zu 20% Brendan (**11a**). Im Falle des 9-Keton-Ethylenacetals **6b** kann über Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> der Anteil am symmetrischen Dihydroprodukt **5b** bis 40% betragen, im Falle des Carbonsäureesters **6d** erhält man dagegen nur **7d** und **8d**, aber kein **5d**.

Hydrogenolysis of Small Cycloalkanes, XIII<sup>1)</sup>

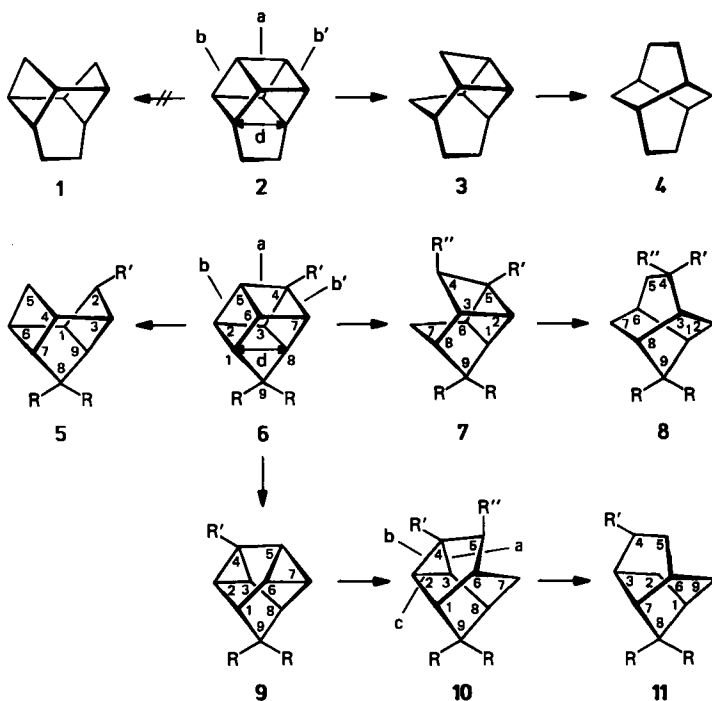
## Hydrogenation of Homocubane Derivatives

Two dihydro products **5a** and **7a** are formed by hydrogenation of homocubane (**6a**) with Pd-, Pt-, and Rh-catalysts. Only the unsymmetric **7a** reacts further to give twistbrendane (**8a**). In addition, ca. 20% brendane (**11a**) is obtained by hydrogenation of homocuneane (**9a**), which is formed from **6a** by rearrangement on the catalyst. The yield of the symmetric dihydro product **5b** is raised up to 40% in the case of hydrogenation of the ethylene acetal **6b** of the 9-ketone on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. With the ester **6d** no **5d** is obtained but **7d** and **8d** only.

Nachdem ermittelt worden war, daß bei der Hydrierung von Basketan (**2**) die Bindung a, deren Öffnung zum symmetrischen Produkt **1** führen würde, nicht angegriffen wird, sondern nur die Bindungen b und b', wobei **3** und **4** entstehen<sup>2)</sup>, lag es nahe, jetzt die Hydrierung von Homocubanderivaten **6** zu untersuchen. Besonders deshalb, weil in Homocuban **6** der Abstand d etwas kleiner sein sollte als d in Basketan **2**. Dieser Hebeleffekt müßte bewirken, daß in **6** die Bindung a etwas gedehnt und somit der Längen- und Festigkeitsunterschied zwischen den Bindungen a und b kleiner wird als in **2**.

Hydriert man Homocuban (**6a**)<sup>3)</sup> mit Pd/C in Methanol, so wird bei Raumtemperatur und Normaldruck in ca. 10 min ein mol Wasserstoff aufgenommen, und nach ca. 1 h bleibt die Reaktion stehen, bevor das zweite mol verbraucht ist. Es haben sich dann drei Produkte gebildet. An zu verschiedenen Zeiten entnommenen

Proben erkennt man gaschromatographisch und massenspektrometrisch, daß zunächst zwei verschiedene Dihydroverbindungen entstehen, die weiter unten als **7a** und **5a** (20%) identifiziert werden, und von denen das Hauptprodukt **7a** rasch in das als Twistbrendan<sup>4,5)</sup> bekannte Tetrahydroderivat **8a** (50–60%) übergeht (Tab. 1).



	R	R	R'	R''
a	H	H	H	H
b	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O-		H	H
c	=O		H	H
d	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H
e	H	H	H	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Daneben werden auch ca. 20% Brendan (**11a**) gebildet, was auf die bekannte Umlagerung<sup>6,7)</sup> des Homocubans (**6a**) zu Homocunean (**9a**) und dessen selektive Hydrierung zu **11a**<sup>8)</sup> zurückgeführt wird.

Rührt man **6a** längere Zeit vor der Hydrierung mit dem Katalysator, so nimmt die Menge an **11a** zu, behandelt man **6a** zuvor mit Silbertetrafluoroborat, so entstehen bei der Hydrierung über 70% **11a**. Die Umlagerung findet also tatsächlich am Hydrierkatalysator statt. Ob dafür das Palladium verantwortlich ist

oder die darin stets enthaltenen Silberspuren, konnte noch nicht geklärt werden, denn es war bislang kein spurenfrees Pd zugänglich. Mit Rhodium auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verläuft die Hydrierung viel langsamer, nach Stunden ist im Hydriergemisch noch viel **7a** vorhanden; der Gehalt an **5a** ist höher (32%) und der an **11a** viel geringer. Mit Platin ist der Hydrierverlauf ähnlich wie mit Palladium, es treten aber 4–5 Nebenprodukte mit je 1–4% auf, die im GC kleinere Retentionszeiten haben, und von denen eines auch mit Pd/C entsteht und nach Stunden ca. 2–4% ausmacht. Nach dem  $\text{M}^+$ -Ion  $m/z$  124 im Massenspektrum ist es ein Hexahydroprodukt, wurde aber nicht weiter verfolgt.

Tab. 1. Hydrierungsprodukte von **6a–c** mit Pd-, Rh- und Pt-Katalysatoren in %<sup>a)</sup>

	<b>6a</b>	<b>5a</b>	<b>7a</b>	<b>8a</b>	<b>11a</b>	weitere
Pd/C	15 min	18	61	11	10	<1
	1 h	20	—	60	18	<1
	20 h	21	—	62	15	2
	7 h	18	—	58	20	3
	24 h	22	—	48	24	5
Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	1 h	32	67	1	—	<1
	4 h	32	50	16	<1	1
PtO <sub>2</sub> Eisessig	1 h	23	—	49	9	9, 8, 2
	<b>6b</b>	<b>5b</b>	<b>7b</b>	<b>8b</b>		
Pd/C	1 h	26	60	14	—	—
	Cyclohexan	48 h	25	1	70	—
Methanol	1 h	32	—	56	—	4, <1, 3
	48 h	10	—	18	—	7 Produkte 70%
Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	1 h	40	55	3	—	1
	Cyclohexan	48 h	40	40	18	—
Methanol	1 h	37	63	<1	—	—
	48 h	35	20–43	20–43	—	1–2
	<b>6c</b>	<b>5c</b>	<b>7c + 8c</b>			
Pd/C	1 h	23 <sup>b)</sup>	77 <sup>b)</sup>	—	—	—
	Cyclohexan	2 h	31	69	—	—
Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	1 h	35	65	—	—	Alkohole
	Cyclohexan	2 h	38	62	—	—

<sup>a)</sup> Durch Integration der Peakflächen im analytischen GC; Fehlergrenze  $\pm 2\%$ . — <sup>b)</sup> Nach Rückoxidation der Alkohole.

Zur sicheren Identifizierung wurden **8a**, **5a** und **11a** gaschromatographisch abgetrennt und an Hand der Spektren und Mischchromatogramme mit den unten beschriebenen authentischen Proben verglichen.

Die Hydrierung des Homocubanon-ethylenacetals **6b**<sup>9</sup> mit Pd/C in Methanol verläuft langsamer als die des Kohlenwasserstoffes **6a**. Auch hier lassen sich die beiden Dihydroverbindungen **5b** und **7b** und die Tetrahydroverbindung **8b** erkennen und gaschromatographisch rein abtrennen. Während man mit Pd/C in einer Stunde 30–32% **5b**, kein **7b** mehr, sondern 56–60% **8b** und zwei weitere Produkte (je 3–4%) mit viel kleineren Retentionszeiten erhält, bekommt man mit Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Cyclohexan nach einer Stunde ein Gemisch aus 38–40% **5b** und **7b**, das kein oder nur wenig **8b** und kaum weitere Produkte enthält (Tab. 1). Die spektroskopischen und analytischen Daten von **5b**, **7b** und **8b** stimmen mit denen in Lit.<sup>9</sup> überein. Die Acetale wurden alle zu den Ketonen **5c**, **7c** und **8c** hydrolysiert und diese nach Wolff-Kishner zu den Kohlenwasserstoffen **5a**, **7a** und **8a** reduziert. Die Konstitution der neuen Polycyclen Tetracyclo[4.3.0.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonan (**5a**) und Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonan (**7a**) wird durch ihre Spektren belegt.

Besonders bei der Hydrierung mit Pd und Pt treten nach Stunden viele weitere Produkte mit kleinen Retentionszeiten im GC auf, die nach Tagen auf Kosten von **5b** und **8b** zu Hauptprodukten werden und noch nicht aufgeklärt wurden. Umlagerungsfolgeprodukte wie **11b** konnten während der Bildung von **5b** und **7b** nicht in nennenswerter Menge entdeckt werden.

Es fiel auf, daß die Hydrolyse von **5b** zu **5c** viel rascher erfolgt als die von **7b** und **8b**. So konnte man aus dem rohen Hydriergemisch, das 40% **5b** enthielt, durch partielle Hydrolyse und mehrmaliges Umkristallisieren 46% davon als reines Keton **5c** erhalten, bezogen auf **6b** 18.5%; nach präparativer GC-Trennung von **5b** erhält man **5c** zu **77** bzw. 32%.

Die Hydrierung des Ketons **6c** verläuft ungünstiger als die des Acetals **6b**. Das Ausgangsmaterial wird zwar rasch verbraucht und der Anteil am symmetrischen Dihydroprodukt **5c** ist recht hoch (Tab. 1), es entstehen dabei jedoch bereits nach 1 h zu über 50% mehrere Alkohole, die für die GC-Analysen in Tab. 1 mit Chromsäure zu den Ketonen zurückoxidiert und nicht isoliert und identifiziert wurden.

Die Hydrierung des Homocuban-4-carbonsäure-methylesters (**6d**)<sup>7</sup> erfolgt noch langsamer und liefert mit Pd/C sowie mit Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur einen Dihydroester und dann einen Tetrahydroester. Daß dem Dihydroester die Konstitution **7d** und nicht **7e** zukommt und dem Tetrahydroester nicht **8e**, sondern **8d**, kann man den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren entnehmen, wenn man die Spektren mit Eu(DPM)<sub>3</sub> auseinandersetzt. Die auf das Signal der Estergruppe bezogenen relativen Verschiebungsquotienten (*RVQ*, Tab. 2) lassen sich für charakteristische H-Atome aus dem Abstand zur Estergruppe abschätzen<sup>2,10</sup>. Das Verschiebungsmuster des Dihydroesters zeigt kein zur Estergruppe  $\alpha$ -ständiges H-Atom, welches wie bei **8d** einen *RVQ* > 100 haben müßte. Hätte der Tetrahydroester die Konstitution **8e**, so müßte das *endo*-7-H-Signal besonders stark verschoben werden, und das ist nicht der Fall. Weiterhin wurden die aus den Estern **7d** und **8d** erhaltenen Säuren nach *Grob*<sup>11</sup> zu den Halogenverbindungen abgebaut und diese enthalogeniert. Die dabei erhaltenen Kohlenwasserstoffe **7a** und **8a** stimmen mit den aus den Acetalen **7b** und **8b** bereiteten überein.

Die Umlagerung des Homocuban-carbonsäureesters **6d** verläuft um viele Größenordnungen langsamer als die des Kohlenwasserstoffes **6a**<sup>7</sup>. Trotzdem wurde

der Homocuneanester **9d** hydriert, um zu sehen, wo die Hydrierungsprodukte im GC liegen. Außerdem war ein kristallisiertes Derivat des Tetracyclo-[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonans (**10a**), z. B. in Form der Carbonsäure **10d** ( $R' = CO_2H$ ), von Interesse, bei dem eine Röntgenstrukturanalyse die vorausberechneten Unterschiede der Bindungslängen a, b, c im Cyclopropanring von **10a**<sup>12)</sup> zu überprüfen gestatten würde.

Tab. 2. Relative Verschiebungsquotienten der <sup>1</sup>H-Signale in den NMR-Spektren mit Eu(DPM)<sub>3</sub>

6d (CCl <sub>4</sub> )		7d (CCl <sub>4</sub> )		8d (CCl <sub>4</sub> )	
4-OCH <sub>3</sub>	100	5-OCH <sub>3</sub>	100	4-OCH <sub>3<sub>exo</sub></sub>	100
3,7-H	54.7	6-H	85.5	α4-H <sub>endo</sub>	115
5-H	49	4-H <sub>exo</sub>	81	5-H <sub>exo</sub>	110
8-H	26	2-H	56.4	2-H <sub>endo</sub>	105
2,6-H	18.7	4-H <sub>endo</sub>	50.5	3-H	90.5
1-H	14.4	1-H	32.8	5-H <sub>endo</sub>	54.3
9,9-H	13	7-H <sub>endo</sub>	32.3	2-H <sub>exo</sub>	22
		3-H	23.8	7-H <sub>exo</sub>	} 25
		8-H	19.5	8-H	
		7-H <sub>exo</sub>	19.3	1,6-H	
		9,9-H	13.9	7-H <sub>endo</sub>	16.0
				9,9-H	14.3

9d (CDCl <sub>3</sub> )		10e (CDCl <sub>3</sub> )		10d (CDCl <sub>3</sub> )	
4-OCH <sub>3</sub>	100	5-OCH <sub>3<sub>exo</sub></sub>	100	4-OCH <sub>3</sub>	100
2,3-H	81	α5-H <sub>endo</sub>	112	3-H	82
5-H	72	6-H	76	2-H	75
6,7-H	24.2	4-H	71	5-H <sub>exo</sub>	75
1,8-H	21.8	7-H	65	5-H <sub>endo</sub>	70
9,9-H	21; 21.8	2-H	30.8	7-H <sub>endo</sub>	34.5
		1-H	24.4	8-H	34
		7-H <sub>exo</sub>	22.2	6-H	18.5
		3-H	18.6	1-H	18.5
		8-H	16.2	9-H <sub>endo</sub>	21
		9,9-H	12.5;	7-H <sub>exo</sub>	18
			9.2	9-H <sub>exo</sub>	16

Die Hydrierung des Homocuneanesters **9d** mit Pd/C in Methanol liefert zunächst zwei Dihydroester A und B, von denen A recht schnell in zwei Tetrahydroester C und D übergeht und B sehr langsam in einen dritten Tetrahydroester E. Mit Pt entstehen die gleichen Produkte, nur wird B schneller zu E weiterhydriert als A zu C und D. Aus einer nach 30 min abgebrochenen Hydrierung konnten gaschromatographisch A ganz rein, B stark angereichert und E nur in sehr geringer Menge isoliert werden. Die Mengen an A und B reichten, um diesen aus den <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungsquotienten (Tab. 2) eindeutig die Formeln **10d** (A) und **10e** (B) zuzuordnen zu können. Die Konstitution des Esters **10d** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse der daraus durch Hydrolyse erhaltenen kristallisierten Säure vom Schmp. 103–105 °C bestätigt werden<sup>13)</sup>. Wenn auch die Konstitution

der Tetrahydroester C, D und E noch nicht aufgeklärt ist, einer von diesen muß **11d** sein, so stimmt keiner von diesen mit dem Tetrahydrohomocubanester **8d** im GC überein. Hydrolyse, Grob-Abbau der Säuren und Enthologenierung der Mischung C, D und E liefert ein Gemisch aus zwei Kohlenwasserstoffen; das Hauptprodukt (80%) stimmt im GC mit **11a** und der andere nicht mit **8a** überein.

Mit den Hydrierversuchen an **9d** ist gezeigt, daß bei der Hydrierung von **6d** eine Umlagerung zu **9d** praktisch nicht stattfindet und daß auch die Hydrierung des Esters **9d** wie die des Kohlenwasserstoffs **9a**<sup>8)</sup> zu Brendan (**11a**) und auch nicht in geringem Umfang zu Twistbrendan (**8a**) führt.

Ferner wurden auch Vergleiche zwischen Pd/C und Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei der Hydrierung des Basketans (**2**), Snoutans und Cubans angestellt. Allgemein ergab sich, daß der Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator wenig aktiv ist und prinzipiell die gleichen Produkte liefert, aber besonders geeignet ist, in bestimmten Fällen eine Dihydrostufe in besonders guter Ausbeute, z. B. **5b**, und Reinheit, z. B. **7b** und **7d**, herzustellen. Eine zusammenfassende Diskussion der Selektivität bei der Hydrierung dieser Käfigverbindungen erfolgt getrennt und berücksichtigt die energetischen Verhältnisse<sup>1)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die stete und großzügige Förderung. Frau I. Süß und Frau I. Mayer danken wir für zahlreiche Spektren und Frau A. Kuiper für zahllose Gaschromatogramme, Herrn Prof. M. Nakazaki für eine Vergleichsprobe Twistbrendan.

## Experimenteller Teil

Schmp.: Heitzschmikroskop Reichert, Wien; bei leicht sublimierenden Verbindungen in abgeschmolzenen Kapillaren im Ölbad mit geeichten Thermometern. — IR: Perkin Elmer 421, wenn nicht anders vermerkt in KBr. — NMR: Varian 60 A und Bruker WH 90, TMS als interner Standard. — GC analytisch: Perkin Elmer Sigma 3, FID; präparativ: Varian Autorep A-700. — Säulenchromatographie: feines Kieselgel < 0.08 mm (Merck). — Hydrierkatalysatoren: Palladium (10%) auf Aktivkohle (Merck) und (5%) auf Bariumsulfat (Degussa), Platinoxid (Degussa), Rhodium (5%) auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fluka).

Alle Hydrierungen wurden, wenn nicht anders vermerkt, bei 18–22°C und Normaldruck ausgeführt, Mengen bis 2–3 g mit thermostatisierter Gasbürette und kräftiger Magnetstabrührung. Lösungen wurden über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer i. Vak. abgedampft. Bei flüchtigen Kohlenwasserstoffen destillierte man sie über eine Vigreux-Kolonnen ab. Zur Analyse wurden alle Substanzen bei 1 Torr destilliert oder sublimiert.

Homocuban-4-carbonsäure-methylester (**6d**) wurde aus Homocuban-4-carbonsäure<sup>3)</sup> (Schmp. 94–95.5, Lit.<sup>3)</sup> 93–95°C) in Ether mit Diazomethan erhalten; farblose Flüssigkeit, Sdp. 110°C/11 Torr, bei 0.4 Torr 63°C, NMR übereinstimmend mit Lit.<sup>7)</sup>

Homocuban (**6a**) gewann man a) durch Abbau der Homocuban-4-carbonsäure mit N-Chlorsuccinimid und Blei(IV)-acetat<sup>11)</sup> zu 4-Chlorhomocuban (86%) und Enthologenierung mit Natrium in Ethanol nach präparativer GC (56%) sowie b) durch Wolff-Kishner-Reduktion von Homocubanon (Schmp. 65–67°C, Lit.<sup>14)</sup> 66–68°C), nach Sublimation i. Vak. 40% farblose Kristalle (Schmp. 105–108°C, Lit.<sup>3)</sup> 104–105, 107.5–108.5°C).

**Hydrierung von Homocuban (6a):** 81 mg **6a** hydrierte man bei Raumtemp. mit 80 mg Pd/C in 30 ml Methanol 4 h, wobei 30.5 ml Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach Abfiltrieren und Auswaschen des Katalysators verdünnte man mit Wasser und schüttelte die Hydrierungsprodukte mit *n*-Pentan aus. Die Pentanphase wusch man öfters mit Wasser und engte sie nach Trocknen vorsichtig ein. Das analytische GC zeigte 62% **8a** ( $M^+ 122$ ), 21% **5a** ( $M^+ 120$ ), 15% **11a** ( $M^+ 122$ ) und 4% ( $M^+ 124$ ) eines weiteren Produktes an. Die präparative Trennung an einer OPN-Säule bei 80°C ergab 42 mg **8a** und **5a** zusammen, 17 mg reines **11a** vom Schmp. 96°C (Lit.<sup>4)</sup> 98–99°C) und 8 mg des unbekanntes Produktes mit kleinerer Retentionszeit. Aus einem anderen Ansatz gelang es, 25 mg **8a** vom Schmp. ca. 140°C (Lit. 159–160<sup>3</sup>), 165–166<sup>4</sup>) und 140°C<sup>15</sup>) sowie 22 mg **11a** (Schmp. 95–100°C) zu isolieren. Die  $M^+$ -Werte wurden mit einer SE 30-Säule bei 70°C mit einer MS-Kopplung bei 30 eV ermittelt. Die Retentionszeiten und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stimmten mit authentischen Proben von **8a**, **5a** und **11a** überein.

**Hydrierung von Homocunean (9a):** Eine Lösung von 170 mg **6a** und 100 mg Silbertetrafluoroborat in 10 ml Aceton rührte man 1 d bei 20°C, verdünnte dann mit Wasser und extrahierte mit *n*-Pentan. Nach Trocknen, Abdampfen und Sublimation erhielt man zuerst 83 mg Kristalle, dann 81 mg farbloses Öl. Die Hydrierung der Kristalle und des Öls lieferte wie bei **6a** ausgeführt Gemische, die wenig **8a** und **5a**, aber >70% **11a** enthielten. Da **6a** und **9a** sehr ähnliche Retentionszeiten besitzen (Tab. 3), kann nicht ausgeschlossen werden, daß **9a** noch etwas **6a** enthält. **11a** wurde abgetrennt und spektroskopisch als Brendan identifiziert.

Tab. 3. Relative Retentionszeiten im GC

Kohlenwasserstoffe 1 G 20-Säule 80°C	Acetale		Ester		DEGS 120°C	
	QFI 110°C	PG 130°C				
<b>5a</b>	0.967	<b>5b</b> 1.000 <sup>b)</sup>	1.000 <sup>b)</sup>	<b>6d</b> 0.985	0.636	
<b>6a</b>	0.910	<b>6b</b> 0.905	1.000	<b>7d</b> 0.820	0.520	
<b>7a</b>	0.920	<b>7b</b> 0.845	0.789	<b>8d</b> 1.000 <sup>d)</sup>	0.646	
<b>8a</b>	1.000 <sup>a)</sup>	<b>8b</b> 0.846	0.719	<b>9d</b>	1.000 <sup>e)</sup>	
<b>9a</b>	0.907	Ketone		<b>10d</b> Dihydro	A 0.656	
<b>10a</b>	1.036	<b>5c</b>	0.676	1.000 <sup>c)</sup>	<b>10e</b> Dihydro	B 0.506
<b>11a</b>	0.856	<b>6c</b>	0.523	0.773	Tetrahydro	C 0.454
Hexahydro	0.741	<b>7c</b>	0.435	0.643		D 0.420
		<b>8c</b>	0.437	0.646		E 0.376

<sup>a)</sup> 15 min. — <sup>b)</sup> 20 min. — <sup>c)</sup> 28 min. — <sup>d)</sup> 12 min. — <sup>e)</sup> 16 min.

#### Hydrierung von Homocuban-ethylenacetal (6b)

a) 970 mg **6b** wurden mit 800 mg Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 30 ml Cyclohexan 3 d hydriert. Die filtrierte und eingeeengte Lösung zeigte im analytischen GC 40% **5b**, 55% **7b**, 3% **8b** und 1.7% einer schneller wandernden Komponente X an. Die präparative Trennung an einer PG-Säule bei 130°C mit 180°C im Einspritzblock ergab 316 mg (33%) **5b**, 434 mg (45%) **7b** und 13 mg (1.3%) X als farblose Öle.

b) 970 mg **6b** ergaben mit 800 mg Pd/C analog ein Gemisch aus 32% **5b**, 56% **8b** und zwei raschen Komponenten X<sub>1</sub> (3.5%), X<sub>2</sub> (2.8%). Die präparative Trennung lieferte 248 mg (26%) **5b**, 460 mg (48%) **8b** sowie 53.3 mg (6%) X<sub>1</sub> mit X<sub>2</sub>.

Die IR-,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie Massenspektren von Tetracyclo[4.3.0.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonan-8-on-ethylenacetal (**5b**), Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonan-9-on-ethylenacetal (**7b**) und Tricyclo[4.3.0.0<sup>3,8</sup>]nonan-9-on-ethylenacetal (**8b**) stimmten mit den Angaben in der Lit.<sup>9</sup> vollständig überein.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.92 **5b**: Gef. C 73.82 H 8.00

**7b**: Gef. C 73.81 H 8.13

Mol.-Masse: **5b**: 178, **7b**: 178, **8b**: 180, X: 180 (MS)

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonan-8-on (5c)*

a) 1.37 g **5b** wurden in 20 ml 5proz. Schwefelsäure bei Raumtemp. intensiv gerührt. Bereits nach 1 h begann das Öl an der Gefäßwand zu kristallisieren. Nach 24 h wurde abgesaugt (975 mg) und die Mutterlauge nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat mit Chloroform ausgeschüttelt (102 mg). Aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert und bei 20 Torr und 60°C sublimiert erhielt man 866 mg (84%) farblose Kristalle vom Schmp. 95–100°C.

b) 3.0 g Hydriergemisch von **6b**, das 40% **5b** enthält, wird 2.5 h wie oben hydrolysiert, dann die Lösung neutralisiert und mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus dem Abdampfrückstand (2.81 g) der getrockneten Chloroformlösung kristallisierten aus 3 ml *n*-Pentan bei –80°C 440 mg, bei längerem Stehenlassen noch 80 mg; aus Chloroform/*n*-Pentan umkristallisiert 375 mg **5c** (im GC über 98proz.). Durch erneute Hydrolyse und entsprechende Aufarbeitung konnten noch 42 mg (zusammen 18.5%, bezogen auf den **5b**-Gehalt 46%) **5c** erhalten werden. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3012, 2972, (2940 s) ( $\nu\text{C-H}$ ), (1776, 1761), 1751 ( $\nu\text{C=O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm: quint 2.92 ( $J = 2$  Hz, 4H), m 2.10–2.70 (6H, in dem man 2 AB d bei 2.34 und 2.50 mit  $J = 9.5$  Hz erkennt); ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): quint 2.46 ( $J = 2$  Hz, 4H), m 2.35 (2H), d 2.10 und br. d 1.91 (AB,  $J = 9.5$  Hz, je 2H);  $^{13}\text{C}$ : 217.9 (C=O), 54.2, 37.1, 29.2.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 **5c**: Gef. C 79.67 H 7.81

**7c**: Gef. C 79.60 H 7.79

Mol.-Masse von **5c** sowie **7c** 134 (MS)

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonan-9-on (7c)*: 170 mg **7b** wurden wie oben 2 d bei Raumtemp. und 1 h bei 50°C hydrolysiert und das noch schmierige Produkt mit Chloroform extrahiert; Trocknen, Abdampfen und Sublimation ergaben 110 mg (86%) vom Schmp. 104–105°C. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): (3020 s), 2972, (2940 s), 2908, 2870 (C–H), 1785, 1762  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm: m 3.3–1.6, in dem man q 3.13 ( $J = 4.5$  Hz), Spitzen bei 2.30, 2.15, 1.96 sowie m 1.73 für je 1 H lokalisieren kann; ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): q 2.78 ( $J = 4.5$  Hz), m 2.65–1.65 (7H, Spitzen bei 2.42, 2.07, 1.86 und 1.77), m 1.60, m 1.37 (je 1H). —  $^{13}\text{C}$ : 217.6 (C=O); 42.8, 42.2, 39.7, 36.6, 34.7, 33.1 (CH); 26.9, 24.95 ( $\text{CH}_2$ ).

*Tricyclo[4.3.0.0<sup>3,8</sup>]nonan-9-on (8c)*: 268 mg **8b** ergaben beim Rühren in 5 ml 5proz. Schwefelsäure in 18 h nach Extraktion mit Chloroform, Umkristallisieren aus *n*-Pentan und Sublimation bei 1 Torr und 50°C 178 mg (88%) farblose Kristalle vom Schmp. 160°C (Lit. Racemat 141–143<sup>15</sup>, 159–161°C<sup>16</sup>), die im GC einheitlich erschienen. — IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2997, 2950, 2873 (C–H), 1782, 1767  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm: ps. s 2.05 (4H), m 1.50–1.29 (8H, Spitzen bei 1.75 und 1.67). —  $^{13}\text{C}$ : 215.4 (C=O); 42.6, 27.3 (CH); 28.1, 23.4 ( $\text{CH}_2$ ).

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>3,9</sup>.0<sup>4,7</sup>]nonan (5a)*: In einer kleinen Destillationsapparatur mit gekühltem *n*-Pentan in der Vorlage erhitze man 132 mg **5c**, 224 mg gepulvertes Kaliumhydroxid und 150 mg 80proz. Hydrazinhydrat in 5 ml Triglycol 2 h auf 140–160°C und dann ca. 0.5 h auf 200–210°C. Die kalte Apparatur und Reaktionslösung wusch man mit *n*-Pentan, den Abdampfrückstand der getrockneten Pentanlösung sublimierte man i. Vak., wobei 60 mg (45%) farblose, wachsweiche, im GC einheitliche Kristalle vom Schmp. 88°C erhalten



wurden. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm: verbr. s 3.00 (2H), 2.28 und 2.01 (je 4H), 1.09 (2H). —  $^{13}\text{C}$ : 56.61 (d C-7,9), 38.75 (d C-1,3,4,6), 31.77 (t C-8), 27.42 (t C-2,5).

$\text{C}_9\text{H}_{12}$  (120.2) Ber. C 89.94 H 10.06 **5a**: Gef. C 89.79 H 10.02  
**7a**: Gef. C 89.84 H 10.06

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonan (7a)*: Analog **5a** erhielt man aus **7c** 84 mg (70%) ähnlich wie **5a** beschaffene Kristalle vom Schmp. 114°C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm: m 2.83 (2H), m 2.23–2.65 (4H), d 2.09 (11.5 Hz, 1H), m 1.55–1.93 (Spitze bei 1.80, 2H), m 1.05–1.47 (3H). —  $^{13}\text{C}$ : 46.45 (d), 41.27 (d), 40.75 (t), 38.16, 37.90, 33.63 (je d), 30.01, 24.05 (je t).

*Tricyclo[4.3.0.0<sup>3,8</sup>]nonan (Twistbrendan, Nortwistan, 8a)*: Wie oben erhielt man aus **8c** 65 mg (55%) vom Schmp. 153°C (Lit. 165–166°C<sup>4</sup>, 140°C<sup>15</sup>). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ) übereinstimmend mit dem des Produkts aus der Hydrierung von **6a** und einer authent. Probe.

*Hydrierung des Ketons 6c*: 25 mg wurden mit 50 mg Pd/C bzw. Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 5 ml Cyclohexan bzw. Methanol unter H<sub>2</sub> kräftig gerührt und von Zeit zu Zeit Proben entnommen. Die Abdampfrückstände aus der filtrierten Restlösung (ca. 22 mg) wurden mit 22 mg Natriumdichromat in 1.2 ml Wasser und 0.1 ml konz. Schwefelsäure 5 h intensiv gerührt. Dann wurden die Ansätze ausgeethert, die Etherlösungen mit wenig Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet, auf ca. 0.5 ml eingengt und im GC analysiert.

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonan-5-carbonsäure-methylester (Dihydrohomocubanester, 7d)*: 1.80 g **6d** hydrierte man mit 600 mg Pd/BaSO<sub>4</sub> in 35 ml Methanol bei 18–20°C, wobei 250 ml Wasserstoff in ca. 1 h aufgenommen wurden und die Reaktion zum Stillstand kam. Nach 18 h wurde die filtrierte Lösung abgedampft und der Rückstand bei 0.3 Torr destilliert, bei 48–50°C gingen 1.68 g (92%) einer süßlich riechenden, GC-einheitlichen, farblosen Flüssigkeit über. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$  ppm: s 3.62 (OCH<sub>3</sub>), m 2.70–3.10 (3H), m 2.00–2.60 (4H), d 1.91 (1H), ps. s 1.37 (2 9-H), m 1.25 (1H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (178.2) Ber. C 74.13 H 7.98  
Gef. C 74.32 H 8.11 Mol.-Masse 178 (MS)

*Tricyclo[4.3.0.0<sup>3,8</sup>]nonan-exo-4-carbonsäure-methylester (Tetrahydrohomocubanester, Twistbrendan-, auch Nortwistan-carbonsäureester, 8d)*

a) 2.70 g **6d** hydrierte man mit 1.0 g Pd/C in 50 ml Methanol bei 20°C. Als nach 65 h im GC noch viel **7d** zu erkennen war, gab man 0.75 g Katalysator zu und hydrierte bei 45°C noch 13 d, wobei etwas zuviel H<sub>2</sub> aufgenommen wurde und im GC praktisch kein **7d** mehr nachweisbar war. Die Destillation ergab 2.30 g (84%) einer farblosen Flüssigkeit vom Sdp. 69–70°C/0.8 Torr.

b) Bei der Hydrierung von 510 mg **7d** mit 400 mg Pd/C in 15 ml Methanol erreichte man in ca. 6 d die Aufnahme der ber. H<sub>2</sub>-Menge, jedoch enthielt die Probe noch ca. 20% **7d** und ein im GC etwas schneller laufendes Nebenprodukt. Die präparative GC-Trennung an einer DEGS-Säule bei 110°C ergab 400 mg GC-reines **8d**. Beide Präparate zeigten im NMR-Spektrum neben dem Estersignal von **8d** bei 3.60 ppm ca. 20–30% eines zweiten, noch unbekanntes Esters bei 3.64 ppm an, der nach dem MS isomer sein muß und sich im GC an drei verschiedenen Säulen nicht bemerkbar machte. Durch Umkristallisieren der Säure und Wiederverestern mit Diazomethan wurde ein Präparat erhalten, das nur 3% davon enthielt. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ),  $\delta$  ppm: s 3.60 (OCH<sub>3</sub>), t 2.71 (1H), m 1.00–3.00 (10H), ps. s 1.40 (2 9-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$  (180.2) Ber. C 74.30 H 8.95  
Gef. C 74.31 H 8.93 Mol.-Masse 180 (MS)

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,5</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonan-5-carbonsäure (Dihydrohomocubansäure, 7, R = R' = H, R' = CO<sub>2</sub>H)*

a) 174 mg **7d** kochte man in 6 ml 50proz. Methanol mit 60 mg Natriumhydroxid 3 h unter Rückfluß. Dann engte man i. Vak. weitgehend ein und säuerte bei 0°C mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an. Das kristallisierte Produkt wurde abgesaugt, getrocknet und zweimal aus *n*-Pentan umkristallisiert; 100 mg (63%) farblose Kristalle vom Schmp. 51–54°C, die bei 0.5 Torr und ca. 80°C an einen kalten Finger destilliert wurden. — IR: 3300–2400 (OH), 1683 cm<sup>-1</sup> (C=O). — Eine bei 20°C in 2 d durchgeführte Hydrolyse lieferte eine Spitzenfraktion mit dem scharfen Schmp. 55°C.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (164.2) Ber. C 73.16 H 7.73  
Gef. C 73.36 H 7.92 Mol.-Masse 164 (MS)

b) Homocubansäure (**6**, R = H, R' = CO<sub>2</sub>H) wird mit Pd/C in Methanol sehr langsam und unvollständig hydriert, mit Pd/BaSO<sub>4</sub> etwas rascher; ein nach 2 d Hydrierdauer gewonnenes öliges Rohprodukt mußte verlustreich gereinigt werden, bis ca. 30% vom Schmp. 52–54°C (*n*-Pentan) resultierten, die mit dem nach a) erhaltenen Präparat übereinstimmten.

*Tricyclo[4.3.0.0<sup>3,8</sup>]nonan-exo-4-carbonsäure (Tetrahydrohomocuban-, Twistbrendan- oder Nortwistan-carbonsäure, 8, R = R' = H, R' = CO<sub>2</sub>H):* 1.53 g **8d** versifete man analog mit 650 mg Natriumhydroxid in 45 ml 50proz. Methanol. Das Rohprodukt (1.37 g, 97%) schmolz bei 55–58°C und wurde dreimal aus *n*-Pentan umkristallisiert, wobei 208 mg (15%) mit Schmp. 73–74°C anfielen, die mit Diazomethan verestert im NMR-Spektrum nur noch ca. 3% des zweiten Esters erkennen ließen. 757 mg aus der Mutterlauge schmolzen zwischen 50 und 55°C. Zur Analyse wurde die Spitzenfraktion sublimiert. — IR: 3300–2400 (OH), 1682 cm<sup>-1</sup> (C=O).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (166.2) Ber. C 72.26 H 8.48  
Gef. C 72.37 H 8.54 Mol.-Masse 166 (MS)

#### Hydrierung von Homocunean-4-carbonsäureester **9d**

a) Die Hydrierung von 88 mg **9d** mit 110 mg Pd/C in 10 ml Methanol ergab nach 15 min eine Mischung aus 50% Ausgangsmaterial, zwei Dihydroverbindungen A (**10d**, 10%) und B (**10e**, 20%) sowie zwei Tetrahydroverbindungen C und D (je 10%). Nach 6 h war praktisch kein **10d** mehr zu sehen, aber 27% **10e**, 37% C und 36% D. Diese Lösung wurde mit 150 mg PtO<sub>2</sub> in 5 ml Eisessig 22 h weiterhydriert und enthielt dann 10% **10e** (M<sup>+</sup> 178), 36% C (M<sup>+</sup> 180), 39% D (M<sup>+</sup> 180) und 15% E (M<sup>+</sup> 180).

b) 390 mg **9d** wurden mit 400 mg PtO<sub>2</sub> in 10 ml Eisessig 75 min hydriert, wobei 77 ml H<sub>2</sub> aufgenommen wurden. Der Abdampfdruckstand aus der filtrierten Lösung zeigt im analytischen GC kein **9d**, 75% **10d**, 14% **10e**, nur ca. 3% der Tetrahydroester C und D, aber ca. 8% des Tetrahydroesters E. Die präparative Trennung an einer SE 30-Säule bei 150°C lieferte 206 mg **10d** (M<sup>+</sup> 178), 33 mg **10e** und 18 mg E als farblose Öle. Mit Proben von 10 mg wurde ermittelt, daß reines **10d** mit Pd/C in Methanol nach 70 h die Tetrahydroester C und D etwa 3:2 liefert und reines **10e** mit Pt in Eisessig sehr langsam nur zu E hydriert wird.

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonan-4-carbonsäure-methylester (Dihydrohomocuneanester A, 10d):* <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ ppm: s 3.63 (OCH<sub>3</sub>), m 2.69, 2.52 (1-, 8-H), dd 2.33 (1H), m 1.90–2.25 (5H), dd 1.52 (9-H), dm 1.34 (9-H), ddd 1.00 (1H).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (178.2) Mol.-Masse für **10d** und **10e** gef. 178 (MS)

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonan-exo-5-carbonsäure-methylester (Dihydrohomocuneanester B, 10e):* <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ ppm: s 3.66 (OCH<sub>3</sub>), t 3.02 (1H), m 2.40–2.90 (3H), m 1.50–2.10 (4H), m 1.20–1.50 (3H).

*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonan-4-carbonsäure (10, R' = H, R'' = CO<sub>2</sub>H):* 76 mg **10d** wurden in 1.0 ml Methanol mit 18 mg NaOH in 1.5 ml Wasser versetzt und 6 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde eingeeengt, ausgeethert und bei 0°C mit 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert. Den getrockneten Niederschlag (42 mg, 59%, Schmp. 102–103°C) kristallisierte man aus *n*-Pentan und sublimierte das Produkt i. Vak.: 22 mg, Schmp. 103 bis 105°C. – IR: 3500–2450 breit (OH), 2950, 2868 (CH), 1670 cm<sup>-1</sup> (C=O).



*Tetracyclo[4.3.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,8</sup>]nonan-exo-5-carbonsäure (10, R' = H, R'' = CO<sub>2</sub>H):* Aus 20 mg **10e** erhielt man analog 7.5 mg (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 119–121°C. – IR: 3500–2400 br. (OH), 2962, 2928, 2853 (CH), 1663 cm<sup>-1</sup> (C=O).



Von beiden Säuren wurden noch keine Elementaranalysen gemacht.

*Abbau der Tetrahydro-homocuneancarbonsäuren:* 80 mg eines Gemisches aus 10% **10e** und der Tetrahydroester 36% C, 39% D sowie 15% E ergaben analog 75 mg der entsprechenden Carbonsäuren. Die Lösung dieses Gemisches in 12 ml DMF/Eisessig (5:1) wurde unter trockenem N<sub>2</sub> mit 300 mg *N*-Chlorsuccinimid und 300 mg Blei(IV)-acetat versetzt und langsam erwärmt, bis bei 55°C die CO<sub>2</sub>-Entwicklung unter Aufhellen der hellgelben Färbung einsetzte. Es wurde noch ca. 30 min auf 70°C erhitzt. In der Kälte schüttelte man mit *n*-Pentan aus, wusch die Lösung mit verd. Natriumcarbonatlösung und Wasser, trocknete und engte an einer Vigreux-Kolonnen bis auf wenige Tropfen ein. Die Lösung der Chlorverbindung in 10 ml Ethanol versetzte man unter Rückfluß siedend innerhalb ca. 1 h mit 1 g Natrium in ca. 15 einzelnen Stückchen. Nach etwa 0.5 g verlief die Auflösung des Natriums sehr langsam, und es wurden noch 10 ml Ethanol zugegeben. Die mit Wasser verdünnte Reaktionslösung schüttelte man mit *n*-Pentan aus und wusch, trocknete und engte die Pentanlösung wie oben ein. Das GC dieser Lösung zeigte als Hauptprodukt mit 77% **11a** an, 7% eines unbekanntes Kohlenwasserstoffs mit einer Retentionszeit wie **6a** sowie ca. 3% einer Verbindung, die im GC mit dem Abbauprodukt von **10d** und **10e** übereinstimmt.

Analog wurden die Säuren aus folgenden Estern abgebaut und die Halogenverbindungen reduziert. Die Identifizierung der Kohlenwasserstoffe erfolgte bei kleinen Mengen durch Vergleich mit authentischen Proben im analytischen GC, bei Mengen > 100 mg wurden die Hauptprodukte durch präparative GC isoliert.

**7d:** 57 mg ergaben nur **7a**.

**8d:** 57 mg ergaben ein Gemisch aus 81% **8a** und einer unbekanntes Verbindung (19%) mit einer Retentionszeit wie **6a**.

2 mg **10d** und 5.5 mg **10e** ergaben das gleiche Hauptprodukt **10a**.

#### CAS-Registry-Nummern

**5a:** 56555-19-2 / **5b:** 60380-73-6 / **5c:** 101376-42-5 / **6a:** 452-61-9 / **6b:** 427-83-8 / **6c:** 15291-18-6 / **6d:** 40317-63-3 / **7a:** 19540-88-6 / **7b:** 33722-70-2 / **7c:** 101469-58-3 / **7d:** 101376-43-6 / **7d** (freie Säure): 101376-47-0 / **8a:** 19026-97-2 / **8b:** 60380-74-7 / **8c:** 21746-52-1 / **8d:** 101376-44-7 / **8d** (freie Säure): 101376-48-1 / **9a:** 13084-56-5 / **9d:** 42132-21-8 / **10** (R' = CO<sub>2</sub>H, R'' = H): 101376-49-2 / **10** (R' = H, R'' = CO<sub>2</sub>H): 101376-50-5 / **10a:** 60997-83-3 / **10d:** 101376-45-8 / **10e:** 101376-46-9 / **11a:** 1521-75-1 / Ag · BF<sub>4</sub>: 14104-20-2

- <sup>1)</sup> XII. Mitteilung: R. Stober, H. Musso und E. Ōsawa, *Tetrahedron* **42**, 1757 (1986).
- <sup>2)</sup> H. Musso, *Chem. Ber.* **108**, 337 (1974).
- <sup>3)</sup> G. L. Dunn, V. J. DiPasquo und I. R. E. Hoover, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3737; *J. Org. Chem.* **33**, 1455 (1968); W. G. Dauben und D. L. Whalen, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3743.
- <sup>4)</sup> B. R. Vogt, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1579.
- <sup>5)</sup> K. Naemura und M. Nakazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46**, 888 (1973).
- <sup>6)</sup> L. A. Paquette, *Acc. Chem. Res.* **4**, 280 (1971).
- <sup>7)</sup> L. A. Paquette, J. S. Ward, R. A. Boggs und W. B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1101 (1975).
- <sup>8)</sup> E. Wiskott und P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **79**, 680 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 694 (1967).
- <sup>9)</sup> K. J. Toyne, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1346.
- <sup>10)</sup> B. Deppisch, H.-G. Fritz, I. Schneider und H. Musso, *Chem. Ber.* **111**, 1497 (1978).
- <sup>11)</sup> K. B. Becker, M. Geisel, C. A. Grob und F. Kuhnen, *Synthesis* **1973**, 493.
- <sup>12)</sup> B. Deppisch, H. Guth, H. Musso und E. Ōsawa, *Chem. Ber.* **109**, 2956 (1976).
- <sup>13)</sup> D. Holub und B. Deppisch, Privatmitteilung; D. Holub, Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe 1982.
- <sup>14)</sup> W. G. Dauben und L. N. Reitman, *J. Org. Chem.* **40**, 835, 841 (1975).
- <sup>15)</sup> R. R. Sauers und J. A. Whittle, *J. Org. Chem.* **34**, 3579 (1969).
- <sup>16)</sup> M. Nagazaki, K. Naemura und S. Harita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 1907 (1975).

[28/86]