

# Umlagerungen von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-yl- und Benzobicyclo[3.2.1]octenyl-Kationen

Wolfgang Kirmse\* und Dietmar Mönch

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

Eingegangen am 11. Januar 1992

**Key Words:** Wagner-Meerwein rearrangement / Hydride shift / Carbocations, bridged /  $\pi$ -Participation

## Rearrangement of Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-yl and Benzobicyclo[3.2.1]octenyl Cations

The ketones **9**, **27**, and **51** were prepared by modified or novel routes. The analogous tosylhydrazones **10**, **28**, and **52** were photolyzed in 0.5 N NaOH (NaOD) to generate the carbocations **15**, **34**, and **53**, respectively, by way of diazonium precursors. 2,3-Unsaturation (**15**) and 2,3-benzoannellation (**34**) affected the course of 4,6-(4,5-)hydride shifts, as elucidated by deuterium labeling. While the parent system **3** strongly prefers C-5 over C-6 (95:5) as the terminus of hydride shifts, **15** and **34** (55:45) approach the equivalence of C-5 and C-6 that is indicative of rapid Wagner-Meerwein rearrangements or sym-

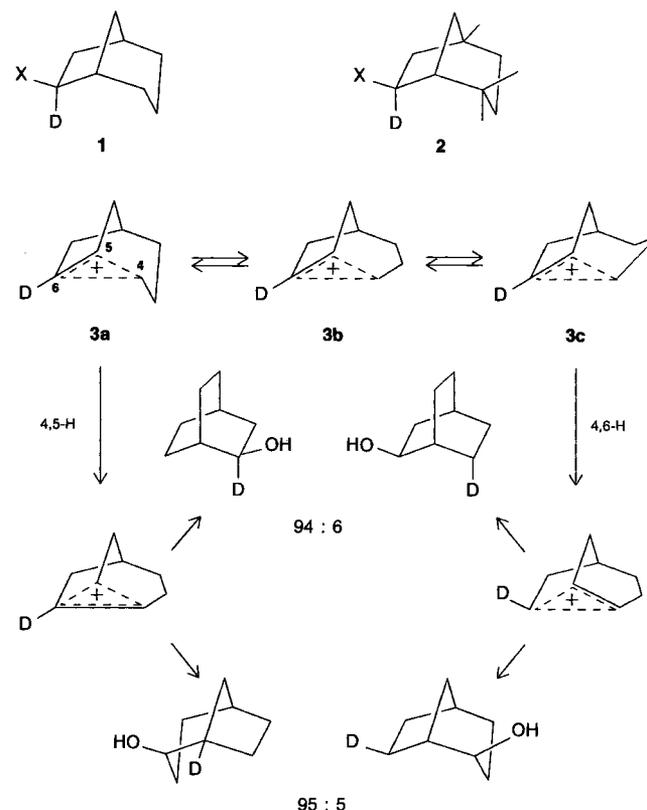
metrically bridged intermediates. This trend is attributed to flattening of the six-membered ring in **15** and **24**, as compared to the chair conformation of **3**. On the other hand, predominant nucleophilic substitution at C-6 is unaffected by 2,3-unsaturation. We suggest that  $\sigma$  participation ( $k_A$ ) by alkyl groups is not sufficient to eliminate inverting displacement of nitrogen from the diazonium precursors by the solvent ( $k_S$ ). Equivalence of C-5 and C-6 toward external nucleophiles is achieved only by  $\pi$  participation, i.e. with the 3,4-unsaturated and 3,4-benzoannellated bicyclo[3.2.1]oct-6-yl systems (**53**).

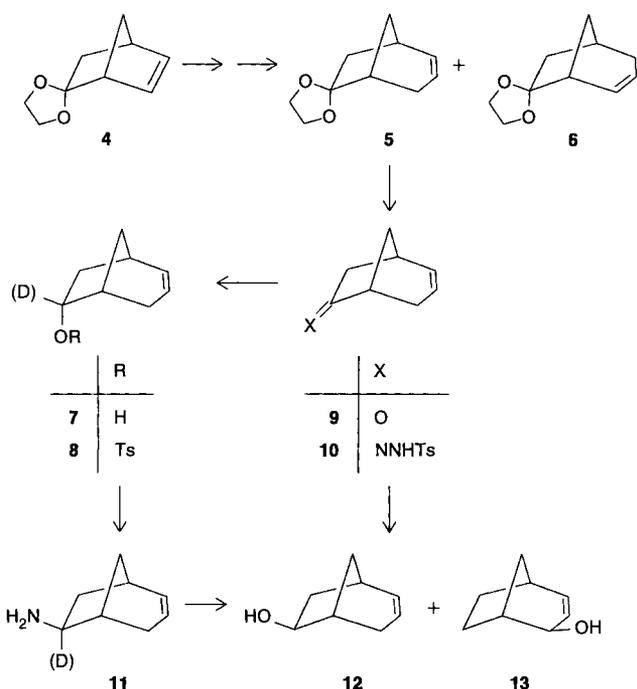
Spektren und Reaktionen des 2-Norbornyl-Kations entsprechen einer symmetrisch verbrückten,  $\sigma$ -delokalisierten Struktur<sup>[1]</sup>. Dagegen sind C-5 und C-6 des homologen 6-Bicyclo[3.2.1]octyl-Kations (**3**) nicht gleichwertig<sup>[2]</sup>. Wurde **3** durch Stickstoff-Abspaltung aus Bicyclo[3.2.1]octan-6-diazonium-Ionen (**1**, X = N<sub>2</sub><sup>+</sup>) erzeugt (Wasser, 25 °C), so erfolgte Substitution bevorzugt an C-6, Wasserstoff-Verschiebung bevorzugt von C-4 nach C-5. Als Ergebnis einer detaillierten Analyse wurden unsymmetrisch verbrückte Strukturen (**3a, c**) mit gestaffelter Konformation der Kohlenstoff-Kette C-2–C-4 postuliert, deren Äquilibrierung über die ekliptische Konformation **3b** durch hohe Temperaturen und schwach nucleophile Medien gefördert wird (z.B. Solvolyse von **1**, X = OTs, in Eisessig, 110 °C)<sup>[2]</sup>. Im Einklang mit diesen Vorstellungen steht das Verhalten des 4,4-Dimethyl-Derivats **2**; dort konnten wir weder bei Desaminierung (X = N<sub>2</sub><sup>+</sup>) noch bei Solvolyse (X = OBs) Wagner-Meerwein-Umlagerung nachweisen<sup>[3]</sup>. Methyl-Substitution an C-4 „versteift“ die gestaffelte Konformation und erschwert die Umwandlung **3a**  $\rightleftharpoons$  **3c**, Entgegengesetzte Wirkung sollte das „Abflachen“ des Sechsrings durch Einführung einer Doppelbindung oder Anellierung eines Benzol-Rings in 2,3-Stellung haben. Befinden sich diese Strukturelemente in 3,4-Stellung, so wird außerdem die  $\sigma$ -Delokalisierung in **3** durch  $\pi$ -Delokalisierung ersetzt.

### Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-yl-Kationen (15)

Ringerweiterung von 5-Norbornen-2-on-ethylenacetal (**4**) mit Dichlorcarben führt zu einem Gemisch der homologen Acetale **5** und **6**<sup>[4]</sup>, aus dem wir **5** mittels LPLC abtrennten und zum Keton **9** hydrolysierten. Ein eindeutiger, aber langwieriger Weg zu **9** ist ebenfalls beschrieben<sup>[5]</sup>. Aus **9** stellten wir das Tosylhydrazon **10** (74%) her, das in 0.5 N NaOH belichtet wurde. Als Hauptprodukte (Tab. 1) entstanden Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-*exo*-6-ol (**12**) und Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-*exo*-2-ol (**13**)<sup>[6]</sup>, die mittels HPLC getrennt und NMR-spektroskopisch identifiziert wurden (s. Exp. Teil). Als Nebenprodukte wurden kleine Mengen **9** und Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-*endo*-6-ol (**7**) gaschromatographisch nachgewiesen. Den *endo*-Al-

kohol **7** erhielten wir nahezu rein durch Reduktion von **9** mit LiAlH<sub>4</sub> (LiAlD<sub>4</sub>) (7:12 = 98:2). S<sub>N</sub>2-Substitution des *endo*-Tosylats **8** mit Azid und anschließende Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> führten zum *exo*-Amin **11**. Die Desaminierung von **11** mit salpetriger Säure ergab vorwiegend **13** neben geringen Anteilen von **12** (Tab. 1).





Tab. 1. Produkt- und Deuterium-Verteilungen (%) aus dem Zerfall von Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-diazonium-Ionen (14, 15)<sup>[a]</sup>

Reaktion	12	13	7	9
10, 0.5 N NaOH, hv	42.9	53.2	1.4	2.5
11, HNO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O/Et <sub>2</sub> O (pH = 3.5)	6.9	93.1	—	—

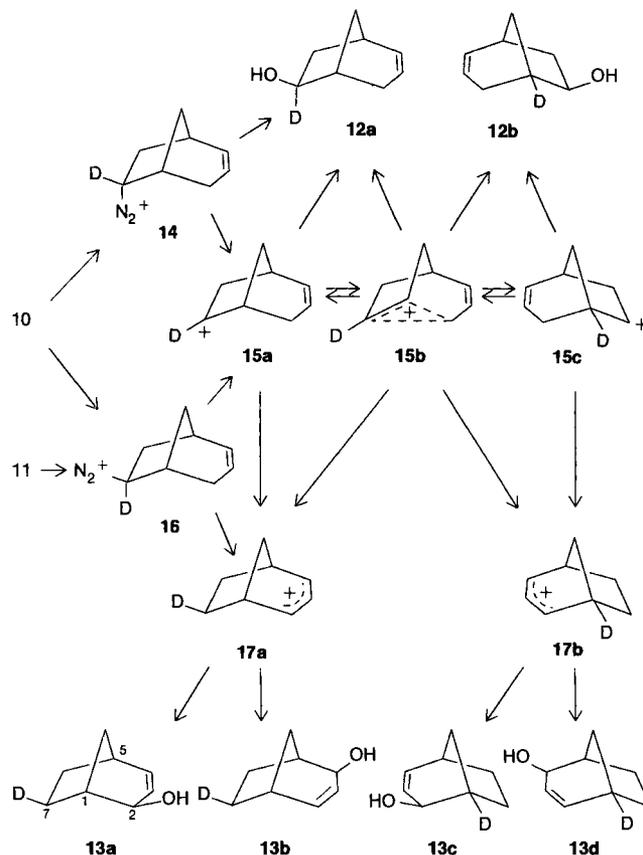
	12a:12b	13a	13b	13c	13d
10, 0.5 N NaOH, hv	90.7	9.3	27.7	27.7	22.3
11, HNO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O/Et <sub>2</sub> O	n.b.	n.b.	31.5	31.5	18.5

<sup>[a]</sup> n.b.: nicht bestimmt.

Während Diazotierung von 11 das *exo*-Diazonium-Ion 16 erzeugt, führt die Belichtung von 10 primär zur Diazo-Verbindung<sup>[7]</sup>, deren Protonierung durch das Solvens ein Gemisch von *exo*- und *endo*-Diazonium-Ionen liefert. An der Produktbildung aus 10 ist das *endo*-Diazonium-Ion 14 offenbar stark beteiligt, u.a. im Sinne einer invertierenden Substitution (*k<sub>s</sub>*) 14 → 12. Auch die Bildung von *endo*-Alkoholen erfolgt in verwandten Systemen<sup>[8]</sup> selektiv aus den *endo*-Diazonium-Ionen. Wegen dieser Beiträge von 14 ist die stark unsymmetrische D-Verteilung in 12 (aus 10) nicht repräsentativ für das Verhalten des Bicyclo[3.2.1]-oct-2-en-6-yl-Kations (15). Die D-Verteilung in 12, das aus 11 gebildet wurde, konnte wegen der geringen Ausbeute leider nicht bestimmt werden.

Das signifikante Ergebnis unserer Versuche ist deshalb die D-Verteilung in 13, dem Produkt der Wasserstoff-Verschiebung. Die Isotopomeren 13a und 13b entstehen in gleichen Anteilen, ebenso 13c und 13d. Demnach geht 13 aus dem delokalisierten bicyclischen Allyl-Kation 17 hervor, das in 2- und 4-Position nucleophil substituiert wird. Kationen, in denen C-2 und C-4 verschieden sind, z. B. H-verbrückte Zwischenstufen der Umlagerung 15 → 17, tragen zur Bildung von 13 nicht bei. Andererseits überwiegen die Isotopomeren 13a,b gegenüber 13c,d. Vollständige „Symmetrisierung“ des Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-yl-Kation (15) im Sinne einer raschen Wagner-Meerwein-Umlagerung 15a ⇌ 15c bzw. einer verbrückten

Struktur 15b wird nicht erreicht. Die Desaminierung von 11 gibt ein höheres Verhältnis 13a,b:13c,d (1.70) als die Photolyse des Tosylhydrazons 10 (1.24). Synchroner N<sub>2</sub>-Abspaltung und H-Verschiebung des *exo*-Diazonium-Ions 16 (→17a) könnte diese Beobachtung erklären und zur ungleichmäßigen D-Verteilung in 13 beitragen. Auch wenn die „Unsymmetrie“ ausschließlich dem Kation 15 angelastet wird, ist sie um eine Größenordnung geringer als im Stammsystem 3 (formal 15a:15c = 1.2–1.7 gegenüber 3a:3c = 15–19). Die „Abflachung“ des Sechsrings hat den erwarteten Einfluß auf die Geschwindigkeit der Wagner-Meerwein-Umlagerung.

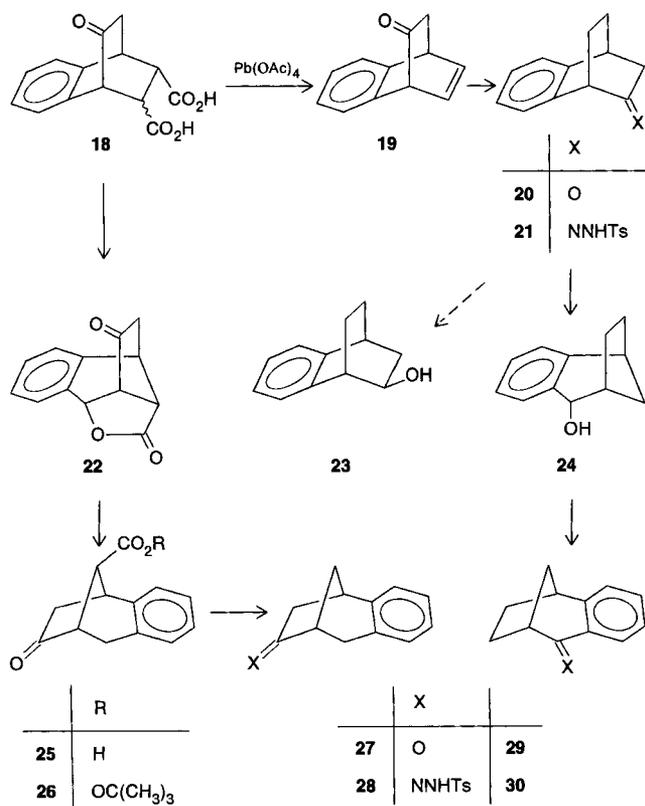


### 2,3-Benzobicyclo[3.2.1]octen-6-yl-Kationen (34)

Die Darstellung von 2,3-Benzobicyclo[3.2.1]octen-6-on (27) erfolgte in Abwandlung einer bekannten Route<sup>[9]</sup>. Das Diels-Alder-Addukt 18 von Maleinsäure(anhydrid) an 2-Naphthol<sup>[10]</sup> ergibt bei oxidativer Decarboxylierung mit Blei(IV)-acetat neben 19 das Ketolacton 22 (14%)<sup>[11]</sup>, dessen Hydrierung zur Ketosäure 25 führt<sup>[9]</sup>. Die früher<sup>[9]</sup> erfolglose Decarboxylierung des Peresters 26 gelang uns nach der Methode von Rüchardt<sup>[12]</sup> mit 47% Ausbeute. Damit wird ein mehrstufiger Umweg<sup>[9]</sup> von 25 nach 27 vermieden. Zu Vergleichszwecken wurden auch 3,4-Benzobicyclo[3.2.1]octen-2-on (29) und die entsprechenden Alkohole (24, 40) dargestellt. Wir hydrierten 19 zu 20<sup>[13]</sup> und überführten dieses in das Tosylhydrazon 21. Belichtung von 21 in 0.5 N NaOH ergab 23<sup>[14]</sup> und 24<sup>[14]</sup> im Verhältnis 1:9. Durch Oxidation von 24 erhielten wir 29 (87%), das bereits auf einem anderen Weg synthetisiert wurde<sup>[15]</sup>.

Die Produkte aus der Belichtung des Tosylhydrazons 28 in 0.5 N NaOH stimmten mit denen des Bicyclo[3.2.1]octenyl-Analogen 10 weitgehend überein (Tab. 2). Neu ist nur die Bildung des Eliminierungsproduktes 38 und ein kleiner Anteil 7,6-H-Verschiebung, 34 → 35 → 32 (zur direkten Erzeugung von 35 s.u.). Ein weiterer

Unterschied besteht naturgemäß in der Ladungsverteilung der durch 4,6-H-Verschiebung entstehenden Carbokationen. Während das Allyl-Kation **14** gleichmäßig an C-2 und C-4 substituiert wird, reagiert das Benzyl-Kation **37** ausschließlich an C-4. Davon abgesehen ist die D-Verteilung in beiden Fällen sehr ähnlich (55.4:44.6 in **13**, 56.5:43.5 in **24**). Mit der annähernden Gleichverteilung von D in **13** und **24** kontrastiert die stark unsymmetrische Verteilung bei direkter Substitution zu **12** bzw. **31** (jeweils 91:9). Die oben diskutierten Hinweise zur Beteiligung von *exo*- und *endo*-Diazonium-Ionen an der Produktbildung sind auf **33** und **36** übertragbar.



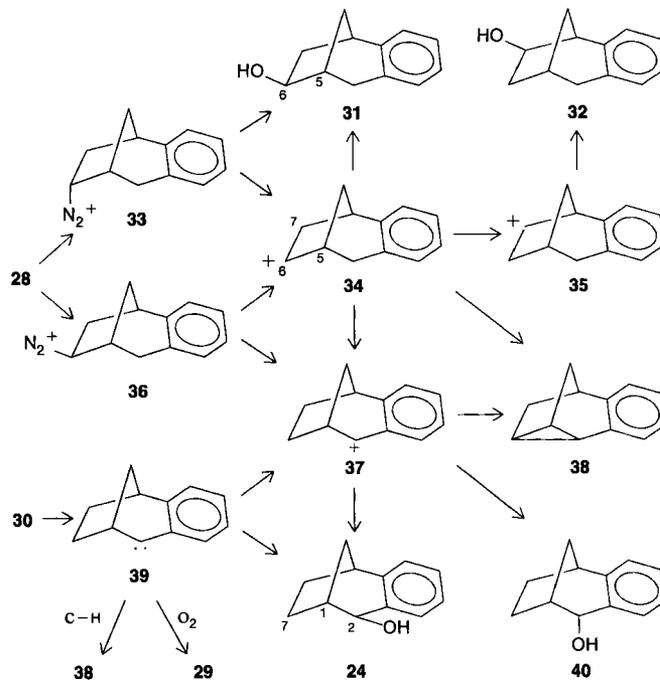
Die Belichtung des Tosylhydrazons **30** in 0.5 N NaOH ergab erwartungsgemäß nur 3,4-Benzobicyclo[3.2.1]octen-2-yl-Derivate (die H-Verschiebung **34** → **37** ist mit einem erheblichen Energiegewinn verbunden und daher irreversibel). Das schon mit **28** beobachtete hohe Verhältnis **24**:**40** findet sich auch hier wieder (Tab. 2); dieser Befund spricht für eine sterische bedingte *exo*-Selektivität des Benzyl-Kations **37**. Auffallend sind die hohen Anteile des Ketons **29** und des Eliminierungsprodukts **38**. Die aus **30** primär er-

Tab. 2. Produkt- und Deuterium-Verteilungen bei Belichtung der Tosylhydrazone **28** und **30** in 0.5 N NaOH (NaOD)

Edukt	Produkte (%)						
	<b>24</b>	<b>27</b>	<b>29</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>38</b>	<b>40</b>
<b>28</b> <sup>[a]</sup>	50.9 <sup>[b]</sup>	6.3	—	27.8 <sup>[c]</sup>	4.7	6.2	1.8
<b>30</b> <sup>[d]</sup>	32.6	—	16.8	—	—	43.0	0.9

<sup>[a]</sup> Ein nicht identifiziertes Produkt (2.3%). — <sup>[b]</sup> [1-<sup>2</sup>H]-**24**: [7-<sup>2</sup>H]-**24** = 43.5:56.5. — <sup>[c]</sup> [5-<sup>2</sup>H]-**31**: [6-<sup>2</sup>H]-**31** = 8.6:91.4. — <sup>[d]</sup> Zwei nicht identifizierte Produkte (5.7 und 1.0%).

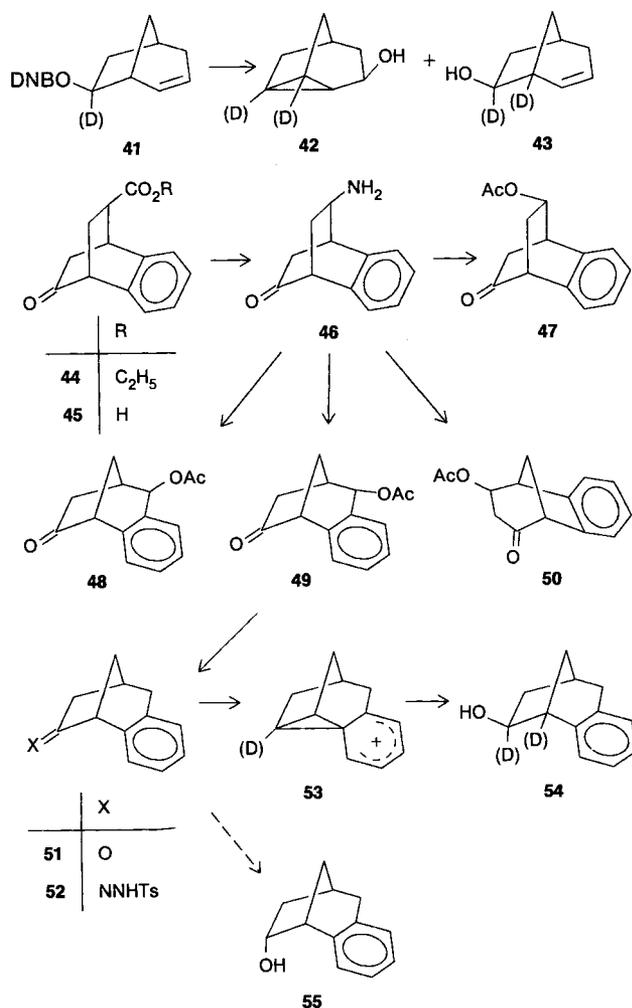
zeugte Diazo-Verbindung ist Aryl-substituiert und wird durch das Lösungsmittel langsamer protoniert als die rein aliphatischen Diazo-Verbindungen aus **10** und **27**. Die Photolyse von **30** dürfte mindestens teilweise über das Carben **39** ablaufen, das zur Bildung von **29** und **38** führt. Für die Protonierung von **39** zum Carbokation **37** gibt es Präzedenzfälle<sup>[16]</sup>.



### 3,4-Benzobicyclo[3.2.1]octen-6-yl-Kationen (**53**)

Die bisher vorgenommenen Abwandlungen des Bicyclo[3.2.1]octan-6-yl-Kations bewirken Konformationsänderungen und bringen zusätzlichen Energiegewinn bei der 4,6-(4,5)-H-Verschiebung. Gemeinsames Merkmal der degenerierten Wagner-Meerwein-Umlagerung von **3**, **15** und **34** sind Alkyl-Wanderungen bzw. Alkyl-verbrückte Zwischenstufen. Eine Doppelbindung in 3,4-Stellung ermöglicht dagegen eine  $\pi$ -Beteiligung analog zum 5-Norbornen-2-yl-Kation<sup>[17]</sup>. Grob und Mitarbeiter erhielten bei Solvolysen des optisch aktiven und des 6-D-markierten Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-6-yl-dinitrobenzoats **41** die Produkte **42** und **43** in racemischer Form und mit weitgehender D-Verteilung, so daß eine symmetrische Struktur des intermediären Carbokations gesichert ist<sup>[18]</sup>.

Das analoge 3,4-Benzo-anellierte System war noch unbekannt. Wir stellten das Keton **51** auf folgendem Weg her: Aus dem Produktgemisch der Diels-Alder-Reaktion von Acrylsäureethylester mit 2-Naphthol<sup>[19]</sup> wurde der Ester **44** (25%) mittels LPLC isoliert. Verseifung zur Carbonsäure **45** und Curtius-Abbau lieferte das Amin **46** (75%), dessen Diazotierung mit Natriumnitrit in Eisessig die Acetate **47**–**50** (57:24:6:13) ergab. Die hier interessierenden Isomeren **48** und **49** wurden NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit den Carbonyl-freien Acetaten<sup>[14]</sup> zugeordnet und katalytisch zu 3,4-Benzobicyclo[3.2.1]octen-6-on (**51**) hydriert. Das aus **51** erhaltene Tosylhydrazon **52** ergab bei Belichtung in 0.5 N NaOH (NaOD)  $\geq 95\%$  *exo*-Alkohol **54** mit annähernder Gleichverteilung von D auf die Positionen 5 und 6 (51.5:48.5). Diese Befunde sprechen für ein symmetrisch Aryl-verbrücktes Kations **53** (Arenonium-Ion) als Zwischenstufe.



### Zusammenfassende Diskussion

Die Einführung einer Doppelbindung (**15**) oder Benzo-Anellierung (**34**) in 2,3-Stellung des Bicyclo[3.2.1]oct-6-yl-Kations (**3**) beeinflusst vor allem den Verlauf der 4,6-(4,5-)-H-Verschiebung. Wird im Stammsystem **3** C-5 als Endprodukt der H-Verschiebung stark gegenüber C-6 bevorzugt (95:5), so nähert man sich bei **15** und **34** (55:45) der Gleichverteilung, die auf eine rasche Wagner-Meerwein-Umlagerung bzw. symmetrische Verbrückung hinweist. Dieser Trend wird der Abflachung des Sechsrings (Aufhebung der Sessel-Konformation von **3**) zugeschrieben. Im Gegensatz dazu bleibt die überwiegende nucleophile Substitution an C-6 durch die Strukturänderungen nahezu unberührt. Die Nachbargruppenwirkung der wandernden Reste (Alkyl, Allyl, Benzyl) reicht nicht aus, um einen raschen Zerfall der Diazonium-Vorstufen zu induzieren und invertierende Substitution durch das Lösungsmittel ( $k_s$ ) zu unterdrücken. Erst die  $\pi$ -Beteiligung in 3,4-ungesättigten<sup>[18]</sup> bzw. Benzo-anellierten Systemen (**53**) führt zur Gleichwertigkeit von C-5 und C-6 auch gegenüber Nucleophilen.

### Experimenteller Teil

**Allgemeines:** Siehe Lit.<sup>[3]</sup>. Die für Vergleichszwecke anschaulichen Namen der Benzo-anellierten Verbindungen entsprechen nicht den Nomenklaturregeln.

**Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-on-(p-toluolsulfonylhydrazon) (10):** Nach Lit.<sup>[4]</sup> erfolgte die Ringerweiterung von **4** mit Trichloressigsäuremethylester/Natriummethylat (45% Ausb.); Chlor in Allyl-Stellung wurde mit LiAlH<sub>4</sub> (60%), Chlor in Vinyl-Stellung anschließend mit Lithium in flüssigem Ammoniak entfernt. Aus dem so erhaltenen Gemisch<sup>[4]</sup> wurde **5** mittels LPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (9:1)] mit 35% Ausb. abgetrennt; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.72 (dd,  $J$  = 11.0 und 2.8 Hz, 1H), 1.89 (dt,  $J$  = 11.0 und 5.0 Hz, 1H), 1.98 (dd,  $J$  = 13.2 und 2.8 Hz, 1H), 2.05 (dd,  $J$  = 13.2 und 6.0 Hz, 1H), 2.2 (m, 3H), 2.35 (dd,  $J$  = 10.5 und 6.0 Hz, 1H), 3.75–4.0 (m, 4H), 5.44 (dm,  $J$  = 9.0 Hz, 1H), 5.97 (dd,  $J$  = 10.5 und 9.0 Hz, 1H). Saure Hydrolyse von 400 mg (2.4 mmol) **5** in 6 ml Aceton und 0.6 ml 10proz. Schwefelsäure (16 h Raumtemp.) ergab nach üblicher Aufarbeitung<sup>[4]</sup> und Reinigung durch HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (4:1)] 150 mg (51%) Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-6-on (**9**), dessen Spektren mit den Angaben in Lit.<sup>[5]</sup> übereinstimmen. Zu 110 mg (0.90 mmol) **9** und 185 mg (1.0 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid in 2.5 ml trockenem Ethanol gab man 3 Tropfen ges. methanolische Salzsäure und erhitze 1 h unter Rückfluß. Nach 16 h bei Raumtemp. saugte man ab und kristallisierte aus Ethanol um: 194 mg (74%) **10**, Schmp. 177–178°C. – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3250 cm<sup>-1</sup> (NH), 1605 (Ar), 1350 (SO<sub>2</sub>), 1170 (SO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.7–1.9 (m, 2H), 2.0–2.7 (m, 6H), 2.40 (s, 3H), 2.87 (m, 1H), 5.30 (m, 1H), 5.86 (m, 1H), 7.28 (m, 2H), 7.81 (m, 2H).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (290.4) Ber. C 62.04 H 6.25  
Gef. C 62.17 H 6.39

60 mg (0.2 mmol) **10** in 20 ml 0.5 N NaOH wurden bei 20°C 3 h mit einem Hg-Mitteldruckbrenner (TQ 150, Quarzlampenges. Hanau) belichtet. Anschließend wurde mit Natriumchlorid gesättigt und 3mal mit je 10 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte trocknete man mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein und analysierte mittels GC (39 m Carbowax, 130°C, Ergebnisse in Tab. 1). **9** und **7** (s.u.) wurden gaschromatographisch mit Hilfe von Vergleichsproben identifiziert, **12** und **13** mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (1:1)] isoliert. **Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-exo-6-ol (12):** IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3520 cm<sup>-1</sup> (OH), 1610 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.3–2.6 (m, 9H), 4.16 (dd,  $J$  = 7.2 und 2.0 Hz, 1H), 5.26 (dm,  $J$  = 9.6 Hz, 1H), 5.89 (dm,  $J$  = 9.6 Hz, 1H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.39 H 9.86

**Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-exo-2-ol (13)<sup>[6]</sup>:** IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3610 cm<sup>-1</sup> (OH), 1605 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.21 (m, 2H), 1.5–1.65 (m, 4H), 1.69 (d,  $J$  = 11.1 Hz, 1H), 1.86 (dddd,  $J$  = 13.8, 10.0, 8.0 und 3.7 Hz, 1H), 2.40 (m, 1H), 2.50 (m, 1H), 3.75 (dd,  $J$  = 4.0 und 2.6 Hz, 1H), 5.49 (ddd,  $J$  = 9.5, 4.0 und 1.8 Hz, 1H), 6.07 (ddt,  $J$  = 9.5, 6.8 und 1.0 Hz, 1H).

Eine Belichtung von 80 mg (0.27 mmol) **10** in 20 ml 0.5 N NaOD/D<sub>2</sub>O wurde analog durchgeführt und aufgearbeitet. – <sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): [<sup>2</sup>H]-**12**:  $\delta$  = 2.08 (9.3 ± 0.2%), 4.02 (90.7 ± 0.4%); [<sup>2</sup>H]-**13**:  $\delta$  = 1.55 (27.7 ± 0.2%), 1.80 (27.7 ± 0.2%), 2.33 (22.3 ± 0.2%), 2.44 (22.3 ± 0.2%).

**Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-exo-6-amin (11):** Zu einer Suspension von 1.0 mg (26.3 mmol) LiAlH<sub>4</sub> (LiAlD<sub>4</sub>) in 30 ml Ether tropfte man 1.2 g (10 mmol) **9** in 20 ml Ether, rührte 1 h bei Raumtemp., hydrolysierte vorsichtig, filtrierte vom Aluminiumhydroxid-Niederschlag ab, trocknete die Lösung mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein: 1.1 g (89%) Rohprodukt, **7**: **12** = 98:2 (GC). **Bicyclo[3.2.1]oct-2-en-endo-6-ol (7)** wurde mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (1:1)] und Sublimation gereinigt; Schmp. 81°C. – IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3610 cm<sup>-1</sup> (OH), 1640 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.4–2.6 (m, 9H), 4.48 (m, 1H), 5.52 (dtd,  $J$  = 9.4, 3.1 und 1.4 Hz, 1H), 6.02 (m, 1H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 77.20 H 9.77

Zu 1.1 g (8.8 mmol) [6-<sup>2</sup>H]-7 in 18 ml Pyridin gab man bei 0°C 1.9 g (9.7 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid, rührte 3 h bei 0°C und ließ die Mischung 3 d bei -20°C im Kühlschrank stehen. Man goß auf 120 g Eis und 23 g konz. Salzsäure, schüttelte mit Ether aus, wusch die Ether-Phase mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, entfernte den Ether im Rotationsverdampfer und reinigte den Rückstand mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (4:1)]: 1.6 g (65%) [6-<sup>2</sup>H]-8. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35–1.95 (m, 4H), 2.0–2.25 (m, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.37 (m, 1H), 5.31 (dt, *J* = 10.0 und 3.0 Hz, 1H), 5.79 (tm, *J* = 10.0 Hz, 1H), 7.20 (m, 2H), 7.67 (m, 2H).

C<sub>15</sub>DH<sub>17</sub>O<sub>3</sub>S (279.4) Ber. C 64.49 H 6.85 Gef. C 64.57 H 6.80

1.3 g (4.6 mmol) [6-<sup>2</sup>H]-8 in 20 ml Dimethylsulfoxid und 1.0 g (15 mmol) Natriumazid in 2 ml Wasser wurden bei 90°C 27 h gerührt. Anschließend verdünnte man mit 150 ml Wasser und schüttelte mehrmals mit Ether (insgesamt 80 ml) aus. Die vereinigten Ether-Auszüge wurden 2mal mit Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Den Rückstand, 0.5 g rohes Azid [ $\tilde{\nu}$  = 2110 cm<sup>-1</sup> (N<sub>3</sub>)], nahm man in 10 ml Ether auf und tropfte die Lösung zu 0.50 g Lithiumalanat in 20 ml Ether. Man rührte 24 h bei Raumtemp., versetzte tropfenweise mit Wasser, filtrierte den Hydroxid-Niederschlag ab und extrahierte ihn im Soxhlet-Apparat mit Ether. Zu den vereinigten Ether-Lösungen gab man 6 ml konz. Salzsäure und engte im Rotationsverdampfer zur Trockene ein. Das Amin-hydrochlorid (0.52 g, 97%) wurde aus Methanol/Essigester umkristallisiert. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.3–2.7 (m, 8H), 5.39 (dm, *J* = 10 Hz, 1H), 5.90 (tm, *J* = 10 Hz, 1H). — <sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 3.11.

C<sub>8</sub>DH<sub>13</sub>ClN (160.7) Ber. C 59.81 H 8.16 Gef. C 58.81 H 8.44

200 mg (1.3 mmol) [6-<sup>2</sup>H]-11 · HCl in 20 ml Wasser wurden mit 20 ml Ether überschichtet. Unter Rühren tropfte man 170 mg (2.6 mmol) Natriumnitrit in 2 ml Wasser langsam zu und hielt durch gleichzeitige Zugabe von 1 N HClO<sub>4</sub> den pH-Wert zwischen 3.4 und 3.8 (Glaselektrode). Nach 16stdg. Rühren bei Raumtemp. trennte man die Ether-Phase ab, sättigte die wäßrige Phase mit Natriumchlorid und extrahierte 3mal mit je 15 ml Ether. Die vereinigten Ether-Lösungen schüttelte man mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und destillierte einen großen Teil des Ethers über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen ab. Der Rest wurde mit 40 mg Lithiumalanat 1 h unter Rückfluß gerührt. Nach Zugabe einiger Tropfen Wasser filtrierte man den Hydroxid-Niederschlag ab und trocknete mit Magnesiumsulfat. GC (11 m Tetracyanethoxybutan, 80°C) zeigte 6.2% 12 und 83.8% 13 neben 4 nicht identifizierten Substanzen (zusammen 10%). Mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (1:1)] wurde 13 isoliert. — <sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.55 (31.5%), 1.80 (31.5%), 2.33 (18.5%), 2.44 (18.5%).

2,3-Benzobicyclo[3.2.1]octen-6-on-(*p*-tolylsulfonylhydrazon) (28): 1.82 g (6.3 mmol) 26<sup>[9]</sup> wurden in 30 ml Phenyllessigsäure-ethylester 1 h auf 150°C erhitzt. Nach dem Abkühlen versetzte man mit einer Lösung von 85 g Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser und 15 ml Methanol und rührte 16 h bei Raumtemp. Man goß in 600 ml eiskaltes Wasser, extrahierte 4mal mit je 100 ml Ether, trocknete die vereinigten Ether-Extrakte mit Magnesiumsulfat, engte im Rotationsverdampfer ein und erhielt 512 mg (47%) rohes 2,3-Benzobicyclo[3.2.1]octen-6-on (27)<sup>[9]</sup>, das mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (4:1)] gereinigt wurde. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.14 (ddd, *J* = 11.9, 3.4 und 1.0 Hz, 1H), 2.3 (m, 2H), 2.51 (dd, *J* = 18.0 und 6.5 Hz, 1H), 2.75 (tm, *J* = 5.8 Hz, 1H), 2.94 (d, *J* = 17.3 Hz, 1H), 3.12 (dd, *J* = 17.3 und 5.8 Hz, 1H), 3.42 (m, 1H), 7.0–7.15 (m, 4H).

Zu 320 mg (1.7 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid in 1.5 ml trockenem, siedendem Ethanol gab man 250 mg (1.4 mmol) 27 und 2

Tropfen ges. methanolische Salzsäure. Man erhitzte 1 h unter Rückfluß, ließ 16 h bei Raumtemp. auskristallisieren, saugte ab, wusch mit wenig Pentan und kristallisierte aus Ethanol um: 378 mg (76%) 28, Schmp. 170–171°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 cm<sup>-1</sup> (NH), 1600 (Ar), 1355 (SO<sub>2</sub>), 1170 (SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.95 (m, 2H), 2.2–3.3 (m, 6H), 2.41 (s, 3H), 2.82 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.8–7.3 (m, 6H), 7.8 (m, 2H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (340.5) Ber. C 67.03 H 5.92

Gef. C 67.06 H 5.99

100 mg (0.29 mmol) 29 wurden in 10 ml 0.5 N NaOH nach den Angaben für 10 belichtet und aufgearbeitet. GC (44 m Carbowax 20 M, 180°C): Ergebnisse in Tab. 2. Mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (1:1)] isolierte man die Hauptprodukte 24<sup>[14]</sup> (s.u.) und 31. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7 (br. s, OH), 1.73 (dd, *J* = 11.5 und 1.0 Hz, 1H), 1.79 (dddd, *J* = 13.6, 6.5, 3.5 und 1.0 Hz, 1H), 2.12 (dddd, *J* = 11.5, 5.5, 4.0 und 1.3 Hz, 1H), 2.31 (ddd, *J* = 13.6, 7.1 und 2.2 Hz, 1H), 2.38 (br. t, *J* = 5.5 Hz, 1H), 2.71 (br. d, *J* = 17.1 Hz, 1H), 3.07 (dd, *J* = 17.1 und 5.6 Hz, 1H), 3.11 (br. t, *J* = 5.3 Hz, 1H), 4.18 (dd, *J* = 7.1 und 3.5 Hz, 1H), 6.93 (m, 1H), 7.0–7.1 (m, 3H). — Die Nebenprodukte 27<sup>[9]</sup> (s.o.), 32 (s.u.), 38<sup>[20]</sup> und 40<sup>[14]</sup> wurden durch GC-Vergleich identifiziert.

Aus einer analogen Belichtung von 80 mg (0.23 mmol) 28 in 10 ml 0.5 N NaOD/D<sub>2</sub>O isolierten wir [<sup>2</sup>H]-24 [<sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.91 (56.5 ± 0.5%), 2.54 (43.5 ± 0.6%)] und [<sup>2</sup>H]-31 [<sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.31 (8.6 ± 0.5%), 4.11 (91.4 ± 0.5%)].

3,4-Benzobicyclo[3.2.1]octen-2-on-(*p*-tolylsulfonylhydrazon) (30): Bei der Synthese von 27 anfallendes 19<sup>[11]</sup> wurde zu 5,6-Benzobicyclo[2.2.2]octen-2-on (20)<sup>[46]</sup> hydriert (Ethanol, Pd/C, Normaldruck und Raumtemp., 99%). Nach den Angaben für 28 erhielt man aus 170 mg (0.99 mmol) 20 und 210 mg (1.13 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid 265 mg (79%) 5,6-Benzobicyclo[2.2.2]octen-2-on-(*p*-tolylsulfonylhydrazon) (21), Schmp. 219–220°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 cm<sup>-1</sup> (NH), 1650 (C=N), 1600 (Ar), 1340 (SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.4–2.0 (m, 5H), 2.10 (m, 1H), 2.12 (m, 1H), 2.42 (s, 3H), 3.31 (m, 1H), 3.73 (m, 1H), 7.1–7.4 (m, 6H), 7.8 (m, 2H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (340.5) Ber. C 67.03 H 5.92

Gef. C 67.18 H 5.82

Zu 900 mg (2.56 mmol) 21 in 20 ml 0.5 N NaOH gab man tropfenweise 1,2-Dimethoxyethan, bis eine klare Lösung entstanden war. Nach 5stdg. Belichtung arbeitete man nach den Angaben für 10 auf und erhielt 225 mg (54%) Produktgemisch, das hauptsächlich 24<sup>[14]</sup> (82.4%) und 23<sup>[13]</sup> (9.3%) enthielt. Mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether 81:1] wurde 24 abgetrennt. Man rührte 450 mg (2.59 mmol) 24 und 2.2 g (10.2 mmol) Pyridinium-chlorochromat in 15 ml trockenem Dichlormethan 1.5 h bei Raumtemp., filtrierte durch Kieselgel, engte im Rotationsverdampfer ein und erhielt 385 mg (87%) 29<sup>[15]</sup>. 250 mg (1.34 mmol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid wurden mit 200 mg (1.16 mmol) 29 nach der Vorschrift für 28 umgesetzt; Ausb. 288 mg (73%) 33, Schmp. 188–189°C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3200 cm<sup>-1</sup> (NH), 1600 (Ar), 1350 (SO<sub>2</sub>), 1170 (SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.1–2.3 (m, 7H), 2.40 (s, 3H), 3.19 (m, 1H), 3.41 (m, 1H), 7.0–7.4 (m, 5H), 7.7–8.1 (m, 3H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (340.5) Ber. C 67.03 H 5.92

Gef. C 67.22 H 5.95

Belichtung von 150 mg (0.44 mmol) 30 nach den Angaben für 10 ergab die in Tab. 2 aufgeführten Produkte. 24, 29 und 40 wurden durch GC-Vergleich identifiziert. Das Hauptprodukt 38 isolierte man mittels PGC (1.4 m SE 30, 170°C); sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stimmte mit den Angaben in Lit.<sup>[20]</sup> überein.

3,4-Benzobicyclo[3.2.1]octen-6-on-(*p*-tolylsulfonylhydrazon) (52): 40.0 g (0.28 mol) 2-Naphthol wurden nach Lit.<sup>[19]</sup> bei 170°C mit

Acrylsäure-ethylester umgesetzt. Nach 70 h und 46% Umsatz isolierte man mittels LPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (1:1)] 3.2 g (21%) **44**. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.11 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 2.0–2.6 (m, 4H), 3.02 (td, *J* = 7.6 und 3.0 Hz, 1H), 3.60 (t, *J* = 3.0 Hz, 1H), 3.77 (dd, *J* = 6.0 und 3.0 Hz, 1H), 3.98 (qd, *J* = 7.1 und 1.0 Hz, 2H), 7.16 (br. s, 4H).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (244.3) Ber. C 73.75 H 6.60 Gef. C 73.60 H 6.78

Durch 0.5 N NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (24 h Rückfluß) wurde **44** zu dem *exo/endo*-Gemisch äquilibriert, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum in Lit.<sup>[19]</sup> beschrieben ist.

Zu 2.3 g (9.8 mmol) **44** in 10 ml Ethanol gab man 1.0 g (17.8 mmol) Kaliumhydroxid in 5 ml Wasser, rührte 1 h bei Raumtemp., säuerte mit 10proz. Salzsäure an, extrahierte 3mal mit je 30 ml Ether, trocknete die vereinigten Ether-Extrakte mit Magnesiumsulfat und entfernte den Ether im Rotationsverdampfer: 1.86 g (91%) *4-Oxo-7,8-benzobicyclo[2.2.2]octen-endo-2-carbonsäure* (**45**), Schmp. 138 °C. — IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3600–2400 cm<sup>-1</sup> (OH), 1700 (C=O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.0–2.6 (m, 4H), 3.08 (ddd, *J* = 9.4, 8.4 und 2.4 Hz, 1H), 3.65 (t, *J* = 2.7 Hz, 1H), 3.80 (q, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.20 (m, 4H), 9.7 (br. s, 1H).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (216.2) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 72.06 H 5.73

Zu 1.8 g (8.3 mmol) **45** in 15 ml Aceton tropfte man bei –15 °C 1.0 g (10.0 mmol) Triethylamin in 20 ml Aceton und anschließend 1.17 g (10.8 mmol) Chlorameisensäure-ethylester in 10 ml Aceton. Nach 10 min wurden bei 0 °C 0.86 g (13.3 mmol) Natriumazid in 10 ml Wasser zugegeben. Man rührte 2 h 0 °C, goß in 100 ml eiskaltes Wasser und extrahierte 5mal mit je 20 ml Toluol. Die vereinigten Toluol-Phasen wusch man mit 20 ml Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat und tropfte die Lösung langsam in einen auf 120 °C geheizten Kolben, wobei Aceton abdestillierte. Nach beendeter Zugabe erhitze man 1 h unter Rückfluß und engte im Rotationsverdampfer ein [IR:  $\tilde{\nu}$  = 2260 cm<sup>-1</sup> (NCO)]. Man rührte 60 h mit 20 ml 10proz. Salzsäure, engte im Rotationsverdampfer zur Trockene ein und kristallisierte den Rückstand aus Methanol/Essigester um: 1.3 g (75%) **46** · HCl. — <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>2</sub>O): δ = 1.70 (dt, *J* = 15.2 und 3.2 Hz, 1H), 2.0–2.9 (m, 3H), 3.78 (m, 2H), 4.12 (dt, *J* = 10.0 und 3.6 Hz, 1H), 7.4 (m, 4H).

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>ClNO (223.7) Ber. C 64.43 H 6.31 N 6.26  
Gef. C 63.79 H 6.43 N 6.22

Zu 800 mg (3.8 mmol) **46** · HCl in 20 ml Eisessig gab man in kleinen Portionen 1.32 g (19.1 mmol) Natriumnitrit, rührte 1 h bei Raumtemp., versetzte mit 20 ml Wasser und neutralisierte mit festem NaHCO<sub>3</sub>. Man extrahierte 3mal mit je 100 ml Ether, wusch die vereinigten Ether-Phasen mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Natriumchlorid-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte im Rotationsverdampfer ein: 640 mg (73%) Produktgemisch, das laut GC (20 m OV 17, 180 °C) neben 3 leichtflüchtigen Komponenten (13%) die Acetate **47** (48%), **48** (20%), **49** (5%) und **50** (11%) enthielt. Sie wurden mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (1:1)] isoliert, wobei es zur Weiterverarbeitung zweckmäßig war, **48** (23.7 min) und **49** (25.7 min) gemeinsam von **50** (15.5 min) und **47** (18.2 min) abzutrennen. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **47**: δ = 1.7–2.6 (m, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.85 (dd, *J* = 18.4 und 2.6 Hz, 1H), 3.6 (m, 2H), 5.03 (dtd, *J* = 9.4, 3.8 und 1.5 Hz, 1H), 7.24 (m, 4H); **48**: δ = 1.9–2.5 (m, 4H), 2.13 (s, 3H), 2.95 (m, 1H), 3.42 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 5.82 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 7.3 (m, 4H).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (230.3) Ber. C 73.03 H 6.13 Gef. C 72.92 H 6.09

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): **49**: δ = 2.0–2.7 (m, 4H), 2.17 (s, 3H), 3.16 (m, 1H), 3.35 (m, 1H), 6.31 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 7.3 (m, 4H); **50**: δ = 2.11 (s, 3H), 2.2–2.9 (m, 4H), 3.49 (m, 1H), 3.73 (m, 1H), 5.25 (m, 1H), 7.3 (m, 4H).

Von den isomeren Acetaten tragen **48** und **49** die Acetoxy-Gruppe in Benzyl-Stellung, wie aus der chemischen Verschiebung von α-H und der nachstehend beschriebenen Hydrierung hervorgeht. Die δ-Werte von 2-H und die Kopplungskonstanten *J*<sub>1,2</sub> ordnen **48** die *exo*- und **49** die *endo*-Konfiguration zu.

100 mg (0.43 mmol) **48** + **49** in 20 ml trockenem Ethanol wurden mit Pd/C (10%) bei Normaldruck und Raumtemp. 24 h hydriert. Man filtrierte, engte im Rotationsverdampfer ein, nahm in 20 ml Ether auf, wusch mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte erneut ein: 70 mg (94%) *3,4-Benzobicyclo[3.2.1]octen-6-on* (**51**). Eine Probe wurde mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (4:1)] gereinigt. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.9–2.0 (m, 4H), 2.63 (m, 1H), 2.7–3.5 (m, 2H), 3.36 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 7.1 (m, 4H).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O (172.2) Ber. C 83.69 H 7.02 Gef. C 83.62 H 6.94

Aus 90 mg (0.48 mmol) *p*-Toluolsulfonhydrazid und 70 mg (0.41 mmol) **51** erhielt man nach der Vorschrift für **28** (Kristallisation bei –25 °C) 50 mg (36%) **52**, Schmp. 168–169 °C. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 cm<sup>-1</sup> (NH), 1605 (Ar), 1345 (SO<sub>2</sub>), 1170 (SO<sub>2</sub>). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7–2.9 (m, 7H), 2.35 (s, 3H), 3.19 (dd, *J* = 17.0 und 5.0 Hz, 1H), 3.61 (m, 1H), 7.1 (m, 6H), 7.75 (m, 2H).

C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S (340.5) Ber. C 67.03 H 5.92  
Gef. C 67.03 H 5.93

20 mg (0.06 mmol) **52** in 5 ml NaOH wurden nach der Vorschrift für **10** belichtet und aufgearbeitet. GC (34.5 m OV 1, 170 °C) zeigte 95.1% **54** und 3 Nebenprodukte, von denen eines (2.1%) dem *endo*-Alkohol **55** entsprach [GC-Vergleich mit einer Mischung **54**:**55** = 15:85, die durch Reduktion von 3 mg (0.009 mmol) **51** mit 10 mg (0.3 mmol) Lithiumalanat in 2 ml Ether erhalten wurde; Substanzmangel verminderte die Charakterisierung von **55**]. Mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (1:1)] wurde **54** aus der Belichtung von **52** abgetrennt. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.1–2.5 (m, 6H), 2.65 (m, 1H), 2.85–3.25 (m, 2H), 4.23 (dm, *J* = 5.6 Hz, 1H), 6.9–7.3 (m, 4H).

Aus einer analogen Belichtung von 80 mg (0.32 mmol) **52** in 10 ml 0.5 N NaOD/D<sub>2</sub>O wurde mittels HPLC (wie oben) [<sup>2</sup>H]-**54** isoliert. — <sup>2</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.87 (51.5 ± 0.5%), 4.14 (48.5 ± 0.5%).

#### CAS-Registry-Nummern

**4**: 31444-18-5 / **5**: 139070-04-5 / **7**: 139070-05-6 / [<sup>6-2</sup>H]-**7**: 139070-06-7 / **8**: 139070-07-8 / **9**: 31444-29-8 / **10**: 139070-08-9 / **11** · HCl: 139070-09-0 / **12**: 139070-10-3 / **12a**: 139070-11-4 / **12b**: 139070-12-5 / **13**: 4802-43-1 / **13a**: 139070-13-6 / **13b**: 139070-14-7 / **13c**: 139070-15-8 / **13d**: 139070-16-9 / **15a**: 139070-17-0 / **20**: 13153-76-9 / **21**: 103457-16-5 / **23**: 13153-77-0 / **24**: 52092-36-1 / **26**: 139070-18-1 / **27**: 22099-65-6 / **28**: 139070-19-2 / **29**: 5387-19-9 / **30**: 139070-20-5 / **31**: 139164-45-7 / **32**: 139070-21-6 / **34**: 139070-22-7 / **38**: 24309-44-2 / **40**: 52092-35-0 / **44**: 58040-98-5 / **45**: 139070-23-8 / **46** · HCl: 139070-24-9 / **47**: 139070-25-0 / **48**: 139070-26-1 / **49**: 139164-46-8 / **50**: 139070-27-2 / **51**: 139070-28-3 / **52**: 139070-29-4 / **53**: 139070-31-8 / [<sup>2</sup>H]-**54**: 139070-30-7 / **55**: 139164-47-9

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

[<sup>2</sup>] S. Brandt, W. Kirmse, D. Mönch, H. J. Woroblawsky, *Chem. Ber.* 1990, 123, 887.

[<sup>3</sup>] W. Kirmse, D. Mönch, *Chem. Ber.* 1991, 124, 237.

[<sup>4</sup>] S. A. Monti, S.-S. Yuan, *J. Org. Chem.* 1971, 36, 3350.

[<sup>5</sup>] [<sup>5a</sup>] E. Piers, E. H. Ruediger, *J. Org. Chem.* 1980, 45, 1725. — [<sup>5b</sup>] E. Piers, G. L. Jung, E. H. Ruediger, *Can. J. Chem.* 1987, 65, 670.

- [6] H. L. Goering, D. L. Towns, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2295.
- [7] W. G. Dauben, F. G. Willey, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1497.
- [8] [8a] W. Kirmse, N. Knöpfel, K. Loosen, R. Siegfried, H. J. Wroblowsky, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1187. — [8b] W. Kirmse, R. Siegfried, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 950.
- [9] K. Kitahanoki, Y. Takano, A. Matura, K. Kotera, *Tetrahedron* **1969**, *35*, 335.
- [10] R. C. Cookson, N. S. Wariyar, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2302.
- [11] [11a] K. Kitahanoki, Y. Takano, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 1597. — [11b] H. Plieninger, W. Lehnert, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2427.
- [12] H. Langhals, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2156.
- [13] K. Takeda, S. Hagishita, M. Sugiura, K. Kitahanoki, I. Bari, S. Miyazaki, K. Kuriyama, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1435.
- [14] H. Tanida, K. Tori, K. Kitahanoki, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3212.
- [15] W. Baker, W. G. Leeds, *J. Chem. Soc.* **1948**, 974.
- [16] [16a] H. Tomioka, S. Suzuki, Y. Izawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1047, 3156. — [16b] H. Tomioka, K. Tabayashi, Y. Ozaki, Y. Izawa, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1435. — [16c] H. Tomioka, N. Hayashi, T. Sugiura, Y. Izawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1364. — [16d] W. Kirmse, K. Kund, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2325. — [16e] W. Kirmse, J. Kilian, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6399.
- [17] [17a] Übersicht der älteren Literatur: P. R. Story, B. C. Clark, Jr. in *Carbonium Ions* (Hrsg.: G. A. Olah, P. v. R. Schleyer), Interscience, New York, **1972**, Bd. III, S. 1016. — [17b] S. J. Cristol, D. A. Beimborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3651. — [17c] C. C. Lee, E. F. C. Ko, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 8032. — [17d] P. Vogel, R. Delseh, D. Quarroz, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 508. — [17e] W. Kirmse, N. Knöpfel, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4672.
- [18] M. Geisel, C. A. Grob, R. P. Traber, W. Tschudi, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 2808.
- [19] M. Nakazaki, K. Naemura, H. Yoshihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 3278.
- [20] R. C. Hahn, L. J. Rothman, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2409.

[9/92]