

3,7-Dicyan-2,6-dimethoxy-1,5-dimethylsemibullvalen¹⁾

Helmut Quast^{*a}, Christian A. Klaubert^a, Lloyd M. Jackman^b und Alan J. Freyer^b

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

Department of Chemistry, The Pennsylvania State University^b,
University Park, Pennsylvania 16802, U.S.A.

Eingegangen am 6. April 1988

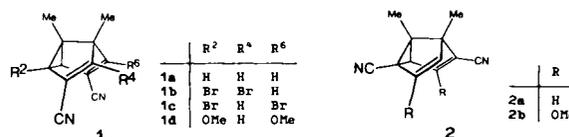
Michael-Addition von Methylmalonsäure-dimethylester an Acrylnitril führt mit 92% Ausbeute zum Diesternitril **4a**, das quantitativ zur Monosäure **4b** hydrolysiert wird. Deren Kolbe-Elektrolyse ergibt mit 21% Ausbeute ein (1:1)-Gemisch der diastereomeren Bis(esternitrile) *meso*- und *rac*-**5**. Bei der Dieckmann-Kondensation dieses Gemischs mit Kalium-*tert*-butylat erhält man aus *meso*-**5** mit 54% Ausbeute das monocyclische α -Cyanoketon **6a**, aus *rac*-**5** mit 68% Ausbeute das bicyclische Bis(β -cyanoenol) **7c**. Die Kondensationsprodukte liegen hauptsächlich in diesen tautomeren Formen (**6a** bzw. **7c**) vor und werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Acidität getrennt. Diazomethan methyliert **7c** zum Bis(β -cyanoenolether) **10**, der durch *N*-Bromsuccinimid zum Bis(brom- β -cyanoenolether) **11** bromiert wird. Mit Zink/Kupfer entsteht daraus die Titelverbindung **1d**. Die Geschwindigkeitskonstanten der entarteten Cope-Umlagerung von **1d** werden im Bereich 209–293 K aus der Austauschverbreiterung der Signale von 4-H, 8-H und der Methoxyprotonen errechnet. Bei 200 K ist die Geschwindigkeitskonstante $k = 57 \text{ s}^{-1}$ und die Freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger = 41.6 \pm 0.4 \text{ kJmol}^{-1}$. Die Methoxygruppen verzögern somit die Cope-Umlagerung um den Faktor $3 \cdot 10^4$, was einer Erhöhung der Aktivierungsbarriere (relativ zu der des 3,7-Dicyansemibullvalens **1a**) um 17 kJmol^{-1} entspricht.

Semibullvalene sind unter anderem interessant für den Vergleich molekularer Eigenschaften in Lösung und im festen Zustand. So zeigt das unsubstituierte Semibullvalen extrem schnelle entartete Cope-Umlagerung in Lösung²⁾. Auch in einer bestimmten festen Phase lagert sich Semibullvalen um, doch ist die Cope-Umlagerung nicht mehr entartet. In einer zweiten festen Phase ist sie schließlich „eingefroren“³⁾. Für die isomeren Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene **1a**⁴⁾ und **2a**⁵⁾ gibt es keinen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit ihrer Cope-Umlagerung in Lösung und den durch Röntgenstrukturbestimmung ermittelten Atomabständen C(2)–C(8) und C(4)–C(6). Zwei Bromatome an den Enden der Allylsysteme des 3,7-Dicyansemibullvalens **1a** verzögern stark die entartete Cope-Umlagerung. So lagert sich das 2,4-Dibromsemibullvalen **1b** 6000mal, das 2,6-Dibromsemibullvalen **1c** 1300mal (bei 200 K) langsamer um als die nicht bromierte Verbindung **1a**. Die Atomabstände C(2)–C(8) und C(4)–C(6) in Einkristallen von **1a** und **b** sind verschieden, bei **1c** jedoch scheinbar gleich groß. Dieses existiert somit höchst wahrscheinlich in einem plastisch-kristallinen festen Zustand⁶⁾ mit statistischer Orientierungsfehlordnung bezüglich der pseudo-zweizähligen Achse senk-

3,7-Dicyano-2,6-dimethoxy-1,5-dimethylsemibullvalene¹⁾

Michael reaction of dimethyl methylmalonate and acrylonitrile affords a 92% yield of the diesternitrile **4a**, which is quantitatively hydrolysed to give the monoacid **4b**. When subjected to Kolbe electrolysis, **4b** produced a 1:1 mixture (21% yield) of the diastereomeric bis(esternitriles) *meso*- and *rac*-**5**. In the Dieckmann condensation of this mixture with potassium *tert*-butoxide, *meso*-**5** furnishes 54% of the monocyclic α -cyanoketone **6a** while *rac*-**5** affords 68% of the bicyclic bis(β -cyanoenol) **7c**. The products of the condensation exist predominantly in these tautomeric forms (**6a** and **7c**, respectively) and are separated on the basis of their different acidity. Diazomethane methylates **7c** to provide the bis(β -cyanoenolether) **10** (79% yield), which is brominated by *N*-bromosuccinimide to yield the bis(bromo- β -cyanoenolether) **11** (51% yield). Zinc/copper reagent debrominates **11** to afford the title compound **1d** (49% yield). The rate constants of the degenerate Cope rearrangement of **1d** in the temperature range of 209–293 K are calculated from the exchange broadening of the signals of 4-H, 8-H and the methoxy protons. The rate constant at 200 K is $k = 57 \text{ s}^{-1}$ and the free enthalpy of activation $\Delta G^\ddagger = 41.6 \pm 0.4 \text{ kJmol}^{-1}$. Thus, the methoxy groups decelerate the Cope rearrangement by a factor of $3 \cdot 10^4$ corresponding to an increase of the activation barrier by 17 kJmol^{-1} relative to that of the 3,7-dicyanosemibullvalene **1a**.

recht zur Bindung C(1)–C(5)⁷⁾. Auf der Suche nach Semibullvalenen mit solchen Eigenschaften haben wir nun das ähnlich substituierte 3,7-Dicyansemibullvalen **1d** synthetisiert. Mit Hilfe von **1d** sollte ferner die Spannweite der Substituenteneffekte bei schnellen entarteten Cope-Umlagerungen ausgedehnt werden.



Für den Aufbau des 3,7-Dicyan-1,5-dimethylbicyclo[3.3.0]octans **7**, das als Vorstufe des Semibullvalens **1d** dienen sollte, verwendeten wir die gleiche Reaktionsfolge, die sich schon für 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-2,6-dion bewährt hatte⁸⁾. Anders als bei den meisten Synthesen substituiertes Semibullvalene aus Bicyclo[3.3.0]octanen⁹⁾ sind so die Substituenten des Semibullvalens **1d** schon vor der Cyclisierung zur Bicyclo[3.3.0]octan-Vorstufe **7** vorhanden. Man kommt daher mit wenigen Schritten aus.

Natriumhydrid-katalysierte Michael-Addition von Acrylnitril an Methylmalonsäure-dimethylester ergab ohne Lösungsmittel im kg-Maßstab das Dimethylesternitril **4a**. Zur Neutralisation der katalytischen Mengen Base genügte das früher mit Vorteil verwendete Kohlendioxid⁸⁾ aber *nicht*, da damit bei der Destillation wieder weitgehend Rückspaltung in die Komponenten eintrat. Die Base mußte vielmehr mit wäßriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung vollständig entfernt werden. Das entsprechende Diethylesternitril war auf ähnliche Weise schon hergestellt worden¹⁰⁾. Partielle Hydrolyse des Diesters **4a** lieferte fast quantitativ den Malonsäure-halbesther **4b** unmittelbar in ¹H-NMR-spektroskopisch reiner Form. Der Halbesther **4b** konnte zwar bei 115–120°C (Bad)/10⁻² Torr noch destilliert werden, doch trat schon teilweise Decarboxylierung ein. Außerdem schien sich bei einem Teil des Destillats die Carboxylgruppe intramolekular an die Nitrilfunktion addiert zu haben, so daß durch Dimroth-Umlagerung¹¹⁾ ein α,α -disubstituiertes Glutarsäureimid entstehen konnte, was wir aber nicht weiter verfolgten.

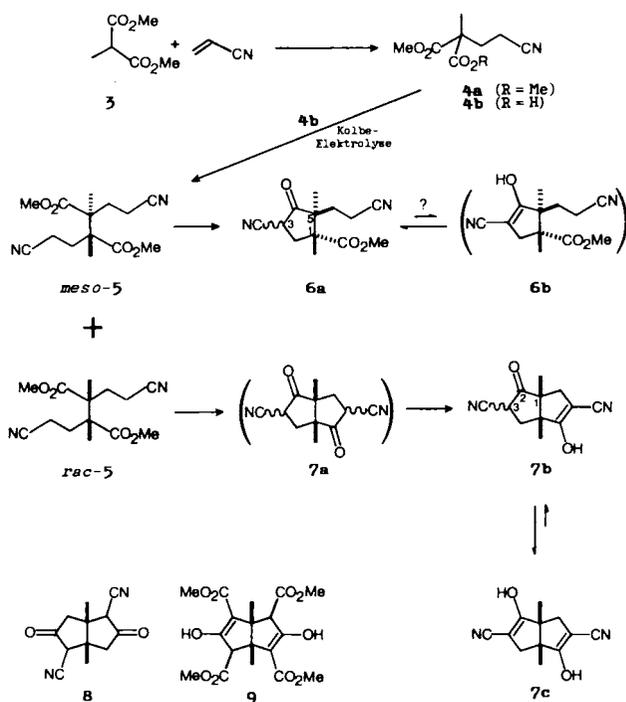
Kolbe-Elektrolyse des Malonsäure-halbesthers **4b** im 1-mol-Maßstab unter Bedingungen, die sich bereits für eine ähnlich schwierige Kupplung tertiärer Radikale bewährt hatten⁸⁾, führte mit 21% Ausbeute zu einem Gemisch gleicher Mengen der diastereomeren Diesterdinitrile *meso*- und *rac*-**5**, das als hochviskoses, im Hochvakuum destillierbares Öl anfiel. Zwar kann nur *rac*-**5** zum gewünschten *cis*-Bicyclo[3.3.0]octan **7a** cyclisieren, doch war eine Trennung der diastereomeren Diesterdinitrile *meso*- und *rac*-**5** wegen zu ähnlicher Eigenschaften unzweckmäßig. Für die Dieckmann-Kondensation wurde vielmehr das Gemisch mit überschüssigem Kalium-*tert*-butylat in Tetrahydrofuran umgesetzt, wobei in exothermer Reaktion die erwarteten Dimethylcyclopentan- und 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate **6** und **7** entstanden.

Die Cyclisierungsprodukte **6** und **7** wurden zunächst durch Blitzchromatographie an Kieselgel getrennt. Aus ihren IR- und NMR-Spektren (Tab. 1, 4, 5) ging hervor, daß das Dimethylcyclopentan-Derivat nur als Gemisch etwa gleicher Mengen der diastereomeren α -Cyancyclopentanone **6a** vorlag. Das tautomere Enol **6b** war weder IR- noch NMR-spektroskopisch nachweisbar. Im Gegensatz dazu existierte das 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivat weit überwiegend als doppeltes Enol **7c** mit nur geringen Mengen eines der beiden diastereomeren Tautomeren **7b** im Gleichgewicht, deren eine Hälfte die α -Cyancyclopentanon-Struktur besitzt. Ob die Cyangruppe dieses Tautomeren **7b** in *exo*- oder – weniger wahrscheinlich – *endo*-Stellung steht, konnte mit Hilfe der vorliegenden Spektren nicht entschieden werden. Schwache, nicht zugeordnete Signale im Hochfeld-¹H-NMR-Spektrum des Tautomerengemischs **7** deuteten darauf hin, daß noch ein weiteres Tautomer (**7a**, *endo*-**7b**?) eine sehr untergeordnete Rolle spielt. Am einfachsten war der Unterschied zwischen **6b** und **7c** IR-spektroskopisch zu erkennen: Während das IR-Spektrum von **6b** im Bereich von 1500–4000 cm⁻¹ neben CH-Absorptionen nur die Bande einer unkonjugierten Nitrilgruppe und eine starke Fünfringketon-Bande (1760 cm⁻¹) aufwies, beobachtete man bei **7c** eine sehr starke, breite OH-Absorption, die

Bande einer konjugierten Nitrilgruppe und eine intensive C=C-Bande neben einer nur sehr schwachen Fünfringketon-Absorption¹²⁾ (Tab. 1).

Die Lage des Tautomerie-Gleichgewichts **6a** \rightleftharpoons **6b** steht in Einklang mit dem geringen Enolgehalt anderer α -Cyancyclopentanone^{13–16)}. Das zu **7** isomere Bicyclo[3.3.0]octan-Derivat **8** liegt als Diastereomerengemisch und partiell in der Enolform vor¹⁵⁾. Die verschiedenartige Enolisierungstendenz der α -Cyanketone **6a** und **7a, b** resultiert aus dem Unterschied von Torsionsspannungs- und Winkelspannungs-Effekten bei Cyclopentan- und Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten¹⁷⁾, die bei diesen die Enolform begünstigen. Darin dürfte auch der Grund dafür liegen, daß – anders als bei ähnlichen Cyclopentan-Derivaten¹⁸⁾ – nur das Enol **9** existiert¹⁹⁾.

Der durch die Lage der Tautomerie-Gleichgewichte angezeigte Unterschied der Acidität erlaubte schließlich eine sehr einfache Trennung von α -Cyancyclopentanone **6a** und bicyclischem Enol **7c**. Aus dem durch Dieckmann-Kondensation von **5** erhaltenen Gemisch konnte die stärkere Säure **7c** mit wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung extrahiert werden. Damit wurden beide Dieckmann-Kondensationsprodukte **6** (Ausb. 54%) und **7** (Ausb. 68%) im 10-g-Maßstab bequem zugänglich.



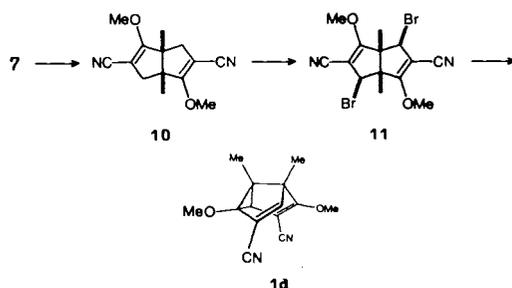
Enolisierbare α -Cyanketone werden von Diazomethan^{16,20)} oder 1-Methyl-3-*p*-tolyltriazin¹⁴⁾ am Sauerstoff methyliert. Aus den tautomeren β -Hydroxynitrilen **7b, c** und Diazomethan in Tetrahydrofuran erhielt man mit hoher Ausbeute das Dimethoxydinitril **10**. Dessen Cyclisierung zum Semibullvalen **1d** wurde mit Hilfe der in ähnlichen Fällen bewährten Sequenz – zweifache Allylbromierung und anschließende Debromierung mit Zink/Kupfer^{7,9,16,21)} – bewerkstelligt. Umsetzung von **10** mit *N*-Bromsuccinimid in

Tab. 1. Ausbeuten, physikalische und IR-spektroskopische Daten sowie zur Kristallisation verwendete Lösungsmittel (in Klammern) der Esternitrite 4–6, der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate 7, 10 und 11 und des Semibullvalens 1d

Verb.	Reagenz. Bedingungen	Ausb. Schmp. [°C] [%] (Sdp. [°C/Torr])	IR [cm ⁻¹] (KBr)	
			CN	C=O (C=C)
4a	NaH	96 (100 - 104/0.02)	2250	1730 ^{a)}
4b	KOH, MeOH/H ₂ O	99	2250	1720-1730 ^{a, b)}
5 ^{c)}	Elektrolyse	21 (140 - 190 ^{d)} /10 ⁻³)	2255	1725 ^{a)}
6a	KOtBu, THF	54 91 - 93 (EtOH/H ₂ O)	2250	1760, 1735
7c(b)	KOtBu, THF	68 164 - 166 (EtOH)	2220	1750 (1625) ^{a)}
10	CH ₂ N ₂ , THF	85 174 - 175 (CH ₂ Cl ₂)	2210	(1635)
11	NBS, CH ₂ Cl ₂	48 161 - 164 (Zers., CH ₂ Cl ₂)	2220	(1625)
1d	Zn/Cu, Et ₂ O	42 94 - 95	2210	(1595) ^{e)}
			2225	

^{a)} Ohne Lösungsmittel gemessen. — ^{b)} 3550–2400 cm⁻¹ (OH). — ^{c)} Diastereomerenverhältnis *meso*:*rac*-5 = 1:1. — ^{d)} Badtemperatur. — ^{e)} 3600–2700 cm⁻¹ (OH). — ^{f)} In Chloroform gemessen.

Dichlormethan ergab nach Blitzchromatographie²²⁾ eine farblose kristalline Dibromverbindung, die laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren (Tab. 4, 5) einheitlich war und C₂-Symmetrie besaß. Wie bei anderen Dibrombicyclo[3.3.0]octa-2,6-dienen^{5,7)} dürften auch hier die Bromatome in *exo*-Stellung stehen.



Die reduktive Cyclisierung der Dibromverbindung 11 mit Zink/Kupfer wurde in siedendem Tetrahydrofuran unter Argon und HPLC-Kontrolle durchgeführt und ergab ein gelbes Öl, aus dem durch Mitteldruckchromatographie an Kieselgel²³⁾ und Hochvakuumsublimation das Semibullvalen 1d in farblosen Kristallen gewonnen wurde. Diese eigneten sich jedoch nicht für eine Röntgenstrukturbestimmung. Auf eine Reinigung der Dibromverbindung konnte man verzichten und das Rohprodukt 11 der Allylbromierung zum Semibullvalen 1d debromieren, das so mit 23% Ausbeute erhalten wurde. Die Strukturen aller neuen Verbindungen wurden durch IR- und NMR-Spektren (Tab. 1, 4, 5) sowie Massenspektren gesichert.

Cope-Umlagerung

Die Hochfeld-¹H- und ¹³C-NMR-Spektren des Dicyan-dimethoxysemibullvalens 1d zeigten in einem weiten Temperaturbereich Signalverbreiterungen und Koaleszenzphänomene infolge Austauschs zwischen zwei äquivalenten Seiten durch entartete Cope-Umlagerung. So waren die Signale des „eingefrorenen“ Valenztautomeren 1d im 400-MHz-¹H-

und 100-MHz-¹³C-NMR-Spektrum erst bei 193 K nicht mehr wesentlich verbreitert. Auf der anderen Seite waren die Mittelwert-Signale der Allyl-Kohlenstoffatome C(2)/C(6), C(3)/C(7) und C(4)/C(8) bei 313 K noch breit und im Rauschen nur schwer zu erkennen. Bei der Koaleszenztemperatur $T_c = 219 \pm 2$ K (400-MHz-Spektrum in [D₂]-Dichlormethan) der Methoxyprotonen-Signale, deren Abstand $\delta\nu$ 198.6 Hz (bei 173 K) beträgt, war die Geschwindigkeitskonstante der Cope-Umlagerung $k_c = \pi\delta\nu/\sqrt{2} = 4.4 \cdot 10^2$ s⁻¹ und die Freie Aktivierungsenthalpie²⁴⁾ $\Delta G_c^\ddagger = 42.0 \pm 0.4$ kJmol⁻¹ und somit in guter Übereinstimmung mit den unter etwas anderen Bedingungen aus Linienbreiten erhaltenen Werten.

In einem breiteren Temperaturbereich wurde die Geschwindigkeit der entarteten Cope-Umlagerung von 1d mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit von 360-MHz-¹H-NMR-Spektren in [D]Chloroform ermittelt. Geschwindigkeitskonstanten bei 211–293 K wurden aus der Austauschverbreiterung der Singulets von 4-H/8-H und der Methoxygruppen erhalten. Unterhalb der Koaleszenztemperatur der Signale von 4-H/8-H wurde das Singulett von 8-H ausgewertet (bei 209 K). Die Linienbreiten (Tab. 2) wurden durch Anpassung der experimentellen Signale an eine Lorentz-Kurve nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate errechnet und die Geschwindigkeiten aus den Linienbreiten nach den approximativen Formeln für schnellen bzw. langsamen Austausch²⁵⁾. Dabei wurde für die Relaxationszeitkonstante T_2 in Abwesenheit von Austausch 1 s angenommen.

Tab. 2. Linienbreiten W_{exp} [Hz] in den 360-MHz-¹H-NMR-Spektren und Geschwindigkeitskonstanten k [s⁻¹] der entarteten Cope-Umlagerung des 3,7-Dicyan-2,6-dimethoxy-1,5-dimethylsemibullvalens (1d) in [D]Chloroform [$\nu(4\text{-H}) - \nu(8\text{-H}) = 1298.2$ Hz, $\Delta\nu(\text{CH}_3\text{O}) = 174.9$ Hz]

Protonen	Temp. [K]	W_{exp} [Hz]	k [s ⁻¹]
8-H	209	53	166
CH ₃ O	221	96.4	500
4-H/8-H	229	33.7	1440
	258	126.2	21030
	263	89.8	29600
	268	61.9	43000
	273	43.1	61900
	278	30.1	88900
	283	21.9	122700
	288	18.2	148000
	293	11.8	231000

Zum Vergleich mit den Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsbarrieren ΔG^\ddagger anderer 3,7-Dicyansemibullvalene 1a–c bei 200 K wurden aus den Geschwindigkeitskonstanten die Parameter der Arrhenius-Gleichung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate errechnet. Damit wurde auf 200 K extrapoliert (Tab. 3). Die so für 209 und 215 K errechneten Geschwindigkeitskonstanten reproduzierten mit Hilfe des Programms DNMR3²⁶⁾ ausgezeichnet die Linienform der Methoxysignale bei diesen Temperaturen.

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten k [s^{-1}] und Freie Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger [$kJ\text{mol}^{-1}$] der entarteten Cope-Umlagerung der 3,7-Dicyan-1,5-dimethylsemibullvalene 1 bei 200 K

Verb.	k [s^{-1}]	ΔG^\ddagger [$kJ\text{mol}^{-1}$]	Lit.
1a	1530000	24.6 ± 0.3	^a b)
1b	260	39.1 ± 1.5	c)
1c	1160	36.6 ± 0.6	c)
1d	57	41.6 ± 0.4	diese Arbeit

Von allen Semibullvalenen zeigt **1d** die langsamste Cope-Umlagerung. Wie der Vergleich der 3,7-Dicyansemibullvalene **1c** und **d** lehrt, verzögern Methoxygruppen an C(2) und C(6) die Cope-Umlagerung noch etwa zwanzigmal stärker als Bromatome, was einer weiteren Erhöhung der Aktivierungsbarriere um 5 $kJ\text{mol}^{-1}$ (bei 200 K) entspricht. Ähnliches dürfte auch für die entsprechenden, noch unbekanntesten Semibullvalene ohne Nitrilgruppen an C(3) und C(7) gelten. Angesichts der Verzögerung der Cope-Umlagerung durch die Methoxygruppen um den Faktor $3 \cdot 10^4$ gegenüber dem 3,7-Dicyansemibullvalen **1a**, die einer Erhöhung der Aktivierungsbarriere um 17 $kJ\text{mol}^{-1}$ gleichkommt, ist bemerkenswert, daß Methoxygruppen in der Allylstellung von 1,5-Hexadienen nur einen sehr geringen, und zwar beschleunigenden Einfluß haben²⁷⁾.

Wir danken Frau Dr. G. Lange für die Massenspektren sowie Frau E. Ruckdeschel und Herrn Dipl.-Chem. H. Röscher für die Hochfeld-NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung. L. M. J. und H. Q. danken der N.A.T.O. für die Förderung der Zusammenarbeit (N.A.T.O. Research Grant Nr. 1046/84). L. M. J. dankt dem D.A.A.D. für einen Studienaufenthalt 1987 in Würzburg.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen siehe Lit.^{7,8,28)}. Ausbeuten, physikalische und IR-spektroskopische Daten: Tab. 1; ¹H-NMR: Tab. 4; ¹³C-NMR: Tab. 5; Elementaranalysen: Tab. 6. — *Gaschromatographie* (GC): Gaschromatograph 1400 der Fa. Varian, 1,5-m-Glassäule mit 10% Silikonöl SE 30 auf Volaspher A₂, 60–80 μm (Fa. Merck), 35 ml N₂/min, Säulentemp. $S = 200^\circ\text{C}$, Injektortemp. $I = 230^\circ\text{C}$, Detektortemp. $D = 265^\circ\text{C}$, Integrator Chromatopac C-R1B der Fa. Shimadzu, Berechnung von Verhältnissen ohne Berücksichtigung stoffspezifischer Korrekturfaktoren. — *Dünnschichtchromatographie* (DC): Chloroform/Methanol (96:4), DC-Aluminiumfolien mit Kieselgel 60 F 254 der Fa. Merck. — *Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie* (HPLC): Flüssigkeitschromatograph LC 21 mit UV-Detektor LC 313 (254 nm) und Datenstation LC 41 der Fa. Bruker-Franzen Analytik, (250 × 4)-mm-Säule der Fa. Knauer mit LiChrosorb Si 60, 5 μm , Petrolether (50–70°C)/Essigester (9:1), 1 ml/min. — *70-eV-Massenspektren* (MS): Spektrometer CH 7 mit Datensystem SS 200 der Fa. Varian MAT, Spektrometer 8200 der Fa. Finnigan MAT, exakte Massenbestimmung mit Perfluorkerosin als Referenzsubstanz.

4-Cyan-2,2-butandicarbonsäure-dimethylester (**4a**): Zu 1.06 kg (7.26 mol) **3** gab man unter Rühren portionsweise 6.4 g einer 80proz. Suspension von Natriumhydrid (0.2 mol) in Paraffinöl. Nachdem die Gasentwicklung beendet war, tropfte man zur klaren, gelben Lösung unter Rühren langsam 403 g (7.60 mol) Acrylnitril. Die

Temperatur stieg dabei bis 60°C an. War nach 2 h der Umsatz noch unvollständig (¹H-NMR), gab man weitere 45 g (0.85 mol) Acrylnitril und 0.6 g (20 mmol) Natriumhydrid-Suspension zu. Danach wusch man mit 1 l gesättigter, wäßriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung, extrahierte dreimal mit je 200 ml Ether und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Destillation des Rückstands

Tab. 4. Chemische Verschiebungen [ppm] und Protonen-Kopplungskonstanten [Hz] in den 400-MHz-¹H-NMR-Spektren der Esternitrile **4–6**, der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate **7**, **10** und **11** und des Semibullvalens **1d** in [D_2]Chloroform

Verb.	Ringprotonen			CH ₂ -CH ₂ -CN			Me	OMe	
	H _A	H _B	H _X	² J _{AB}	³ J _{AX}	³ J _{BX}			(m)
4a ^{a)}							1.96 – 2.30	1.24	3.52
4b ^{b)}							1.38 – 1.55 2.00 – 3.80	1.47	3.71
<i>rac</i> -5/ <i>meso</i> -5 (1:1)							1.68 – 1.76 1.95 – 2.03 2.14 – 2.36 2.38 – 2.53	1.18 1.22	3.71 3.72
6a ^{c)}	2.21 2.37	2.80 2.68	3.78 3.62	-14.4 -14.4	8.6 11.0	10.3 7.3	1.88 – 1.97 2.34 – 2.48	1.01 1.04 1.28 1.34	3.71 3.76
7b ^{d)}	2.03 2.42	2.68 2.44	3.98 –	-13.0 -8.2	13.0	8.6		1.04 1.16	11.5 ^{e)}
7c ^{d)}	2.26	2.60	–	-14.4				1.08	11.5 ^{e)}
10 ^{a)}	2.26	2.69	–	-14.7				1.02	4.08
11			5.08					1.45	4.22
1d ^{f)}	(303 K) (173 K)		4.39 (4-H, 8-H) 6.21 (4-H), 2.60 (8-H)					1.16 1.10	3.85 3.49 3.99

^{a)} 200-MHz-Spektrum. — ^{b)} 90-MHz-Spektrum. — ^{c)} Diastereomerenverhältnis 55:45. — ^{d)} Tautomerengemisch **7b**:**7c** = 2:8. — ^{e)} OH-Gruppe. — ^{f)} In [D_2]Dichlormethan.

Tab. 5. Chemische Verschiebungen [ppm] in den 100-MHz-¹³C-NMR-Spektren der Esternitrile **4–6**, der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate **7**, **10** und **11** und des Semibullvalens **1d** in [D_2]Chloroform

Verb.	C=O	CN	=C-OR	C-CN	quart. C	CH ₂	Me	OMe
4a ^{a)}	170.8	118.6			52.01	12.3 30.9	19.4	52.12
<i>rac</i> -5/ <i>meso</i> -5 (1:1)	173.3 ^{b)}	119.05 119.11			51.41 51.71	13.6 ^{b)} 29.7 30.1	17.07 17.25	52.4 ^{b)}
6a ^{c)}	173.6 174.6 206.21 206.67	116.46 116.77 117.10 118.83		35.05 35.51	51.95 52.36 53.25 53.98	12.2 ^{b)} 28.2 ^{b)} 33.7 34.6	15.42 16.29 17.58 18.38	52.34 52.52
7b ^{d)}	199.6	116.17 117.10	172.8	38.4 77.2	53.33 53.84	32.0 37.6	16.22 18.01	
7c ^{d)}		116.86	175.0	75.54	53.70	36.5	17.80	
10 ^{a)}		117.0	173.5	75.9	54.1	39.1	18.1	58.9
11 ^{a)}		114.7	174.5	84.2	57.3	59.2 ^{a)}	18.7	60.2
1d	(303 K) ^{f)} (193 K) ^{g)}	116.0 114.5 117.1	60.0	C-1 C-2 C-5 C-6	93.1 (br.)	96.8 (verb.)	11.2	59.6
			54.5 63.0	85.8 175.7	108.4 74.2	149.3 42.6	9.1 12.0	58.3 59.5

^{a)} 50-MHz-Spektrum. — ^{b)} Die Signale der Isomeren überlagern sich. — ^{c)} Diastereomerenverhältnis 55:45. — ^{d)} Tautomerengemisch in [D_6]Dimethylsulfoxid, **7b**:**7c** = 2:8. — ^{e)} CHBr-Gruppe. — ^{f)} In [D_2]Dichlormethan bei 50 MHz. Die Signale von C-2 und C-6 sind bei 250–313 K im Rauschen verschwunden. — ^{g)} In [D_2]Dichlormethan bei 100 MHz. Das Lösungsmittelsignal wurde auf 53.80 ppm gesetzt.

Tab. 6. Summenformeln, Molmassen und Elementaranalysen der Esternitrile **4**–**6** und der 1,5-Dimethylbicyclo[3.3.0]octan-Derivate **7**, **10** und **11**

Verb.	Summenformel	Molmasse	Elementaranalyse			
			C	H	N	
4a	C ₉ H ₁₃ NO ₄	199.2	Ber.	54.26	6.58	7.05
			Gef.	54.97	6.80	6.80
4b	C ₈ H ₁₁ NO ₄	185.2	Ber.	51.89	5.99	7.56
			Gef.	52.26	6.31	7.19
5	C ₁₄ H ₂₀ N ₂ O ₄	280.3	Ber.	59.99	7.19	9.99
			Gef.	59.65	7.67	9.45
6	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃	248.3	Ber.	62.89	6.50	11.28
			Gef.	63.14	6.66	10.92
7	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₂	216.2	Ber.	66.65	5.59	12.95
			Gef.	66.95	5.80	12.70
10	C ₁₄ H ₁₆ N ₂ O ₂	244.3	Ber.	68.83	6.60	11.47
			Gef.	68.74	6.80	11.23
11	C ₁₄ H ₁₄ Br ₂ N ₂ O ₂	402.1	Ber.	41.82	3.51	6.97
			Gef.	41.93	3.70	6.74

lieferte 1.39 kg (96%) **4a** als farbloses, viskoses Öl mit Sdp. 100–104°C/10⁻² Torr.

4-Cyan-2,2-butandicarbonsäure-methylester (4b): Zu einer Lösung von 498 g (2.50 mol) **4a** und 10 Tropfen Phenolphthalein-Lösung (0.1proz. in Ethanol) in 450 ml Methanol tropfte man langsam unter Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 152 g (2.30 mol) 85proz. Kaliumhydroxid in 230 ml Wasser. Nach dem Farbumschlag destillierte man das Methanol i. Vak. schnell ab und extrahierte den Rückstand wiederholt mit je 200 ml Toluol. Nach Abdestillieren des Toluols i. Vak. erhielt man 30 g (6%) **4a** zurück (¹H-NMR). Die wäßrige Phase säuerte man mit konz. Salzsäure bis pH 2.5 an, extrahierte zehnmal mit je 200 ml Dichlormethan, wusch dreimal mit je 250 ml Wasser und trocknete mit Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels, zuletzt i. Vak., erhielt man 431 g (99% bez. auf umgesetztes **4a**) **4b** als farbloses Öl.

Säure-Äquivalentmasse: Ber. 185.2 Gef. 197.2, 196.4 (Titration mit 0.1 N NaOH gegen Phenolphthalein).

meso- und rac-1,6-Dicyan-3,4-dimethyl-3,4-hexandicarbonsäure-dimethylester (meso-, rac-5): In der mit Stickstoff gefüllten Elektrolyse-Apparatur⁸⁾ löste man unter Rühren 185 g (1.0 mol) **4b** in 200 ml Methanol, gab eine Lösung von 6.0 g (91 mmol) 85proz. Kaliumhydroxid in 200 ml Methanol zu, evakuierte die Apparatur mehrmals und belüftete sie mit Stickstoff. Man elektrolysierte 24–26 h unter langsamem Rühren bei 3.0 A, 35 V, 20–25°C Innentemperatur und –8°C Badtemperatur und verfolgte die Abnahme von **4b** durch Titration mit 0.1 N Natronlauge gegen Thymolphthalein, die Zunahme von **5** gaschromatographisch. Verbrauchte 1 ml Reaktionslösung weniger als 0.15 ml Natronlauge, brach man die Elektrolyse 2 h später ab, setzte 300 ml Toluol zu, destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab, löste den schwarzbraunen Rückstand in 600 ml Toluol und wusch fünfmal mit verdünnter, wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Die wäßrigen Phasen extrahierte man dreimal mit je 200 ml Toluol. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat destillierte man das Toluol i. Vak. ab und den schwarzen Rückstand in einer speziellen Kurzwegdestillationsapparatur⁸⁾. Nach leichter flüchtigen Bestandteilen [Sdp. bis 100°C (Bad)/10⁻² Torr] erhielt man bei 140–190°C (Bad)/10⁻⁵ Torr 30.4 g (22%) **5** als hochviskoses, bernsteinfarbenes Öl und nach erneuter Destillation 30.2 g (21%) **5** als hellgelbes, viskoses Öl mit 99% Reinheit (GC). – MS: *m/z* (%) = 249 (13) [M⁺ – MeO], 221

(16) [M⁺ – CO₂Me], 168 (9) [M⁺ – CO₂Me – CH₂=CHCN], 162 (7) [M⁺ – 2 CO₂Me], 161 (29), 140 (20), 101 (100).

3-Cyan-*r*-5-(2-cyanethyl)-*c*-1,*t*-5-dimethyl-4-oxocyclopentancarbonsäure-methylester (6a, Diastereomergemisch), 6-Hydroxy-*r*-1,*c*-5-dimethyl-2-oxobicyclo[3.3.0]oct-6-en-3,7-dicarbonitril (7b), 2,6-Dihydroxy-*r*-1,*c*-5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-3,7-dicarbonitril (7c): Unter Rühren und Eiskühlung tropfte man bei 25°C (N₂-Atmosphäre) zu einer Lösung von 81.5 g (0.73 mol) frisch sublimiertem Kalium-*tert*-butylat in 0.7 l Tetrahydrofuran eine Lösung von 50.9 g (0.18 mol) **5** in 0.5 l Toluol, gab 1.5 l Toluol und 0.5 l Wasser zu und leitete 1.5 h einen kräftigen Kohlendioxid-Strom ein. Man extrahierte **7b,c** dreimal mit je 0.6 l gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und wusch die wäßrige Phase dreimal mit je 0.6 l Dichlormethan (→ **6a**). Man säuerte die wäßrige Phase vorsichtig mit 200 ml kalter (ca. 5°C) konz. Salzsäure bis pH = 1–2 an, extrahierte **7b,c** (DC, R_f = 0.16, 0.12) viermal mit je 0.5 l Dichlormethan, destillierte das Lösungsmittel bis auf 0.75 l ab, filtrierte durch eine Schicht Aktivkohle und überführte **7b,c** durch Schüttein mit gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung (5 × 0.3 l) erneut in das Natriumsalz, wobei der Rest **6a** in der organischen Phase blieb. Nach Ansäuern der wäßrigen Phase mit 55 ml konz. Salzsäure extrahierte man **7b,c** mit Dichlormethan, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Den braunen, stechend riechenden Rückstand löste man in 75 ml heißem Ethanol, kühlte langsam bis –35°C und erhielt 10.0 g **7b,c** als farbloses Pulver mit Schmp. 160–163°C, aus der eingeengten Mutterlauge 2.00 g mit Schmp. 154–158°C und 1.20 g mit Schmp. 164–166°C. – MS: *m/z* (%) = 216 (10) [M⁺], 201 (2) [M⁺ – Me], 175 (3), 147 (4), 136 (16), 135 (78), 80 (17), 57 (100).

Aus den vereinigten Lösungen von **6a** destillierte man i. Vak. das Lösungsmittel bis auf 0.75 l ab, schüttelte mit Aktivkohle, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte den Rest des Lösungsmittels i. Vak. ab. Den braunen, stechend riechenden Rückstand löste man in 95 ml heißem Ethanol und 5 ml Wasser. In 6 d bei –30°C kristallisierten 12.1 g **6a** als farblose Nadeln (DC, R_f = 0.56). – MS: *m/z* (%) = 248 (0.5) [M⁺], 221 (0.9) [M⁺ – HCN], 196 (4) [M⁺ – CH₂=CCN], 195 (31) [M⁺ – CH₂=CHCN], 141 (100).

Bei einem Ansatz mit 10.7 mmol **5**, wäßriger Aufarbeitung mit gesättigter, wäßriger Kaliumdihydrogenphosphat-Lösung und anschließender Blitzchromatographie an Kieselgel eluierte man mit Chloroform nacheinander 0.84 g (63%) **6** mit Schmp. 83–89°C und 0.71 g (61%) **7** mit Schmp. 158–168°C.

2,6-Dimethoxy-*r*-1,*c*-5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-3,7-dicarbonitril (10): Zu einer Lösung von 2.57 g (11.9 mmol) **7b,c** in 100 ml Tetrahydrofuran gab man bei 0°C eine destillierte Lösung von 1.0 g (24 mmol) Diazomethan in 140 ml Ether, deren Gehalt durch Titration²⁹⁾ bestimmt worden war. Nach Ende der Gasentwicklung ließ man die Mischung auf 20–25°C erwärmen und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Blitzchromatographie mit Petrolether (30–50°C)/Essigester (70:30) lieferte 2.48 g (85%) **10** als farblose Kristalle.

***c*-4,*c*-8-Dibrom-2,6-dimethoxy-*r*-1,*c*-5-dimethylbicyclo[3.3.0]octa-2,6-dien-3,7-dicarbonitril (11)**: Eine Suspension von 2.3 g (9.4 mmol) **10** und 3.5 g (19.7 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 40 ml trockenem Dichlormethan erhitzte man unter Rühren und Rückfluß und bestrahlte sie mit einer 200-W-Tageslicht-Lampe (Philips). Nach 0.5 h färbte sich die Lösung gelb, und nach 1.5 h war **10** vollständig umgesetzt [HPLC, Petrolether (30–50°C)/Essigester (80:20)]. Man wusch die Lösung mit 50 ml Wasser und extrahierte das Wasser dreimal mit je 10 ml Dichlormethan. Blitzchromatographie mit Pe-

trolether (30–50°C)/Essigester (85:15) ergab 1.8 g **11** als farblose Kristalle mit Schmp. 161–164°C (Zers.).

2,6-Dimethoxy-1,5-dimethyltricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octa-3,6-dien-3,7-dicarbonitril (**1d**): a) Eine Lösung von 83 mg (0.21 mmol) **11** in 50 ml Tetrahydrofuran erhitzte man unter Rühren (Ar-Atmosphäre) mit 0.4 g Zink/Kupfer²¹⁾ zum Sieden und verfolgte die Reaktion durch HPLC [Petrolether (30–50°C)/Essigester (80:20)]. Nach 1 h war die Reaktion beendet. Man gab 50 ml Petrolether (30–50°C) zu, filtrierte unter Argon durch eine (2 × 5)-cm-Schicht Kieselgur, wusch dreimal mit entgastem Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel ab. Blitzchromatographie mit Dichlormethan ergab 21 mg (42%) **1d** als gelbes Öl mit 96% Reinheit (HPLC).

b) Eine Suspension von 1.94 g (7.94 mmol) **10** und 3.0 g (17 mmol) *N*-Bromsuccinimid in 70 ml Dichlormethan wurde unter Rühren und Bestrahlen mit einer 200-W-Lampe zum Rückfluß erhitzt (Ar-Atmosphäre). Nach 1.5 h (HPLC-Kontrolle) gab man 20 g Zink/Kupfer zu und erhitzte erneut zum Sieden. Nach 1.5 h (HPLC-Kontrolle) filtrierte man unter Argon durch eine (3 × 10)-cm-Schicht Kieselgur, wusch dreimal mit je 100 ml entgastem Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel bis auf 5 ml ab. Blitzchromatographie mit Dichlormethan ergab 450 mg (23%) **1d** als gelbes Öl mit 98% Reinheit (HPLC). Mitteldruckchromatographie mit Petrolether (30–50°C)/Essigester (80:20) lieferte 170 mg farbloses, kristallines, teilweise öliges Produkt, das sich während der Sublimation bei 80–90°C (Bad)/10⁻⁵ Torr (Kühlfinger –10°C) braun färbte und 40 mg farblose und 50 mg gelbe Kristalle ergab. – UV (Hexan): λ_{max} (lg ε): 220 nm (3.150), 237 (3.122), 291 (2.842). – MS: *m/z* (%) = 242 (55) [M⁺], 227 (100) [M⁺ – Me], 212 (15) [M⁺ – 2 Me], 211 (9) [M⁺ – OMe], 199 (11), 195 (28) [M⁺ – MeOH – Me], 168 (9), 167 (39), 141 (12), (19).

C₁₄H₁₄N₂O₂ Ber. 242.1055 Gef. 242.1060 (MS)

CAS-Registry-Nummern

1d: 114789-64-9 / **3**: 609-02-9 / **4a**: 53657-86-6 / **4b**: 114789-68-3 / *rac*-**5**: 114789-65-0 / *meso*-**5**: 114789-69-4 / **6a**: 114789-66-1 / **7c**: 114789-67-2 / **10**: 114789-70-7 / **11**: 114789-71-8

- ¹⁾ Die Ergebnisse sind zum größten Teil der Dissertation von C. A. Klaubert, Univ. Würzburg, 1987, entnommen.
²⁾ H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, G. L. Grunewald, M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3316; A. K. Cheng, F. A. L. Anet, J. Mioduski, J. Meinwald, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 2887.
³⁾ R. D. Miller, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7396; V. Macho, R. D. Miller, C. S. Yannoni, *ibid.* **105** (1983) 3735; J. R. Lyerla, C. S. Yannoni, C. A. Fyfe, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 208.
⁴⁾ ^{4a)} I. Sellner, H. Schuster, H. Sichert, J. Sauer, H. Nöth, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3751. – ^{4b)} C. Schnieders, K. Müllen, C. Braig, H. Schuster, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 749.
⁵⁾ H. Quast, J. Christ, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1154.

- ⁶⁾ J. N. Sherwood (Hrsg.), *The Plastically Crystalline State*, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1979.
⁷⁾ H. Quast, Y. Görlach, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, L. M. Jackman, G. Ibar, A. J. Freyer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1801.
⁸⁾ H. Quast, J. Christ, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1180.
⁹⁾ Lit.⁵⁾ und dort zitierte Arbeiten.
¹⁰⁾ M. F. Ansell, D. H. Hey, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1683; J. Smrt, F. Sorm, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **18** (1953) 131; E. D. Bergmann, D. Ginsburg, R. Pappo, *Org. React.* **10** (1959) 179.
¹¹⁾ M. Wahren, *Z. Chem.* **9** (1969) 241.
¹²⁾ IR-Spektren von α-Cyanketonen und ihren Enolen: M. E. Kuehne, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 5400; S. S. Kulp, R. W. Schmoey, D. E. Freeze, J. Buzas, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 453; B. Föhlich, R. Herter, E. Wolf, J. J. Stezowski, E. Eckle, *Chem. Ber.* **115** (1982) 355.
¹³⁾ Das Keto-Enol-Tautomerie-Gleichgewicht von α-Cyancyclopentanone wird anscheinend stark vom Solvens beeinflusst. In Dioxan liegt nur 1% (IR)¹⁴⁾, in [D]Chloroform liegen 47% (¹H-NMR)¹⁵⁾ als Enol vor.
¹⁴⁾ S. S. Kulp, J. D. Lipko, *J. Chem. Eng. Data* **26** (1981) 420.
¹⁵⁾ C. Rodriguez, A.-M. Lamazouere, J. Sotiropoulos, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **291** (1980) 179.
¹⁶⁾ R. Askani, M. Littmann, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5519.
¹⁷⁾ K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **98** (1986) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 312.
¹⁸⁾ G. Hesse in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. 6/1d, S. 1, Thieme, Stuttgart 1978.
¹⁹⁾ P. Camps, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 4067.
²⁰⁾ F. Arndt, H. Scholz, E. Frobel, *Liebigs Ann. Chem.* **521** (1936) 95; F. Arndt, L. Loewe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71** (1938) 1631; H. Dahn, H. Hauth, *Helv. Chem. Acta* **47** (1964) 1424; M. Cariou, *Bull. Chim. Soc. Fr.* **1969**, 198. Zusammenfassung über α-Cyanketone: M. H. Elmagdi, M. R. H. Elmoghayar, G. E. H. Elgemeie, *Synthesis* **1984**, 1.
²¹⁾ D. Wendisch in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Hrsg.), 4. Aufl., Bd. 4/3, S. 32, Thieme, Stuttgart 1971; T. F. Corbin, R. C. Hahn, H. Shechter, *Org. Synth., Coll. Vol. 5* (1973) 328.
²²⁾ W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2923.
²³⁾ G. Helmchen, B. Glatz, *Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie*, Univ. Stuttgart 1978; E. Ade, G. Helmchen, G. Heiligenmann, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1137.
²⁴⁾ G. Binsch, H. Kessler, *Angew. Chem.* **92** (1980) 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 411.
²⁵⁾ G. Binsch, in *Dynamic NMR Spectroscopy* (L. M. Jackman, F. A. Cotton, Hrsg.), 1. Aufl., S. 45, Academic Press, New York 1975.
²⁶⁾ D. A. Kleier und G. Binsch, *DNMR3: A Computerprogram for the Calculation of Complex Exchange-Broadened NMR Spectra. Modified Version for Spin Systems Exhibiting Magnetic Equivalence or Symmetry*, Program 165, Quantum Chemistry Exchange, Indiana University, Bloomington, Ind., USA, 1969.
²⁷⁾ M. Dollinger, W. Henning, W. Kirmse, *Chem. Ber.* **115**, 2309 (1982); J. S. Locke, *Dissertation*, Department of Chemistry, Northeastern University, Boston, Mass., USA, 1981; *Chem. Abstr.* **99** (1983) 87451 p; J. S. Locke, A. Viola, *Abstracts, 181st ACS National Meeting*, Atlanta, 29. März–3. April 1981.
²⁸⁾ H. Quast, T. Herkert, C. A. Klaubert, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 965; H. Quast, C. A. Klaubert, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **121** (1988) 131.
²⁹⁾ L. Gattermann, T. Wieland, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 43. Aufl., S. 627, Walter de Gruyter, Berlin 1982.

[87/88]