

Desaminierungsreaktionen, 48¹⁾

Zerfall von 5- und 6-Alkoxy-2-norbornandiazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse*, Rainer Siegfried, Georg Feldmann, Sabine Schoen und Johannes Schwarz

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

Eingegangen am 21. September 1987

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß von 5- und 6-Alkoxy-Substituenten auf die Wagner-Meerwein-Umlagerung von 2-Norbornyl-Kationen zu untersuchen. Die Kationen wurden aus den entsprechenden Diazonium-Ionen erzeugt, weil 6-Alkoxy-2-norbornyl-tosylate unter vollständiger Fragmentierung reagieren. Mit Ausnahme von **38** gaben alle 6-Alkoxy-2-norbornandiazonium-Ionen neben Fragmentierungsprodukten auch *exo*-Alkohole in akzeptabler Ausbeute. Diese Alkohole werden ohne Wagner-Meerwein-Umlagerung gebildet, wie aus Isomeren-Verhältnissen oder der Verteilung einer D-Markierung hervorgeht. 6,6-Dimethoxy-2-norbornandiazonium-Ionen (**27**) zeigen außerdem eine *endo*-6,2-OCH₃-Verschiebung, die bei *endo*-6-Methoxy-2-norbornandiazonium-Ionen (**20b**) nicht beobachtet wurde. Im Gegensatz dazu wird die Wagner-Meerwein-Umlagerung durch 5-Alkoxy-Substituenten kaum beeinflusst. Wir nehmen an, daß Alkoxy-Substituenten an C-6 die verbrückte Struktur von 2-Norbornyl-Kationen destabilisieren, wie es ab-initio-Rechnungen für protonierte Cyclopropane erwarten lassen.

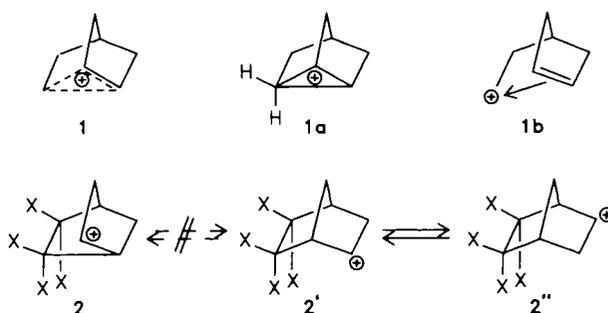
Desamination Reactions, 48¹⁾. – Decomposition of 5- and 6-Alkoxy-2-norbornandiazonium Ions

The aim of the present investigation was to probe the effect of 5- and 6-alkoxy substituents on the Wagner-Meerwein rearrangement of 2-norbornyl cations. The cations were generated by decomposition of the analogous diazonium ions since 6-methoxy-2-norbornyl tosylates are known to react with complete fragmentation. With the exception of **38**, all 6-alkoxy-2-norbornandiazonium ions gave acceptable yields of *exo* alcohols in addition to fragmentation products. These *exo* alcohols were formed without Wagner-Meerwein rearrangement, as indicated by the distribution of isomers or deuterium labels. 6,6-Dimethoxy-2-norbornandiazonium ions (**27**) showed an additional *endo*-6,2-OCH₃ shift which was not observed with the *endo*-6-methoxy species **20b**. In contrast, the Wagner-Meerwein rearrangement was virtually unaffected by 5-alkoxy substituents. We assume that alkoxy groups at C-6 destabilize the bridged structure of 2-norbornyl cations, as suggested by ab-initio calculations on protonated cyclopropanes.

Eine auffallende Eigenschaft des 2-Norbornyl-Kations (**1**) ist die Gleichwertigkeit von C-1 und C-2 in seinen Spektren und Reaktionen²⁾. NMR-Untersuchungen in Supersäuren³⁾ und im festen Zustand⁴⁾ lassen kaum noch Zweifel an der verbrückten Struktur des Norbornyl-Kations, die wahlweise als eckenprotoniertes Cyclopropan (**1a**)⁵⁾ oder als π -Komplex (**1b**)⁶⁾ betrachtet werden kann. Das 2-Norbornyl-Kation ist daher ein ideales Modell zur Untersuchung von Struktur- und Substituenteneinflüssen auf diese(n) Bindungstyp(en). Wir haben bereits berichtet, daß vier Fluoratome oder vier Trifluormethylgruppen an C-5 und C-6 die Wagner-Meerwein-Umlagerung **2** \rightleftharpoons **2'** völlig unterbinden⁷⁾ – die verbrückte Struktur des Kations wird durch dieses Substitutionsmuster stärker destabilisiert als die offene. Bei der Suche nach Übergängen zwischen den Extremen **1** und **2** interessieren Alkoxy-Substituenten, die als schwache σ -Akzeptoren und starke π -Donatoren wirken (z. B. OCH₃: $\sigma_I = 0.27$, $\sigma_R = -0.42$ ⁸⁾; $F = 0.54$, $R = -1.68$ ⁹⁾).

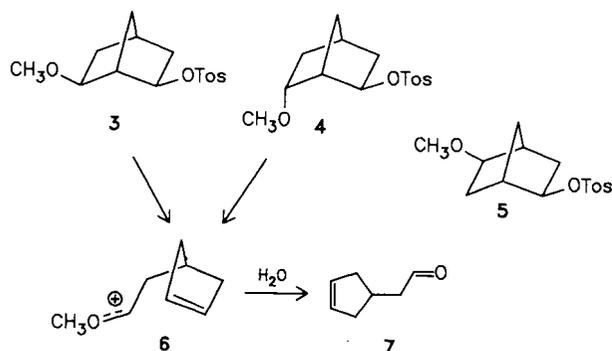
Nach Schleyer et al.¹⁰⁾ wird die Acetolyse von *exo*-2-Norbornyl-tosylat durch Einführung einer *exo*-6-Methoxygruppe (**3**) verlangsamt; demnach überwiegt der induktive Effekt. Entgegen erstem Anschein ist dieser Befund auch mit der π -Komplex-Formulierung **1b** des 2-Norbornyl-Kations vereinbar. Semiempirische¹¹⁾ und ab-initio-Rechnungen¹²⁾ zeigen übereinstimmend, daß C-6 durch Annäherung an das π -System pyramidal wird. Entsprechend gering ist der p-

Anteil für eine Wechselwirkung mit OR¹³⁾. Das Carboxonium-Ion **6** mit planarem C-6 ist deshalb von einem π -Komplex des Typs **1b** deutlich verschieden (und wahrscheinlich durch eine Energiebarriere getrennt).



Umfassende Studien von Grob et al. bestätigen die vorwiegend induktive Wirkung von Substituenten auf die Solvolysegeschwindigkeit von *exo*- und *endo*-2-Norbornyl-tosylat¹⁴⁾. Die Geschwindigkeiten von **3**¹⁵⁾ und **4**¹⁶⁾ liegen jedoch oberhalb der Korrelationsgeraden $\log k = \rho \cdot \sigma_I^+$. Die raschere Acetolyse von **3** im Vergleich zu **5**¹⁰⁾ weist in die gleiche Richtung. Demnach reagieren **3** und **4** zwar langsamer als das Stammsystem, aber doch schneller als reine Induktion erwarten ließe. Die Beschleunigung wird durch den „frangomeren Effekt“ (die Spaltung der C-1–C-6-Bindung) erklärt. Einziges Solvolyseprodukt von **3** und **4** ist (3-

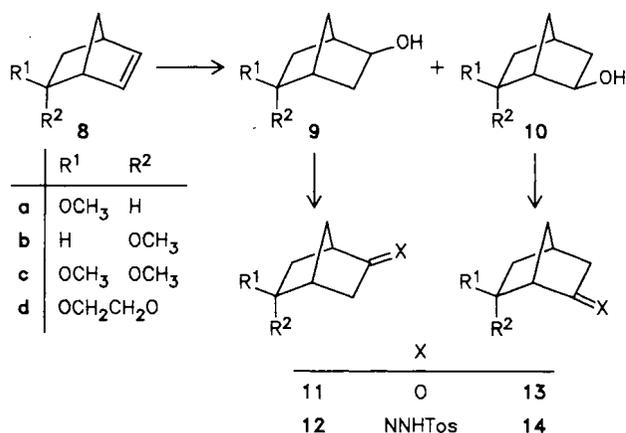
Cyclopenten-1-yl)acetaldehyd (7), der aus der Zwischenstufe 6 hervorgeht^{15,16}.



Da die Solvolysen von 3 und 4 keine Substitutionsprodukte ergeben, informieren sie auch nicht über die Wagner-Meerwein-Umlagerung von 6-Alkoxy-2-norbornyl-Kationen. Es ist denkbar, daß die Ionisierung von 3 und 4 direkt zu 6 führt, ohne daß dabei ein Norbornyl-Kation durchlaufen wird. Aliphatische Diazonium-Ionen diskriminieren weit weniger zugunsten energetisch günstiger Reaktionswege als Sulfonsäureester^{17,18}. Wir untersuchten deshalb den Zerfall von 6-Alkoxy-2-norbornandiazonium-Ionen in der Erwartung, aus ihnen 6-Alkoxy-2-norbornyl-Kationen erzeugen zu können. Die entsprechenden 5-Alkoxy-Derivate wurden jeweils zum Vergleich herangezogen.

Darstellung der Edukte

Methylierung von 5-Norbornen-2-ol bzw. Acetalisierung von 5-Norbornen-2-on lieferte die Norbornen-Derivate 8. Durch Hydroborierung von 8 erhielten wir Gemische der isomeren Alkohole 9, 10, die mittels HPLC getrennt wurden.

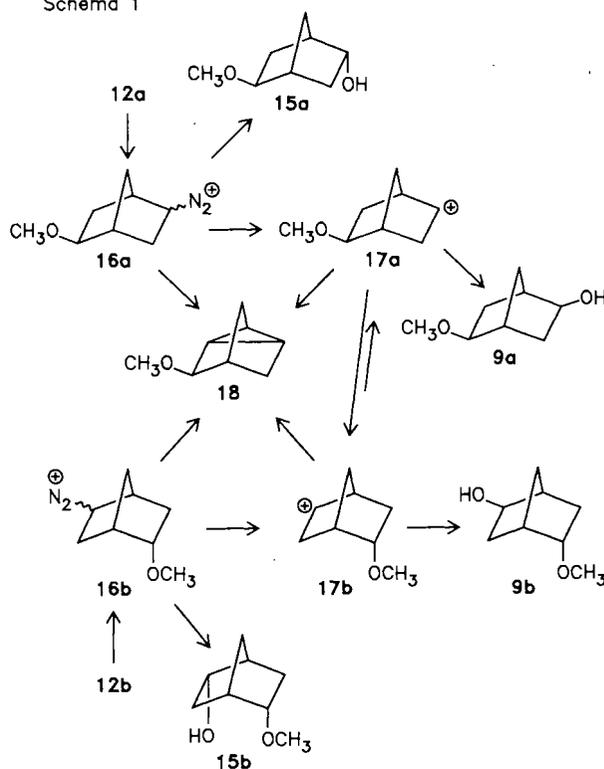


Oxidation ergab die Ketone 11, 13, aus denen die Tosylhydrazone 12, 14 hergestellt wurden. Die Zuordnung der Isomeren beruht meist auf dem Kopplungsmuster der Brückenkopf-Protonen. Belichtung der Tosylhydrazone in 0.5 N NaOH oder 0.5 N NaOCH₃/CH₃OH erzeugt Diazoverbindungen¹⁹, die durch das Lösungsmittel zu Diazonium-Ionen (*exo/endo*-Gemische) protoniert werden²⁰.

5- und 6-Methoxy-2-norbornandiazonium-Ionen (16, 20)

Belichtung der 5-Methoxy-2-norbornanon-tosylhydrazone (12a, b) ergab überwiegend 5-Methoxy-2-norbornanole (9, 15) neben einem kleinen Anteil an 3-Methoxynorbornanen (18) (Schema 1 und Tab. 1). Norbornanen-Derivate sind die bevorzugten Eliminierungsprodukte von 2-Norbornandiazonium-Ionen in alkalischer Lösung²¹; sie bilden sich aber auch aus 2-Norbornylidenen durch intramolekulare C-H-Einschiebung²². *endo*-2-Norbornanole entstehen nur aus *endo*-2-Norbornandiazonium-Ionen, wahrscheinlich unter Nachbargruppenbeteiligung von C-7^{5c,20b,c}. Dementsprechend erhält man aus 12a nur 15a und aus 12b nur 15b, unter Erhaltung der Konfiguration an C-5. Dagegen liefern 12a und 12b ähnliche Gemische der *exo*-Alkohole 9a und 9b. Hier ist die Tendenz zur Erhaltung der ursprünglichen Konfiguration nur schwach ausgeprägt (12a → 9a:9b = 0.47; 12b → 9a:9b = 0.34); das *endo*-Isomere 9b wird aus beiden Edukten bevorzugt gebildet. Dies ist keine Besonderheit der Methoxygruppe, wie analoge Befunde mit 5-Me-

Schema 1

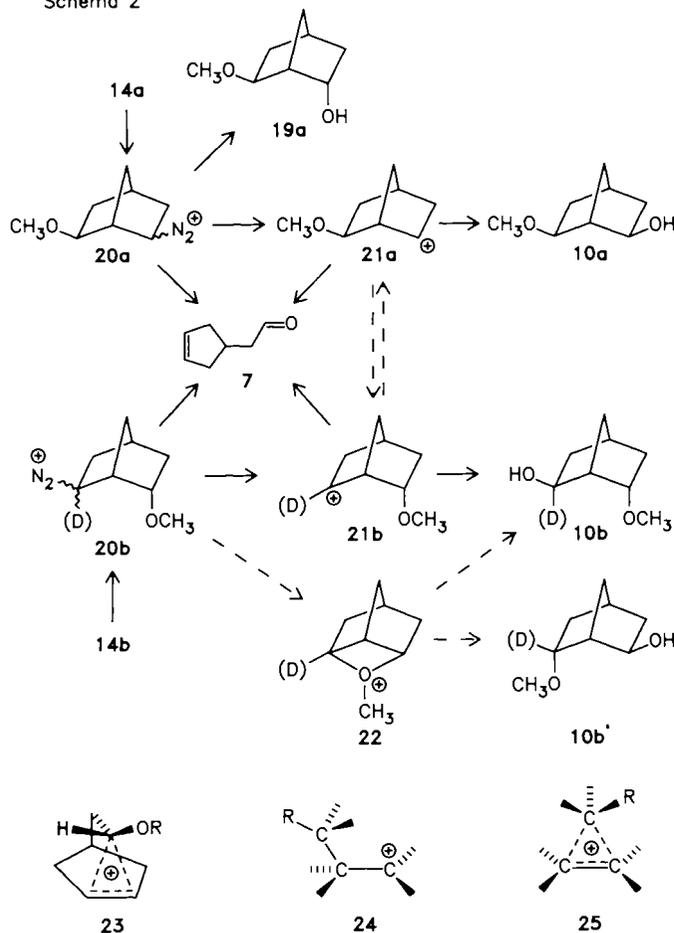


Tab. 1. Produktverteilung (%) bei der Belichtung von 5- und 6-Methoxy-2-norbornanon-tosylhydrazonen in 0.5 N NaOH

	18	15a	15b	9a	9b
12a	4.4	4.5	—	29.2	61.9
12b	6.8	—	3.6	22.9	66.7
7		19a	10a	10b	
14a	69.0	7.6	22.9	0.5	
14b	73.2	—	0.4	26.4	

thyl-2-norbornandiazonium-Ionen zeigen^{20c}). Als wichtigstes Resultat halten wir fest, daß die Wagner-Meerwein-Umlagerung $17a \rightleftharpoons 17b$ nur wenig behindert ist, wenn auch vollständige Gleichverteilung nicht erreicht wird. Ob eine verbrückte Struktur als Zwischenstufe oder nur als Übergangszustand fungiert, bleibt offen.

Schema 2



Bei 6-Methoxy-2-norbornandiazonium-Ionen ($20a, b$), erzeugt aus $14a, b$, überwog die Fragmentierung zu **7**. Während die Tosylate **3** und **4** ausschließlich **7** ergaben^{15,16}), entstanden aus **20** auch ca. 30% Substitutionsprodukte (Schema 2 und Tab. 1). Ein *endo*-Alkohol (**19a**) ging nur aus **20a**, nicht aus **20b** hervor (sterische Hinderung des *endo*-Angriffs?). Besonders bemerkenswert ist, daß die *exo*-Alkohole mit nahezu vollständiger Konfigurationserhaltung an C-6 gebildet werden ($20a \rightarrow 10a$, $20b \rightarrow 10b$). Hierin unterscheiden sich die Diazonium-Ionen **20** von ihren 5-Methoxy-Analogen (**16**, s. o.), aber auch von 6-Methyl-2-norbornandiazonium-Ionen^{20c}). Man kann daraus schließen, daß Methoxy-Substituenten am wandernden Kohlenstoff (C-6) die Wagner-Meerwein-Umlagerung $21a \rightleftharpoons 21b$ unterbinden, indem sie die relative Energie der verbrückten Struktur **23** anheben. Dies steht im Einklang mit ab-initio-Berechnungen (STO-3G), wonach die Energiedifferenz zwischen **24** und **25** für $R = OH$ um 6.7 kcal/mol größer ist als für $R = H$ ¹³).

Alternativ wäre zu diskutieren, daß aus dem Gleichgewicht $21a \rightleftharpoons 21b$ überwiegend **10a** hervorgeht (so verhalten sich 6-Methyl-2-norbornyl-Kationen^{20c}). Die Bildung von **10b** aus **20b** müßte dann unter Umgehung von **21b** auf einem anderen Weg erfolgen, z. B. durch Nachbargruppenbeteiligung des Sauerstoffs ($20b \rightarrow 22 \rightarrow 10b$). In verzweigten, acyclischen Systemen ließen die Reaktionsprodukte (nicht die Reaktionsgeschwindigkeiten) eine solche „RO-4“-Beteiligung erkennen²³). Zur Prüfung dieser Frage belichteten wir **14b** in 0.5 N DONa/D₂O. Aus diesem Ansatz isoliertes **10b** trug mindestens 94% des eingebauten Deuteriums in der 2-Position. Damit scheidet **22** als signifikante Vorstufe von **10b** aus. Es bleibt allenfalls eine schwache Wechselwirkung zwischen Methoxygruppe und positiver Ladung in **21b**, die nicht zu einem symmetrischen Oxonium-Ion **22** führt.

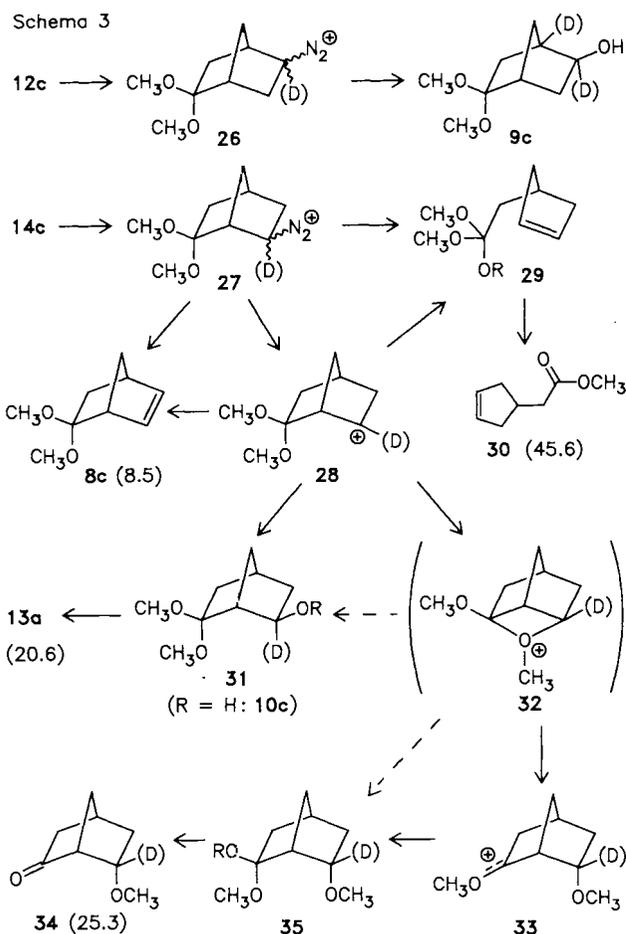
5,5- und 6,6-Dimethoxy-2-norbornandiazonium-Ionen (**26**, **27**)

Im Gegensatz zu **16** und **20** bieten die Diazonium-Ionen **26** und **27** die Chance einer degenerierten Wagner-Meerwein-Umlagerung. Belichtung des Tosylhydrizons **12c** in 0.5 N NaOD/D₂O ergab als Hauptprodukt (93%, Nebenprodukte wurden nicht isoliert) den strukturgleichen Alkohol **9c**. Das eingebaute Deuterium verteilte sich auf C-1 und C-2 im Verhältnis 42:58 (²H-NMR). Die Abweichung von einer Gleichverteilung (ca. 16%) ist gegenüber unseren Ergebnissen für **12** (6–7%) erhöht; hierin kommt der Einfluß der zweiten 5-OCH₃-Gruppe auf die Wagner-Meerwein-Umlagerung zum Ausdruck.

Bei **14c** zeigt die Belichtung in 0.5 N NaOCH₃/CH₃OH das Ausmaß der Fragmentierung^{1b}). Die unbekannt und im GC zersetzlichen Trimethoxyverbindungen **29**, **31** und **35** ($R = CH_3$) wurden durch saure, wäßrige Aufarbeitung in **30** (45.6%), **13a** (20.6%) und **34** (25.3%) übergeführt (Schema 3). Ferner entstand **8c** (8.5%) als Eliminierungsprodukt. Entgegen der Erwartung wird durch die zweite 6-OCH₃-Gruppe die Fragmentierung nicht vermehrt, sondern vermindert. Die Stabilisierung einer positiven Ladung auf C-6 ist nicht allein entscheidend; man muß mögliche Konkurrenzreaktionen (s. u.) berücksichtigen.

Nach Belichtung von **14c** in 0.5 N NaOD/D₂O wurden aus der alkalischen Lösung **10c** ($\equiv 31$, $R = H$) und **34** im Verhältnis 1:1.1 extrahiert. **10c** trug die Deuterium-Markierung ausschließlich in 2-Position; auch hier verläuft die Bildung des Substitutionsproduktes ohne Wagner-Meerwein-Umlagerung. **34** enthielt Deuterium in der 6- und in der 3-Position (letzteres wurde offenbar durch basenkatalysierten H/D-Austausch eingeführt), aber nicht am Brückenkopf (C-1). Demnach entstammt **34** einer *endo*-6,2-OCH₃-Verschiebung, die über **33** und **35** ($R = H$) zu **34** führt. Wir erinnern daran, daß ein entsprechender Prozeß beim Zerfall von **20b** nicht nachzuweisen war. Die Ursache sehen wir darin, daß die Umlagerung $28 \rightarrow 33$ mit einem Energiegewinn verbunden ist; auch ein Kompressionseffekt der zweiten Methoxygruppe (d. h. eine stärkere Annäherung von *endo*-6-OCH₃ an C-2 von **28** könnte dazu beitragen. Über eine analoge Methoxy-Wanderung in der 7-Oxanor-

bornan-Reihe (unter stark sauren Bedingungen) wurde kürzlich berichtet²⁴.

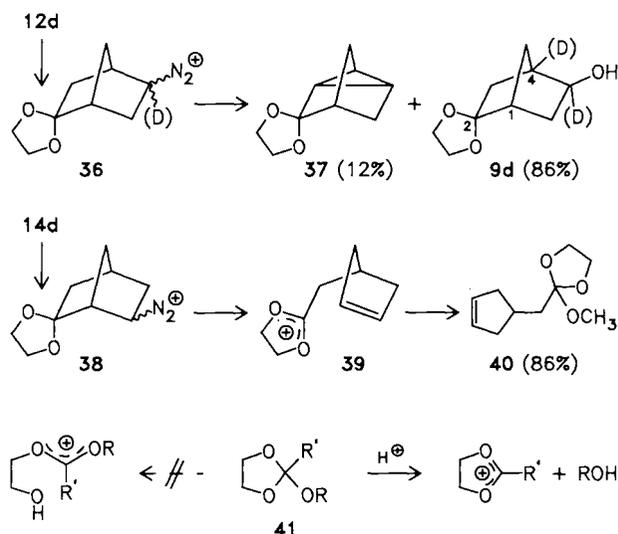


Substitution und Methoxy-Wanderung betrachten wir als unabhängige Reaktionen von **28**, die mit der Fragmentierung zu **29** bzw. **30** konkurrieren. Der zusätzliche Reaktionsweg **28** \rightarrow **32** \rightarrow **33** \rightarrow **35** würde die geringere Fragmentierung von **28** im Vergleich zu **21** erklären. Alternativ wäre eine Verzweigung auf der Stufe des Oxonium-Ions **32** denkbar. Angriff des Nucleophils am deuterierten Kohlenstoff von **32** (C-2 des Edukts) würde zu **31** führen, Angriff am methoxysubstituierten Kohlenstoff (C-6 des Edukts) zu **35**. Nach dieser Interpretation wird die Wagner-Meerwein-Umlagerung durch eine direkte Beteiligung der *endo*-6-OCH₃-Gruppe verhindert und nicht durch einen destabilisierenden Einfluß der Substituenten auf die verbrückte Version von **28**. Wir halten es jedoch für wenig wahrscheinlich, daß **32** eine abfangbare Zwischenstufe auf dem Weg von **28** zum stabilen Carboxonium-Ion **33** darstellt.

Spiro[bicyclo[2.2.1]heptan-2,2'-[1,3]dioxolan]-5- und -6-diazonium-Ionen (**36**, **38**)

Eine Ethylendioxy-Gruppe an Stelle der beiden Methoxygruppen in **27** bzw. **28** sollte die elektronischen Effekte wenig verändern, aber eine *endo*-6,2-Sauerstoffbeteiligung erschweren. Die zum Vergleich herangezogenen Diazonium-Ionen **36** verhalten sich ähnlich wie **26**: Neben kleineren Mengen

der Eliminierungsprodukte **8d** (2%) und **37** (12%) ergab die Belichtung des Tosylhydrazons **12d** in 0.5 N NaOD/D₂O den strukturgleichen Alkohol **9d** (86%), in dem das eingebaute Deuterium sich auf C-4 und C-5 im Verhältnis 44:56 verteilte.



Dagegen unterscheiden sich die Diazonium-Ionen **38** von **27** durch das Fehlen von Substitutionsprodukten. Belichtung des Tosylhydrazons **14d** in 0.5 N NaOH lieferte keine extrahierbaren Verbindungen; in 0.5 N NaOCH₃/CH₃OH entstand ausschließlich der Orthoester **40**, dessen Konstitution aus seinem ¹H-NMR-Spektrum hervorgeht. Wegen dieses Verhaltens trägt **38** leider nicht zur Unterscheidung der Substitutionsmechanismen bei, die für **27** bzw. **28** diskutiert wurden. Die vollständige Fragmentierung von **38** kann auf der erhöhten Stabilität des Dioxolenium-Ions **39** im Vergleich zu seinen acyclischen Analogen beruhen. Es ist bekannt, daß bei säurekatalysierter Hydrolyse cyclischer Orthoester vom Typ **41** zunächst die acyclische OR-Gruppe abgespalten und nicht der Ring geöffnet wird²⁵.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß die Wagner-Meerwein-Umlagerung von 2-Norbornyl-Kationen durch 5-Alkoxy-Substituenten wenig beeinflusst, durch 6-Alkoxy-Substituenten aber wirksam behindert wird. In einigen Fällen kann als Ursache die direkte Beteiligung von *endo*-6-Alkoxygruppen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Das Gesamtbild unserer Befunde spricht jedoch für eine destabilisierende Wirkung von 6-Alkoxygruppen auf die verbrückte Form des 2-Norbornyl-Kations.

Experimenteller Teil

5- und 6-Methoxybicyclo[2.2.1]heptan-2-on-*p*-toluylsulfonhydrazon (**12a**, **b**): 1.81 g (9.72 mmol) *p*-Toluolsulfonhydrazid löste man in möglichst wenig heißem, trockenem Ethanol, gab 3 Tropfen gesätt. methanol. Salzsäure und 1.36 g (9.70 mmol) Keton **11a**¹⁰, **11b**²⁶, **13a**¹⁰ bzw. **13b**²⁶ hinzu und rührte über Nacht bei Raumtemp. Man saugte den Niederschlag ab und kristallisierte ihn aus Methanol/Wasser um (Tab. 2).

Jeweils 0.10 g (0.32 mmol) Tosylhydrazon wurden in 3 ml 0.5 N NaOH 30 min bei 20°C belichtet (Pyrex-Ringgefäß, Hg-Hoch-

druckbrenner 150 W). Die Lösung wurde mit Natriumchlorid gesättigt und mehrmals mit wenig (insgesamt 5 ml) Ether ausgeschüttelt. Die Etherauszüge trocknete man über Magnesiumsulfat und analysierte gaschromatographisch: Kapillarsäulen, 43 m Carbowax, 150°C und 30 m Marlophen, 120°C. Die in Tab. 1 aufgeführten Produkte wurden durch Vergleich mit authentischen Proben^{10,21,26)} identifiziert. Außerdem fanden wir jeweils kleine Anteile der strukturgleichen Ketone (**11a, b**; **13a, b**). Die Ketone gehen nicht aus Diazonium-Ionen hervor (Rückspaltung der Tosylhydrazonzone und/oder Oxidation der Diazoverbindungen) und wurden deshalb nicht in Tab. 1 aufgenommen.

Tab. 2. Daten der 5- und 6-Methoxy-2-norbornanon-*p*-tolylsulfonylhydrazonzone (**12a, b**; **14a, b**)

Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Ber.	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ O ₄ S (308.3)		
			C	H	N
12a	76	229–230	Gef. C 58.45	H 6.66	N 9.01
12b	85	133–135	C 58.46	H 6.57	N 9.21
14a	93	185–187	C 58.46	H 6.50	N 9.12
14b	80	141–143	C 58.34	H 6.66	N 9.12

5,5-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan-2-on-*p*-tolylsulfonylhydrazonzone (**12c, 14c**): 59.1 g (0.55 mol) Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on²⁷⁾, 58.1 g (0.55 mol) Orthoameisensäure-trimethylester, 17.6 g (0.55 mol) Methanol und 0.3 ml konz. Salzsäure wurden 19 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 0.5 ml Pyrrolidin wurde fraktioniert und 5,5-Dimethoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en (**8c**)²⁸⁾ (69.9 g, 82%) bei 68–70°C/17 Torr aufgefangen. — ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.15 dd (*J* = 12.0 und 2.8 Hz, 1H), 1.45–1.9 m (3H), 2.75 m (2H), 3.05 s (3H), 3.15 s (3H), 5.90 dd und 6.15 dd (*J* = 5.6 und 3.0 Hz, 2H).

In 250 g (0.16 mol) **8c** und 750 ml Ether leitete man in einem Stickstoffatom während 4 h Diboran, das aus 105 g (0.74 mol) Bortrifluorid-etherat in 100 ml Diglyme und 20.0 g (0.53 mol) NaBH₄ in 250 ml Diglyme entwickelt wurde. Nach beendeter Zugabe rührte man noch 1 h, versetzte unter Eiskühlung mit 125 g Eis und 625 ml 3 N NaOH und tropfte anschließend 250 ml 30proz. Wasserstoffperoxid zu. Man trennte die Phasen und schüttelte die wäßrige Phase viermal mit je 250 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wusch man mehrmals mit Eisen(II)-sulfat-Lösung und mit Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat und entfernte den Ether im Rotationsverdampfer. Man erhielt 22.1 g (79%) eines Gemischs, das 38.5% **9c** und 55% **10c** enthält. Zur Charakterisierung wurden die Alkohole mittels HPLC (25 cm RP 18–60, 10 µl Methanol/Wasser = 1:1) getrennt.

5,5-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-ol (**9c**): ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.0 d, br. (*J* = 13.0 Hz, *endo*-6-H), 1.16 ddd (*J* = 13.3, 4.8 und 2.4 Hz, *exo*-3-H), 1.61 ddd (*J* = 13.3, 5.5 und 0.8 Hz, *exo*-6-H), 1.69 s, br. (7-H), 1.91 d, br. (*J* = 5 Hz, 1-H), 2.06 dd (*J* = 13.0 und 7.0 Hz, *endo*-3-H), 2.29 dm (*J* = 5 Hz, 4-H), 2.95 s (OCH₃), 2.98 s (OCH₃), 3.63 dd (*J* = 7.0 und 2.4 Hz, 2-H).

6,6-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan-*exo*-2-ol (**10c**): ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.10 dd (*J* = 12.5 und 3.2 Hz, *endo*-5-H), 1.25 dm (*J* ca. 12 Hz, *exo*-3-H), 1.58 ddd (*J* = 12.5, 4.8 und 3.0 Hz, *exo*-5-H), 1.65 dm (*J* = 10 Hz, 7-H), 1.70 m (*endo*-3-H + 7-H), 2.08 m (4-H), 2.44 s, br. (1-H), 2.29 s (OCH₃), 3.05 s (OCH₃), 4.18 dd (*J* = 6.5 und 1.5 Hz, 2-H); (CDCl₃): δ = 1.12 dd (*J* = 12.8 und 2.9 Hz, *endo*-5-H), 1.23 ddt (*J* = 13.2, 4.5 und 2.2 Hz, *exo*-3-H), 1.55 und 1.59 dm (*J* = 10.5 Hz, 7-H), 1.65 ddd (*J* = 12.8, 4.8 und 2.9 Hz, *exo*-5-

H), 2.28 m (4-H), 2.37 s (1-H), 3.13 s (OCH₃), 3.19 s (OCH₃), 4.13 d, br. (*J* = 6.5 Hz, 2-H).

C₉H₁₆O₃ (172.2) Ber. C 62.77 H 9.36
9c Gef. C 62.60 H 9.38
10c Gef. C 62.67 H 9.41

Zu 56.4 g (0.26 mol) Pyridinium-chlorochromat²⁹⁾ und 10.7 g (0.13 mol) Natriumacetat in 600 ml trockenem Dichlormethan gab man bei 0°C 30.0 g (0.17 mol) Alkohol-Gemisch (**9c** + **10c**) in 30 ml Dichlormethan, rührte 1 h bei Raumtemp. und versetzte mit 600 ml Ether. Der Niederschlag wurde abfiltriert, das Filtrat im Rotationsverdampfer stark eingengt und über eine kurze Kieselgelsäule gegeben (Elution mit Ether). Vollständige Entfernung des Ethers im Rotationsverdampfer hinterließ 24.9 g (84%) Keton-Gemisch (**11c**:**13c** = 0.79), das durch Chromatographie an Kieselgel (30 cm, Ether/Hexan = 4:6) getrennt wurde.

5,5-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan-5-on (**11c**): IR (Film): 1750 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.18 ddt (*J* = 10.5, 3.0 und 1.5 Hz, *syn*-7-H), 1.45 dd (*J* = 13.5 und 3.0 Hz, *endo*-6-H), 1.59 dd (*J* = 17.5 und 4.8 Hz, *endo*-3-H), 1.6–1.7 m (*exo*-6-H und *anti*-7-H), 2.08 dd (*J* = 17.5 und 4.5 Hz, *exo*-3-H), 2.27 dm (*J* = 5.0 Hz, 1-H), 2.31 dt (*J* = 5.0 und 1.5 Hz, 4-H), 2.83 s (OCH₃), 2.88 s (OCH₃).

6,6-Dimethoxybicyclo[2.2.1]heptan-6-on (**13c**): IR (Film): 1750 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.17 ddt (*J* = 10.5, 3.0 und 1.5 Hz, 1H), 1.34 dd (*J* = 12.5 und 3.2 Hz, 1H), 1.6–1.75 m (4H), 2.0 m (1H), 2.82 s, br. (1H), 2.88 s (3H), 3.12 s (3H).

C₉H₁₄O₃ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29
11c Gef. C 63.64 H 8.29
13c Gef. C 63.35 H 8.27

1.0 g (5.9 mmol) **11c** in 3 ml Pyridin gab man zu einer gesätt. Lösung von 1.1 g (5.9 mmol) *p*-Toluolsulfonohydrazid in Ethanol, rührte 1 d bei Raumtemp., entfernte die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisierte den Rückstand aus Ethanol um. Ausb. 1.65 g (83%) **12c**, Schmp. 149°C. — ¹H-NMR: δ = 0.88 ddt (*J* = 10.5, 3.0 und 1.5 Hz, *syn*-7-H), 1.25 dd (*J* = 13.0 und 3.0 Hz, *endo*-6-H), 1.36 dd (*J* = 17.0 und 4.8 Hz, *endo*-3-H), 1.48 dq (*J* = 10.5 und 1.5 Hz, *anti*-7-H), 1.52 dd (*J* = 13.0 und 5.0 Hz, *exo*-6-H), 1.80 s (CH₃), 1.89 dd (*J* = 17 und 3.5 Hz, *exo*-3-H), 2.15 d, br. (*J* = 3.5 Hz, 4-H), 2.55 d, br. (*J* = 4.5 Hz, 1-H), 2.77 und 2.78 s (OCH₃), 6.75 d (*J* = 8.3 Hz, 2 Ar-H), 7.7 s, br. (NH), 8.09 d (*J* = 8.3 Hz, 2 Ar-H).

Analog erhielt man aus **13c** 79% **14c**, Schmp. 172°C (aus Ethanol). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.95 ddt (*J* = 10.5, 3.0 und 1.5 Hz, *syn*-7-H), 1.07 dd (*J* = 13.0 und 3.0 Hz, *endo*-5-H), 1.52 m (*exo*-5-H und *anti*-7-H), 1.58 dd (*J* = 17.0 und 3.0 Hz, *endo*-3-H), 1.69 ddd (*J* = 17.0, 4.8 und 2.5 Hz, *exo*-3-H), 1.82 s (3H), 1.85 m (4-H), 2.85 s (OCH₃), 2.94 s (OCH₃), 3.0 s, br. (1-H), 6.74 und 8.11 d (*J* = 8.3 Hz, 4 Ar-H), 8.05 s (NH).

C₁₆H₂₂N₂O₄S (338.4) Ber. C 56.79 H 6.55 N 8.28
12c Gef. C 56.77 H 6.51 N 8.33
14c Gef. C 56.72 H 6.72 N 8.22

1.0 g (3.0 mmol) **12c** in 30 ml 0.5 N NaOD/D₂O wurden in einem Pyrex-Ringgefäß 3 h bei 20°C mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (150 W) bestrahlt. Man schüttelte mehrmals mit Ether aus (insgesamt 200 ml), wusch die Etherextrakte mit Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat und engte im Rotationsverdampfer ein. GC zeigte neben kleinen Anteilen an Eliminierungsprodukten 93.5% **9c**, das durch PGC (1 m Carbowax + KOH, 170°C) isoliert wurde. — ²H-NMR (CCl₄): δ = 2.0 (1-D, 42%), 3.7 (2-D, 58%).

4.5 g (13.3 mmol) **14c** in 80 ml 0.5 N NaOD/D₂O wurden wie oben belichtet (6 h) und aufgearbeitet. GC des Etherextrakts zeigte

31 (R = H) und **34** im Verhältnis 1:1.1; sie wurden durch Vergleich mit den undeuterten Verbindungen **10c** bzw. **13b**²⁶⁾ identifiziert. Trennung mittels HPLC (25 cm Kieselgel, 5 µ, Hexan/THF = 8:2) ergab 150 mg **31** [²H-NMR (CCl₄): δ = 4.0] und 80 mg **34**, ²H-NMR (CCl₄): δ = 1.7–1.9 (55%), 3.9 (45%). Das ¹H-NMR-Spektrum von **13b** zeigt die Brückenkopf-Protonen bei δ = 2.6 und 2.9. Bei Behandlung von **13b** mit 0.5 N NaOD erfolgte H/D-Austausch in 3-Stellung (*exo*-3-H tauscht wesentlich rascher aus als *endo*-3-H)³⁰⁾.

0.15 g (0.44 mmol) **14c** wurden in 3 ml 0.5 N NaOCH₃/CH₃OH 1 h belichtet. Man gab 5 ml 2 N HCl zu, ließ 1 h stehen, neutralisierte, verteilte zwischen Wasser und Ether, trocknete die Etherlösung über Magnesiumsulfat und analysierte gaschromatographisch (50-m-Kapillarsäule, Polypropylenglycol, 130°C): Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (aus **8c**) 8.5%, **30**³¹⁾ 45.6%, **13a**¹⁰⁾ 20.6%, **13b**²⁶⁾ 25.3%.

Spiro[bicyclo[2.2.1]heptan-2,2'-[1,3]dioxolan]-5- und -6-on-polylysulfonhydrazon (12d, 14d): Hydroborierung von **8d**³²⁾ nach der Vorschrift für **8c** ergab 95% eines Gemischs, das 40% **9d** und 59% **10d** enthielt. Chromatographie an Kieselgel (30 cm, Ether/Hexan = 7:3, 3 bar) lieferte die Isomeren mit einer Reinheit von ca. 90%; zur Charakterisierung wurde nochmals mittels HPLC (25 cm Kieselgel, 5 µ, Ether/Hexan = 7:3) gereinigt.

Spiro[bicyclo[2.2.1]heptan-2,2'-[1,3]dioxolan]-exo-5-ol (9d): — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 dm (*J* = 14 Hz, *exo*-6-H), 1.24 dd (*J* = 14 und 3 Hz, *endo*-3-H), 1.52 und 1.63 d, br. (*J* = 11 Hz, 7-H), 1.71 dd (*J* = 14 und 5 Hz, *exo*-3-H), 2.0–2.15 m (1-H, 4-H und *endo*-6-H), 3.6–3.8 m (5-H und OCH₂CH₂O).

Spiro[bicyclo[2.2.1]heptan-2,2'-[1,3]dioxolan]-exo-6-ol (10d): — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.32 dd (*J* = 13.3 und 3.3 Hz, *endo*-3-H), 1.34 ddt (*J* = 13.0, 4.8 und 2.4 Hz, *exo*-5-H), 1.55 dsext (*J* = 10.5 und 1.2 Hz, *syn*-7-H), 1.66 ddt (*J* = 10.5, 3.2 und 1.6 Hz, *anti*-7-H), 1.73 ddd (*J* = 13.3, 4.8 und 3.0 Hz, *exo*-3-H), 1.85 ddd (*J* = 13.0, 7.0 und 2.3 Hz, *endo*-5-H), 2.14 s (1-H), 2.30 m (4-H), 3.8–4.0 m (OCH₂CH₂O), 4.23 dq (5-H und 1 Hz, 6-H).

C₉H₁₄O₃ (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29

9d Gef. C 62.96 H 8.35

10d Gef. C 63.50 H 8.26

Zu 1.63 g (16.3 mmol) Chromtrioxid in 17 ml Pyridin gab man 1.0 g (5.8 mmol) Alkohol-Gemisch (**9d** + **10d**), rührte 24 h bei Raumtemp., verdünnte mit 30 ml Wasser und schüttelte mit Ether aus (Verluste durch schlechte Phasentrennung). Die Etherextrakte wusch man mit Kochsalz-Lösung, trocknete über Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein (zuletzt im Ölpumpenvak.). Der Rückstand (0.51 g, 52%) enthielt neben Spuren **9d** und **10d** 35% **11d** und 64% **13d**; die Ketone wurden durch Chromatographie an Kieselgel (30 cm, Ether/Hexan = 7:3, 3 bar) getrennt; sie sind in der Literatur³³⁾ bereits beschrieben.

Umsetzung der Ketone mit *p*-Toluolsulfonhydrazid nach der Vorschrift für **11c**/**13c** ergab 73% **12d**, Schmp. 200–202°C (Zers.) (aus Ethanol) bzw. 66% **14d**, Schmp. 188–190°C (Zers.) (aus Ethanol).

C₁₆H₂₀N₂O₄S (336.4) Ber. C 57.13 H 5.99 N 8.33

12d Gef. C 57.25 H 5.88 N 8.44

14d Gef. C 56.97 H 6.03 N 8.48

1.1 g (3.3 mmol) **12d** wurden in 20 ml 0.5 N NaOD/D₂O 6 h belichtet (vgl. **12c**). GC (45-m-Kapillarsäule, Marlophen, 155°C) zeigte 14% Eliminierungsprodukte, die bei saurer Hydrolyse (2 N HCl) vorwiegend Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-on (aus **37**) und wenig Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on (aus **8d**) ergaben, und 86% **9d**. Letzteres wurde durch HPLC (25 cm Kieselgel, 5 µ, Ether/Hexan = 1:1) abgetrennt; Ausb. 0.21 g (38%); ²H-NMR (CCl₄): δ = 1.9 (4-

D, 44%), 3.6 (5-D, 56%). Belichtung von 1.55 g (4.6 mmol) **12d** in 20 ml 0.5 N NaOCH₃/CH₃OH (4 h) gab einen höheren Anteil an Eliminierung (4% **8d**, 24% **37**); das Hauptprodukt, *exo*-5-Methoxy-spiro[bicyclo[2.2.1]heptan-2,2'-[1,3]dioxolan], wurde durch HPLC (25 cm Kieselgel, 5 µ, Ether/Hexan = 1:1) abgetrennt; Ausb. 265 mg (31%), ¹H-NMR ähnlich dem von **9d**, mit δ = 3.28 s (OCH₃).

C₁₀H₁₆O₃ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75

Gef. C 65.31 H 8.84

1.80 g (5.36 mmol) **14d** wurden in 20 ml 0.5 N NaOCH₃/CH₃OH 6 h belichtet. Das Methanol wurde im Rotationsverdampfer ohne Erwärmen weitgehend entfernt und der Rückstand mit Ether extrahiert. Nach dem Trocknen der Etherlösung über Magnesiumsulfat und dem Entfernen des Ethers im Rotationsverdampfer blieben 0.71 g (72%) Rückstand, der nach GC (45-m-Kapillarsäule, Marlophen, 160°C) zu >98% aus **40** bestand; das mögliche Eliminierungsprodukt **8d** und der Methylether von **10d** waren allenfalls in Spuren nachweisbar. 2-(3-Cyclopenten-1-ylmethyl)-2-methoxy-1,3-dioxolan (**40**) wurde durch HPLC (Silicagel, 5 µ, Ether/Hexan = 1:1) und anschließende Kurzwegdestillation im Ölpumpenvak. gereinigt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.8–2.7 m (4H), 3.2 s (3H), 3.95 AA'BB'-Signal (4H), 5.6 s, br. (2H).

C₁₀H₁₆O₃ (184.2) Ber. C 65.19 H 8.75

Gef. C 65.65 H 8.46

CAS-Registry-Nummern

7: 14055-37-9 / **8c**: 27867-63-6 / **8d**: 31444-18-5 / **9a**: 111407-38-6 / **9b**: 85164-50-7 / **9c**: 111292-14-9 / **9c** (D-markiert): 111292-19-4 / **9d**: 67594-60-9 / **9d** (D-markiert): 111292-21-8 / **10a**: 75305-54-3 / **10b**: 85201-77-0 / **10c**: 111292-15-0 / **10d**: 61524-55-8 / **11a**: 111292-12-7 / **11b**: 85164-48-3 / **11c**: 111292-16-1 / **11d**: 67594-61-0 / **12a**: 111292-10-5 / **12b**: 111292-11-6 / **12c**: 111292-18-3 / **12d**: 111292-22-9 / **13a**: 111292-13-8 / **13b**: 85164-47-2 / **13c**: 111292-17-2 / **13d**: 67594-65-4 / **14a**: 58728-86-2 / **14b**: 58728-87-3 / **14c**: 58728-88-4 / **14d**: 111292-23-0 / **15a**: 111407-36-4 / **15b**: 111407-37-5 / **16a**: 111292-26-3 / **17a**: 111292-27-4 / **17b**: 111292-28-5 / **18**: 21516-65-4 / **19a**: 111407-39-7 / **20a**: 111292-29-6 / **21a**: 111292-31-0 / **21b**: 111292-30-9 / **22**: 111292-32-1 / **26**: 111292-33-2 / **27**: 111292-34-3 / **28**: 111292-35-4 / **30**: 20006-86-4 / **31**: 111323-98-9 / **32**: 111292-36-5 / **34**: 111292-20-7 / **36**: 111292-37-6 / **37**: 3213-76-1 / **38**: 111323-99-0 / **40**: 111292-25-2 / *exo*-5-Methoxy-spiro[bicyclo[2.2.1]heptan-2,2'-[1,3]dioxolan]: 111292-24-1 / Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-on: 695-05-6 / Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-on: 694-98-4

¹⁾ ^{1a)} 47. Mitteilung: W. Kirmse, K. Rode, *Chem. Ber.* **120** (1987) 847. — ^{1b)} Ein Teil der hier mitgeteilten Ergebnisse wurde in vorläufiger Form veröffentlicht: R. Siegfried, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4669.

²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} G. D. Sargent, in *Carbonium Ions* (G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Eds.), Vol. III, S. 1099, Wiley, New York 1972. — ^{2b)} H. C. Brown, *The Nonclassical Ion Problem* (with comments by P. v. R. Schleyer), Plenum, New York 1977. — ^{2c)} W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **80** (1979) 125. — ^{2d)} V. A. Barkhash, *Top. Curr. Chem.* **116** (1984) 1. — ^{2e)} P. Vogel, *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985.

³⁾ G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Saunders, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 440, und dort zit. Lit.

⁴⁾ C. S. Yannoni, V. Macho, P. C. Myrhe, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 907, 7380.

⁵⁾ Zusammenfassungen über protonierte Cyclopropane: ^{5a)} C. J. Collins, *Chem. Rev.* **69** (1969) 543. — ^{5b)} J. L. Fry, G. J. Karabatsos, in *Carbonium Ions* (G. A. Olah, P. v. R. Schleyer, Eds.), Vol. II, S. 521, Wiley, New York 1970. — ^{5c)} M. Saunders, P. Vogel, E. L. Hagen, J. Rosenfeld, *Acc. Chem. Res.* **6** (1973) 53. — ^{5d)} C. E. Lee, *Prog. Phys. Org. Chem.* **7** (1974) 129. — Zur Bildung bicyclischer Carbokationen durch Protonierung tricyclischer Kohlenwasserstoffe vgl. ^{5e)} W. Kirmse, J. Streu, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 515.

⁶⁾ M. J. S. Dewar, C. H. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1744, und dort zit. Lit.

- ⁷⁾ W. Kirmse, U. Mrotzeck, R. Siegfried, *Angew. Chem.* **97** (1985) 51; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 55.
- ⁸⁾ M. Charton, *Progr. Phys. Org. Chem.* **13** (1981) 119.
- ⁹⁾ C. G. Swain, S. H. Unger, N. H. Rosenquist, M. S. Swain, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 492.
- ¹⁰⁾ P. V. R. Schleyer, P. J. Stang, D. J. Raber, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4725.
- ¹¹⁾ M. J. S. Dewar, R. C. Haddon, A. Komornicki, H. Rzepa, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 377.
- ¹²⁾ ^{12a)} H. J. Köhler, H. Lischka, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 3479. — ^{12b)} J. D. Goddard, Y. Osamura, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 3258. — ^{12c)} R. Raghavari, R. C. Haddon, P. v. R. Schleyer, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5915. — ^{12d)} M. Yoshimine, A. D. McLean, B. Liu, D. J. De Frees, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6185.
- ¹³⁾ M. Saunders, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, in *Rearrangements in Ground and Excited States* (P. de Mayo, Ed.), Vol. I, S. 34, Academic Press, New York 1980.
- ¹⁴⁾ Zusammenfassungen: C. A. Grob, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 426; E. Altmann-Schaffner, C. A. Grob, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 43.
- ¹⁵⁾ W. Fischer, C. A. Grob, R. Hanreich, G. v. Sprecher, A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2298.
- ¹⁶⁾ C. A. Grob, B. Günther, R. Hanreich, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2312.
- ¹⁷⁾ A. Streitwieser, jr., *J. Org. Chem.* **22** (1957) 861.
- ¹⁸⁾ Zusammenfassungen: ^{18a)} E. H. White, D. J. Woodcock, in *The Chemistry of the Amino Group* (S. Patai, Ed.), Wiley, London 1968. — ^{18b)} W. Kirmse, *Angew. Chem.* **88** (1976) 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 251; vgl. auch Lit.^{2c)}
- ¹⁹⁾ W. G. Dauben, F. G. Willey, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 1497.
- ²⁰⁾ ^{20a)} Übersicht: W. Ando, in *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups* (S. Patai, Ed.), Teil 1, S. 362, Wiley, Chichester 1978. — ^{20b)} Norbornandiazonium-Ionen: W. Kirmse, R. Siegfried, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 950. — ^{20c)} Methylnorbornandiazonium-Ionen: W. Kirmse, M. Hartmann, R. Siegfried, H. J. Wroblowsky, B. Zang, V. Zellmer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1793.
- ²¹⁾ W. Kirmse, R. Siegfried, *Chem. Ber.* **105** (1972) 2754.
- ²²⁾ P. K. Freeman, D. E. George, V. N. M. Rao, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 1682; H. Krieger, S. E. Masar, H. Ruotsalainen, *Suom. Kemistil. B.* **39** (1966) 237.
- ²³⁾ E. L. Eliel, L. Clawson, D. E. Knox, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2707.
- ²⁴⁾ C. L. Le Drian, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1523.
- ²⁵⁾ Y. Chiang, A. J. Kresge, P. Salomaa, C. I. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4494. Kinetische Daten zur Hydrolyse cyclischer und acyclischer Orthoester eignen sich nicht als Stabilitätskriterium für die intermediären Carboxonium-Ionen, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in den beiden Reihen verschieden ist.
- ²⁶⁾ C. A. Grob, B. Günther, R. Hanreich, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 2288.
- ²⁷⁾ P. K. Freeman, D. M. Balls, D. J. Brown, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 2211.
- ²⁸⁾ P. A. Carrupt, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2563.
- ²⁹⁾ E. J. Corey, J. W. Suggs, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2647.
- ³⁰⁾ T. T. Tidwell, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 1448.
- ³¹⁾ J. Paasivirta, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2867; *Suom. Kemistil. B.* **41** (1968) 335.
- ³²⁾ S. A. Monti, S.-S. Yuan, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 3351.
- ³³⁾ N. H. Werstiuk, R. Taillefer, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 1134.

[254/87]