

Wasserstoffübertragungen, 20^[1a]

Konkurrierende pericyclische Reaktionen von Dihydroarenen mit gespannten Cycloalkenen und -alkinen

Thomas Gerres und Albert Heesing*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléansring 23, W-4400 Münster

Eingegangen am 25. Oktober 1991

Key Words: Cycloadditions / Hydrogen transfer / Ring strain / Calculations, AM1 / Transition states

Hydrogen Transfer Reactions, 20^[1a]. – Competitive Pericyclic Reactions of Dihydro Arenes with Strained Cycloalkenes and Cycloalkynes

While several highly strained cycloalkenes and cycloalkynes react with dihydroarenes to give products of Diels-Alder or ene reactions only, **7** dehydrogenates two dihydroarenes as well. Semiempirical AM1 calculations on the transition struc-

tures for the [4 + 2] cycloadditions and the hydrogen transfer reactions show the independence of their geometry from the starting compounds. The preference for dehydrogenations by **7** is caused by both steric and solvent effects.

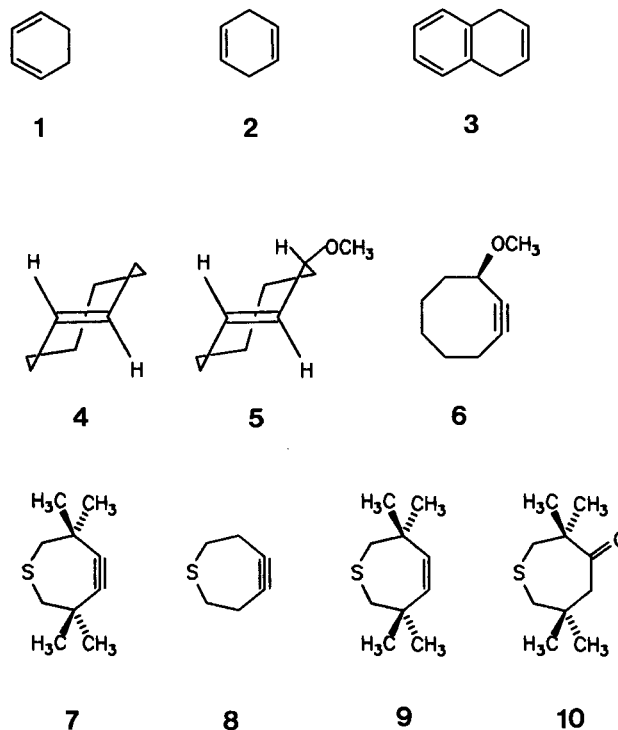
Bei unseren Arbeiten zum Wasserstoff-Transfer zwischen organischen Molekülen war die geringe Reaktivität der Komponenten oft ein entscheidendes Hemmnis, da sie mechanistische Untersuchungen insbesondere an deuterierten Donatoren erschwerte. Als Wasserstoff-Donatoren hatten sich 1,2- und 1,4-Dihydroarene zwar bewährt, kritisch blieb aber die Wahl des H-Akzeptors:

- Hatte dieser eine zu geringe Reaktivität, so daß die Reaktion erst bei hoher Temperatur eintrat, so schlug sie einen unspezifischen, radikalischen Weg ein (Disproportionierung von 1,2-Dihydronaphthalin^[1b]).
- Katalysierte man den Transfer durch Metalle^[1c], Metalloxide^[1d] oder Übergangsmetall-Komplexe^[1a], so prägten diese das Reaktionsgeschehen. Störend wirkte hier die Reversibilität der Einzelschritte, da sie ein H/D-Äquilibrieren im H-Donator verursachte.
- Ein primärer Elektronen-Transfer trat bei Einsatz von Aminiumyl-Radikalkationen auf^[1e].
- Eine Aktivierung der H-Akzeptoren durch elektronegative Gruppen (TCNE^[1f], Chinone^[1g]), ebenso der Einsatz von Carbenium-Ionen als Dehydrierungsmittel^[1h] verschoben den Ablauf vollständig in Richtung auf einen primären Hydrid-Transfer.

Wir untersuchten jetzt unpolare Akzeptoren, die sehr reaktiv sein mußten, und wählten hierzu gespannte Cycloalkene und -alkine. Bei Additionsreaktionen, z. B. einem H-Transfer, wird hier die Ringspannung bereits im Übergangszustand so stark herabgesetzt, daß die Aktivierungsenergie im Vergleich zu ungespannten Referenzmolekülen erheblich sinkt^[2].

1. Wahl und Synthese der Ausgangsverbindungen

Als Donator wurde überwiegend 1,3-Cyclohexadien (**1**) eingesetzt, das sich in zwei Reaktionen mit unterschiedlichen Mechanismen als hochreaktiv erwiesen hatte^[1a,1g]. Daneben verwendeten wir auch sein 1,4-Isomeres **2** sowie das weniger reaktive 1,4-Dihydronaphthalin **3**.



Die Auswahl der potentiellen H-Akzeptoren erfolgte nach zwei Kriterien:

a) Als Gruppe, die die Spannung hervorruft, wurde einerseits die in sich stark verdrillte, thermisch aber recht stabile^[3] *trans*-Doppelbindung in einem Achtring (**4, 5**) gewählt. Außerdem setzten wir Substanzen mit einer nichtlinearen Dreifach-Bindung in einem Acht- (**6**) oder Siebenring ein. Da Cycloheptin selbst infolge seiner hohen Ringspannung thermisch instabil ist^[4], mußte sein Thia-Derivat **7** verwendet werden, bei dem zusätzlich die zur Di- und Polymeri-

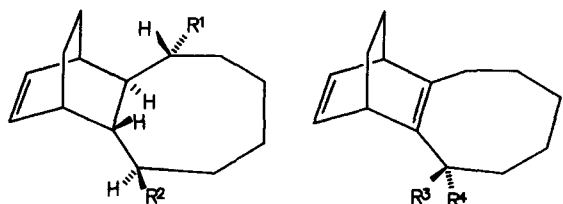
sation neigende Dreifachbindung durch vier Methylgruppen abgeschirmt ist^[2].

b) Der Einfluß der elektronegativen Methoxygruppe wurde in **5** und **6** geprüft. Sie sollte eine primäre Hydrid-Übertragung erleichtern.

Die Synthesen aller Ausgangsverbindungen^[5] sind beschrieben, mußten aber zum Teil optimiert werden. Dies gilt insbesondere für **7**, bei dessen Darstellung im letzten Schritt auch das Olefin **9** entsteht, das bei späteren Umsetzungen einen H-Transfer vortäuschen würde.

2. Experimentelle Ergebnisse

Die Umsetzungen von **1** mit den ersten drei potentiellen H-Akzeptoren^[6] **4**, **5** und **6** führten zu Diels-Alder-(DA)-Produkten (**11**, **12**, **13**). Die Reaktivität sinkt in dieser Reihenfolge geringfügig. Selbst ein partieller Wasserstoff-Transfer ist ausgeschlossen, da wir Benzol oder die Hydrierungsprodukte der Akzeptoren (bei **4**: Cyclooctan, bei **5**: Methoxycyclooctan, bei **6**: 3-Methoxy-1-cycloocten) auch nicht in Spuren fanden (<0.5%, GC). Somit kann weder eine pericyclische Übertragung (siehe Kap. 3.), noch ein radikalischer Ablauf bei diesen Ausgangsverbindungen mit der DA-Reaktion konkurrieren. Auch eine primäre Hydrid-Wanderung findet nicht statt, obwohl diese durch die Einführung einer Methoxy-Gruppe stark erleichtert wird^[7].



11: R¹ = R² = H

12a: R¹ = OCH₃, R² = H

12b: R¹ = H, R² = OCH₃

13a: R³ = H, R⁴ = OCH₃

13b: R³ = OCH₃, R⁴ = H

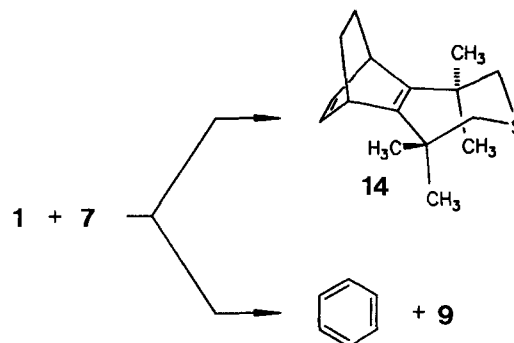
Bei der Cycloaddition von **5** und **6** können infolge der Molekülasymmetrie und der Methoxygruppen formal vier Diastereomere auftreten, von denen aber zwei aus sterischen Gründen unwahrscheinlich sind. Gefunden wurden jeweils die beiden erwarteten Diastereomeren (**12a, b** bzw. **13a, b**) in vergleichbaren Mengen. Die Zuordnung der relativen Konfigurationen erfolgte insbesondere durch die Untersuchung von ¹H-NO-Effekten^[8]. Die optimalen Konformationen der Moleküle wurden hierzu mit Hilfe von Kraftfeld- und AM 1-Rechnungen (vgl. Kap. 3.) bestimmt.

Bei **6**, das thermisch besonders stabil ist, untersuchten wir auch die Reaktion mit **3**. Selbst unter so energischen Bedingungen, daß sie für mechanistische Untersuchungen gerade noch akzeptabel waren, trat keinerlei Reaktion ein.

Das Bild änderte sich, als wir **7** als Akzeptor einsetzten. Es war gegenüber **1** die reaktivste Verbindung, die zwei Parallelreaktionen eingeht. Auch hier entsteht ein DA-Produkt

(**14**). Doch tritt jetzt bevorzugt Wasserstoff-Transfer zu Benzol (ca. 80%) und dem Olefin **9** ein.

Die Bereitschaft von **7**, als Akzeptor bei einem H-Transfer zu wirken, wurde bisher nur gegenüber Alkoholen, Thiolen und Aminen^[2] beobachtet. Diese enthalten am Heteroatom aciden Wasserstoff, und der Wasserstoff am α-C-Atom läßt sich leicht als Hydrid-Ion übertragen. Hier ist **7** erheblich reaktiver als Cyclooctin^[9].

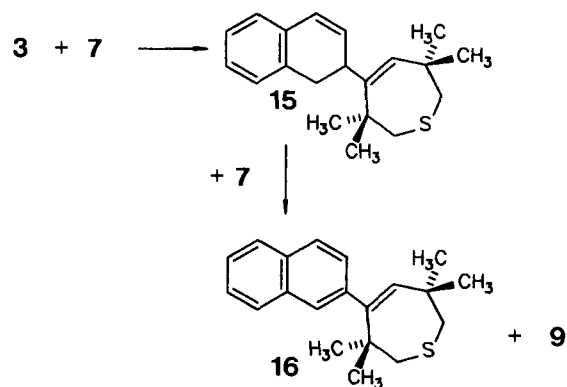


Die GC-Analyse der Reaktionslösungen setzte voraus, daß überschüssiges **7** vorher entfernt wurde, da es im Einlaßsystem mit **1** weiterreagierte und sich teilweise zersetzte. Dies gelang durch eine Hg(II)-Ionen-katalysierte Wasseraddition^[10] zu **10**, die in homogener Lösung unter Ultraschall-Einwirkung schnell eintritt.

Dagegen verläuft die Reaktion von **7** mit **2**, das sonst beim H-Transfer weit reaktiver ist^[11], langsamer und uneinheitlich. Man findet zwar nach langer Reaktionszeit etwas Benzol, aber kein **9**, so daß ein direkter H-Transfer auszuschließen ist. Ganz überwiegend entsteht ein Gemisch zahlreicher Produkte in jeweils geringer Menge.

Schließlich setzten wir **3**, das Benzo-Analogue von **2**, ein, das sich gegenüber **6** als unreaktiv erwiesen hatte. Mit **7** entstehen dagegen drei Substanzen.

Im Primärschritt, der viel energiereichere Reaktionsbedingungen erfordert als bei **1** oder **2**, läuft eine En-Reaktion zu **15** ab, für die bei **3** sehr reaktive Enophile erforderlich sind^[12].



15 wird dann von einem zweiten Molekül **7** chemoselektiv zu **16** aromatisiert, wobei **7** in **9** übergeht.

15 ist thermisch stabil, im Gegensatz zum En-Produkt aus **3** und Tetracyanethen^[11], das sich reversibel bildet und Zwischenstufe eines H-Transfers ist.

Auch die Dehydrierung von **15** zu **16** verlangt energische Bedingungen, da der Zugang zu den Wasserstoff-Atomen an C-1 und C-2 von dem sperrigen Cycloheptenyl-Rest an C-2 erschwert wird, der nach AM1-Rechnungen äquatorial sowie orthogonal zum anderen Ringsystem steht.

3. Chemoselektivität

Wir haben die Reaktionen von **1** mit allen Akzeptoren durch semiempirische Rechnungen näher untersucht. Dazu verwendeten wir die AM1-Methode und den RHF-Formalismus^[13]. Wir suchten nach den Übergangszuständen (ÜZ) von DA-Reaktion, synchronem Transfer von zwei H-Atomen und dem Primärschritt einer stufenweisen, radikalischen^[14] Reaktion, indem wir die Reaktionskoordinaten berechneten und die TS- und SADDLE-Routinen^[15c,16] einsetzten. Dabei war es nie erforderlich, eine Symmetrie vorzugeben; zur Berechnung der ÜZ wurden alle Parameter optimiert.

Bei allen Akzeptoren, zu denen auch das nicht isolierbare **8** gehörte, fanden wir den ÜZ für die DA-Reaktion wie für den synchronen H-Transfer, trotz aller Bemühungen aber nie den für eine radikalische Reaktion. Dies unterscheidet unsere Akzeptoren drastisch von einfacheren, bei denen AM1- wie MNDO-Rechnungen eine eindeutige Bevorzugung des radikalischen Ablaufs ergaben^[17].

Wir überprüften jeden ÜZ einerseits durch Berechnung der Kraftkonstanten, die stets das für einen ÜZ typische Bild^[18] ergab, und andererseits durch Beobachtung der imaginären Schwingung als Bewegung in der Nähe des ÜZ mit Hilfe des Programms MOBY^[19].

a) Diels-Alder-Reaktionen

Die ÜZ aller hier betrachteten DA-Reaktionen zeigen eine sehr ähnliche Geometrie, die somit weitgehend unabhängig von der Art des Akzeptors (Dienophils^[6]) ist. Der Cyclohexadien-Teil hat stets eine flache Wannenform. Auch die Länge der neuen C-C-Bindungen variiert kaum (Tab. 1).

Die ÜZ liegen relativ früh auf der Reaktionskoordinate, denn die Änderung der Mehrfachbindung im Akzeptor ist im Übergangszustand erst zu ca. 40% eingetreten. Auch die Aufweitung des Bindungswinkels an den sp-Atomen von **6**, **7** und **8** ist im ÜZ erst zu 35% erfolgt.

Tab. 1. Zur Geometrie der ÜZ von DA-Reaktionen zwischen **1** und verschiedenen Akzeptoren^[6]; AM1-Rechnungen^[a]

Bindung	ursprünglich in	Bindungslänge ^[b] [pm] in den		
		Ausgangsverbindungen	ÜZ	DA-Produkten ^[c]
C=C	4, 5	134.1 ± 0.1	139.8 ± 0.1	153.3 ± 0.4
C≡C	6, 7, 8	120.0 ± 0.1	124.9 ± 0.1	135.5 ± 0.3
C=C	1 ^[c]	134.3	139.0 ± 0.3	151.4 ± 1.6
=C-C=	1 ^[c]	144.9	139.9 ± 0.2	134.7 ± 0.6
Neue C-C	^[b]	—	216.1 ± 1.4	151.4 ± 1.6

^[a] Da zu den Ausgangsverbindungen nur einzelne und zu den meisten Produkten keine experimentellen Werte vorliegen, wurden ausschließlich berechnete Werte angeführt. — ^[b] Es sind die Mittelwerte angegeben, die bei den Produkten auch die Diastereomeren umfassen. — ^[c] Mittelwert der ÜZ bzw. der Produkte aus **1** und den Akzeptoren **4–8**.

Erstaunlich ist, daß sich in **7** die Geometrie des ÜZ gegenüber der bei **8** nicht ändert (Tab. 1), obwohl die Dreifachbindung durch vier Methylgruppen abgeschirmt wird. Dieser Zwang zur optimalen Überlappung der Grenzorbitale entspricht dem Befund, daß die Aktivierungsentropie der DA-Reaktionen von den Ausgangsverbindungen weitgehend unabhängig ist, eine unterschiedliche Reaktivität also auf Differenzen der Aktivierungsenthalpien beruht^[20].

b) Zur Möglichkeit eines H-Transfers

Bei den ÜZ des synchronen H-Transfers ergibt sich ein ähnliches Bild. Der Cyclohexadien-Teil ist hier stets völlig planar geworden; die Längen der neuen C-H-Bindungen im ÜZ sind bei allen Akzeptoren sehr ähnlich (Tab. 2); auch die Längen der alten C-H-Bindungen variieren wenig. Letztere sind stets deutlich kürzer als die neuen; die ÜZ liegen also auch hier recht früh auf der Reaktionskoordinate. Die beiden Wasserstoffatome wandern also synchron, hinsichtlich der Bindungslösung und -bildung an den einzelnen Atomen aber konzertiert, wie es für einen Transfer zwischen unterschiedlichen Partnern auch zu fordern ist^[12].

Tab. 2. Zur Geometrie der ÜZ beim synchronen Transfer von zwei Wasserstoff-Atomen von **1** auf verschiedene Akzeptoren; AM1-Rechnungen^[a]

Bindung	Ausgangsverbindungen ^[b]	Bindungslänge [pm] in den		
		Ausgangsverbindungen	ÜZ	Produkten ^[c]
C=C ^[d]	4, 5	134.1 ± 0.1	141.3 ± 0.1	151.2
C≡C ^[d]	6, 7, 8	120.0 ± 0.1	125.5 ± 0.1	133.4 ± 0.1
C-C ^[e]	1	152.0	146.2 ± 0.3	139.4
Alte C-H	4, 5	112.3	133.1 ± 0.3	—
Alte C-H	6–8	112.3	131.3 ± 1.1	—
Neue C-H	4, 5	—	144.1 ± 0.3	112.5 ± 0.1
Neue C-H	6–8	—	144.8 ± 0.1	110.9 ± 0.3

^[a] Siehe Tab. 1, Fußnote^[a]. — ^[b] Bei mehreren ähnlichen Ausgangsverbindungen sind Mittelwerte angegeben. — ^[c] Die Mittelwerte umfassen auch diastereomere Produkte. — ^[d] Im Akzeptor. — ^[e] Zwischen C-5 und C-6 in **1**.

Tab. 3. Freie Aktivierungsenthalpien [kJ mol⁻¹] bei pericyclischen Reaktionen zwischen **1** und verschiedenen Akzeptoren; AM1-Rechnungen

Akzeptor	DA-Reaktion	synchroner H-Transfer	Differenz
Cycloalkene:			
4	117.39	143.40	26.01
5	118.3 ± 0.1 ^[a]	140.23	22.0
Cycloalkine:			
6	132.0 ± 0.8 ^[a]	145.58	13.6
7	104.14	104.58	0.44
8	82.80	99.83	17.03

^[a] Mittelwert für die beiden Diastereomeren.

Stets findet man eine deutliche Winkelung an den H-Atomen (149–153°), die man inzwischen auch für den intermolekularen Transfer eines einzelnen H-Atoms oder Hydrid-Ions durch AM1- wie Ab-initio-Rechnungen an mehreren Systemen gesichert hat^[15]. Schließlich liegen auch die

am cyclischen Übergangszustand beteiligten sechs Atome unabhängig von den Ausgangsverbindungen stets nahezu in einer Ebene.

Zur Deutung der experimentell gefundenen Produktverhältnisse berechneten wir die Unterschiede der Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger von DA-Reaktion und synchronem H-Transfer. Da uns nur diese Differenzen interessierten, sollten sich Fehler der Rechenmethode^[17,22] aufheben, zumindest aber verringern.

Nach diesen Rechnungen müssen bei **4**, **5** und **6** ganz bevorzugt DA-Reaktionen ablaufen (Tab. 3).

Dagegen errechnet sich bei **7** nur noch eine Bevorzugung der Cycloaddition um den Faktor 1.2.

Diese Verschiebung hin zur tatsächlich beobachteten Bevorzugung der Dehydrierung beruht auf sterischen Effekten. Zwar erleichtert bei **7** die hohe Reaktivität der stark unter Spannung stehenden Dreifachbindung zunächst beide Reaktionstypen. Durch die vier Methylgruppen in **7** wird die DA-Reaktion aber viel stärker gehemmt als der H-Transfer. Bei letzterem nähern sich die beiden Wasserstoff-Atome den sp-C-Atomen bereits in der Geometrie, die sie in **9** annehmen („principle of least motion“^[23]). Zudem können sie leicht in die Nische zwischen den Methylgruppen eindringen. Dies zeigt sich bei einem Vergleich mit den Werten für die hypothetischen Reaktionen von **8** mit **1** (Tab. 3). Während die H-Übertragung bei **8** einen ähnlichen ΔH^\ddagger -Wert wie bei **7** hat, ist die DA-Reaktion durch das Fehlen der Methylgruppen bei **8** wesentlich erleichtert. Dadurch sinkt die Differenz der ΔH^\ddagger -Werte auf $0.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Außerdem prüften wir, ob das Lösungsmittel einen Einfluß auf das Produktverhältnis hat. Zwar ist von DA-Reaktionen bekannt, daß dieser Effekt gering ist^[20], aber der Unterschied in den Dipolmomenten der beiden pericyclischen ÜZ von **1** mit **7** (DA-Reaktion: 1.659 D, synchroner H-Transfer: 1.458 D) könnte zu einer Verschiebung der Präferenz führen.

Wir haben dies mit Hilfe des Programms GEOMOS^[24] untersucht, das den Lösungsmiteleinfluß durch Vorgabe eines ellipsoiden, isotropen Lösungsmittelkäfigs simuliert^[25]. Für Benzol als Lösungsmittel (Toluol ist nicht parametrisiert) fanden wir tatsächlich eine weitere Änderung der ΔH^\ddagger -Werte zugunsten der Dehydrierung. Dadurch wird die H-Übertragung um den Faktor 1.8 günstiger als die DA-Reaktion, wie es dem Experiment (Faktor ca. 10, Tab. 4) hinreichend entspricht.

Die Befunde zeigen, daß **7** auch gegenüber Dihydroarenen als H-Akzeptor wirken kann. AM1-Rechnungen ergeben hierfür einen pericyclischen Verlauf. Zur mechanistischen Untersuchung dieser Hypothese sind aber die beiden Donatoren wenig geeignet, **1** wegen der konkurrierenden DA-Reaktion, **15** wegen der zu hohen Reaktionstemperatur und der sehr aufwendigen Synthesen, die für die Darstellung regio- und stereoselektiv deuterierter Isotopomere erforderlich wären.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeine Verfahren* sind z.T. beschrieben^[1]. — Gaschromatographische Untersuchungen: Bei quantitativen Bestimmungen diente *n*-Pentadecan als interner Standard. Reaktionen mit **3**, **7**^[10]; mit **1** und **2**: FS-SE-30-Quarzkapillare, Länge 25 m, Innendurchmesser 0.32 mm, Filmdicke 0.26 mm, Säulentemperatur: 10 min 25°C, dann mit $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ auf 230°C erhöht; Diels-Alder-Produkte: OV-225-Quarzkapillare, Länge 25 m, Innendurchmesser 0.25 mm, Säulentemperatur: von 60 auf 190°C mit $4^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. — Präparative HPLC: Dynamax Kieselgelsäule, Länge 30 cm, Durchmesser 1.5 cm; Detektor: Differential-Refraktometer der Firma Bioschoff. Das Laufmittel ist jeweils angegeben.

2. *Synthesen von Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen*^[5]: Literaturbekannte Synthesen sind erwähnt, wenn Abweichungen erforderlich waren oder spektroskopische Daten fehlten.

2.1 (*E*)-Cycloocten^[26] (**4**): Reinheit: $\geq 99\%$ (GC). — ¹H-NMR: $\delta = 0.72\text{--}0.93$ (m, 2.0H, aliph.), 1.38–1.61 (m, 2.0H, aliph.), 1.72–2.12 (m, 6.0H, aliph.), 2.33–2.45 (m, 2.0H, aliph.), 5.50 (dd, 2.0H, 1-, 2-H).

2.2 (*E*)-(RS,3SR)-3-Methoxy-1-cycloocten^[27] (**5**)

a) 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octan^[28] b) *exo*-8-Brombicyclo[5.1.0]octan^[29] c) (*E*)-(RS,3SR)-3-Methoxy-1-cycloocten^[27]: Die Reaktion ist erst nach 1 h (Lit.^[27] 5 min) beendet. Sdp. 50°C/0.1 Torr, Reinheit: $\geq 98\%$ (GC).

2.3 3-Methoxy-1-cyclooctin^[30] (**6**)

a) (*Z*)-(RS,3RS)-2-Brom-3-methoxy-1-cycloocten^[27]: Aus 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]octan (siehe 2.2.b) mit Silberperchlorat-monohydrat analog zu 2.2.c. Ausb. 1.80 g (84%) (Lit.^[27] 84%), Reinheit: $\geq 99\%$ (GC).

b) 3-Methoxy-1-cyclooctin (**6**): Die Literaturvorschrift^[30] war nicht reproduzierbar. — Zur Lösung von 1.50 g (6.8 mmol) der Vorstufe in 100 ml absol. DMSO gibt man in einem Guß die Lösung von 2.31 g (20.4 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 15 ml absol. DMSO und nach 5 s 15 ml eiskalte 10proz. Essigsäure. Es wird mit Diethylether ausgeschüttelt, die Etherphase mehrmals mit Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Die Isolierung erfolgt durch Kugelrohrdestillation. Ausb. 315 mg (63%) (Lit.^[30] 74%), Sdp. 50°C/2 Torr. Reinheit: $\geq 98\%$ (GC).

2.4 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin^[10] (**7**)

a) 2,2,2',2'-Tetramethyl-3,3'-thiodipropansäure: Die Ausbeute der Literaturvorschrift^[31] konnte nicht reproduziert werden. — Die Suspension von 136 g (1.00 mol) 3-Chlor-2,2-dimethylpropansäure^[32] und 53 g (0.50 mol) Natriumcarbonat in 100 ml Wasser wird 12 h bei 20°C gerührt, dann mit 20 ml Wasser versetzt und innerhalb von 45 min zur Lösung von 78 g Natriumsulfid $\cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (0.6 mol) in 200 ml Wasser getropft. Nach 48 h bei 20°C wird filtriert und bei 10°C mit 50proz. Schwefelsäure angesäuert (pH 3). Ausb. 47 g (40%) (Lit.^[31] 50%).

b) Diethyl-2,2,2',2'-tetramethyl-3,3'-thiodipropionat^[33]

c) 5-Hydroxy-3,3,6,6-tetramethyl-1-thia-4-cycloheptanon^[31]

d) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptan-4,5-dion^[31]

e) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thiacycloheptan-4,5-dion-dihydraton^[10]

f) 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin^[10] (**7**):

Um den Anteil an **9**, das durch Vergleich seines Massenspektrums mit dem der authentischen Substanz (siehe 2.5.) identifiziert wurde (GC/MS-Methode), von ca. 10% auf unter 1% zu senken, müssen die Menge an Bleitetraacetat um 10% erhöht und die Reaktionsbedingungen verschärft werden (2 h bei 20°C).

2.5 (Z)-3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cyclohepten^[10] (9): ¹³C-NMR: $\delta = 29.94$ (q, 4CH₃), 41.07 (s, C-3, -6), 47.4 (t, C-2, -7), 136.33 (d, C-4, -5). – MS: m/z (%) = 170 (8) [M⁺], 114 (52) [M⁺ – C₄H₈], 99 (100) [114 – CH₃].

2.6 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptanon^[10] (10): Wir benutzen Quecksilber(II)-acetat. Bei Zusatz von THF und Bestrahlen mit Ultraschall wird die Reaktionszeit auf 10 min verkürzt. Ausb. 85% (Lit.^[10] 75%).

3. Umsetzungen zwischen potentiellen Wasserstoff-Donatoren und -Akzeptoren

3.1. Umsetzungen von (E)-Cycloocten (4)

3.1.1 Thermische Stabilität von 4: Die Lösung von 8.4 mg (0.076 mmol) 4 in 81 mg Toluol wird unter Argon auf 90°C erhitzt. Nach 19 h findet man 69% 4, aber kein (Z)-Cycloocten (GC).

3.1.2. Umsetzungen mit 1,3-Cyclohexadien (1)

3.1.2.1. Produktanalyse: Die Lösung von 23.6 mg (0.215 mmol) 4 und 39.6 mg (0.494 mmol) 1 wird in einem Gewindefläschchen unter Argon 24 h auf 70°C erwärmt. Sie enthält dann 52% 1, 52% 4, 42% 11 (siehe 3.1.2.2.; bezogen auf 4), aber weder Benzol noch Cyclooctan.

3.1.2.2. (2RS,9RS)-Tricyclo[8.2.2.0^{2,9}]tetradeca-11-en (11): Man erhitzt 95 mg (0.86 mmol) 4 und 194 mg (2.42 mmol) 1 in einem Gewindefläschchen 3 d auf 70°C. Überschüssiges 1 wird i. Vak. entfernt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Ausb. 50 mg (31%), Sdp. 120°C/0.1 Torr. Reinheit: $\geq 99\%$ (GC). – ¹H-NMR: $\delta = 0.95$ –1.85 (m, 18.0H, 8 CH₂, 2-, 9-H), 2.13 (m, 1.0H, 10- oder 1-H), 2.18 (m, 1.0H, 1- oder 10-H), 6.08 (ddd, $J = 7.4, 6.4, 3.0$ Hz, 1.0H, 11- oder 12-H), 6.33 (ddd, $J = 7.4, 6.6, 3.0$ Hz, 1.0H, 12- oder 11-H). – ¹³C-NMR: $\delta = 18.62, 22.92, 24.62, 26.58, 27.40, 27.52, 35.38, 37.49$ (8 t, C-3, -4, -5, -6, -7, -8, -13, -14), 37.16 (d, C-2 oder -9), 37.84 (d, C-9 oder -2), 41.75 (d, C-1 oder -10), 43.59 (d, C-10 oder -1), 131.90 (d, C-11 oder -12), 136.4 (d, C-12 oder -11). – MS (70 eV): m/z (%) = 190 (6) [M⁺], 80 (100) [C₆H₈⁺].

C₁₄H₂₂ (190.3) Ber. C 88.35 H 11.65 Gef. C 88.31 H 11.88

3.2. Umsetzungen von (E)-(RS,3SR)-3-Methoxy-1-cycloocten (5) mit 1

3.2.1. Produktanalyse: Die Mischung von 15.0 mg (0.107 mmol) 5 und 60 mg (0.75 mmol) 1 wird 2 d auf 70°C erhitzt. Man findet ca. 50% 5 und die diastereomeren Diels-Alder-Produkte 12a und 12b [siehe 3.2.2.; ca. 40%, bezogen auf 5, im Verhältnis 3:2 (GC)], aber weder Benzol noch andere neue Substanzen.

3.2.2. (1RS,2SR,3RS,9RS,10SR)-3-Methoxytricyclo[8.2.2.0^{2,9}]tetradeca-11-en (12a) und (1RS,2RS,3SR,9SR,10SR)-3-Methoxytricyclo[8.2.2.0^{2,9}]tetradeca-11-en (12b): 0.50 g (3.62 mmol) 5 und 0.50 g (6.2 mmol) 1 werden in einem Gewindefläschchen 8 d auf 70°C erhitzt. Überschüssiges 1 wird i. Vak. entfernt und das Diastereomerenmischung (Verhältnis 3:2) durch Kugelrohrdestillation isoliert. Ausb. 267 mg (34%), Sdp. 150°C/0.1 Torr. Die Trennung von 130 mg des Diastereomerenmischung erfolgt durch präparative HPLC mit Cyclohexan/Essigester (100:1).

a) 12a: Ausb. 20.0 mg (25.6%), Reinheit: 93% (GC). – ¹H-NMR: $\delta = 0.9$ –1.9 (m, 16.0 H, 7 CH₂, 2-, 9-H), 2.11 (m, 1.0H, 10-H), 2.63 (m, 1.0H, 1-H), 3.00 (ddd, $J = 10.3, 6.4, 2.7$ Hz, 1.0H, 3-H), 3.25 (s, 3.0H, CH₃), 6.05 (ddd, $J = 8.0, 6.5, 1.1$ Hz, 1.0H, 11-H), 6.25 (ddd, $J = 8.0, 6.8, 1.2$ Hz, 1.0H, 12-H). Kern-Overhauser-Effekt: Intensitätszunahme durch Einstrahlung bei $\delta = 2.11$ (10-H): 6.05 (11-H) (3.8%); bei $\delta = 2.63$ (1-H): 3.25 (CH₃) (0.4%) und 6.25 (12-H) (3.5%); bei $\delta = 6.05$ (11-H): 2.11 (10-H) (2.0%); bei $\delta = 6.25$ (12-H): 2.63 (1-H) (2.1%). – ¹³C-NMR: $\delta = 18.67, 21.55, 23.45, 25.86, 26.37, 26.95, 37.84$ (7 t, C-4, -5, -6, -7, -8, -13, -14), 31.25, 37.65, 41.46,

46.55 (4 d, C-1, -2, -9, -10), 56.41 (q, CH₃), 82.26 (d, C-3) 132.53 (d, C-11 oder -12), 135.64 (d, C-12 oder -11). – MS (70 eV): m/z (%) = 220 (61) [M⁺], 188 (22) [M⁺ – CH₄O], 80 (100) [C₆H₈⁺].

b) 12b: Ausb. 10.0 mg (19.2%), Reinheit: 91% (GC). – ¹H-NMR: $\delta = 0.9$ –1.8 (m, 16.0 H, 7 CH₂, 2-, 9-H), 2.15 (m, 1.0H, 10-H), 2.60–2.72 (m, 2.0 H, 1-, 3-H), 3.25 (s, 3.0H, CH₃), 6.03 (ddd, $J = 8.0, 6.3, 1.4$ Hz, 1.0H, 12-H), 6.25 (ddd, $J = 8.0, 7.0$ Hz, 1.2 Hz, 1.0H, 11-H). Kern-Overhauser-Effekt: Intensitätszunahme durch Einstrahlung bei $\delta = 3.25$ (CH₃): 2.60–2.72 (1-, 3-H) (2.8%); bei $\delta = 6.03$ (12-H): 2.60–2.72 (1-, 3-H) (2.0%) und 6.25 (11-H) (2.6%); bei $\delta = 6.25$ (11-H): 2.15 (10-H) (2.1%) und 6.03 (12-H) (2.1%). – ¹³C-NMR: $\delta = 18.93, 21.21, 23.30, 24.78, 25.63, 26.68, 35.88$ (7 t, C-4, -5, -6, -7, -8, -13, -14), 32.63, 37.17, 39.59, 48.92 (4 d, C-2, -9, -10, -1), 56.85 (q, CH₃), 84.79 (d, C-3), 131.92 (d, C-11 oder -12), 138.73 (d, C-12 oder -11). – MS (70 eV): m/z (%) = 220 (17) [M⁺], 188 (22) [M⁺ – CH₄O], 80 (100) [C₆H₈⁺].

C₁₅H₂₄O (220.4) Ber. C 81.75 H 10.98 Gef. C 81.45 H 11.00

3.3. Umsetzung von (Z)-Cycloocten mit 1: Erhitzt man die Mischung von 500 mg (4.54 mmol) (Z)-Cycloocten und 1.00 g (12.5 mmol) 1 3 d auf 70°C, so entstehen weder Benzol noch Cyclooctan.

3.4. Umsetzungen von 3-Methoxy-1-cyclooctin (6)

3.4.1 Umsetzungen mit 1

3.4.1.1. Produktanalyse: Die Mischung von 13.0 mg (0.090 mmol) 6 und 28.0 mg (0.220 mmol) 1 wird in einem Gewindefläschchen 24 h auf 40°C erhitzt. Man findet 65% 6 und die diastereomeren Diels-Alder-Produkte 13a und 13b (siehe 3.4.1.2., ca. 30%, Verhältnis 3:1), aber weder Benzol noch andere neue Substanzen.

3.4.1.2. (1RS,3RS,10SR)-3-Methoxytricyclo[8.2.2.0^{2,9}]tetradeca-2(9),11-dien (13a) und (1RS,3SR,10SR)-3-Methoxytricyclo[8.2.2.0^{2,9}]tetradeca-2(9),11-dien (13b): Man mischt 75 mg (0.55 mmol) 3-Methoxy-1-cyclooctin (6) und 215 mg (2.69 mmol) 1 in einem Gewindefläschchen und erhitzt 8 d auf 70°C. 6 hat dann zu 90% reagiert. Überschüssiges 1 wird i. Vak. entfernt und das Gemisch der beiden Diels-Alder-Produkte (Verhältnis 2:1) durch Kugelrohrdestillation isoliert. Ausb. 90 mg (76%), Sdp. 150°C/0.01 Torr. Die Trennung der beiden Diastereomeren erfolgt durch präparative HPLC mit Cyclohexan/Essigester (100:1); Reinheit jeweils $\geq 99\%$ (GC).

a) 13a: Ausb. 25.0 mg (41.7%). – ¹H-NMR: $\delta = 0.85$ –1.75 (m, 12.0H, 6 CH₂), 2.09 (ddd, $J = 13.3, 4.8, 3.4$ Hz, 1.0H, 8-H_a), 2.21 (ddd, $J = 13.3, 12.1, 3.5$ Hz, 1.0H, 8-H_b), 3.22 (s, 3.0H, CH₃), 3.25 (m, 1.0H, 10-H), 3.59 (m, 1.0H, 1-H), 4.08 (dd, $J = 10.7, 4.6$ Hz, 1.0H, 3-H), 6.17–6.26 (m, 2.0H, 11-, 12-H). Kern-Overhauser-Effekt: Intensitätszunahme durch Einstrahlung bei $\delta = 3.25$ (CH₃, 10-H): 2.09 (8-H_a) (1.2%), 4.08 (3-H) (2.8%) und 6.17–6.26 (11-, 12-H) (1.9%); bei $\delta = 3.59$ (1-H): 6.17–6.26 (11-, 12-H) (2.2%); bei $\delta = 4.08$ (3-H): 2.09 (8-H_a) (2.1%) und 3.22 (CH₃) (1.1%); bei $\delta = 6.23$ (11-, 12-H): 3.22 (CH₃) (0.3%), 3.25 (10-H) (2.5%) und 3.59 (1-H) (4.4%). – ¹³C-NMR: $\delta = 24.17, 24.97, 25.26, 26.79, 28.83, 29.90, 34.99$ (7 t, C-4, -5, -6, -7, -8, -13, -14), 34.90 (d, C-1 oder -10), 43.09 (d, C-10 oder -1), 57.13 (q, CH₃), 79.10 (d, C-3), 134.29 (d, C-11 oder -12), 134.63 (d, C-12 oder -11), 137.97 (s, C-2 oder -9), 141.94 (s, C-9 oder -2). – MS (70 eV): m/z (%) = 218 (2) [M⁺], 190 (16) [M⁺ – C₂H₄], 158 (70) [190 – CH₄O]. Zur Bestimmung der genauen Masse durch hochauflösende MS wurde der Peak $m/z = 190$ (durch Retro-Diels-Alder-Reaktion) benutzt, da der [M⁺]-Peak zu klein ist.

C₁₃H₁₈O Ber. 190.1358 Gef. 190.1356 (MS)

b) 13b: Ausb. 13.0 mg (43.3%). – ¹H-NMR: $\delta = 1.02$ –1.85 (m, 12.0H, 6 CH₂), 2.18 (ddd, $J = 14.0, 4.8, 4.5$ Hz, 1.0H, 8-H_a), 2.26 (ddd, $J = 14.0, 12.4, 3.9$ Hz, 1.0H, 8-H_b), 3.13 (s, 3.0H, CH₃), 3.34 (dt, $J = 4.5, 2.4$ Hz, 1.0H, 10-H), 3.73 (dt, $J = 4.5, 2.4$ Hz, 1.0H,

1-H), 4.10 (dd, $J = 11.1, 4.8$ Hz, 1.0H, 3-H), 6.31 (dd, $J = 4.5, 3.2$ Hz, 2.0H, 11-, 12-H). Kern-Overhauser-Effekt: Intensitätszunahme durch Einstrahlung bei $\delta = 3.13$ (CH₃): 3.73 (1-H) (3.1%), 4.10 (3-H) (3.5%) und 6.31 (11-, 12-H) (0.5%); bei $\delta = 3.34$ (10-H): 2.26 (8-H_b) (0.6%) und 6.31 (11-, 12-H) (1.9%); bei $\delta = 3.73$ (1-H): 3.13 (CH₃) (0.3%) und 6.31 (11-, 12-H) (2.4%); bei $\delta = 4.10$ (3-H): 2.26 (8-H_b) (2.5%) und 3.13 (CH₃) (1.4%); bei $\delta = 6.31$ (11-, 12-H): 3.13 (CH₃) (0.2%), 3.34 (10-H) (2.7%) und 3.73 (1-H) (4.1%). — ¹³C-NMR: $\delta = 24.41, 25.18, 26.15, 26.89, 30.16, 30.93, 35.48$ (7 t, C-4, -5, -6, -7, -8, -13, -14), 35.21 (d, C-1 oder -10), 43.92 (d, C-10 oder -1), 56.72 (q, CH₃), 79.15 (d, C-3), 134.94 (d, C-11 oder -12), 135.38 (d, C-12 oder -11), 138.24 (s, C-2 oder -9), 141.23 (s, C-9 oder -2). — MS (70 eV): m/z (%) = 218 (3) [M⁺], 190 (18) [M⁺ - C₂H₄], 158 (76) [190 - CH₂O].

C₁₃H₁₈O Ber. 190.1358 Gef. 190.1362 (MS)

3.4.2. *Umsatzung mit 1,4-Dihydronaphthalin (3)*: Erhitzt man die Lösung von 45.2 mg (0.330 mmol) **6** und 40.5 mg (0.310 mmol) **3**^[14] in 0.5 ml Toluol 15 h auf 90°C, so erfolgt keine Reaktion.

3.5. *Umsatzungen von 3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cycloheptin (7)*

3.5.1 *Umsatzung mit 1*

3.5.1.1 *Produktanalyse*: Die Lösung von 31.2 mg (0.39 mmol) **1** und 68.1 mg (0.38 mmol) **7** in 0.5 ml Toluol wird unter Argon auf 30°C erwärmt. Man entnimmt zu verschiedenen Zeiten Proben von 1.0 ml, versetzt diese mit 5.0 ml THF und 5 Tropfen einer Lösung von 2.0 g (6.3 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 10 ml 0.1 M H₂SO₄^[10] und bestrahlt 10 min mit Ultraschall. Nach Neutralisieren mit 1.0 ml ges. NaHCO₃-Lösung trennt man die organische Phase ab, trocknet sie mit CaCl₂ und untersucht sie mittels GC. Die Proben enthalten stets neben restlichen Ausgangsverbindungen nur Benzol, **9** und **14** (siehe 3.5.1.2.), vgl. Tab. 4.

Tab. 4. Umsatz und Produktbildung bei der Reaktion von **1** mit **7**

Zeit [h]	Umsatz (%) an		Produktbildung (%)		
	1	7	Benzol	9	14
1	62.1	64.5	54.5	56.9	7.6
2	80.6	81.8	72.4	73.6	8.2
4	92.1	92.0	85.4	85.4	6.7
6	100	100	92.0	92.0	8.0

3.5.1.2. *3,3,7,7-Tetramethyl-5-thiatricyclo[7.2.2.0^{2,8}]trideca-2(8), 10-dien (14)*: Die Lösung von 120 mg (0.713 mmol) **7** und 125 mg (1.56 mmol) **1** in 0.5 ml Toluol wird unter Argon 14 h auf 60°C erhitzt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Säule 80 × 3 cm, Kieselgel 60, Korngröße 0.063–0.2 mm, Firma Merck, Pentan/Diethylether 9:1). Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. sublimiert (60°C/0.1 Torr). Ausb. 20 mg (11%), Schmp. 71°C. — ¹H-NMR: $\delta = 1.11$ (s, 6.0H, 2 CH₃), 1.16–1.27 (m, 8.0H, 2 CH₃, 12-H_a, 13-H_a), 1.31–1.39 (m, 2.0H, 12-H_b, 13-H_b), 2.59 (s, 4.0H, 4-, 6-H), 3.64–3.69 (m, 2.0H, 1-, 9-H), 6.34–6.36 (dd, $J = 4.4, 3.2$ Hz, 2.0H, 10-, 11-H). — ¹³C-NMR: $\delta = 25.40$ (t, C-12, -13), 27.29 (q, 2 CH₃), 28.49 (q, 2 CH₃), 41.36 (d, C-1, -9), 43.68 (s, C-3, -7), 51.56 (t, C-4, -6), 135.62 (d, C-10, -11), 141.91 (s, C-2, -9). — MS (70 eV): m/z (%) = 248 (5) [M⁺], 192 (32) [M⁺ - C₄H₈], 164 (100) [192 - C₂H₄], 149 (78) [164 - CH₃].

C₁₆H₂₄S (248.4) Ber. C 77.36 H 9.74 Gef. C 77.59 H 9.73

3.5.2. *Umsatzung mit 1,4-Cyclohexadien (2)*: Die Lösung von 70 mg (0.41 mmol) **7** und 38.5 mg (0.48 mmol) **2** in 0.5 ml absol.

Toluol wird 24 h unter Argon auf 30°C erwärmt. (**2** ist unter diesen Bedingungen stabil.) Man findet (GC, [%]) 71.0 **2**, 47.0 **7**; 18.4 Benzol, ≤ 1 **9** sowie zahlreiche Nebenprodukte in jeweils kleiner Menge.

3.5.3. *Umsatzung mit 3*

3.5.3.1. *2-[(Z)-3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cyclohepten-4-yl]-1,2-dihydronaphthalin (15) und 2-[(Z)-3,3,6,6-Tetramethyl-1-thia-4-cyclohepten-4-yl]naphthalin (16)*: Die Lösung von 220 mg (1.69 mmol) **3** und 290 mg (1.72 mmol) **7** in 2.0 ml absol. Toluol wird unter Argon auf 98°C erhitzt. Nach 17 h wird eine Probe gearbeitet und analysiert (GC): 16% **3**, 13% **9**, 45% **15**, 27% **16**. Die Lösung wird i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Er enthält **15** und **16** im Verhältnis 2.7:1. 150 mg des Gemisches werden als Lösung in 2.0 ml Cyclohexan durch HPLC getrennt (Lösungsmittel Cyclohexan), **16** erscheint zuerst. Reinheit jeweils >98% (GC).

a) **15**: Ausb. 25 mg (23%), Schmp. 99°C (Ethanol). **15** ist unter den Reaktionsbedingungen stabil. — ¹H-NMR: $\delta = 1.09$ (s, 3.0H, CH₃), 1.15 (s, 6.0H, 2 CH₃), 1.22 (s, 3.0H, CH₃), 2.56 (s, 2.0H, 2'- oder 7'-H), 2.68 (s, 2.0H, 7'- oder 2'-H), 2.78 (dd, 1.0H, 1-H_a), 2.90 (dd, 1.0H, 1-H_b), 3.33 (dddd, 1.0H, 2-H), 5.28 (s, 1.0H, 5'-H), 5.77 (dd, 1.0H, 3-H), 6.42 (dd, 1.0H, 4-H), 7.01–7.06 (m, 2.0H, arom. H), 7.10–7.16 (m, 2.0H, arom. H). — Kopplungskonstanten: ²J(1-H_a/1-H_b) = 15.7, ³J_{trans}(1-H_a/2-H) = 14.0, ³J_{cis}(1-H_b/2-H) = 6.9, ³J(2-H/3-H) = 2.2, ⁴J(2-H/4-H) = 2.7, ³J(3-H/4-H) = 9.6 Hz. — ¹³C-NMR: $\delta = 26.22$ (q, CH₃), 27.19 (q, CH₃), 29.00 (q, CH₃), 30.12 (q, CH₃), 37.72 (t, C-1), 38.77 (d, C-2), 40.05 (s, C-3' oder -6'), 43.22 (s, C-6' oder -3'), 46.19 (t, C-2' oder -7'), 48.68 (t, C-7' oder -2'), 124.66, 125.56, 125.61, 125.96, 126.34 (5 d, Aromaten-C, C-4), 132.31 (s, C-9 oder -10), 133.56 (s, C-10 oder -9), 135.87 (d, C-3 oder -5'), 135.96 (d, C-5' oder -3), 145.79 (s, C-4'). — MS (70 eV): m/z (%) = 298 (2) [M⁺], 242 (100) [M⁺ - C₄H₈], 227 (24) [242 - CH₃], 186 (45) [242 - C₄H₈], 154 (36) [186 - S], 129 (45) [C₁₀H₉⁺].

C₂₀H₂₆S (298.5) Ber. C 80.48 H 8.78 Gef. C 79.90 H 8.48

b) **16**: Ausb. 25 mg (62%, bezogen auf **7**), Schmp. 79°C (Ethanol). — ¹H-NMR: $\delta = 1.16$ (s, 6.0H, 2 CH₃), 1.23 (s, 6.0H, 2 CH₃), 2.66 (s, 2.0H, CH₂), 2.79 (s, 2.0H, CH₂), 5.21 (s, 1.0, 5'-H), 7.30–7.32 (m, 1.0H, arom. H), 7.44–7.51 (m, 3.0H, arom. H), 7.72–7.84 (m, 3.0H, arom. H). — ¹³C-NMR: $\delta = 29.69$ (q, CH₃), 30.59 (q, CH₃), 41.17 (s, C-3' oder -6'), 42.83 (s, C-6' oder -3'), 45.80 (t, C-2' oder -7'), 48.68 (t, C-7' oder -2'), 125.34, 125.93, 126.54, 126.93, 127.50, 127.74, 128.18 (7 d, Aromaten-C), 131.70 (s, C-9 oder -10), 132.96 (s, C-10 oder -9), 140.05 (d, C-5'), 144.97 (s, C-2 oder -4'), 146.23 (s, C-4' oder -2). — MS (70 eV): m/z (%) = 296 (2) [M⁺], 240 (80) [M⁺ - C₄H₈], 225 (100) [240 - CH₃], 210 (10) [225 - CH₃].

C₂₀H₂₄S (296.5) Ber. C 81.03 H 8.16 Gef. C 80.95 H 8.17

3.5.3.2. *Darstellung von 16 durch Dehydrierung von 15 mit 7*: Die Lösung von 14.7 mg (0.049 mmol) **15** und 12.6 mg (0.075 mmol) **7** in 0.2 ml Toluol wird unter Argon 4 d auf 80°C erwärmt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum identisch mit der unter 3.5.3.1.b) beschriebenen Substanz.

[1] [1a] 19. Mitteilung: H. Wehage, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 209–215. — [1b] A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 9–18. — [1c] H. Hintze, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1133–1136. — [1d] A. Heesing, H.-J. Laue, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1232–1243. — [1e] G. Giese, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2623–2628. — [1f] A. Heesing, W. Müllers, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 24–35. — [1g] H. Wehage, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2629–2631. — [1h] G. Giese, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2373–2380, sowie in diesen Veröffentlichungen zitierte Arbeiten.

- [2] A. Krebs, J. Wilke, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 189–233.
- [3] W. von E. Doering, W. R. Roth, F. Bauer, R. Breukmann, T. Ebbrecht, U. Herbold, P. Schmidt, H.-W. Lennartz, D. Lenoir, R. Boese, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1263–1275.
- [4] G. M. Wallraf, J. Michl, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1794–1800.
- [5] In allen Fällen, in denen durch Molekülasymmetrie und/oder ein Asymmetriezentrum (C-Atom) Enantiomere auftreten, wurden die Racemate dargestellt und eingesetzt.
- [6] Der Ausdruck „Akzeptor“ wird auch dann beibehalten, wenn experimentell kein H-Transfer beobachtet wurde.
- [7] So ist die Hydrid-Addition an C-1 von **6** um 130 kJ mol⁻¹ weniger endotherm als bei Cyclooctin (AM1-Rechnung).
- [8] Bei **12a, b** ist die Zuordnung nicht ganz eindeutig, da sich bei einem Diastereomer die entscheidenden Signale von 1-H und 3-H überlagern.
- [9] W. Spang, W. Hanack, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2025–2027.
- [10] A. Krebs, H. Kimling, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 2074–2084.
- [11] R. Radtke, H. Hintze, K. Rösler, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 627–633, und dort zitierte Literatur.
- [12] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 597–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 556.
- [13] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902–3909; Programm MOPAC 6.0, QCPE Nr. 581.
- [14] Die Berechnung des ÜZ eines primären Hydrid-Transfers ist mit dieser Methodik nicht sinnvoll, wenn er zwischen Neutralmolekülen erfolgt, da dann beim Übergang von den unpolaren Ausgangsverbindungen zum stark polaren ÜZ Lösungsmittelleffekte nicht mehr vernachlässigt werden dürfen. Dagegen läßt sich der ÜZ eines Hydrid-Transfers gut erfassen, wenn er zwischen einem Kation und einem Neutral-Molekül, also ohne Ladungstrennung, erfolgt^[15c,d].
- [15] ^[15a] Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 906–908. — ^[15b] Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2226–2227. — ^[15c] P. L. Cummins, J. E. Gready, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 939–950. — ^[15d] P. L. Cummins, J. E. Gready, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 791–804.
- [16] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. Stewart, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **1984**, *80*, 227–233.
- [17] D. K. Agrafiotis, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 902–904.
- [18] J. W. McIver, A. Komornicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2625–2633.
- [19] Programm MOBY, VCH, Weinheim, **1991**; wir danken Herrn Dr. U. Höweler, der uns die Benutzung des Programms vor der Veröffentlichung ermöglichte.
- [20] J. Sauer, R. Sustmann, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 773–868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 779.
- [21] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 209–216.
- [22] M. Lehd, F. Jensen, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1034–1040.
- [23] M. L. Sinnott, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1988**, *24*, 113–204.
- [24] J.-L. Rivail, D. Rinaldi, *Chem. Phys.* **1976**, *18*, 233–242; Programm GEOMOS, QCPE-Nr. 290.
- [25] Das Programm erlaubt es nicht, die Geometrie des ÜZ unter dem Einfluß des Lösungsmittels direkt zu optimieren, die daher als unverändert angenommen wurde; vgl. dazu Lit.^[35].
- [26] N. Yamasaki, Y. Inoue, T. Yokoyama, A. Tai, *J. Photochem. Photobiol.* **1989**, *A48*, 465–467; Y. Inoue, S. Takamuku, H. Sakurai, *Synthesis* **1977**, 111.
- [27] C. B. Reese, A. Shaw, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 2422–2435.
- [28] L. Skattebol, *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1683–1693.
- [29] G. H. Whitham, M. Wright, *J. Chem. Soc. C* **1971**, 883–886.
- [30] C. B. Reese, A. Shaw, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, 1172–1173.
- [31] Ae. de Groot, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3954–3958.
- [32] M. S. Kharasch, H. H. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 925–929.
- [33] J. L. Greene Jr., H. J. Hagemeyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3016–3018.
- [34] J. v. Braun, G. Kirschbaum, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1921**, *54*, 597–618.
- [35] R. Sustmann, W. Sicking, H. Lamy-Schelkens, L. Ghosez, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1401–1404.

[411/91]

CAS-Registry-Nummern

1: 592-57-4 / 2: 628-41-1 / 3: 612-17-9 / (E)-4: 931-89-5 / (±)-(E)-5: 31821-40-6 / (±)-6: 139632-66-9 / 7: 26825-18-3 / 8: 139632-67-0 / (Z)-9: 55849-06-4 / 10: 21153-38-8 / (±)-11: 139632-68-1 / (±)-12a: 139632-69-2 / (±)-12b: 139686-72-9 / (±)-13a: 139632-72-7 / (±)-13b: 139686-73-0 / 14: 139632-70-5 / (Z)-15: 139493-67-7 / (Z)-16: 139632-71-6 / ClCH₂CMe₂CO₂H: 13511-38-1 / S(CH₂CMe₂CO₂H)₂: 21153-31-1 / (Z)-Cycloocten: 931-87-3 / (Z)-(R,S,3R,S)-2-Brom-3-methoxy-1-cycloocten: 139686-74-1