

## Synthesen von 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-ketonen

Kurt Ritter und Michael Hanack\*

Institut für Organische Chemie,  
Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen,  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

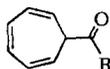
Eingegangen am 23. Juli 1986

Die mit Trimethylsilylcyanid umgepolten Phenyl(trimethylsilyloxy)acetonitrile **5a–g** reagieren nach Deprotonierung mit dem Tropylium-Kation **6** zu den 2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylaryl(trimethylsilyloxy)acetonitrilen **7a–g**. Nach Abspaltung der Umpolungsgruppe aus **7a–g** wurden die 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-aryl-ketone **2a–g** erhalten. Die 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-ketone **1a**, **1c** und **2a** werden durch Umsetzung von 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonylchlorid (**8**) mit den entsprechenden Organomangan-Verbindungen **10a–c** dargestellt. Die Cycloheptatrienyl-ketone **1** und **2** ergeben mit 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (**12**) die Norcaradien-Cycloaddukte **13a–d**. Die spektroskopischen Daten der Acetonitrile **7a–g**, der Ketone **1a**, **1c**, **2a–g** und der Cycloaddukte **13a–d** werden diskutiert.

### Syntheses of 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl Ketones

The phenyl(trimethylsilyloxy)acetonitriles **5a–g**, prepared by umpolung reactions with trimethylsilyloxy cyanide, reacted after deprotonation with the tropylium cation **6** to give the 2,4,6-cycloheptatrien-1-ylaryl(trimethylsilyloxy)acetonitriles **7a–g**. After cleavage of the umpolung group from **7a–g** the ketones **2a–g** are formed. The 2,4,6-cycloheptatrien-1-yl ketones **1a**, **1c**, and **2a** were prepared by the reaction of cycloheptatrienecarbonyl chloride (**8**) with the corresponding organomanganese compounds **10a–c**. The cycloheptatrienyl ketones **1** and **2** react with 4-methyl-1,2,4-triazoline-3,5-dione (**12**) to give the norcaradiene cycloadducts **13a–d**. The spectroscopical data of the acetonitriles **7a–g**, the ketones **1a**, **1c**, **2a–g**, and the cycloadducts **13a–d** are discussed.

Zur Darstellung 8-substituierter Heptafulvenyltosylate und -triflate wurden als Ausgangsverbindungen die entsprechenden 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-ketone **1** benötigt. Zu Beginn unserer Arbeiten war nur 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-methylketon (**1a**)<sup>1)</sup> und Di-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl-keton (**1b**)<sup>2)</sup> beschrieben. Verschiedene Versuche zur Synthese des Cycloheptatrienyl-phenyl-ketons **2a** waren erfolglos geblieben<sup>3)</sup>.



**1a**: R = Methyl

**1b**: R = 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl

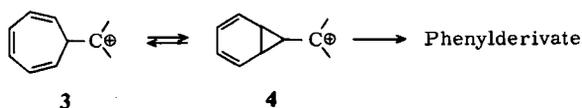
**2a**: R = Phenyl

Zwei Wege zur Darstellung der 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-ketone **1** und **2** sind von uns in einer Kurzmitteilung<sup>4,5)</sup> beschrieben worden. Wir berichten hier über die allgemeine Anwendbarkeit der Synthesepinzipien sowie über spektroskopische Eigenschaften bisher unbekannter Cycloheptatrienylverbindungen.

## Darstellung von Cycloheptatrienyl-aryl-ketonen mit Umpolungsreagenzien

Tropylium-Salze reagieren mit einer Vielzahl von Nucleophilen, z. B. mit dem Anion des 1,3-Dithians, einem vielbenutzten Umpolungsreagenz<sup>6)</sup>, zu monosubstituierten Cycloheptatrienen<sup>7)</sup>. Die Synthese von 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-ketonen mit Hilfe von Umpolungsreagenzien erschien daher ein attraktiver Weg. Der schwierige Schritt der Gesamtsynthese ist jedoch die Abspaltung der Umpolungsgruppe.

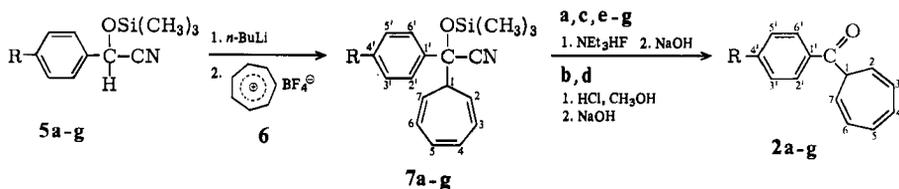
Reaktionen, die über Cycloheptatrienylmethyl-Kationen **3** als Zwischenstufe verlaufen, führen überwiegend zu Phenylderivaten. Die Ringverengung verläuft über das Norcaradienylmethyl-Kation **4**<sup>8)</sup>. Die Lage des Gleichgewichtes zwischen **3** und **4** ist abhängig von den Elektronendonoreigenschaften der Substituenten am kationischen C-Atom<sup>8)</sup>.



Für nichtstabilisierende Substituenten erfolgt rasch Isomerisierung zu Phenylderivaten. Bei der Abspaltung der Umpolungsgruppe darf deshalb keine kationische Zwischenstufe **3** auftreten.

Als Acylanionen-Äquivalente wurden die leicht zugänglichen<sup>9)</sup> Phenyl(trimethylsilyloxy)acetonitrile **5a–g** verwendet, da bei diesen Umpolungsreagenzien die C–O-Einheit des späteren Ketons schon vorhanden ist. Das Keton kann durch Eliminierung von Cyanid aus dem Cyanhydrin-Anion ohne C–O-Bindungsspaltung freigesetzt werden.

Die Phenyl(trimethylsilyloxy)acetonitrile **5a–g** werden mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran bei  $-78^{\circ}\text{C}$  deprotoniert. Zur Lösung bzw. Suspension des Anions gibt man festes Tropylium-tetrafluorborat (**6**) und läßt langsam erwärmen. Nach Aufarbeitung und Reinigung durch Säulenchromatographie bzw. Umkristallisieren erhält man die 2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylphenyl(trimethylsilyloxy)acetonitrile **7a–g** in mäßiger bis guter Ausbeute.



- a:** R = H      **e:** R = CH<sub>3</sub>  
**b:** R = CN    **f:** R = OCH<sub>3</sub>  
**c:** R = CF<sub>3</sub>   **g:** R = N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>  
**d:** R = Cl

Die Abspaltung der Umpolungsgruppe kann mit Triethylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran (**7a, c, e–g**) oder mit verdünnter Salzsäure in Methanol (**7b, d**) und sich anschließender alkalischer Aufarbeitung erfolgen. Die Cycloheptatrienyl-

ketone **2a–g** werden durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie gereinigt.

### Spektroskopische Daten der *O*-(Trimethylsilyl)cyanhydrine **7a–g**

In den *IR-Spektren* der Cyanhydrine **7a–g** erkennt man unter üblichen Meßbedingungen die CN-Valenzschwingung im charakteristischen Bereich von 2100–2350  $\text{cm}^{-1}$  nicht. Dies wird für **7a** durch Annahme einer intramolekularen Wechselwirkung zwischen Cyan-Gruppe und Si-Atom<sup>10)</sup> erklärt, die zu einer Störung der CN-Schwingung führt.

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Daten (90 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ -Werte, *J*) von **7a–g**

Ver- bindung	SiMe <sub>3</sub>	H-1	H-2, H-7	H-3, H-6	H-4, H-5	Sonstige
(R=)	(s, 9H)	(t, 1H) <sup>a)</sup>	(dd, dd, 2H) <sup>a)</sup>	(m, 2H)	(m, 2H)	
<b>7a</b> (H)	0.16	2.05 (5.5)	5.26, 5.53 (9.5, 5.5)	6.18- 6.34	6.60- 6.67	7.30 - 7.55 (m, 5 H, ArH)
<b>7b</b> (CN)	0.19	1.95 (5.6)	5.25, 5.41 (9.7, 5.6)	6.15- 6.25	6.60- 6.67	7.68 (m, 4 H, ArH)
<b>7c</b> (CF <sub>3</sub> )	0.20	2.01 (5.6)	5.28, 5.48 (9.8, 5.6)	6.14- 6.29	6.62- 6.69	7.68 (m, 4 H, ArH)
<b>7d</b> (Cl)	0.16	1.97 (5.6)	5.22, 5.47 (9.8, 5.6)	6.13- 6.26	6.59- 6.67	7.29 - 7.53 (m, 4 H, ArH)
<b>7e</b> (Me)	0.14	2.04 (5.4)	5.24, 5.54 (9.4, 5.4)	6.11- 6.26	6.58- 6.65	2.35 (s, 3 H, Me) 7.12 - 7.22 7.34 - 7.46 (AA'BB', 4 H, ArH)
<b>7f</b> (OMe)	0.14	2.05 (5.5)	5.23, 5.57 (9.6, 5.5)	6.09- 6.30	6.63- 6.70	3.81 (s, 3 H, OMe) 6.82 - 6.95 7.37 - 7.50 (AA'BB', 4H, ArH)
<b>7g</b> (NMe <sub>2</sub> )	0.13	2.10 (5.3)	5.27, 5.64 (9.6, 5.6)	6.16- 6.40	6.60- 6.70	2.96 (s, 6H, Me) 6.63 - 6.73 7.31 - 7.42 (AA'BB', 4H, ArH)

a) Werte in Klammern = Kopplungskonstante (in Hz)

**NMR-Spektren:** Die Cyanhydrine **7a–g** fallen als Racemate an. Durch das Chiralitätszentrum am Cyanhydrinkohlenstoffatom wird die magnetische Äquivalenz der Wasserstoffatome am Cycloheptatrienring aufgehoben. Sie befinden sich in jeder Konformation in unterschiedlicher chemischer (diastereotoper) Umgebung. Während sich der Einfluß des Chiralitätszentrums in **7a–g** bei H-3 bis H-6 im Spektrum nicht bemerkbar macht, erhält man für die beiden diastereotopen Wasserstoffatome H-2 und -7 zwei Signale (Dubletts von Dubletts) als Mittelwerte der einzelnen Beiträge aller Konformationen (Tab. 1). Möglicherweise ist auch die Rotation behindert. Aus Modellbetrachtungen ergibt sich, daß die Wasserstoffatome H-2 und -7 dem Chiralitätszentrum räumlich nahe kommen.

Tab. 2. Zusammenhang zwischen der Differenz  $\Delta\delta$  der Mittelwertsignale für die H-Atome H-2 und -7 bzw. der Cycloheptatrienyl-C-Atome C-2, -7 und der Hammett'schen Substituentenkonstante  $\sigma_p$

Verbindung	R=	$\sigma_p$	$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )		$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	
			(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)
			(H-2, H-7)	(C-2, C-7)	(C-3, C-6)	(C-4, C-5)
<u>7b</u>	CN	0.70	0.16	0.80	0.46	0.40
<u>7c</u>	CF <sub>3</sub>	0.53	0.20	0.86	0.47	0.38
<u>7d</u>	Cl	0.24	0.25	1.08	0.50	0.40
<u>7a</u>	H	0.00	0.27	1.14	0.34	0.40
<u>7e</u>	CH <sub>3</sub>	-0.14	0.30	1.20	0.34	0.39
<u>7f</u>	OCH <sub>3</sub>	-0.28	0.34	1.42	0.34	0.46
<u>7g</u>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.63	0.37	1.54	0.26	0.40

Die Differenz der chemischen Verschiebungen der Signale von H-2 und -7 ist abhängig von der unterschiedlichen Elektronendichte im Phenylring, verursacht durch die verschiedenen *p*-ständigen Substituenten. Aufgrund der Entfernung der Substituenten ist anzunehmen, daß die beobachteten Effekte rein elektronischer Natur sind und sterische Effekte nicht auftreten. Der Einfluß des Substituenten am Phenylring auf die Lage der Signale von H-2 und -7 kann damit erklärt werden, daß sich ein Wasserstoffatom aufgrund der räumlichen Nähe zum Chiralitätszentrum im Anisotropiekegel des Phenylringes befindet.

Die Differenz  $\Delta\delta$  der chemischen Verschiebungen und die Hammett-Konstanten  $\sigma_p$  der Substituenten am Phenylring<sup>11)</sup> ergeben eine lineare Korrelation, wie aus Tab. 2 ersichtlich ist.

Der Einfluß des Chiralitätszentrums in den Cyanhydrinen **7a–g** ist auch im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum festzustellen: für die Differenz zwischen den beiden Mittelwertsignalen der Kohlenstoffatome C-2 und C-7 im Cycloheptatrienring findet man je nach Substituent in *p*-Stellung des Phenylringes Werte von 0.8 bis 1.5 ppm, es ergibt sich wiederum eine lineare Korrelation zwischen  $\Delta\delta$  und der Hammett'schen Substituentenkonstanten (Tab. 2). Für die anderen C-Atome des Cyclohep-

tatrienringes ergeben sich ebenfalls, allerdings geringere Unterschiede, die jedoch aufgrund der größeren Entfernung der C-Atome vom Chiralitätszentrum keine eindeutige Abhängigkeit von der Elektronendichte im Phenylring zeigen (Tab. 3).

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten (20.11 bzw. 22.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J$ ) von **7a–g**

Verbindung	<u>7a</u>	<u>7b</u>	<u>7c</u>	<u>7d</u>	<u>7e</u>	<u>7f</u>	<u>7g</u>
R =	H	CN	$\text{CF}_3$	Cl	Me	OMe	$\text{NMe}_2$
$\text{SiMe}_3$	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
C-1	52.2	51.9	52.2	52.1	52.1	52.1	51.9
C-0	76.8	75.9	76.2	76.1	76.6	76.4	76.7
C-2, C-7	120.4 121.5	119.2 120.0	119.7 120.6	119.8 120.9	120.5 121.7	120.5 121.9	120.9 122.5
C-3, C-6	125.3 125.6	125.5 125.9	125.6 126.0	125.3 125.7	125.2 125.6	125.2 125.5	125.1 125.3
C-4, C-5	130.7 131.1	130.7 131.1	130.9 131.3	130.7 131.1	130.7 131.1	130.7 131.2	130.7 131.1
C-1'	139.4	144.4	143.5	135.0	136.4	132.3	126.3
C-2', C-6'	125.8	126.3	125.7	127.1	125.7	127.1	126.8
C-3', C-5'	128.6	132.3	126.2	128.8	129.3	113.9	111.8
C-4'	129.0	113.1*	131.4 (q, 33 <sup>a</sup> )	138.0	138.9	160.1	150.6
sonstige		117.7* (Ar-CN)	123.7 (q, -272 <sup>a</sup> ), $\text{CF}_3$ )		21.1 (Me)	55.2 (OMe)	40.2 (NMe)
							120.7 (CN)

\* Zuordnung nicht gesichert

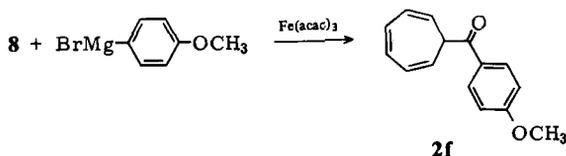
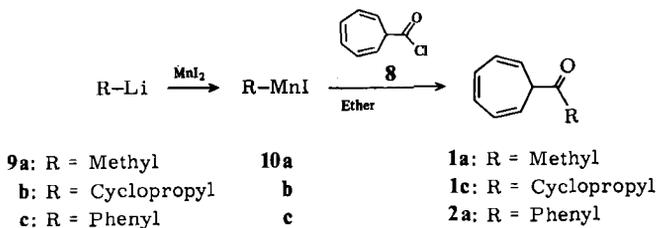
a) Kopplungskonstanten in Hz.

Außer für **7g** ( $\text{R} = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) kann wegen des fehlenden Nuclear-Overhauser-Effektes in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren kein Signal für das C-Atom der Cyangruppe gefunden werden.

### Synthese von Cycloheptatrienyl-ketonen **1** durch Umsetzung von 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonylchlorid (**8**) mit Organomanganverbindungen

Die Trimethylsilyl-geschützten Cyanhydrine **5** können als nucleophile Umpfungsreagenzien nur dann verwendet werden, wenn sie am  $\alpha$ -C-Atom eine Anionen-stabilisierende Gruppe (Phenyl, Vinyl etc.) tragen. Für die Synthese der 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-ketone **1a**, **1c** und **2a** wurden nach Lit.<sup>13)</sup> die Organomangan-Verbindungen **10a, b, c** aus Methyl-, Cyclopropyl-<sup>14)</sup> bzw. Phenyllithium (**9a, b, c**) durch Umsetzung mit Mangandiiodid in Ether<sup>14)</sup> hergestellt und bei

$-10^{\circ}\text{C}$  (Cyclopropylmanganiodid (**10b**):  $-25^{\circ}\text{C}$ ) unter Stickstoff mit Cycloheptatriencarbonylchlorid **8**<sup>12)</sup> in Ether umgesetzt. Die Ketone wurden in guten Ausbeuten isoliert.

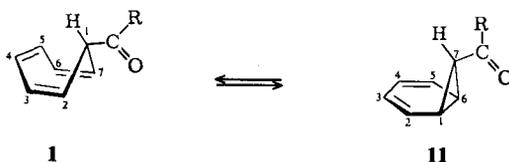


Die Ketone **1a** und **2a** sowie das entsprechende Isopropyl-keton sind auf diesem Weg kürzlich auch von *Boche* und *Eiben* hergestellt worden<sup>5)</sup>.

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Ketonen ist die direkte Umsetzung von Grignard-Verbindungen mit Säurechloriden. Durch Zusatz katalytischer Mengen  $\text{FeCl}_3$ <sup>15)</sup> oder  $\text{CuCl}$ <sup>16)</sup> wird die Bildung der ebenfalls bei der Reaktion anfallenden tertiären Alkohole in einigen Fällen zurückgedrängt. Eine allgemein anwendbare Kupplungsreaktion von Grignard-Verbindung und Säurechlorid gelingt in Gegenwart katalytischer Mengen Eisen(III)-acetylacetonat<sup>17)</sup>. 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-(4-methoxyphenyl)-keton (**2f**) wurde auf diese Weise aus dem Säurechlorid **8** und 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid hergestellt.

### Spektroskopische Daten der Cycloheptatrienyl-ketone **1a, c, 2a–g**

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: NMR-Untersuchungen zur Valenztautomerie von Cycloheptatrien- und Norcaradienderivaten sind in großer Zahl durchgeführt worden<sup>18)</sup>. Bei monosubstituierten Verbindungen überwiegt meist die Cycloheptatrienform, wobei der Substituent aus sterischen Gründen bevorzugt die *exo*-Stellung zum Ringsystem einnimmt. Es ist anzunehmen, daß bei den Ketonen **1a, c** und **2a–g** aufgrund des Raumbedarfs des RCO-Restes ein dynamisches Gleichgewicht praktisch nur zwischen den *exo*-Konformeren der Cycloheptatrien- und der *exo*-konfigurierten Norcaradienform **11** vorliegt.



Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 4) zeigen, daß die Ketone **1a, c** und **2a–g** überwiegend in der Cycloheptatrienform vorliegen. Die Lage des Signals für H-2 und H-7 im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bzw. für C-2 und C-7 im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum variiert bei den Phenylketonen

**2a–g** mit dem jeweiligen Substituenten am Phenylring, je nach den Donor- oder Akzeptoreigenschaften des Substituenten. Im Vergleich dazu ändert sich die Signallage für H-3 bis H-6 kaum, in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren für C-3 bis C-6 und für das Carbonylkohlenstoffatom nur geringfügig. Der beobachtete Effekt an C-2 und C-7 kann damit nicht auf eine rein elektronische Beeinflussung der chemischen Verschiebung durch die Variation des Substituenten an der Phenylgruppe zurückgeführt werden. Das Auftreten des Effektes gerade an den Positionen 2 und 7 deutet auf eine Beeinflussung des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichts hin.

Elektronenakzeptoren an C-1 erhöhen den Anteil an Norcaradien durch Stabilisierung der Norcaradienform<sup>19)</sup> durch Wechselwirkung ihres LUMOs mit dem HOMO des Nor-

Tab. 4.  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J$ ) und IR-Daten ( $\text{C}=\text{O}$ ) der Cycloheptatrienyl-ketone **1a, c** und **2a–g**

Ver- bindung (R=)	H-1 (1H, t) <sup>B)</sup>	H-2, H-7 (2H, dd) <sup>A)</sup>	H-3, H-6 (2H, m)	H-4, H-5 (2H, m)	Sonstige	IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) C=O
<u>1 a</u> (Me)	2.42 (5.9)	5.10 (8.2, 5.9)	6.15 - 6.33	6.50 - 6.58	2.02 (s, 3H, Me)	1718
<u>1 c</u> ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )	2.61 (5.7)	5.28 (8.4, 5.7)	6.19 - 6.37	6.57 - 6.64	0.84–1.11 (m, 4 H, $\text{CH}_2$ ) 1.90–2.18 (m, 1 H, CH)	1700
<u>2 a</u> (H)	3.03 (5.4)	5.19 (8.3, 5.4)	6.23 - 6.41	6.63 - 6.70	7.41–7.57; 7.87–7.98 (m, 5 H, ArH)	1685
<u>2 b</u> (CN)	3.01 (5.3)	5.02 (7.8, 5.3)	6.27 - 6.43	6.61 - 6.69	7.69–8.05 (AA'BB', 4 H, ArH)	1650
<u>2 c</u> ( $\text{CF}_3$ )	2.97 (5.2)	5.10 (8.3, 5.7)	6.23 - 6.43	6.62 - 6.70	7.64–8.06 (AA'BB', 4 H, ArH)	1698
<u>2 d</u> ( $\text{O}$ )	2.95 (5.3)	5.14 (8.1, 5.3)	6.23 - 6.41	6.62 - 6.70	7.32–7.47, 7.78–7.93 (AA'BB', 4 H, ArH)	1682
<u>2 e</u> (Me)	3.03 (5.3)	5.22 (8.2, 5.9)	6.24 - 6.41	6.63 - 6.71	2.39 (s, 3 H, Me) 7.19–7.28; 7.76–7.87 (AA'BB', 4 H, ArH)	1689
<u>2 f</u> (OMe)	3.03 (5.4)	5.26 (8.2, 5.4)	6.21 - 6.39	6.63 - 6.70	3.83 (s, 3 H, OMe) 6.81–6.97; 7.81–7.98 (AA'BB', 4 H, ArH)	1675
<u>2 g</u> ( $\text{NMe}_2$ )	3.03 (*)	5.35 (8.4, 5.4)	6.20 - 6.39	6.60 - 6.72	3.03 (s, 6 H, $\text{NMe}_2$ ) 6.54–6.68; 7.75–7.92 (AA'BB', 4 H, ArH)	1664

\* überdeckt durch das Signal der Methylgruppe

a) Werte in Klammern = Kopplungskonstante  $J$  (in Hz).

Tab. 5. Chemische Verschiebung  $\delta$  für H-2, H-7 bzw. C-2, C-7 in den Phenylketonen **2a–g**

Ver- bindung	R =	$\delta$ , $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) (H-2, H-7)	$\delta$ , $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) (C-2, C-7)
<b>2b</b>	CN	5.02	101.4
<b>2c</b>	$\text{CF}_3$	5.10	104.2
<b>2d</b>	Cl	5.14	105.7
<b>2a</b>	H	5.19	106.8
<b>2e</b>	Me	5.22	108.2
<b>2f</b>	OMe	5.26	109.4
<b>2g</b>	$\text{NMe}_2$	5.35	110.6

Tab. 6.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (20.11 bzw. 22.62 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte, *J*) der Cycloheptatrienylketone **1a, c** und **2a–g**

Ver- bindung R =	<u>1 a</u> Me	<u>1 c</u> $\text{C}_3\text{H}_5$	<u>2 a</u> H	<u>2 b</u> CN	<u>2 c</u> $\text{CF}_3$	<u>2 d</u> Cl	<u>2 e</u> Me	<u>2 f</u> OMe	<u>2 g</u> $\text{NMe}_2$
C-1	49.1	49.5	43.7	42.9	43.5	43.5	43.8	44.1	44.4
C-2, C-7	108.9	111.4	106.8	101.4	104.2	105.7	108.2	109.4	110.6
C-3, C-6	126.1	126.0	125.4	126.1	125.7	125.7	125.6	125.3	124.9
C-4, C-5	129.9	130.2	129.8	129.7	129.8	130.0	129.9	130.1	130.2
C=O	206.5	208.8	198.5	197.6	197.4	197.5	197.9	197.2	196.5
C-1'	-	-	136.1	139.1	138.7	134.4	133.4	129.1	123.8
C-2', C-6'	-	-	128.5	129.0	128.9	130.0	128.6	131.0	130.8
C-3', C-5'	-	-	128.5	132.5	125.5	128.9	129.1	113.7	112.5
C-4'	-	-	133.0	116.4 (*)	134.2 (q, 32.5 <sup>a</sup> )	139.6	143.8	163.6	153.4
son- stige	28.7 (Me)	11.1 ( $\text{CH}_2$ )	-	117.9 ( $\text{CN}^*$ )	123.5 (q, -272.7 <sup>a</sup> ), $\text{CF}_3$ )	-	21.4 (Me)	55.4 (OMe)	39.9 ( $\text{NMe}$ )
		19.7 (CH)							

\* Zuordnung nicht gesichert

a) Kopplungskonstante in Hz.

caradiens<sup>20</sup>). Unter der Voraussetzung, daß die sterischen Effekte bei den Phenylketonen **2a–g** etwa gleich groß sind, könnte die beobachtete Verschiebung der Signallage ein Indiz dafür sein, daß der Anteil an Norcaradien **11**, auch wenn er gering ist, durch die elektronische Natur des Substituenten beeinflusst wird: im Vergleich zum unsubstituierten Phenylketon **2a** sollten elektronenziehende Substituenten am Phenylring das Akzeptorvermögen der Car-



sich aus den niedrigen Kopplungskonstanten von etwa 3 Hz. Das Signal des Wasserstoffatoms H-3 zeigt eine Hochfeldverschiebung aufgrund der *syn*-Stellung zur Doppelbindung im Vergleich zu normalen Cyclopropylketonen  $\text{RCO}-c\text{-C}_3\text{H}_5^{24}$ .

Tab. 7.  $^1\text{H-NMR}$ -Daten (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte,  $J$ ) und IR-Daten ( $\text{C}=\text{O}$ ) der Urazole **13a-d**

Verbindung (R=)	H-3 (1H)	H-2, H-4 (2H, m)	N-Me (3H, s)	H-1, H-5 (2H, m)	H-8, H-9 (2H, pt)	Sonstige	IR( $\text{cm}^{-1}$ ) C=O
<b>13a</b> (Me)	1.57 (t, 2.8 <sup>a</sup> )	2.00 - 2.08	2.88	5.01 - 5.10	5.98 - 6.07	2.14 (s, 2 H, Me)	1767, 1703
<b>13b</b> ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )	1.74 (t, 3.1 <sup>a</sup> )	siehe sonst.	2.93	5.01 - 5.15	6.03 - 6.12	0.81-1.03 (m, 4 H, $\text{CH}_2$ ); 1.81-2.15 (m, CH + H-2, H-4)	1794, 1710 1681
<b>13c</b> (Ph)	2.31 - 2.37		2.98	5.13 - 5.25	6.15 - 6.24	7.42-7.92 (m, 5 H, ArH)	1768, 1710 1673
<b>13d</b> (4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )	2.25 - 2.29		2.94	5.06 - 5.20	6.12 - 6.20	3.81 (s, 3 H, OMe) 6.79-6.95, 7.75-7.88 (AA'BB', 4 H, ArH)	1762, 1708 1660

<sup>a</sup>) Kopplungskonstanten in Hz.

Tab. 8.  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten (20.11 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ -Werte) der Urazole **13a-d**

Verbin- dung (R=)	C-2, C-4	NMe	C-3	C-1, C-5	C-8, C-9	NCO	C=O	sonstige
<b>13a</b> (Me)	17.2	25.2	30.7	52.0	125.7	157.9	203.5	30.9 (Me)
<b>13b</b> ( $\text{C}_3\text{H}_5$ )	17.1	25.2	30.7	52.1	125.7	157.9	205.9	11.4 ( $\text{CH}_2$ ), 21.4 (CH)
<b>13c</b> (Ph)	17.7	25.2	27.0	52.2	125.9	158.1	195.4	127.9, 128.5, 133.3, 136.7 (Ar-C)
<b>13d</b> (4- $\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ )	17.3	25.2	26.6	52.3	125.9	158.1	193.8	55.4 (OMe), 113.7, 129.7 130.3, 163.7 (Ar-C)

K. R. dankt der *Studienstiftung des deutschen Volkes* für die Gewährung eines Promotionsstipendiums. Wir danken Frau I. Stein für Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

## Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WH 90, Bruker HFX 90, chemische Verschiebungen (ppm) gegen TMS δ = 0. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Bruker WH 90, chemische Verschiebung (ppm), Standard Solvenssignal (CDCl<sub>3</sub>). — IR-Spektren: Perkin Elmer 398.

Tetrahydrofuran wurde unmittelbar vor Gebrauch in einer Umlaufapparatur über Lithiumaluminiumhydrid destilliert. Die Versuche mit metallorganischen Reagenzien wurden in ausgeheizten, mehrmals evakuierten und mit trockenem Stickstoff belüfteten Reaktionsgefäßen unter einem leichten Stickstoffüberdruck durchgeführt. Lösungsmittel und flüssige Reagenzien wurden mit Spritzen zugegeben.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Cycloheptatrienylphenyl(trimethylsiloxy)-acetonitrile 7a–g:* Zu einer Lösung von 5.0 mmol des entsprechenden Phenyl(trimethylsiloxy)acetonitrils **5a–g** in 30 ml trockenem Tetrahydrofuran werden bei –78°C unter Stickstoff langsam 3.5 ml einer 1.55 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (5.42 mmol) getropft. Nach 15 min (für **5a–d**) bzw. 45 min (für **5e–g**) Rühren bei –78°C werden in kleinen Portionen insgesamt 0.964 g (5.42 mmol) Tropylium-tetrafluoroborat (**6**) zugegeben. Man läßt langsam auf Raumtemp. erwärmen (5–8 h). Zur klaren Lösung gibt man 50 ml Dichlormethan und rührt kurz mit 25 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung. Nach Waschen der organischen Phase mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. **7a, b, d, e, f, g** werden an Silicagel mit Dichlormethan/Petroläther (30–50°C) (1:1) chromatographiert. **7c** (R = CF<sub>3</sub>) wird aus *n*-Hexan/Dichlormethan umkristallisiert. Ausbeuten, physikalische Konstanten und Elementaranalysen siehe Tab. 9.

Tab. 9. Ausbeuten und analytische Daten der Silylcyanhydrine **7a–g**

-acetonitril	Ausb. %	Sdp. °C/ 760 Torr	Summen- formel (Molmasse)	Elementaranalyse C H N
2,4,6-Cycloheptatrien-1-ylphenyl(trimethylsiloxy)- ( <b>7a</b> )	56	55	C <sub>18</sub> H <sub>21</sub> NOSi (295.5)	Ber. 73.17 7.16 4.74 Gef. 72.97 6.95 4.58
(4-Cyanphenyl)-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl(trimethylsiloxy)- ( <b>7b</b> )	69	121	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (320.5)	Ber. 71.21 6.29 8.74 Gef. 70.97 6.40 8.69
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-[4-(trifluormethyl)phenyl]- (trimethylsiloxy)- ( <b>7c</b> )	85	116–117	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> F <sub>3</sub> NOSi (363.5)	Ber. 62.79 5.55 3.85 F 15.68, Gef. 62.24 5.87 3.81 F 15.84
(4-Chlorphenyl)-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl(trimethylsiloxy)- ( <b>7d</b> )	44	91–92	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> ClNOSi (329.9)	Ber. 65.53 6.11 4.25 Cl 10.75 Gef. 65.50 6.18 3.93 Cl 10.64
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-(4-methylphenyl)(trimethylsiloxy)- ( <b>7e</b> )	43	83	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NOSi (309.5)	Ber. 73.74 7.49 4.53 Gef. 73.78 7.61 4.49
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-(4-methoxyphenyl)(trimethylsiloxy)- ( <b>7f</b> )	40	92–93	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>2</sub> Si (325.5)	Ber. 70.11 7.12 4.30 Gef. 70.54 7.08 4.35
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-[4-(dimethylamino)phenyl]- (trimethylsiloxy)- ( <b>7g</b> )	48	95	C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Si (338.5)	Ber. 70.96 7.74 8.28 Gef. 70.94 7.18 8.34

*Allgemeine Vorschrift zur Abspaltung der Umpolungsgruppe*

Mit Triethylammoniumfluorid (für **7a, c, e–f**): Zur Lösung von 5.0 mmol **7** in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran gibt man etwa 1 g (8.25 mmol) Triethylammoniumfluorid. Man rührt bei Raumtemp. so lange, bis die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt ist (DC-Kontrolle). Nach Zugabe von Wasser wird dreimal mit 20 ml Dichlormethan extrahiert, die organische Phase mit 0.1 N NaOH geschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Zur Reinigung wird das Keton an Silicagel mit Dichlormethan/Petrolether (30–50°C) (2:1) chromatographiert.

Mit verd. Salzsäure (für **7b, d**): 5.0 mmol **7b** bzw. **d**, gelöst in 20 ml Tetrahydrofuran, werden mit 20 ml 2 N HCl und 10 ml Methanol über Nacht gerührt. Nach Verdünnen mit Wasser wird dreimal mit Ether extrahiert. Die Extrakte werden kurz mit 1 N NaOH und Wasser geschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Rohketon an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (30–50°C) (2:1) chromatographiert. Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 10.

Tab. 10. Ausbeuten, physikalische Konstanten und Elementaranalysen der Cycloheptatrienylketone **1a**, **1c** und **2a–g** (Abkürzung: Darstellung nach U = Umpolungsmethode, M = mit RMnI, G = mit RMgX)

-keton	Ausb. %	Physik. Konstante °C/Torr	Summen- formel (Molmasse)	Elementaranalyse C H
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-methyl- ( <b>1a</b> )	M: 57	Sdp. 56–57/0.60	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> O (134.2)	Ber. 80.56 7.51 Gef. 80.27 7.68
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-cyclopropyl- ( <b>1c</b> )	M: 49	Sdp. 46/0.05	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> O (160.2)	Ber. 82.46 7.55 Gef. 82.37 7.29
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-phenyl- ( <b>2a</b> )	U: 84 M: 75	Sdp. 83/0.01	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O (196.2)	Ber. 85.68 6.16 Gef. 85.68 6.37
(4-Cyanphenyl)-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl- ( <b>2b</b> )	U: 70	Schmp. 85	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> NO (221.3)	Ber. 81.43 5.01 N 6.33 Gef. 81.03 5.38 N 6.23
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-[4-(trifluormethyl)phenyl]- ( <b>2c</b> )	U: 65	Schmp. 41	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> F <sub>3</sub> O (264.2)	Ber. 68.18 4.20 F 21.57 Gef. 68.56 4.19 F 21.32
(4-Chlorphenyl)-2,4,6-cycloheptatrien-1-yl- ( <b>2d</b> )	U: 72	Schmp. 19–20	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> ClO (230.7)	Ber. 72.89 4.81 Cl 15.37 Gef. 72.94 4.67 Cl 15.71
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-(4-methylphenyl)- ( <b>2e</b> )	U: 75	Sdp. 86/0.01	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O (210.3)	Ber. 85.68 6.71 Gef. 85.54 6.73
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-(4-methoxyphenyl)- ( <b>2f</b> )	U: 82 G: 55	Schmp. 93–94	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> (226.3)	Ber. 79.62 6.24 Gef. 79.74 5.92
2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-[4-(dimethylamino)phenyl]- ( <b>2g</b> )	U: 87	Schmp. 65	C <sub>16</sub> H <sub>17</sub> NO (239.3)	Ber. 80.30 7.16 N 5.85 Gef. 80.21 7.36 N 5.95

*Allgemeine Vorschrift zur Synthese der Cycloheptatrienylketone aus 2,4,6-Cycloheptatrien-1-carbonylchlorid (8)*

Synthese des Methyl- **1a** bzw. Phenylketons **2a**: 10.1 mmol Alkyl- oder Aryllithium in Ether (Methylolithium: 1.6 M in Ether, Phenyllithium: 2 M in Benzol/Ether) werden bei 0°C unter Stickstoff zu einer Suspension von 3.18 g (10.3 mmol) Mangandiiodid in trockenem Ether getropft. Nach 10 min Rühren bei 0°C läßt man die Mischung auf Raumtemp. er-

wärmen und rührt weitere 30 min. Zur braunen Suspension werden bei  $-10^{\circ}\text{C}$  1.54 g (10 mmol) **8**<sup>12</sup> in 10 ml Ether getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wird noch 2 h gerührt und dann bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 20 ml 0.5 N HCl hydrolysiert. Die wäßrige Phase wird zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumhydrogensulfidlösung und mit Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird der Rückstand destilliert (**1a**) oder an Kieselgel chromatographiert (**2a**).

*Synthese des Cyclopropyl-ketons 1c:* 1.1 g (9.09 mmol) Cyclopropylbromid in 10 ml Ether werden unter Stickstoff zu einer Suspension von 0.15 g (20 mmol) Lithium in 10 ml Ether getropft. Nach vollständigem Umsatz tropft man diese Lösung zu einer auf  $-35^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension von 3.18 g (10 mmol) Mangandiiodid in 20 ml Ether und rührt 2 h bei  $-25^{\circ}\text{C}$ . Dann gibt man eine Lösung von 1.44 g (9.31 mmol) **8** in 10 ml Ether zu und läßt langsam erwärmen. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird die Reaktionsmischung bei  $0^{\circ}\text{C}$  mit 0.5 N HCl hydrolysiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wird das Keton destilliert. Ausbeuten, physikalische Konstanten und Elementaranalysen siehe Tab. 10.

*Synthese des (4-Methoxyphenyl)ketons 2f:* Eine frisch aus 0.134 g (5.5 mmol) Magnesium und 1.03 g (5.5 mmol) 4-Bromanisol hergestellte Lösung von 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid in 25 ml THF wird bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff in 45 min zu einer Lösung von 0.77 g (5.0 mmol) **8** und 0.053 g (0.15 mmol) Eisen(III)-acetylacetonat in 40 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach 10 min Rühren bei  $0^{\circ}\text{C}$  gibt man die Lösung in 20 ml verd. Salzsäure und überschichtet mit 20 ml Ether. Man extrahiert die wäßrige Phase zweimal mit 20 ml Ether, wäscht die Extrakte mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknet über Magnesiumsulfat. Den rotbraunen Rückstand chromatographiert man an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether ( $30-50^{\circ}\text{C}$ ) (1:1).

Tab. 11. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Elementaranalysen der Urazole **13a-d**

Verbindung (R=)	Ausb. %	Schmp. $^{\circ}\text{C}$	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		
				Ber. C Gef.	H	N
<u>13a</u>	86	161 -	$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$	58.29	5.30	17.00
(Me)		162	(247.2)	58.26	5.36	17.30
		(Zers.)				
<u>13b</u>	80	164	$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$	61.53	5.53	15.38
( $\text{C}_3\text{H}_5$ )		(Zers.)	(273.3)	60.96	5.36	15.41
<u>13c</u>	78	180	$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$	66.01	4.89	13.59
(Ph)		(Zers.)	(309.3)	65.79	4.36	13.86
<u>13d</u>	88	187	$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_4$	63.71	5.05	12.38
(4-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OMe)		(Zers.)	(339.35)	64.05	5.37	12.31

Umsetzung der 2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl-ketone **1a, c, 2a, f** mit 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (MTAD)

Allgemeine Vorschrift: Zu 2.0 mmol Cycloheptatrienyl-keton in 10 ml Dichlormethan werden bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Stickstoff 0.226 g (2.0 mmol) 4-Methyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion in 10 ml

Dichlormethan getropft. Nach 10 min Rühren bei 0°C wird noch 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels zurückbleibende Rückstand wird aus *n*-Hexan/Dichlormethan umkristallisiert. Erhalten wurden: *anti*-3-Acetyl-*N*-methyl-6,7-diaza-*exo*-tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-6,7-dicarboximid (**13a**); *anti*-3-(Cyclopropylcarbonyl)-*N*-methyl-6,7-diaza-*exo*-tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-6,7-dicarboximid (**13b**); *anti*-3-Benzoyl-*N*-methyl-6,7-diaza-*exo*-tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-6,7-dicarboximid (**13c**); *anti*-3-(4-Methoxybenzoyl)-*N*-methyl-6,7-diaza-*exo*-tricyclo[3.2.2.0<sup>2,4</sup>]non-8-en-6,7-dicarboximid (**13d**). Ausbeuten und analytische Daten siehe Tab. 11.

## CAS-Registry-Nummern

**1a**: 27332-45-2 / **1c**: 97847-61-5 / **2a**: 97847-64-8 / **2b**: 104876-67-7 / **2c**: 97847-95-5 / **2d**: 104876-68-8 / **2e**: 98405-64-2 / **2f**: 97847-94-4 / **2g**: 104876-69-9 / **5a**: 25438-37-3 / **5b**: 73183-24-1 / **5c**: 73183-23-0 / **5d**: 66985-46-4 / **5e**: 66985-49-7 / **5f**: 66985-48-6 / **5g**: 55504-32-0 / **6**: 27081-10-3 / **7a**: 97847-91-1 / **7b**: 104876-63-3 / **7c**: 97847-93-3 / **7d**: 104876-64-4 / **7e**: 104876-65-5 / **7f**: 97847-92-2 / **7g**: 104876-66-6 / **8**: 32399-48-7 / **9a**: 917-54-4 / **9b**: 23719-80-4 / **9c**: 591-51-5 / **12**: 13274-43-6 / **13a**: 104876-70-2 / **13b**: 104876-71-3 / **13c**: 104876-72-4 / **13d**: 104876-73-5 / *p*-Bromanisol: 104-92-7

- <sup>1)</sup> C. R. Ganellin und R. Pettit, J. Chem. Soc. **1958**, 576; G. Linstrumelle, Bull. Soc. Chim. Fr. **3**, 920 (1970).
- <sup>2)</sup> Y. Kayama, M. Oda und Y. Kitahara, Synth. Commun. **3**, 53 (1973).
- <sup>3)</sup> T. Matsuda und M. Sugishita, Bull. Chem. Soc. Jpn. **40**, 174 (1967); W. Doering und L. H. Knox, J. Am. Chem. Soc. **79**, 352 (1957); J. Blair und C. Tate, J. Chem. Soc. C **1971**, 1592.
- <sup>4)</sup> K. Ritter und M. Hanack, Tetrahedron Lett. **26**, 1285 (1985).
- <sup>5)</sup> S. auch G. Boche und R. Eiben, Tetrahedron Lett. **26**, 1289 (1985).
- <sup>6)</sup> J. Daub und K. M. Rapp, Tetrahedron Lett. **1976**, 2011.
- <sup>7)</sup> Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. V/1d, S. 325, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1972.
- <sup>8)</sup> S. Hünig und B. Ort, Angew. Chem. **96**, 231, (1984); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **23**, 237 (1984), und dort zitierte Literatur; W. Betz, J. Daub und K. M. Rapp, Liebigs Ann. Chem. **1974**, 2089.
- <sup>9)</sup> K. Deuchert, U. Hertenstein, S. Hünig und G. Wehner, Chem. Ber. **112**, 2045 (1979); S. Hünig und G. Wehner, ebenda **112**, 2062 (1979); **113**, 324 (1980).
- <sup>10)</sup> H. Neef und R. Müller, J. Prakt. Chem. **315**, 367 (1973).
- <sup>11)</sup> O. Exner in Chapman und Shorter, Correlation Analysis in Chemistry, S. 439, Plenum Press, New York 1978.
- <sup>12)</sup> W. Betz und J. Daub, Chem. Ber. **105**, 1778 (1972).
- <sup>13)</sup> J. F. Normant und G. Cahiez, Part 2, in R. Sheffold, Modern Synthetic Methods, S. 173, Salle + Sauerländer Verl., Arau, J. Wiley & Sons 1983; G. Friour, G. Cahiez und J. F. Normant, Synthesis **1984**, 37.
- <sup>14)</sup> D. Seyferth und H. M. Cohen, J. Organomet. Chem. **1**, 15 (1963).
- <sup>15)</sup> J. Cason und K. W. Kraus, J. Org. Chem. **26**, 1772 (1961).
- <sup>16)</sup> M. C. Cook und W. C. Percival, J. Am. Chem. Soc. **71**, 4141 (1949); J. E. Dubois, M. Boussu und C. Lion, Tetrahedron Lett. **1971**, 829.
- <sup>17)</sup> V. Fiandanese, G. Marchese, V. Martina und L. Ronzini, Tetrahedron Lett. **25**, 4805 (1984).
- <sup>18)</sup> P. M. Warner und S.-L. Lu, J. Am. Chem. Soc. **102**, 331 (1980); H. Günther, M. Görlitz und H. Hinrichs, Tetrahedron **1968**, 5665; W. Betz und J. Daub, Chem. Ber. **107**, 2095 (1974).
- <sup>19)</sup> M. Balci, H. Fischer und H. Günther, Angew. Chem. **92**, 316 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 301 (1980); H. Günther und R. Wehner, J. Am. Chem. Soc. **97**, 923 (1975).
- <sup>20)</sup> R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1970**, 2907; H. Günther, ebenda **1970**, 5173.
- <sup>21)</sup> R. C. Cookson, S. S. Gupte, I. D. R. Stevens, C. T. Watts, Y. Chao und R. Breslow, Org. Synth. **51**, 121 (1971).
- <sup>22)</sup> W. Adam, M. Balci und B. Pietrzak, J. Am. Chem. Soc. **101**, 6285 (1979).
- <sup>23)</sup> Zur Nomenklatur *syn/anti* bzw. *exo/endo*: H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu und G. Philipposian, Chem. Ber. **107**, 1971 (1974).
- <sup>24)</sup> K. B. Wiberg, D. E. Barth und P. H. Schertler, J. Org. Chem. **38**, 378 (1973).

[160/86]