

Zerfall von Bicyclo[3.1.0]hexan-*exo*-6-diazonium-Ionen

Wolfgang Kirmse* und Georg Hellwig

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

Eingegangen am 19. September 1988

Keywords: Bicyclo[3.1.0]hex-6-yl derivatives / Diazonium ions / Electrocyclic reactions / Nucleophilic displacement

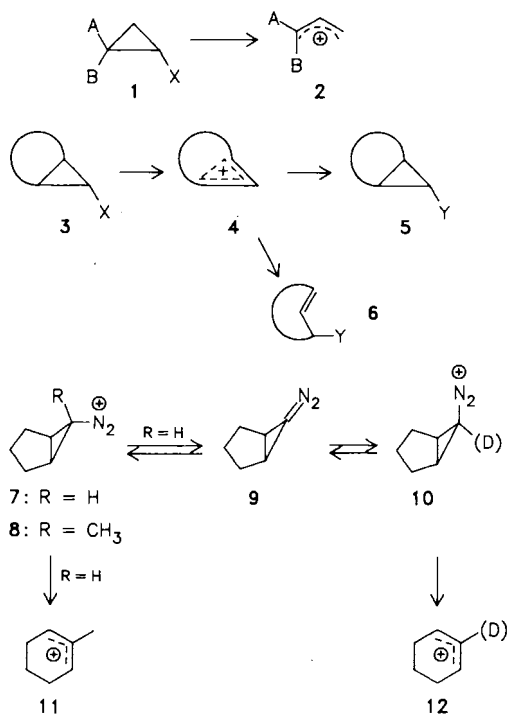
Deamination Reactions, 51¹⁾. — Decomposition of Bicyclo[3.1.0]hexan-*exo*-6-diazonium Ions

The nitrous acid deamination of the amine **13**, the copper(II)-induced cleavage of the nitrosoarea **19**, and the thermolysis of the nitrosoamide **20** were used to generate the diazonium ion **7**. In contrast to previous work, performed in the presence of base, the neutral to weakly acidic conditions of the present study afforded substantial fractions (30–40%) of bicyclo[3.1.0]hex-*exo*-6-yl products (**15**). Small quantities of bicyclo[3.1.0]hex-*endo*-6-yl (**14**), bicyclo[3.1.0]hex-2-yl (**25**, **26**), and 3-cyclohexen-1-yl (**27**) derivatives were also detected, the latter arising by a 1,3-hydride shift. These results, unprecedented with higher homologs of **7**, suggest a largely "classical" bicyclo[3.1.0]hex-6-yl cation (**21**) as the initially formed intermediate. Capture of **21** is thought to compete with disrotatory transformation to the cyclohexenyl cation **12**.

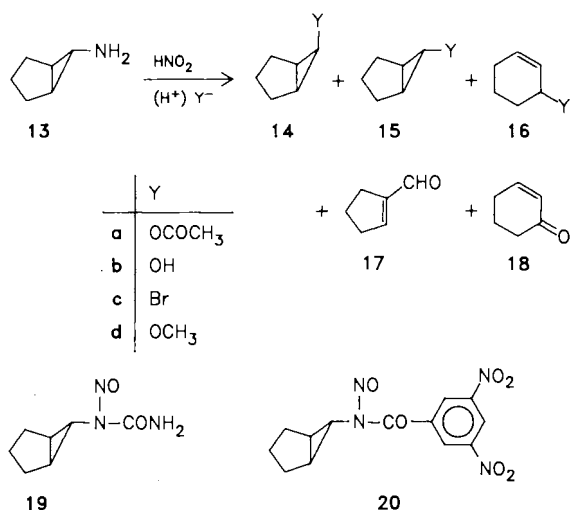
Heterolysen von Cyclopropanderivaten (**1**) verlaufen in der Regel unter konzertierter, disrotatorischer Ringöffnung zu Allylkationen **2**²⁾. Substituenten in *trans*-Stellung zur Abgangsgruppe drehen nach außen, *cis*-Substituenten nach innen. Auch Cyclopropandiazonium-Ionen reagieren in diesem Sinne, wie durch D-Markierung nachgewiesen³⁾. Bei Bicyclo[*n*.1.0]alkan-Derivaten mit *exo*-Abgangsgruppe (**3**) kann entgegenwirkende Ringspannung die Öffnung des Cyclopropanrings ganz oder teilweise verhindern. Als Zwischenstufen werden „halbgeöffnete“ Cyclopropylkationen **4** postuliert^{2,4)}, die mit Nucleophilen *exo*-Bicyclo[*n*.1.0]alkan-Derivate **5** und/oder *trans*-Cycloalkenderivate **6** ergeben. Mit $n = 6$ ⁵⁾ und $n = 5$ ^{6,7)} sind Produkte des Typs **6** isolierbar; mit $n = 4$ konnten sie durch Diels-Alder-Reaktionen⁸⁾ oder durch Komplexierung mit AgClO₄⁹⁾ abgefangen werden. Die aus Bicyclo[3.1.0]hexan-*exo*-6-diazonium-Ionen (**7**) hervorgehenden Zwischenstufen sollten Cyclopropylkationen noch näher kommen. Unter den seinerzeit angewandten Reaktionsbedingungen konnte jedoch der Zerfall von **7** nicht beobachtet werden, da rasche basenkatalysierte Epimerisierung zum *endo*-Diazonium-Ion **10** erfolgte (in deuterierten Lösungsmitteln wurde 6-H von **10** bzw. 2-H von **12** vollständig ausgetauscht)⁶⁾. Eine *endo*-6-Methylgruppe verhindert die Epimerisierung, doch entstanden auch aus **8** nur vom 2-Methylcyclohexenylkation **11** abgeleitete Produkte¹⁰⁾. Hier ermöglicht die ladungsstabilisierende Methylgruppe einen nicht-konzertierten Reaktionsverlauf (bereits 1-Methylcyclopropandiazonium-Ionen öffnen mit verminderter Stereoselektivität¹¹⁾). Wir haben deshalb erneut Versuche zum Zerfall von **7** durchgeführt.

Zur Erzeugung von **7** in saurer Lösung bietet sich die Diazotierung des Amins **13** mit salpetriger Säure an. In Eisessig erhielten wir 2-Cyclohexen-1-ylacetat (**16a**) und Bicyclo[3.1.0]hex-*exo*-6-ylacetat (**15a**) im Verhältnis 3:1. Ein Nebenprodukt (0,6%), mög-

licherweise das *endo*-Acetat **14a**, konnte nicht sicher identifiziert werden. Die Desaminierung in Wasser sollte neben 2-Cyclohexen-1-ol (**16b**) Cyclopropanole liefern, die unter den Reaktionsbedingungen nicht beständig sind. 1-Cyclopenten-1-carbaldehyd (**17**) und (z. T.) 2-Cyclohexen-1-on (**18**) können Folgeprodukte von **15b** sein. Zur Bildung stabilerer tricyclischer Produkte hatte sich schon mehrfach die Desaminierung in Gegenwart von Lithiumbromid bewährt^{8,12)}. Entsprechende Versuche mit **13** (Tab. 1) führten zum Nachweis der 6-Brombicyclo[3.1.0]hexane **14c** und **15c**. Das *endo*-Isomere **14c**¹³⁾ entging der Umlagerung in 3-Brom-1-cyclohexen jedoch nur unter extrem milden GC-Bedingungen, welche die quantitative Erfassung der übrigen Produkte erschwerten. In Desaminierungsansätzen wurde teilweise Solvolyse von **14c** zu **16b** beobachtet, selbst bei Überschichtung mit Pentan.

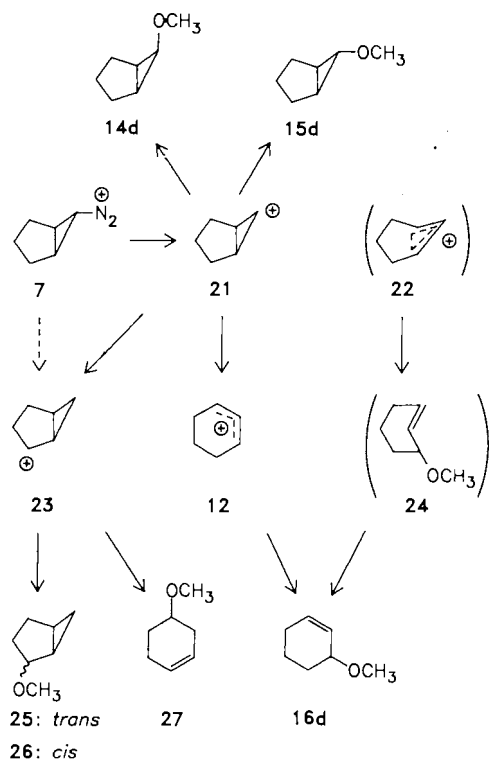


Wir bemühten uns deshalb, das Diazonium-Ion **7** in Methanol zu erzeugen und die Zwischenstufen seines Zerfalls in Form der beständigen Methylether abzufangen. Durch Katalyse mit Kupfer(II)-Salzen gelingt die Spaltung von *N*-Alkyl-*N*-nitrosoharnstoffen unter neutralen Bedingungen⁸⁾. Man vermutet, daß Komplexierung die Acidität der N–H-Bindungen erhöht, so daß Deprotonierung bereits durch das Lösungsmittel erfolgt. Bei Zugabe von zwei Äquivalenten wasserfreiem Kupfer(II)-sulfat zu einer Lösung des Nitrosoharnstoffs **19** in Methanol entstanden neben **14d**, **15d** und **16d**

Tab. 1. Desaminierung von 13 mit NaNO₂ (25°C)

Solvens, Zusätze	14	15	16	17	18	Ausb. (%)
HOAc	0.6 ^{a)}	27.7	71.7	—	—	—
H ₂ O (pH 3.5)	—	—	79.7	13.5	6.8	11
0.5 M LiBr	0.7	13.1	81.0	2.9	2.3	7
2 M LiBr	2.2	27.1	68.7	0.5	1.5	22
4 M LiBr	2.3	25.4	67.8	1.5	3.0	27

^{a)} Nicht sicher identifiziert.



in kleinen, aber gut reproduzierbaren Mengen drei weitere Produkte (25–27), die sich vom Bicyclo[3.1.0]hex-2-yl-Kation 23 ableiten (Tab. 2). In ähnlichem Verhältnis wie hier (25:26:27 = 42:43:24; Mittelwert aus Tab. 2) traten die entsprechenden Alkohole bei der Erzeugung von 23 aus den Dinitrobenzoaten¹⁴⁾,

Chloriden¹⁵⁾ und Aminen¹⁵⁾ in Wasser bzw. Wasser/Aceton auf (48:33:19; Mittelwert aller Literaturdaten). Die Kupfer(II)-katalysierte Spaltung von 19 in CH₃OD führte zu partiellem D-Einbau in der 6-Position von 15d (27%) und in der 2-Position von 16d (49%, Tab. 3).

Demnach ist die Diazoverbindung 9 auch unter diesen Bedingungen noch am Reaktionsgeschehen beteiligt. Jedoch findet man ca. 50% deuteriumfreies 3-Methoxy-1-cyclohexen (16d), das nicht durch *exo*→*endo*-Epimerisierung (7→10) entstanden sein kann.

Tab. 2. Kupfersulfat-induzierte Spaltung von 19 und Thermolyse von 20 in Methanol

Bedingungen	Temp. [°C]	14d	15d	16d	25	26	27	Ausb. (%)
19, CuSO ₄ (2 Äq.)	–15	0.8	33.4	61.4	1.94	1.60	0.81	65
	0	0.8	34.6	59.9	2.11	1.67	1.00	65
	25	0.7	34.5	59.8	2.10	1.68	1.11	65
	65	0.5	32.7	61.4	2.12	1.65	1.28	65
20, CH ₃ OH	25	0.8	39.0	54.6	2.29	1.83	1.42	—
	50	0.8	42.2	50.7	2.72	1.98	1.72	—
20, CH ₃ OH/ Pentan (1:1)	25	0.6	20.9	75.7	1.13	0.96	0.74	69
20, CH ₃ OH/ Furan (1:1)	25	0.4	12.9	84.3	1.00	0.87	0.60	—

Tab. 3. Deuterium-Einbau bei Umsetzungen von 19 und 20

Bedingungen	mol D/mol	
	15d	16d
19, CH ₃ OD, 2 Äq. CuSO ₄ , 25°C	0.27	0.59
20, CH ₃ OD	0.00	0.04

Es galt nun, die Deprotonierung des *exo*-Diazonium-Ions 7 noch stärker zu unterdrücken. Die Thermolyse von Nitrosamiden hat sich seit den Pionierarbeiten von Huisgen¹⁶⁾ und White¹⁷⁾ zur Erzeugung aliphatischer Diazonium-Ionen bewährt¹⁸⁾. Für unser Vorhaben eignete sich das labile Nitrosamid 20, das in Methanol schon bei Raumtemperatur langsam zerfiel. Die Produktverteilung war ähnlich der mit 19 erhaltenen (Tab. 2), doch entstanden in CH₃OD 15d und 16d praktisch ohne D-Einbau (Tab. 3). Für die Bildung von 16d aus 7 sind unter diesen Bedingungen zwei Wege denkbar; a) Nicht-konzertierter Zerfall von 7 zum Bicyclo[3.1.0]hex-6-yl-Kation 21, das teils zu 14d und 15d abgefangen wird, teils zum Cyclohexenylkation 12 umlagert. b) Konzertierte Stickstoffabspaltung und Aufweitung der C-1–C-5-Bindung zum „halbgeöffneten“ Bicyclohexylkation 22, nucleophile Substitution von 22 zu 15d und 3-Methoxy-*trans*-cyclohexen 24, Isomerisierung des stark gespannten 24 zu 16d. Wir konnten kein Cycloaddukt von 24 nachweisen, wenn 20 in Methanol/Furan (1:1) umgesetzt wurde. Auch die Produktverteilung gab keinen Hinweis darauf, daß eine Vorstufe von 16d durch Furan abgefangen wird (Tab. 2). Furan bewirkte ähnlich wie das „inerte“ Pentan eine Zunahme von 16d auf Kosten von 15d.

Neuartige, von homologen Bicyclo[*n*.1.0]alkandiazonium-Ionen nicht bekannte Reaktionen von 7 sind die Bildung von *endo*-6-Bicyclo[3.1.0]hexanderivaten (14) und die 1,3-H-Verschiebung zu 23. Beide Prozesse sind mit dem *exo*-selektiven, delokalisierten Kation 22 nicht zu erklären. Ferner spricht der „Verdünnungseffekt“

von Pentan und Furan dafür, daß **15d** und **16d** aus zwei sukzessiv auftretenden Intermediaten (**21**, **12**) hervorgehen und nicht aus einer gemeinsamen Vorstufe (**22**). Andererseits zeigt fehlende Temperaturabhängigkeit (Tab. 2), daß die Ringöffnung keine signifikante Aktivierungsenergie benötigt. Zusammenfassend folgern wir aus unseren Ergebnissen, daß die primär aus **7** gebildete Zwischenstufe einem „klassischen“ Bicyclo[3.1.0]hex-6-yl-Kation (**21**) nahekommt.

Experimenteller Teil

Bicyclo[3.1.0]hexan-exo-6-amin (**13**): Zu 6.3 g (50 mmol) Bicyclo[3.1.0]hexan-exo-6-carbonsäure⁶⁾ in 10 ml Wasser und 20 ml Aceton tropfte man bei 0°C zunächst 5.9 g (58 mmol) Triethylamin in 90 ml Aceton und anschließend 7.2 g (60 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 25 ml Aceton. Nach 30 min gab man bei 0°C langsam 5.0 g (75 mmol) Natriumazid in 20 ml Wasser zu, rührte 1 h bei 0°C, goß in Eiswasser und schüttelte mehrmals mit Toluol aus. Die vereinigten Toluol-Lösungen wurden mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 30°C auf 60 ml eingengt (IR: $\nu_{\text{N}_3} = 2150 \text{ cm}^{-1}$). Diese Lösung tropfte man in einen Kolben mit Rührer und Rückflußkühler, der auf 115–120°C vorgeheizt war. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 min unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemp. abgekühlt (IR: $\nu_{\text{NCO}} = 2260 \text{ cm}^{-1}$) und mit 15 ml konz. Salzsäure 15 min kräftig gerührt. Die wäßrige Phase wusch man mit Pentan, engte i. Vak. zur Trockene ein und versetzte mit 50 ml 10proz. Kalilauge. Man schüttelte mehrmals mit Pentan aus, wusch die vereinigten Pentanauszüge mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung und trocknete mit Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels (Vigreux-Kolonne) und Kurzwegdestillation erhielt man 3.5 g (65%) ca. 90proz. **13**, das durch PGC (5 m Carbowax + KOH, 140°C) weiter gereinigt wurde. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.03 \text{ t } (J = 1.8 \text{ Hz, 1H}), 1.9-0.7 \text{ (10H, darin 1.49 s, NH}_2\text{)}$.

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$ (97.2) Ber. C 74.14 H 11.41 N 14.42
Gef. C 74.09 H 11.42 N 14.41

Zu 97 mg (1 mmol) **13** in 2 ml Eisessig gab man unter Rühren bei 15°C innerhalb 1 h 141 mg (2 mmol) Natriumnitrit. Nach 1 h bei 15°C und 16 h bei Raumtemp. goß man in 10 ml Wasser und schüttelte mehrmals mit Pentan aus. Die vereinigten Pentanauszüge wusch man bis zur neutralen Reaktion mit NaHCO₃-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat, engte ein und analysierte gaschromatographisch (44 m OV 101, 80°C): **14a** (?) 34.6, **15a**¹⁹⁾ 35.8, **16a**²⁰⁾ 36.5 min. Das unvollständig beschriebene **15a**¹⁹⁾ wurde aus einem präparativen Ansatz (10 mmol **13**) durch HPLC (Kieselgel Si 60, 5 μ , *n*-Hexan/Ether 98:2) und PGC (3 m QF 1, 110°C) abgetrennt: ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 3.79 \text{ t } (J = 1.1 \text{ Hz, 1H}), 2.00 \text{ s } (3\text{H}), 2.0-0.7 \text{ (8H)}$.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ (140.2) Ber. C 68.55 H 8.63
Gef. C 68.53 H 8.56

Eine Lösung von 20 mg (0.15 mmol) **13** und 50 mg (0.7 mmol) Natriumnitrit in 10 ml Wasser bzw. Lithiumbromid-Lösung wurde mit verd. Perchlorsäure auf pH 3.5–4 (Glaselektrode) gebracht und 5–6 h bei Raumtemp. gerührt. Man schüttelte mit Ether aus, wusch die Etherauszüge mit Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und analysierte gaschromatographisch (12.5 m Carbowax, 40°C): **15c**¹³⁾ 4.3, **14c**¹³⁾ 6.1, **17**²¹⁾ 7.1, **18** 15.1, **16b** 19.0 min. **14c** blieb nur bei niedriger Injektor-Temperatur (50°C) unzersetzt; dies führte zu Peakverbreiterung und mäßiger Reproduzierbarkeit; Ergebnisse in Tab. 1.

Spaltung von N-Bicyclo[3.1.0]hex-exo-6-yl-N-nitrosoharnstoff (**19**): 34 mg (0.2 mmol) **19**⁶⁾ in 1 ml trockenem Methanol wurden

mit 66 mg (0.4 mmol) wasserfreiem Kupfer(II)-sulfat versetzt. Nach Ende der Stickstoffentwicklung gab man 4 ml Wasser zu und schüttelte mehrmals mit Pentan aus. Die vereinigten Pentanauszüge wurden mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, destillativ auf 1–2 ml eingengt und gaschromatographisch analysiert (144 m Carbowax + KOH, 60°C): **14d**²²⁾ 45.4, **15d**²²⁾ 49.6, **25**²³⁾ 56.0, **26**²³⁾ 57.8, **27**²⁴⁾ 58.6, **16d**^{6,25)} 63.2 min (157 m Marlophen, 60°C, gab die gleiche Elutionsfolge, aber schlechtere Trennung von **26** und **27**); Ergebnisse in Tab. 2. Zur Bestimmung des D-Einbaus wurden 5 mmol **19** in CH₃OD umgesetzt. Nach Abtrennung von **15d** und **16d** durch PGC (4.5 m Carbowax + KOH, 90°C) wurde der D-Gehalt massenspektrometrisch (M^+ , 11.5 eV) und mittels ²H-NMR (in CCl₄ mit CDCl₃ als Standard; **15d** $\delta = 2.8$, **16d** $\delta = 5.7$) bestimmt; Ergebnisse in Tab. 3.

N-(Bicyclo[3.1.0]hex-exo-6-yl)-3,5-dinitro-N-nitrosobenzamid (**20**): Zu 1.95 g (20 mmol) **13** in 30 ml trockenem Pyridin gab man unter Eiskühlung 5.3 g (23 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid. Man rührte 30 min bei Raumtemp. und 45 min bei 40°C, goß auf Eis und gab festes NaHCO₃ zu, bis die CO₂-Entwicklung aufhörte. Das ausgefallene *N*-(Bicyclo[3.1.0]hex-exo-6-yl)-3,5-dinitrobenzamid wurde abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 4.8 g (82%), Schmp. 203–204°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.12 \text{ t } (J = 2.1 \text{ Hz, 1H}), 8.92 \text{ d } (J = 2.1 \text{ Hz, 2H}), 6.59 \text{ s, br } (1\text{H}), 2.73 \text{ dt } (J = 3.3 \text{ und } 1.8 \text{ Hz, 1H}), 2.1-0.7 \text{ m } (8\text{H})$.

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$ (291.3) Ber. C 53.61 H 4.50 N 14.43
Gef. C 53.71 H 4.56 N 14.32

Zu 0.30 g (1.03 mmol) Amid in 1 ml Eisessig und 15 ml Acetanhydrid gab man bei 0°C innerhalb von 4 h 1.5 g (22 mmol) gepulvertes Natriumnitrit. Man rührte weitere 4 h bei 0°C und goß dann in 100 ml Eis/Wasser. Nach ca. 5 min fiel ein gelber, kristalliner Niederschlag aus, der rasch abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser und kaltem *n*-Hexan gewaschen (< 5°C) und 20 min i. Ölpumpenvak. bei 10°C getrocknet wurde; Ausb. 0.31 g (94%). **20** zersetzte sich bereits bei Raumtemp., war aber bei –20°C mehrere Tage haltbar.

32 mg (0.1 mmol) **20** in 1 ml trockenem Methanol wurden bis zum Ende der Stickstoffentwicklung gerührt (1 d bei 25°C, 3 h bei 50°C). Nach Kurzwegdestillation i. Ölpumpenvak. (Badtemp. 80°C) wurden die flüchtigen Produkte gaschromatographisch analysiert (wie oben); Ergebnisse in Tab. 2. Zur Bestimmung des D-Einbaus wurden 1.5 g (4.7 mmol) **20** in 30 ml CH₃OD bei 25°C umgesetzt (2 d). Nach Kurzwegdestillation verteilte man zwischen Wasser und Pentan, isolierte **15d** durch PGC und wertete deren Massenspektren aus (Tab. 3). Bei Umsetzungen in Methanol/Furan (1:1) wurden < 2% an Produkten höherer Retentionszeit gefunden (40 m OC 101, 140°C).

CAS-Registry-Nummern

7: 117688-39-8 / **12**: 38132-10-4 / **13**: 29623-43-6 / **14c**: 56431-68-6 / **14d**: 2988-80-9 / **15a**: 117688-35-4 / **15c**: 56431-69-7 / **15d**: 3101-31-3 / **15** (Y = CO₂H): 4971-24-8 / **15** (Y = 3,5-(NO₂)₂C₆H₃-CON(NO)): 117688-37-6 / **16a**: 14447-34-8 / **16b**: 822-67-3 / **16c**: 1521-51-3 / **16d**: 2699-13-0 / **17**: 6140-65-4 / **18**: 930-68-7 / **19**: 30257-27-3 / **20**: 117688-36-5 / **21**: 117688-38-7 / **25**: 694-99-5 / **26**: 695-00-1 / H₂: 1333-74-0

¹⁾ 50. Mitteilung: W. Kirmse, U. Mrotzcek, *Chem. Ber.* **121** (1988) 909.

²⁾ Zusammenfassungen: ^{2a)} U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **80** (1968) 603; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **7** (1968) 588. — ^{2b)} T. S. Sorensen, A. Rauk in *Pericyclic Reactions* (A. P. Marchand, R. E. Lehr, Hrgs.), Bd. II, S. 1, Academic Press, New York 1977.

- ³⁾ W. Kirmse, T. Engbert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 228.
- ⁴⁾ P. v. R. Schleyer, M. Bremer, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 2362, und dort zitierte theoretische Arbeiten.
- ⁵⁾ W. Kirmse, G. Hellwig, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2744.
- ⁶⁾ W. Kirmse, F. Scheidt, *Chem. Ber.* **103** (1970) 3711.
- ⁷⁾ W. Kirmse, U. Richarz, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1883.
- ⁸⁾ W. Kirmse, H. Jendralla, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1857, 1873.
- ⁹⁾ H. Jendralla, *Angew. Chem.* **92** (1980) 1068; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 1032.
- ¹⁰⁾ H. Jendralla, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3585.
- ¹¹⁾ W. Kirmse, J. Rode, K. Rode, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3672.
- ¹²⁾ T. Engbert, W. Kirmse, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1689.
- ¹³⁾ D. Seyferth, R. L. Lambert, Jr., M. Massol, *J. Organomet. Chem.* **88** (1975) 255.
- ¹⁴⁾ ^{14a)} R. M. McDonald, G. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 5078. — ^{14b)} E. C. Friedrich, M. A. Saleh, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2617.
- ¹⁵⁾ A. S. Bloss, P. R. Brook, R. M. Ellam, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1973**, 2165.
- ¹⁶⁾ R. Huisgen, C. Rüchardt, *Liebigs Ann. Chem.* **601** (1956) 1.
- ¹⁷⁾ E. H. White, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 6014.
- ¹⁸⁾ Zusammenfassung: E. H. White, D. J. Woodcock in *The Chemistry of Amino Group* (S. Patai, Hrsg.), S. 407, Interscience, London 1968.
- ¹⁹⁾ T. M. Su, *Dissertation*, Princeton University, 1971; zitiert in P. v. R. Schleyer, W. F. Sliwinski, G. W. Van Dine, U. Schöllkopf, J. Paust, K. Fellenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 125.
- ²⁰⁾ J. Lessard, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 1015.
- ²¹⁾ A. B. Smith, W. C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 1961.
- ²²⁾ U. Schöllkopf, J. Paust, *Chem. Ber.* **98** (1965) 2221.
- ²³⁾ N. Kawabata, N. Ikeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 563; zur Konfigurationszuordnung vgl. P. K. Freeman, M. F. Grostic, F. A. Raymond, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 771.
- ²⁴⁾ C. J. Gogek, R. Y. Moir, C. B. Purves, *Can. J. Chem.* **29** (1951) 946.
- ²⁵⁾ A. Berlande, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [5] **9** (1942) 644.

[250/88]