

117. Stereoselektive Bildung von Oxaspiropentanen und Spiropentylketonen. Zur Stereochemie der nucleophilen Substitution am Cyclopropan

von Dieter Seebach¹⁾ und Reinhard Dammann

Laboratorium für Organische Chemie der ETH Zürich, ETH Zentrum,
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

und Hans Jörg Lindner und Brigitte Kitschke

Institut für Organische Chemie und Biochemie der TH Darmstadt, Petersenstrasse 22, D-6100 Darmstadt

(27. II. 79)

Stereoselective Formation of Oxaspiropentanes and of Spiropentyl Ketones. On the Stereochemistry of Nucleophilic Substitution at Cyclopropanes

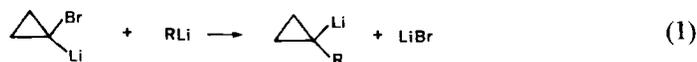
Summary

In an intramolecular S_N2 -type substitution with formation of the spiro[2.2]-pentane skeleton, the highly strained transition state **2** with one three membered ring in an equatorial/equatorial and one in an apical/equatorial position of a penta-coordinated carbon atom ought to be – at least formally – involved. Yet, several examples of such processes are known. With the *endo/exo* isomeric bromohydrines **4** and **5** and bromoketones **13** and **14** this reaction is now shown to occur with clean *inversion* of configuration at the cyclopropane carbon atom. Unambiguous configurational assignments are made by X-ray crystal structure determinations of the *7'exo*-bromo-benzoate **6** (from the bromohydrine **4**), of the *endo*-sulfonate **12** (from oxaspiropentane **7**, formed from **4**), of the *7exo*-bromonorcarane **13**, and of its cyclization product **15**. – A comparison of the qualitatively measured rates of epoxide ring formation from the closely related systems **18** and **20** proves the expected slower substitution at the cyclopropane carbon atom as compared to the open chain analogue.

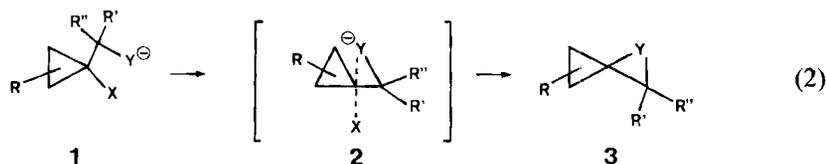
1. Einleitung. – Die S_N2 -Substitution an Cyclopropanen sollte nach Berechnungen von Stohrer [1] unter *Retention* ablaufen können. Für diese Vorhersage der Theorie gibt es bisher keine experimentelle Bestätigung. Sogar die normale, intermolekulare S_N2 -Substitution unter *Inversion* am Dreiring ist in keinem einzigen Fall nachgewiesen [2]. Bei den derzeit bekannten intermolekularen nucleophilen Substitutionen an Cyclopropanen muss ein mehrstufiger Mechanismus angenommen werden, z. B. über Cyclopropylkationen [3], Cyclopropene [4] oder Cyclopropyl-

¹⁾ Korrespondenzautor.

radikale $[5]^{2\ 3}$). Ein interessantes, bisher nicht mechanistisch geklärtes Beispiel für eine Inversionssubstitution am Dreiring⁴) ist die Umsetzung nach Gleichung (1) [9]. Wie wir fanden (s. exper. Teil), läuft dieser Prozess sogar am Norcaransystem unter Einführung einer *t*-Butylgruppe in *endo*-Stellung ab.

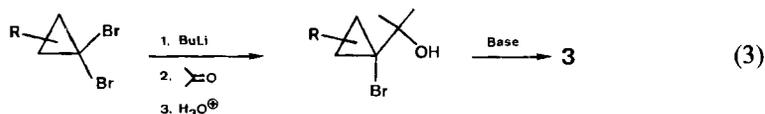


In Anbetracht der oben angegebenen Befunde ist es überraschend, dass die *intramolekulare* Substitution am Dreiring unter Bildung eines Spiropentangerüsts 3 nach Gleichung (2) ausserordentlich leicht verläuft und durch zahlreiche Beispiele 1



belegt ist, bei denen $\text{X} = \text{Br}$ [11], $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}^+$ [12], $(\text{C}_6\text{H}_5)[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{SO}^+$ [13] oder N_2^+ [14] und $\text{Y} = \text{O}$ oder CR_2 [12c] [13] ist. In diesen Reaktionen sollte nach dem Schema des klassischen $\text{S}_{\text{N}}2$ -artigen Substitutionsmechanismus der besonders ungünstige Übergangszustand 2 durchlaufen werden. Einen indirekten Beweis - ohne Isolierung und Strukturzuordnung von 1 - dafür, dass hierbei tatsächlich Inversion am Dreiringkohlenstoffatom eintritt, geben Arbeiten von *Trost & Bogdanowicz* [12a-c]. Wir berichten nun über Versuche, die durch Röntgenstrukturanalyse von Reaktanden und Produkten den stereochemischen Verlauf der Reaktion (2) eindeutig beweisen.

2. Oxaspiropentanbildung. - In früheren Arbeiten haben wir bereits erwähnt, dass bei der von uns eingehend unter präparativen Gesichtspunkten untersuchten Oxaspiropentansynthese nach Gleichung (3) konfigurativer einheitliche Produkte

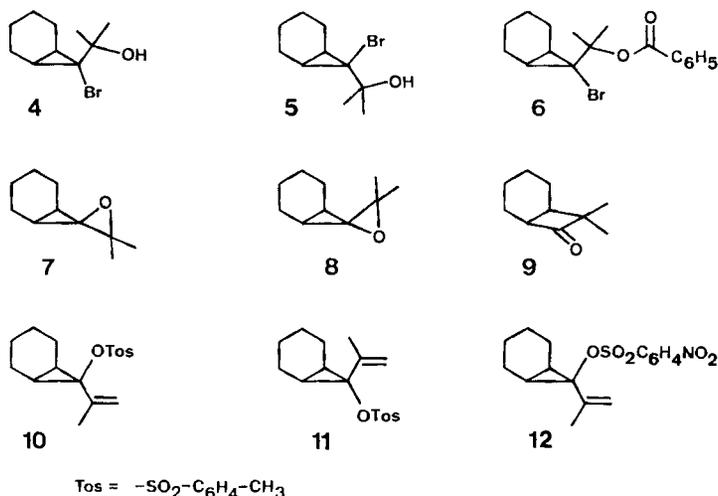


isoliert werden [11a,b]. Aus den nach Vorschriften von *Seyferth & Lambert* [15] stereoselektiv erhältlichen *7exo*-Brom-*7endo*-lithio- und *7endo*-Brom-*7exo*-lithionorcaranen und Aceton stellten wir die diastereoisomeren Bromhydrine 4 bzw. 5 her.

- 2) Für eine Übersicht zur nucleophilen Substitution an Cyclopropanen s. [6]. Für die in dieser Arbeit beschriebene Reaktion nehmen wir heute einen stufenweisen Verlauf über gespannte Benzotropone an [2c] [7].
- 3) Nur bei der Hydrolyse von *N*-(*cis*-2-Benzoyloxycyclopropyl)trimethylammoniumiodid wurde - bisher unwidersprochen - ein $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus vorgeschlagen [8].
- 4) Es kommen hier vermutlich die gleichen Mechanismen in Frage, wie sie für die Reaktion von Chlor- oder Brommethylithium mit Butyllithium diskutiert wurden [10].

Innerhalb der Nachweisgrenze der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie war keine gegenseitige Verunreinigung der beiden Verbindungen festzustellen. Zur Festlegung der Konfiguration von **4** wurde eine Kristallstrukturanalyse des Benzoesäureesters **6** durchgeführt, s. Kap. 5⁵).

Die Bromhydrine **4** und **5** lieferten beim Behandeln mit Kalium-*t*-butylat - wiederum laut NMR.-Analyse - vollkommen stereoselektiv zwei verschiedene Oxaspiropentane **7** bzw. **8** mit ähnlichen physikalischen, spektroskopischen und chemischen Eigenschaften: Beide lagern sich säurekatalytisch oder thermisch in das Cyclobutanon **9** um [11] [12] [16]. Weiterhin entstehen aus **7** und **8** nach Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid und *p*-Toluolsulfonylchlorid die konfigurationsisomeren isopropenyl-substituierten *p*-Toluolsulfonsäureester **10** bzw. **11**⁶). Vom *p*-Nitrobenzolsulfonsäureester **12** gelang wiederum eine Röntgenstrukturanalyse, die die *endo*-Stellung des Sauerstoffatoms beweist, s. Kap. 5. Da wohl vorausgesetzt werden darf, dass sich die Konfiguration am Spirokohlenstoffatom von **7** bei der Ringöffnung zu **10** oder **12** nicht ändert, liegt der stereochemische Verlauf der *Substitutionen* **4** → **7** und **5** → **8** unter *Inversion* fest.

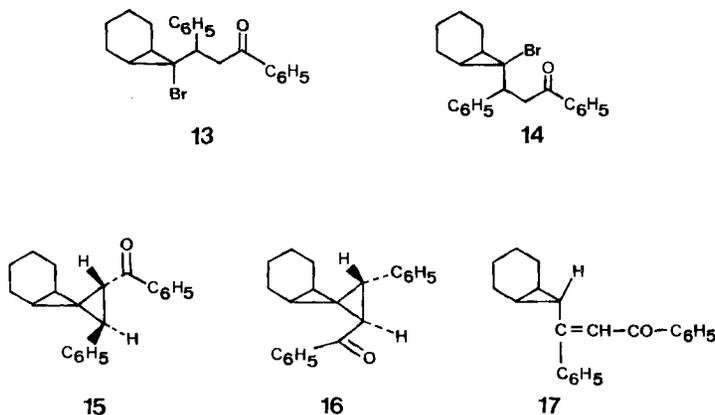


3. Synthese stereoisomerer Spiropentylketone. - Wie andere Lithiumverbindungen und im Gegensatz zu Cupraten [17] reagieren Bromlithiocyclopropane mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen nach unseren bisherigen Erfahrungen unter 1,2-Addition [11a, c]. Die einzige Ausnahme ist die Reaktion der auch oben eingesetzten *exo*- und *endo*-Bromlithionorcarane mit Benzalacetophenon (= 1,3-

⁵) Die Zuordnung der Br/Li-Norcarane von *Seyferth & Lambert* [15] ist also unter der durch viele Präzedenzfälle belegten und «allgemein akzeptierten» Annahme richtig, dass die *elektrophile* Substitution am Kohlenstoffatom von alkali- und erdalkali-organischen Verbindungen unter *Retention* verläuft.

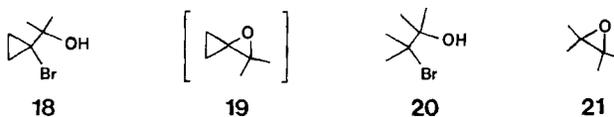
⁶) Entsprechende unter Eliminierung ablaufende Ringöffnungen von Oxaspiropentanen mit anschließender *O*-Silylierung sind bereits beschrieben [12d].

Diphenyl-2-propen-1-on, die in guten Ausbeuten stereo- und regioselektiv die 1,4-Addukte **13** (83%) bzw. **14** (70%) liefert.



Mit Kalium-*t*-butylat in Tetrahydrofuran cyclisiert sich **13** dann zum Spiropentan **15**, während sich aus **14** neben der Spiroverbindung **16** ein Konstitutionsisomeres **17** im Verhältnis von *ca.* 1:1 bildet⁷⁾. Wie die Vorläufer **13** und **14** sind die Spirane **15** und **16** diastereoisomer und laut ¹³C-NMR.-Spektren jeweils einheitlich. Die Stereochemie der Spiropentan-Bildung wurde durch Röntgenstrukturanalysen von Reaktand **13** und Produkt **15** aufgeklärt, s. Kap. 5. Die Strukturen entsprechen den angegebenen Formeln, was zeigt, dass auch diese Substitution unter *Inversion* verläuft.

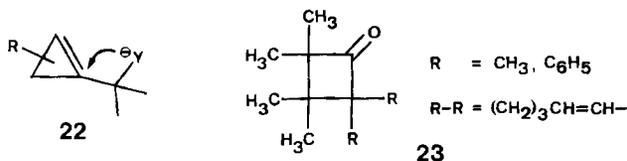
4. Geschwindigkeit der Oxaspiropentan-Bildung und Diskussion der Ergebnisse. – Nachdem in den beiden vorhergehenden Kap. gezeigt wurde, dass die Bildung von Spiropentanderivaten durch intramolekulare S_N2 -artige Substitution unter Inversion am Dreiring ohne Schwierigkeiten abläuft, während es keine entsprechenden intermolekularen Reaktionen gibt (s. Kap. 1), drängt sich ein Vergleich mit nicht dreiringhaltigen Analoga auf. Die erschwerte S_N2 -Reaktion (oder ihr Ausbleiben) an kleinen Ringen gegenüber offenkettigen Systemen wird mit dem sogenannten «*i*-strain»-Effekt [18] im Übergangszustand erklärt (s. auch **2**). Also sollte die Substitution **18** → **19** am Dreiring langsamer ablaufen, als die Oxiranbildung **20** → **21** unter Substitution eines offenkettig tertiär gebundenen Br-Atoms.



⁷⁾ Die Umwandlung **14** → **17** erinnert an die Herstellung von Cyclopropylketonen aus Bromhydrinen vom Typ **1** (vgl. auch Gleichung (3)), die mit Aldehyden als Carbonylkomponente erhalten wurden (also $R' = H$, $X = Br$, $Y = O$ in **1**), und Kalium-*t*-butylat [11a].

Wir finden entsprechend dieser Vorstellung, dass sich mit Kalium-*t*-butylat in Tetrahydrofuran das Bromhydrin **20** bereits unterhalb von -90° cyclisiert, während das Cyclopropanderivat **18** erst bei *ca.* -15° reagiert⁸⁾. Bemerkenswert ist noch, dass sich unter den gleichen Bedingungen das bicyclische Bromhydrin **4** mit *exo*-ständigem Br-Atom schon bei -120° ⁹⁾, das Isomere **5** mit *endo*-ständigem Br-Atom dagegen erst bei $+20^\circ$ umsetzt¹⁰⁾ 11).

Alle hier beschriebenen Befunde legen nahe, dass die Oxaspiropentane ebenso wie die «normalen» Epoxide aus Chlor- oder Bromhydrinen [**22**] in einer S_N2 -artigen Reaktion [**22d**] gebildet werden. Einen Eliminierungs/Additionsmechanismus [**4**] über Zwischenprodukte vom Typ **22** halten wir wegen der beobachteten Stereoselektivität und wegen der Anwendbarkeit der hier mechanistisch untersuchten Reaktionsfolge auf die Synthese von persubstituierten Cyclobutanonen **23** [**11a**] für unwahrscheinlich. Vor allem auch der saubere stereochemische Verlauf der Reaktion spricht gegen die anderen, in der Einleitung erwähnten alternativen Mechanismen.



Welche Effekte sind nun verantwortlich für die Tatsache, dass in den hier untersuchten Reaktionen eine Substitution am Dreiring zwar schwerer als an offenkettigen Analoga, aber immerhin noch leicht abläuft¹²⁾? Einmal die Intramolekularität und die damit verbundene Reaktionsbeschleunigung durch Erhöhung der Aktivierungsentropie [**24**], zum anderen der Effekt, dass die Behinderung des Rückseitenangriffs durch *cis*-ständige Substituenten (auch H-Atome) am Dreiring [**6**] bei intramolekularer Reaktion weniger ins Gewicht fällt [**22**], und drittens der bekannte Beschleunigungseffekt durch geminal disubstituierte C-Atome zwischen den intramolekular miteinander reagierenden Zentren [**19**] [**21**] [**22**] [**25**]¹³⁾. Schliesslich zeigt die nachfolgende Arbeit, dass die intramolekulare Inversionsubstitution am Drei-

⁸⁾ Da die Reaktionsmischungen – wie zur Isolierung der Bromhydrine erforderlich [**11**] – mit Säure aufgearbeitet wurden, wurde aus **18** nicht das Oxaspiropentan **19**, sondern als dessen Umlagerungsprodukt das 2,2-Dimethylcyclobutanon erhalten.

⁹⁾ Das Lithiumalkoholat von **4** cyclisiert sich erst bei *ca.* -60° .

¹⁰⁾ Der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten von **4** und **5** kann – einen S_N2 -artigen Mechanismus vorausgesetzt – folgendermassen erklärt werden: 1) für **4** ist der Übergangszustand (mit *exo*-ständigem Br) günstiger als für **5** (Abbau der sterischen Spannung [**19**]); 2) aus **4** wird eine aus sterischen Gründen weniger solvatisierte Alkoholatgruppe und damit das reaktivere Nucleophil gebildet [**20**]; 3) denkbar ist auch für **4** eine Begünstigung der für die Substitution nötigen Konformation (Stereopopulationseffekt [**21**]).

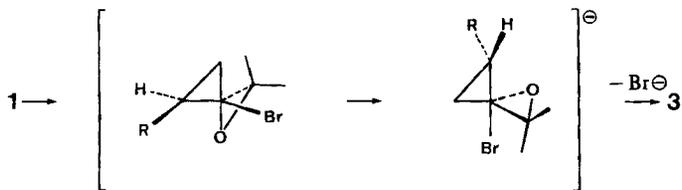
¹¹⁾ Wir gehen wegen der Ähnlichkeit der verglichenen Verbindungen bei der Diskussion im Text und in Fussnote 10 davon aus, dass die beobachteten Geschwindigkeitsunterschiede nicht durch die verschiedene Lage von vorgelagerten Deprotonierungs-Gleichgewichten verursacht werden, vgl. [**22**].

¹²⁾ Paquette & Hauser berichteten über einen Fall, in dem auch eine intramolekulare S_N2 -Reaktion am Cyclopropan nicht eintrat [**23**].

¹³⁾ Oxaspiropentane bilden sich ja nicht aus Aldehyd-Addukten vom Typ **1** ($\text{R}' = \text{H}$, $\text{X} = \text{Br}$, $\text{Y} = \text{O}$), vgl. auch Fussnote 7.

ring nicht auf Oxiran-Cyclisierungen beschränkt ist, sondern auch unter Bildung eines Tetrahydrofuranringes eintreten kann.

Der früher erwogene *Retentionsmechanismus* [1] für Umsetzungen der Art **1**→**3** ist durch diese Ergebnisse *ausgeschlossen*.



5. Röntgenographische Ergebnisse. - Röntgenstrukturanalysen an den Verbindungen **6**, **12**, **13** und **15** lieferten die in den *Figuren 1-4* dargestellten Molekelbilder [26] und die in den *Figuren 5-8* angegebenen Bindungslängen und Bindungswinkel. Damit ist bewiesen, dass die hier beschriebenen intramolekularen Substitutionen unter Inversion ablaufen.

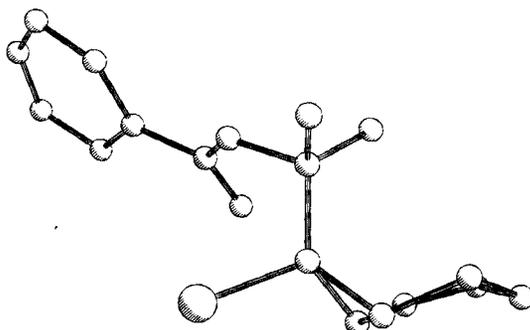


Fig. 1. Molekelbild von **6**

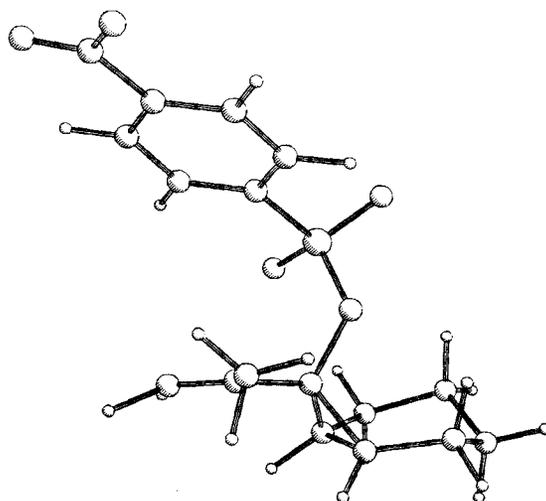


Fig. 2. Molekelbild von **12**

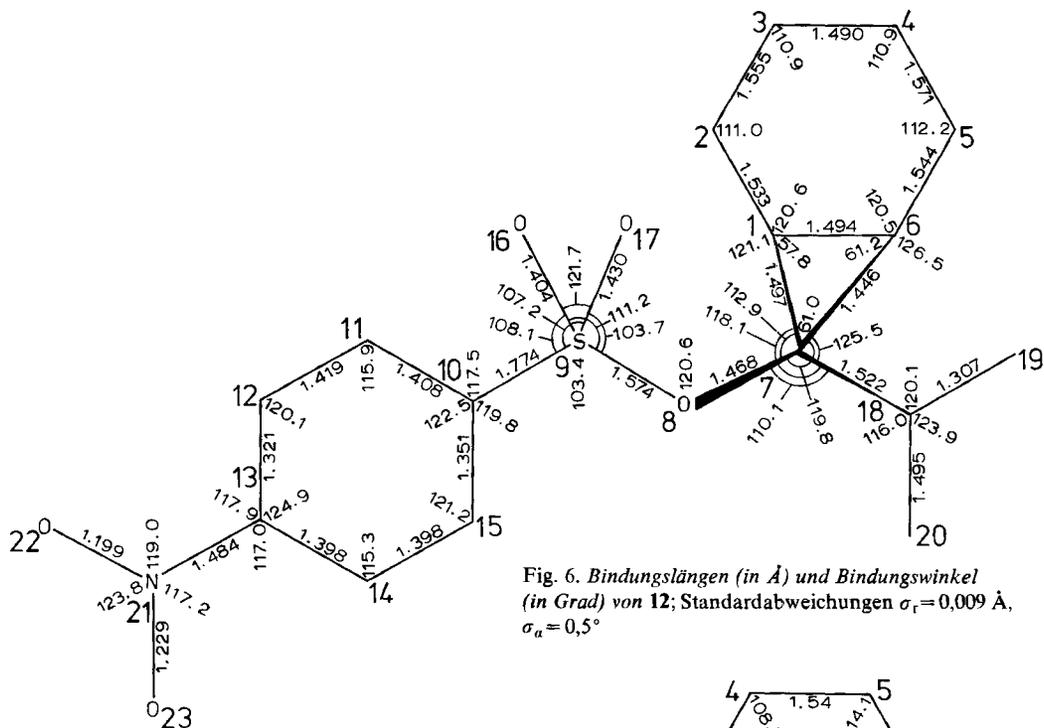


Fig. 6. Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) von 12; Standardabweichungen $\sigma_r = 0.009$ Å, $\sigma_a = 0.5^\circ$

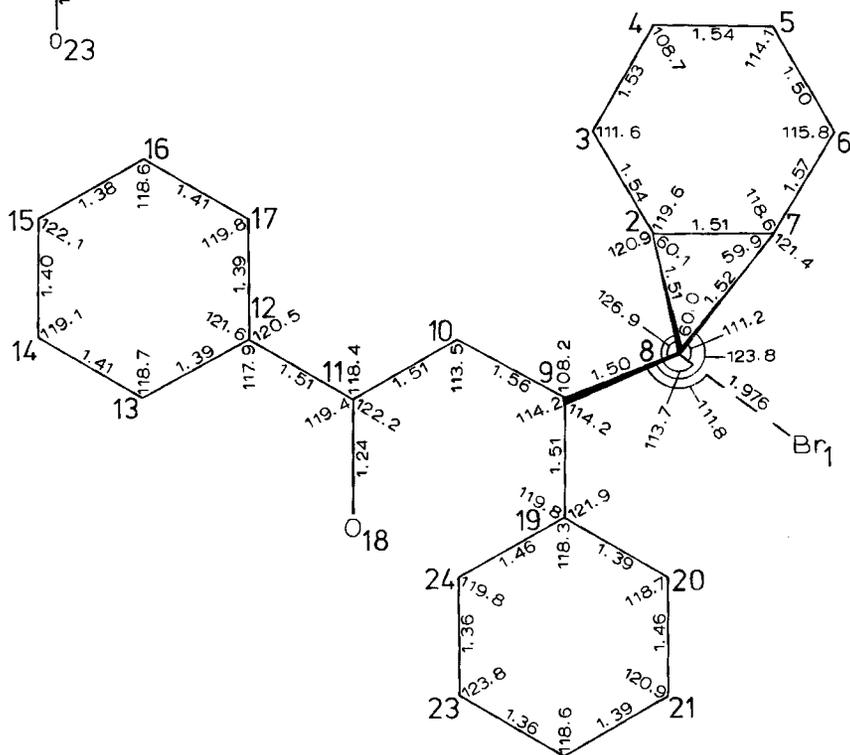


Fig. 7. Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in Grad) von 13; Standardabweichungen $\sigma_r = 0.01$ Å, $\sigma_a = 0.8^\circ$

Abweichungen auf. Im nicht zum Norcaran gehörigen Dreiring ist die dem Spirozentrum gegenüberliegende Bindung auf 1,6 Å verlängert. Entsprechend ist der Bindungswinkel am Zentralatom auf 65° vergrößert (s. Fig. 8). Neben sterischen Effekten könnten hierfür elektronische Effekte der beiden Substituenten an diesem Dreiring verantwortlich sein, die als Elektronenakzeptoren nach der von *Hoffmann & Günther* [29] gefundenen Wechselwirkung zwischen Cyclopropan und Substituenten eine Verlängerung der dem Spirozentrum gegenüberliegenden Bindung bewirken sollten. Als Beispiel für diesen Effekt sei die Verlängerung der Bindung C(1)–C(2) im 1,1,2,2-Tetracyanocyclopropan von 1,51 Å im Cyclopropan auf 1,56 Å [30] angeführt. Die Stellung des Phenylrings bzw. der Benzoylgruppe zum Cyclopropanssystem entspricht der Konformation **27** und stimmt damit mit der von *Parr & Schaefer* [31] gefundenen bevorzugten Konformation des Phenylcyclopropan überein. Die Winkel zwischen den Ebenen der Substituenten und der Dreiringebene betragen 91 und 73°. Auch die Stellung der Vinylgruppe zum Cyclopropanring in **12** entspricht der Konformation **27**. Der Winkel zwischen den Ebenen von Substituent und Dreiring beträgt hier 55°.

Frau *E. Sauerwein*, Frau *M. Kronenberger*, Frau *L. Gologowski* und den Herren *Dr. H.-O. Kalinowski*, *W. Kreiling*, *A. Schönke*, *H. U. Hediger*, *D. Manser*, *M. Liesner* und *Dr. N. Meyer* danken wir für die Aufnahme von Spektren, die Durchführung der Elementaranalysen und die Anfertigung von Gas-Chromatogrammen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmelzpunkte: unkorrigiert, bestimmt mit *Tottoli*-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma *Büchi* mit 50°-Bereich-*Anschütz*-Thermometern (0,2°-Eichung). IR.-Spektren auf *Perkin-Elmer* 297, 283 oder 225 Infrarotgitter-Spektrometer; Angaben in Wellenzahlen (cm⁻¹). NMR.-Spektren: ¹H-NMR. auf *Varian* T60, EM 390 oder *Jeol*-Minimar 100; ¹³C-NMR. auf *Varian* CFT 20 oder XL 100; die chemischen Verschiebungen (in ppm) sind auf Tetramethylsilan (TMS) als inneren Standard (=0 ppm) bezogen; Kopplungskonstanten *J* in Hz. Massenspektren (MS.) auf *Varian* MAT 111 GC.-MS.-System, *Hitachi Perkin-Elmer* RMU-6M. Gas-Chromatographie (GC.) mit *Carlo Erba* Fractovap 2450, *Perkin-Elmer* 900 GC. Säulenchromatographie: wassergekühlte Säulen (*Normag*) von 50 cm Länge, gefüllt mit 130 g Kieselgel (*Merck*). Butyllithium (in Hexan) und *t*-Butyllithium (in Isopentan) wurden von der *Metallgesellschaft*, Frankfurt, bezogen.

Umsetzung von 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan mit t-Butyllithium (vgl. [15]). *Versuch 1.* Unter Argon werden 1,27 g (5 mmol) 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan [11a] in 25 ml abs. Tetrahydrofuran (THF) gelöst und auf –95° abgekühlt. Innerhalb von 30 Min. werden 13,6 ml *t*-Butyllithium-Lösung (20 mmol) zusetzt. Nach 42 Std. Rühren bei –93° (Badtemp.) werden 5 ml Methanol zugespritzt. Das Gemisch wird auf RT. aufgewärmt, mit 40 ml Wasser versetzt und 3mal mit je 30 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen werden 1mal mit 20 ml H₂O gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Versuch 2. Bei –95° unter Argon werden 15,0 ml *t*-Butyllithium-Lösung (22 mmol) in 20 ml THF gelöst und anschliessend mit 1,27 g (5 mmol) 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan in 5 ml THF versetzt. Nach 5 Std. Rühren bei –95° wird mit Methanol versetzt und wie bei Versuch 1 aufgearbeitet.

Durch GC. (3% SE 30), MS. und z.T. auch durch Vergleich mit authentischem Material werden in beiden Versuchen folgende Produkte nachgewiesen (nach steigender Retentionszeit; in Klammern die Ausbeuten im Versuch 1 bzw. 2): *Bicyclo[4.1.0]heptan* [32] [33] (**24**; 13 bzw. 44%), *7exo-t-Butylbicyclo[4.1.0]heptan* (4 bzw. 31%), *7exo-Brombicyclo[4.1.0]heptan* [15] (39 bzw. 17%) und *7endo-t-Butylbicyclo[4.1.0]heptan* (12 bzw. 2%), aber kein *7endo-Brombicyclo[4.1.0]heptan* [15]. In beiden Versuchen ist die Bildung des *7exo-t-Butylbicyclo[4.1.0]heptans* nach 2 Std. abgeschlossen, während die Ausbeute an *endo*-Isomer mit zunehmender Reaktionsdauer langsam ansteigt. *7endo-t-Butylbicyclo[4.1.0]heptan*. Aus Versuch 1, durch präp. GC. isoliert. – IR. (CCl₄): 3000, 2960, 2870, 1480, 1465, 1392, 1362 (C–H). –

¹H-NMR. (CCl₄): 1,07 (*s*, (CH₃)₃C); 0,40 (*B*-Teil eines *A*₂*B*-Spektrums, *J* ≈ 9, *cis*-Kopplung, H–C(7)); 2,0–0,5 (*m*, restliche H). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 32,0 (*s*); 31,7 (*qa*); 30,8 (*d*, C(7)); 21,6 (*t*); 18,8 (*t*); 11,7 (*d*). – MS. (30 eV): 152, 137, 109, 96, 95, 81, 70, 55 (MS. der an C(7) deuterierten Verbindung: 153, 138, 109, 96, 82, 81, 71); vgl. [32b].

*7*exo-*t*-Butylbicyclo[4.1.0]heptan. Aus Versuch 2, durch präp. GC. isoliert. – IR. (CCl₄): 3010, 2920, 2860, 1460, 1445, 1360 (C–H). – ¹H-NMR. (CCl₄): 0,79 (*s*, (CH₃)₃C); 0,29 (*t*, *J* = 5,2, *trans*-Kopplung, H–C(7)); 2,0–0,5 (*m*, restliche H). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 35,9 (*d*, C(7)); 29,8 (*s*); 28,5 (*qa*); 24,1 (*t*); 21,7 (*t*); 12,4 (*d*, C(1), C(6)). – MS.: 152, 137, 109, 96, 95, 70 (MS. der an C(7) deuterierten Verbindung: 153, 110, 97, 96, 71); vgl. [32b].

C₁₁H₂₀ (152,3) Ber. C 86,76 H 13,24% Gef. C 86,79 H 13,08%

2-(7endo-Brombicyclo[4.1.0]hept-7exo-yl)-2-propanol (5). Unter Argon werden 3,38 g (10 mmol) 7endo-Brom-7exo-trimethylstannylbicyclo[4.1.0]heptan [9e] in 20 ml THF und 5 ml Äther gelöst und bei ca. –110° mit 6,3 ml Butyllithium-Lösung (10 mmol) versetzt. Es wird noch 1 Std. bei –110° gerührt, eine Lösung von 0,8 ml Aceton in 4 ml Pentan zugegeben und noch 2 Std. bei –110 bis –80° gerührt. Dann wird mit 20 ml 6proz. wässriger Perchlorsäure versetzt und wie in [11a] beschrieben aufgearbeitet. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie mit Pentan und Pentan/Äther 4:1 und durch Destillation gereinigt: 0,77 g (32%) 5, Sdp. 80°/2–3 Torr. – IR. (Film): 3430 (OH); 2930, 2860, 1460, 1443, 1368 (C–H); 1235, 1214, 1177, 1135, 1079, 1044, 1010, 950, 921, 880, 830, 792, 647. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,97 (*s*, HO); 1,30 (*s*, CH₃); 2,1–1,0 (*m*, restliche H); 1,25 (*s*, Nebenprodukt). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 73,7 (*s*, C(2)); 63,9 (*s*, C(7)); 27,6 (*qa*, CH₃); 21,0 (*t*); 20,7 (*t*); 16,0 (*d*, C(1'), C(6')).

C₁₀H₁₇BrO (233,2) Ber. C 51,52 H 7,35% Gef. C 51,10 H 7,26%

Benzoessäure-[1-(7-brombicyclo[4.1.0]hept-7-yl)-1-methyläthyl]ester (6). Unter Argon werden 1,17 g (5 mmol) 4 [11c] in 20 ml THF gelöst und bei –78° mit 3,5 ml Butyllithium-Lösung (5,4 mmol) versetzt. Nach 15 Min. Rühren bei –78° wird eine Lösung von 1,13 g (5 mmol) Benzoessäureanhydrid in 10 ml THF zugegeben und das Gemisch nach 30 Min. bei –78° innerhalb von 1–2 Std. auf RT. erwärmen gelassen. Die so erhaltene Lösung wird in 50 ml Wasser gegossen und 3mal mit je 20 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen werden 1mal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das nach dem Abziehen der Lösungsmittel erhaltene Rohprodukt wird aus Pentan umkristallisiert: 1,20 g (71%) 6, Smp. 48° (Hexan). – IR. (Film): 1722, 1280 (ArCOOR). – ¹H-NMR. (CCl₄): 8,07 und 7,50 (2 *m*, Aryl-H); 1,81 (*s*, CH₃); 2,2–1,2 (*m*, restliche H).

C₁₇H₂₁BrO₂ (337,3) Ber. C 60,54 H 6,28% Gef. C 60,69 H 6,16%

1endo-3',3'-Dimethyl-bicyclo[4.1.0]heptan-7-spiro-2'-oxiran (7). Eine Lösung von 1,16 g (5 mmol) 4 [11c] in 20 ml THF wird mit 0,8 g Kalium-*t*-butylat wie in [11a] beschrieben umgesetzt: 720 mg (90%) 4, Sdp. 76°/17 Torr. – IR. (Film): 2980, 2930, 2860, 1460, 1448, 1373 (C–H); 1202, 889, 829, 731, 688, 654, 595. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,33 (*s*, CH₃); 2,2–0,9 (*m*, restliche H). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 69,6 (*s*); 62,7 (*s*); 22,2 (*qa*); 22,0 (*t*); 19,6 (*t*); 9,9 (*d*).

C₁₀H₁₆O (152,2) Ber. C 78,90 H 10,59% Gef. C 79,22 H 10,77%

1exo-3',3'-Dimethyl-bicyclo[4.1.0]heptan-7-spiro-2'-oxiran (8). Entsprechend der Vorschrift in [11a] werden 1,30 g (5,6 mmol) 5 in 30 ml THF mit 1,0 g Kalium-*t*-butylat umgesetzt: 690 mg (81%) 8, Sdp. 60°/9 Torr. – IR. (Film): 3010, 2980, 2940, 2860, 1460, 1450, 1375 (C–H); 1324, 1252, 1231, 1197, 1164, 1120, 1110, 1098, 1043, 1026, 1004, 943, 922, 864, 850, 830, 748, 681, 590. – ¹H-NMR. (CCl₄): 1,43 (*s*, CH₃); 1,9–1,0 (*m*, restliche H). – ¹³C-NMR. (CDCl₃): 68,3 (*s*); 62,7 (*s*); 22,5 (*qa*); 22,0 (*t*); 20,2 (*t*); 13,1 (*d*).

C₁₀H₁₆O (152,2) Ber. C 78,90 H 10,59% Gef. C 77,80 H 10,76%

In CCl₄/CF₃COOH 20:1 zeigen die Oxaspiropentane 7 und 8 das ¹H-NMR.-Spektrum von 8,8-Dimethylbicyclo[4.2.0]octan-7-on (9) [11c], das auch bei der präp. GC. von 7 bzw. 8 erhalten wird.

p-Toluolsulfonsäure-[7*exo*-isopropenylbicyclo[4.1.0]hept-7*endo*-yl]ester (**10**). Eine aus 20 ml THF, 3 ml Diisopropylamin und 12,6 ml Butyllithium-Lösung bereitete Lösung von Lithiumdiisopropylamid (20 mmol) wird bei -78° zu einer Lösung von 3,04 g (20 mmol) **7** in 40 ml THF gegeben. Nach 30 Min. Rühren bei -78° und 2 Tage Rühren bei RT. wird auf -78° abgekühlt und mit 3,8 g *p*-Toluolsulfonylchlorid in 10 ml THF versetzt. Es wird noch 30 Min. bei -78° und 2 Tage bei RT. gerührt. Die so erhaltene Mischung wird in 200 ml Äther aufgenommen, 2mal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Das nach dem Entfernen der Lösungsmittel erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisieren unter Zusatz von Aktivkohle gereinigt: 3,16 g (52%) **10**, Smp. 95° (Hexan). - IR. (Kl): 1646 (C=C). - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 7,81 und 7,28 (2 *m*, Aryl-H); 5,17 und 4,85 (2 *m*, Vinyl-H); 2,43 (s, $CH_3C_6H_4$); 1,35 (*m*, allyl. CH_3); 2,1-1,1 (*m*, restliche H).

$C_{17}H_{22}O_3S$ (306,4) Ber. C 66,34 H 7,24% Gef. C 66,65 H 7,38%

p-Toluolsulfonsäure-[7*endo*-isopropenylbicyclo[4.1.0]hept-7*exo*-yl]ester (**11**). Bei -78° werden 300 mg (2 mmol) **8** in 20 ml THF mit einer Lithiumdiisopropylamid-Lösung (aus 0,4 ml Diisopropylamin, 1,2 ml Butyllithium-Lösung und 5 ml THF) versetzt. Nach 48 Std. Rühren bei RT. werden 400 mg *p*-Toluolsulfonylchlorid in 5 ml THF (bei -78°) zugegeben. Es wird noch 36 Std. bei RT. gerührt und wie für **10** beschrieben aufgearbeitet: 230 mg (38%) **11**, Smp. $59-60^{\circ}$. - IR. (KBr): 3060, 2930, 2860, 815 (C-H). - 1H -NMR. (CCl_4): 7,8-7,1 (*m*, Aryl-H); 5,27 und 5,14 (2 *m*, Vinyl-H); 2,41 (s, $CH_3C_6H_4$); 1,60 (br. s, allyl. CH_3); 2,1-1,1 (*m*, restliche H).

$C_{17}H_{22}O_3S$ (306,4) Ber. C 66,34 H 7,24% Gef. C 66,40 H 7,24%

p-Nitrobenzolsulfonsäure-[7*exo*-isopropenylbicyclo[4.1.0]hept-7*endo*-yl]ester (**12**). Wie für die Herstellung von **10** beschrieben, werden 3,04 g (20 mmol) **7** in 60 ml THF mit 20 mmol Lithiumdiisopropylamid und 6,5 g *p*-Nitrobenzolsulfonylchlorid umgesetzt: 5,10 g (74%) **12**, Smp. $109-110^{\circ}$ (Hexan). - IR. (Kl): 1650 (C=C); 1530, 1348 (NO_2). - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 8,5-8,0 (*m*, Aryl-H); 5,23 und 4,93 (2 *m*, Vinyl-H); 1,30 (*m*, allyl. CH_3); 2,3-1,1 (*m*, restliche H).

$C_{16}H_{19}NO_3S$ (337,4) Ber. C 56,96 H 5,68 N 4,15% Gef. C 57,08 H 5,62 N 3,86%

[2-(7*exo*-Brombicyclo[4.1.0]hept-7*endo*-yl)-2-phenyläthyl]phenylketon (**13**). Unter Argon werden 2,54 g (10 mmol) 7,7-Dibromnorcaran [11a] in 50 ml THF gelöst und auf -95° abgekühlt. Es werden 6,2 ml 1,6*M* Butyllithium-Lösung zugetropft. Nach 1 Std. Rühren bei -95° wird langsam mit 2,2 g 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on in 10 ml THF versetzt, noch 1 Std. bei -95° und 1 Std. bei -78° gerührt und mit 20 ml 6proz. Perchlorsäure versetzt¹⁴). Nach dem Aufwärmen auf RT. wird die Lösung in 100 ml Wasser gegossen und 3mal mit je 60 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanphasen werden 2mal mit verd. Salzsäure und 1mal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus Essigester/Methanol umkristallisiert: 3,17 g (83%) **13**, Smp. 62° . - IR. (Film): 1685 (C=O). - 1H -NMR. ($CDCl_3$): 8,3 und 7,6-7,2 (2 *m*, Aryl-H); 4,0-3,3 (*m*, $CHCH_2CO$); 2,2-1,1 (*m*, restliche H). - ^{13}C -NMR. ($CDCl_3$): 197,9 (s); 141,9 (s); 137,1 (s); 133,1 (d); 128,6; 128,2; 126,6; 49,6 (s); 46,2 (t); 40,0 (d); 25,6 (d); 24,6 (d); 21,4; 19,3; 18,7. - MS.: 384 und 382 (M^+), 303 ($M^+ - Br$), 221, 220, 197, 183, 141, 105.

$C_{22}H_{23}BrO$ (383,3) Ber. C 68,93 H 6,05% Gef. C 68,96 H 5,96%

[2-(7*endo*-Brombicyclo[4.1.0]hept-7*exo*-yl)-2-phenyläthyl]phenylketon (**14**). Eine Lösung von 3,37 g (10 mmol) 7*endo*-Brom-7*exo*-trimethylstannylbicyclo[4.1.0]heptan [9e] in 50 ml THF wird bei -110 bis -120° mit 6,3 ml (10 mmol) Methylithium-Lösung versetzt. Es wird 30 Min. bei dieser Temp. gerührt, eine Lösung von 2,08 g 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on in 5 ml THF zugegeben und noch 1 Std. bei -110° und 1 Std. bei -78° gerührt. Nach Versetzen mit 20 ml 6proz. Perchlorsäure wird wie bei **13** aufgearbeitet. Reinigung des Rohprodukts durch Säulenchromatographie (Pentan/Äther 9:1) und Umkristallisieren aus Pentan ergeben 3,02 g (79%) **14**, Smp. $66-67^{\circ}$. - IR. (KBr): 1678 (C=O). - 1H -NMR. (CCl_4):

¹⁴) Beim Erwärmenlassen des Gemisches auf RT. ohne Ansäuern bildet sich direkt das Spiroketon **15** in 86proz. Ausbeute.

8,02 und 7,6-7,2 (2 *m*, Aryl-H); 3,60 (*m*, CH₂CO); 3,03 (*t*, $J \approx 7$, CHCH₂CO); 2,2-1,0 (*m*, restliche H). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 141,6 (*s*); 137,5 (*s*); 133,0 (*d*); 128,6 (*d*); 128,3 (*d*); 128,2 (*d*); 126,9 (*d*); 59,8 (*s*); 52,4 (*d*); 43,0 (*t*); 21,8; 21,0; 20,8; 20,7. - MS.: 384 und 382 (*M*⁺), 303 (*M*⁺ - Br), 274, 259, 224, 221, 209 (*M*⁺ - C₇H₁₀Br), 183, 141, 105 (C₆H₅CO), 91, 77.

C₂₂H₂₃BrO (383,3) Ber. C 68,93 H 6,05% Gef. C 69,10 H 6,09%

Phenyl{3'-*exo*-phenyl-bicyclo[4.1.0]heptan-7-spiro-1'-cycloprop-2'-endo-yl}keton (**15**). Eine Lösung von 1,92 g (5 mmol) **13** in 20 ml THF wird bei 0° mit einer Lösung von 1,0 g Kalium-*t*-butylat in 20 ml THF versetzt und 30 Min. bei 0° und 15 Std. bei RT. gerührt. Dann werden 50 ml verd. Salzsäure zugegeben. Aufarbeiten mit Pentan und Umkristallisieren aus Äthanol liefern 1,28 g (85%) **15**, Smp. 114-115°. - IR. (KI): 3060, 3040, 3010, 2935, 2860, 2840 (C-H); 1666 (C=O); 1596, 1580, 1495 (Aryl-C=C); 1448, 1372, 753, 703, 690, 666. - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,99 und 7,6-7,0 (2 *m*, Aryl-H); 3,12 und 3,01 (2 *d*, $J = 3,7$, *trans*-Kopplung CH-CH-CO); 2,2-0,9 (*m*, restliche H). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 198,0 (*s*, C=O); 141,0 (*s*); 138,5 (*s*); 132,7 (*d*); 128,6; 128,4; 128,1; 126,6; 126,2; 38,9 (*s*); 36,7 (*d*); 35,0 (*d*); 22,4 (*t*); 21,9 (*t*); 21,2 (*t*); 20,9 (*t*); 16,8 (*d*); 12,3 (*d*). - MS.: 302 (*M*⁺), 287, 273, 247, 211, 197, 182, 141, 105, 91, 77.

C₂₂H₂₂O (302,4) Ber. C 87,38 H 7,33% Gef. C 87,67 H 7,35%

Phenyl{3'-*endo*-phenyl-bicyclo[4.1.0]heptan-7-spiro-1'-cycloprop-2'-exo-yl}keton (**16**) und [2-(Bicyclo[4.1.0]hept-7-*exo*-yl)-2-phenyläthenyl]phenylketon (**17**). Eine Lösung von 1,18 g **14** in 10 ml THF wird zu 850 mg Kalium-*t*-butylat in 4 ml THF gegeben, 14 Std. bei RT. gerührt und mit Pentan aufgearbeitet (s. **15**). Das Rohprodukt ist laut ¹H-NMR.-Spektrum ein (1:1)-Gemisch aus **16** und **17**, die säulen-chromatographisch (Pentan/Äther 9:1) getrennt werden: in eine 1. Fraktion von 400 mg (43%) **17** und eine 2. Fraktion von 510 mg (54%) **16** mit Smp. 112-113°. - IR. (KBr): 3060, 3025, 3010, 2930, 2870, 2850 (C-H); 1660 (C=O); 1595, 1580, 1490 (Aryl-C=C); 1447, 755, 709, 697, 685, 660. - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,86 und 7,5-7,1 (2 *m*, Aryl-H); 3,13 und 3,00 (2 *d*, $J = 3,7$, *trans*-Kopplung CH-CH-CO); 2,1-0,8 (*m*, restliche H). - ¹³C-NMR. (CDCl₃): 198,6 (*s*, C=O); 139,8 (*s*); 138,8 (*s*); 132,6 (*d*); 128,5; 128,4; 127,9; 126,4; 37,4 (*s*); 37,4 (*d*); 34,3 (*d*); 21,8; 21,7; 20,9; 16,9 (*d*); 13,1 (*d*). - MS.: 302 (*M*⁺), 287, 273, 259, 247, 211, 197, 182, 141, 105, 91, 77.

C₂₂H₂₂O (302,4) Ber. C 87,38 H 7,33% Gef. C 86,78 H 7,37%

17, Smp. 75° (Pentan). - IR. (CCl₄): 1655 (C=O). - ¹H-NMR. (CCl₄): 7,90 und 7,5-7,1 (2 *m*, Aryl-H); 6,70 (*s*, Vinyl-H); 2,89 (*t*, $J = 6$, H-C(7)); 2,0-0,9 (*m*, restliche H). - MS.: 302 (*M*⁺), 220 (*M*⁺ - C₆H₁₀).

C₂₂H₂₂O (302,4) Ber. C 87,38 H 7,33% Gef. C 87,27 H 7,33%

2-(1'-Bromcyclopropyl)-2-propanol (**18**). Entsprechend [11a] werden 2,00 g (10 mmol) 1,1-Dibromcyclopropan [34] zu **18** umgesetzt: 630 mg (35%) vom Sdp. 76°/20 Torr. - IR. (Film): 3440 (OH), 3030, 2990, 2940 (C-H), 1120 (C-O). - ¹H-NMR. (CCl₄): 2,0 (*s*, HO); 1,35 (*s*, CH₃); 1,1-0,9 (*m*, H-C(1')), 2 H-C(2'), 2 H-C(3'). - MS.: 180 und 178 (*M*⁺), 165 und 163 (*M*⁺ - CH₃), 152 und 150, 99 (*M*⁺ - Br), 81, 79, 71.

3-Brom-2,3-dimethyl-2-butanol (**20**). Herstellung nach [35], Smp. 68° ([35]: 70,5°). - IR. (CS₂): 3560 (OH), 1090 (CO). - ¹H-NMR. (CCl₄): 6,05 (br. *s*, HO); 1,80 und 1,32 (2 *s*, CH₃).

*Temperaturabhängigkeit der Oxaspiropentanbildung. Umsetzung von 18 mit Kalium-*t*-butylat.* Zu 800 mg Kalium-*t*-butylat in 8 ml THF werden bei -95° 210 mg **18** in 3 ml THF gegeben. Die so erhaltene Lösung wird unter Rühren langsam erwärmen gelassen. Nach 100 Min. werden (bei -37°) mit einer gekühlten Spritze 2 ml dieser Lösung entnommen und in 5 ml H₂SO₄ gegeben. Es wird 1mal mit Pentan extrahiert und die organische Phase über MgSO₄ getrocknet. Laut GC-Analyse (3% SE 30) liegen **18** und 2,2-Dimethylcyclobutanon im mol-Verhältnis 99:1 vor. Weitere Proben werden nach 170 Min. (bei -13°) und 220 Min. (bei 0°) entnommen, die ein Produktverhältnis von 53:47 bzw. 19:81 aufweisen. 2,2-Dimethylcyclobutanon wird durch IR. und MS. identifiziert [36].

*Umsetzung von 20 mit Kalium-*t*-butylat.* Zu 400 mg Kalium-*t*-butylat in 8 ml THF werden bei -95° 100 mg **20** in 1 ml THF gegeben. Nach 20 Min. Rühren bei -95° wird mit 10 ml acetatgepuffertes

Essigsäure versetzt und mit Pentan aufgearbeitet (s.o.). Laut GC.-Analyse ist die Reaktion zum *Tetra-methyloxiran* (**21**) vollständig, das durch GC.-Vergleich mit einer durch Epoxidierung von 2,3-Dimethyl-2-buten hergestellten Probe von **21** [37] identifiziert wird.

Ebenso wie **18** und **20** wurden auch **4** und **5** untersucht - unter $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischer Analyse des Produktgemisches (aus **4** bzw. **5** und **9**).

Röntgenstrukturanalysen. - Alle Röntgenstrukturanalysen wurden mit dem Programm SHELX-76 durchgeführt [38]. In dem Programm werden die Atomformfaktoren aus den Internationalen Tabellen verwendet [39].

Verbindung 6. Kristalldaten: farblose Plättchen, Smp. 48° , kristallisiert aus Hexan; $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{BrO}_2$, rel. mol-Masse 337,3; Raumgruppe $P2_1$; $a=9,18$ (1), $b=12,35$ (1), $c=7,211$ (5) Å; $\beta=102,26$ (5) $^\circ$; $V_{\text{EZ}}=798,8$ Å 3 , $Z=2$; $D_X=1,402$ gcm $^{-3}$, $D_{\text{exp}}=1,41$ gcm $^{-3}$. Die Verbindung ist bei RT. stark flüchtig.

Intensitätsmessung: Die Kristalle wurden zur Messung in *Mark*-Röhrchen eingeschmolzen. Sublimation der Substanz im Röhrchen führte zu starker Beeinträchtigung der Intensitätsmessungen. Die Messung erfolgte mit an einem Graphit-Kristall monochromatisierter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda=1,5418$ Å) auf einem Zweikreis-Diffraktometer mit (δ - 2δ)-«scan». 761 Reflexe mit $|F| \geq 2\sigma_F$ wurden zur Strukturbestimmung verwendet.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Durch Anwendung der Schweratomtechnik konnte ein vollständiges Molekelmodell gefunden werden. Wegen der Schwierigkeiten bei der Intensitätsmessung wurde bei der anschliessenden isotropen Verfeinerung nur ein R-Wert von 0,16 erreicht. Die Parameter sind in *Tabelle 2* aufgeführt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel sind aus *Figur 5* zu entnehmen.

Tabelle 2. Parameter von **6** und anisotroper Temperaturfaktor

$$T = \exp[-2\pi^2(a^{*2} \cdot 0,0295 \cdot h^2 + b^{*2} \cdot 0,0733 \cdot k^2 + c^{*2} \cdot 0,0502 \cdot l^2 + 2b^* \cdot c^* (-0,0149)kl + 2a^* \cdot c^* \cdot 0,0174 \cdot hl + 2a^* \cdot b^* \cdot 0,0319 \cdot hk)]$$

Atom	x	y	z	U
Br(1)	0,2521 (3)	0,2500 (0)	0,4687 (5)	*
C(2)	1,405 (6)	0,588 (6)	0,139 (8)	0,06 (2)
C(3)	1,515 (6)	0,632 (7)	0,045 (8)	0,06 (2)
C(4)	1,535 (5)	0,578 (6)	-0,098 (6)	0,06 (1)
C(5)	1,477 (6)	0,484 (6)	-0,168 (8)	0,06 (2)
C(6)	1,375 (6)	0,439 (6)	-0,074 (7)	0,07 (2)
C(7)	1,329 (5)	0,508 (6)	0,074 (7)	0,06 (1)
C(8)	1,201 (6)	0,459 (7)	0,145 (8)	0,06 (2)
C(9)	1,152 (3)	0,358 (4)	0,095 (3)	0,038 (7)
C(10)	1,020 (6)	0,302 (7)	0,145 (9)	0,03 (2)
C(11)	1,047 (5)	0,302 (5)	0,367 (7)	0,04 (1)
C(12)	1,973 (6)	0,367 (7)	0,513 (8)	0,06 (1)
C(13)	0,937 (4)	0,254 (7)	0,475 (5)	0,040 (9)
C(14)	1,778 (6)	0,226 (6)	0,376 (7)	0,04 (1)
C(15)	1,674 (9)	0,327 (9)	0,427 (11)	0,13 (3)
C(16)	1,729 (6)	0,456 (7)	0,422 (9)	0,06 (2)
C(17)	1,870 (5)	0,463 (5)	0,478 (7)	0,43 (1)
C(18)	1,148 (4)	0,516 (4)	0,261 (5)	0,07 (1)
C(19)	0,887 (4)	0,392 (4)	0,056 (5)	0,04 (1)
C(20)	1,011 (9)	0,190 (9)	0,038 (11)	0,08 (3)

Verbindung 12. Kristalldaten: schwachgelbe Nadeln, Smp. 109° , umkristallisiert aus Hexan; $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{S}$, rel. mol-Masse 337,4; Raumgruppe $P2_1/n$; $a=14,56$ (1), $b=7,105$ (5), $c=15,90$ (1) Å; $\beta=101,17$ (5) $^\circ$; $V_{\text{EZ}}=1613,0$ Å 3 , $Z=4$; $D_X=1,389$ gcm $^{-3}$, $D_{\text{exp}}=1,39$ gcm $^{-3}$.

Intensitätsmessung: Die Messung erfolgte wie bei **6**. 1838 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F| > 2\sigma_F$ wurden zur Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet.

Strukturaufklärung und Verfeinerung: Anwendung direkter Methoden führte zu einem vollständigen Molekelmodell. Durch anisotrope Verfeinerung wurde ein R-Faktor von 0,096 erreicht. Alle Was-

Tabelle 3. Parameter von **12** und anisotrope Temperaturfaktoren in der Form
 $T = \exp[-2\pi^2(a^*U_{11}h^2 + b^*2U_{22}k^2 + c^*2U_{33}l^2 + 2a^*b^*U_{12}hk + 2a^*c^*U_{13}hl + 2b^*c^*U_{23}kl)]$

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	-0.3063 (4)	0.2152 (10)	-0.0550 (4)	0.039 (3)	0.035 (2)	0.031 (3)	-0.005 (3)	0.002 (3)	-0.009 (3)
C(2)	-0.2726 (5)	0.1573 (10)	-0.1368 (4)	0.064 (4)	0.046 (2)	0.028 (3)	-0.010 (3)	0.009 (3)	-0.022 (4)
C(3)	-0.2483 (5)	0.3329 (11)	-0.1867 (4)	0.062 (4)	0.049 (2)	0.036 (3)	0.000 (4)	0.009 (3)	-0.017 (4)
C(4)	-0.1800 (5)	0.4564 (10)	-0.1302 (4)	0.057 (4)	0.046 (2)	0.035 (3)	0.004 (4)	0.010 (3)	-0.012 (4)
C(5)	-0.2253 (5)	0.5467 (11)	-0.0577 (4)	0.052 (4)	0.051 (2)	0.051 (4)	0.002 (4)	0.017 (3)	-0.005 (4)
C(6)	-0.2780 (4)	0.4002 (11)	-0.0132 (4)	0.036 (3)	0.035 (2)	0.034 (3)	-0.002 (4)	0.004 (3)	-0.001 (4)
C(7)	-0.2394 (4)	0.2296 (10)	0.0291 (3)	0.032 (3)	0.032 (2)	0.031 (3)	0.001 (3)	0.009 (2)	0.005 (3)
O(8)	-0.1439 (3)	0.1715 (6)	0.0238 (2)	0.036 (2)	0.031 (1)	0.026 (2)	-0.007 (2)	0.007 (2)	-0.005 (2)
O(9)	-0.0568 (1)	0.2598 (2)	0.0854 (1)	0.0375 (6)	0.0329 (5)	0.0283 (6)	-0.0064 (8)	0.0071 (6)	-0.0089 (8)
C(10)	-0.0372 (4)	0.1040 (10)	0.1743 (3)	0.027 (3)	0.029 (2)	0.032 (3)	-0.009 (3)	0.007 (2)	0.002 (3)
C(11)	-0.0371 (4)	0.1811 (10)	0.2559 (4)	0.041 (3)	0.037 (2)	0.033 (3)	-0.013 (3)	0.007 (3)	-0.002 (3)
C(12)	-0.0192 (4)	0.0528 (11)	0.3256 (4)	0.043 (3)	0.038 (2)	0.032 (3)	-0.013 (3)	0.008 (3)	0.004 (4)
C(13)	-0.0013 (4)	-0.1257 (11)	0.3119 (3)	0.034 (3)	0.033 (2)	0.031 (3)	-0.006 (3)	0.005 (2)	0.013 (3)
C(14)	-0.0019 (4)	-0.2053 (11)	0.2314 (4)	0.046 (3)	0.041 (2)	0.036 (3)	-0.005 (4)	0.011 (3)	0.013 (4)
C(15)	-0.0179 (4)	-0.0791 (11)	0.1627 (4)	0.046 (3)	0.041 (2)	0.035 (3)	-0.013 (4)	0.014 (3)	0.006 (4)
O(16)	-0.0782 (3)	0.4381 (6)	0.1146 (2)	0.057 (2)	0.045 (1)	0.035 (2)	-0.010 (2)	0.006 (2)	-0.005 (2)
O(17)	0.0182 (3)	0.2332 (6)	0.0403 (3)	0.042 (2)	0.048 (1)	0.054 (2)	0.002 (2)	0.026 (2)	-0.008 (2)
C(18)	-0.2678 (4)	0.1423 (10)	0.1076 (3)	0.039 (3)	0.036 (2)	0.032 (3)	-0.004 (3)	0.008 (3)	-0.006 (3)
C(19)	-0.2807 (5)	0.2491 (12)	0.1713 (5)	0.054 (4)	0.052 (2)	0.049 (4)	-0.019 (5)	0.012 (3)	0.004 (5)
C(20)	-0.2812 (5)	-0.0665 (12)	0.1052 (4)	0.086 (5)	0.068 (2)	0.049 (4)	0.006 (4)	0.023 (4)	-0.037 (5)
N(21)	0.0129 (4)	-0.2558 (10)	0.3864 (3)	0.045 (3)	0.044 (1)	0.043 (3)	-0.003 (4)	0.008 (2)	0.010 (4)
O(22)	0.0200 (4)	-0.1919 (8)	0.4571 (3)	0.101 (3)	0.066 (2)	0.030 (2)	-0.003 (3)	0.006 (2)	0.010 (3)
O(23)	0.0165 (4)	-0.4250 (9)	0.3712 (3)	0.098 (4)	0.075 (2)	0.052 (3)	0.012 (4)	0.014 (3)	0.029 (4)

serstoffatom-Lagen ausser denen der Methylgruppe wurden verfeinert. Die Wasserstoffatome erhielten feste isotrope Temperaturfaktoren von $U=0,07 \text{ \AA}^2$. Die Parameter sind aus *Tabelle 3* zu entnehmen. Bindungslängen und Bindungswinkel sind in *Figur 6* zusammengestellt.

Verbindung 13. Kristalldaten: farblose Rhomben, Smp. 62° , kristallisiert aus Äthanol; $C_{22}H_{23}BrO$, rel. mol-Masse 383,3; Raumgruppe $C2/c$; $a=23,92(1)$, $b=9,388(5)$, $c=17,42(1) \text{ \AA}$; $\beta=107,84(5)^\circ$; $V_{EZ}=3724,6 \text{ \AA}^3$; $Z=8$; $D_X=1,367 \text{ gcm}^{-3}$, $D_{exp}=1,37 \text{ gcm}^{-3}$.

Intensitätsmessung: Die Messung erfolgte wie bei **6**. 204 symmetrieunabhängige Reflexe mit $|F| > 2\sigma_F$ wurden für Strukturbestimmung und Verfeinerung verwendet.

Tabelle 4. Parameter von **13** und anisotroper Temperaturfaktor

$$T = \exp[-2\pi^2(a^{*2} \cdot 0,0731 \cdot h^2 + b^{*2} \cdot 0,0471 \cdot k^2 + c^{*2} \cdot 0,0753 \cdot l^2 + 2b^* \cdot c^* \cdot (-0,0183)kl + 2a^* \cdot c^* \cdot 0,039 \cdot hl + 2a^* \cdot b^* \cdot 0,0028 \cdot hk)]$$

Atom	x	y	z	U
Br(1)	0,3753 (0)	0,5670 (1)	0,6219 (1)	*
C(2)	0,4002 (4)	0,8733 (9)	0,6281 (5)	0,042 (2)
C(3)	0,4146 (4)	1,0122 (9)	0,6769 (6)	0,047 (2)
C(4)	0,3797 (4)	1,1383 (12)	0,6302 (6)	0,060 (3)
C(5)	0,3137 (5)	1,1047 (11)	0,6093 (7)	0,061 (3)
C(6)	0,2943 (5)	0,9780 (12)	0,5550 (7)	0,061 (3)
C(7)	0,3400 (4)	0,8537 (10)	0,5673 (6)	0,051 (2)
C(8)	0,3579 (3)	0,7660 (9)	0,6440 (5)	0,037 (2)
C(9)	0,3280 (3)	0,7742 (7)	0,7080 (5)	0,026 (2)
C(10)	0,2670 (3)	0,7002 (8)	0,6753 (5)	0,032 (2)
C(11)	0,2186 (3)	0,7773 (8)	0,6971 (5)	0,033 (2)
C(12)	0,1567 (3)	0,7213 (8)	0,6640 (5)	0,032 (2)
C(13)	0,1111 (4)	0,8077 (9)	0,6703 (6)	0,046 (2)
C(14)	0,0529 (4)	0,7591 (11)	0,6375 (6)	0,058 (3)
C(15)	0,0427 (4)	0,6277 (11)	0,5974 (6)	0,053 (3)
C(16)	0,0879 (4)	0,5406 (10)	0,5927 (6)	0,047 (2)
C(17)	0,1461 (3)	0,5882 (8)	0,6271 (5)	0,036 (2)
O(18)	0,2282 (3)	0,8841 (7)	0,7414 (4)	0,048 (2)
C(19)	0,3648 (3)	0,7217 (8)	0,7897 (5)	0,030 (2)
C(20)	0,4253 (3)	0,7071 (9)	0,8094 (5)	0,041 (2)
C(21)	0,4581 (4)	0,6587 (9)	0,8905 (6)	0,047 (2)
C(22)	0,4295 (4)	0,6297 (10)	0,9474 (6)	0,049 (2)
C(23)	0,3701 (4)	0,6437 (10)	0,9254 (6)	0,051 (2)
C(24)	0,3367 (4)	0,6878 (9)	0,8513 (5)	0,041 (2)

Strukturaufklärung und Verfeinerung: Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode bestimmt und durch «Least-squares»-Rechnungen verfeinert. Nur für das Bromatom wurde ein anisotroper Temperaturfaktor eingeführt. Die Verfeinerung führte zu einem konventionellen R-Wert von 0,103. Die Parameter sind in *Tabelle 4*, die Bindungslängen und Bindungswinkel in *Figur 7* zusammengestellt.

Verbindung 15. Kristalldaten: farblose triklone Prismen, Smp. 114° , kristallisiert aus Äthanol; $C_{22}H_{18}O$, rel. mol-Masse 298,4; Raumgruppe $P1$; $a=9,92(1)$, $b=9,25(1)$, $c=10,15(1) \text{ \AA}$; $\alpha=97,72(5)$, $\beta=11,58(5)$, $\gamma=80,58(5)^\circ$; $V_{EZ}=751,3 \text{ \AA}^3$; $Z=2$; $D_X=1,171 \text{ gcm}^{-3}$, $D_{exp}=1,17 \text{ gcm}^{-3}$.

Intensitätsmessung: Die Messung wurde wie bei **6** beschrieben durchgeführt. 1508 Reflexe mit $|F| > 2\sigma_F$ wurden zur Strukturaufklärung und Verfeinerung verwendet.

Strukturbestimmung und Verfeinerung: Anwenden direkter Methoden lieferte ein vollständiges Molekelmodell. Anisotrope Verfeinerung der C- und O-Atome und Verfeinerung der Lagen der H-Atome führte zu einem R-Faktor von 0,13. Parameter sind aus *Tabelle 5*, die Bindungslängen und Bindungswinkel aus *Figur 8* ersichtlich.

Tabelle 5. Parameter von 15 und anisotrope Temperaturfaktoren; Definition s. Tabelle 3

Atom	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	0,0753 (8)	0,0034 (10)	0,2426 (9)	0,046 (5)	0,074 (6)	0,076 (7)	-0,007 (5)	0,001 (5)	-0,006 (4)
C(2)	0,0525 (9)	-0,1389 (12)	0,2582 (11)	0,047 (5)	0,096 (8)	0,101 (9)	0,004 (7)	0,012 (6)	-0,021 (5)
C(3)	0,1337 (11)	-0,2570 (11)	0,2159 (10)	0,067 (6)	0,076 (7)	0,083 (8)	-0,013 (6)	0,009 (6)	-0,031 (6)
C(4)	0,2361 (10)	-0,2381 (9)	0,1646 (9)	0,067 (6)	0,062 (6)	0,062 (7)	0,001 (5)	0,005 (5)	-0,018 (4)
C(5)	0,2595 (8)	-0,0981 (8)	0,1494 (9)	0,051 (4)	0,055 (5)	0,061 (6)	0,001 (5)	-0,011 (4)	-0,012 (4)
C(6)	0,1780 (7)	0,0261 (8)	0,1909 (8)	0,027 (3)	0,065 (5)	0,034 (5)	0,008 (4)	-0,004 (3)	-0,009 (3)
C(7)	0,2011 (8)	0,1768 (8)	0,1805 (9)	0,032 (4)	0,058 (5)	0,043 (6)	0,003 (4)	0,006 (4)	0,003 (3)
C(8)	0,2835 (8)	0,2031 (8)	0,1002 (10)	0,041 (4)	0,039 (5)	0,055 (7)	-0,015 (4)	0,001 (5)	-0,001 (4)
C(9)	0,2518 (7)	0,3615 (7)	0,0353 (8)	0,045 (4)	0,041 (4)	0,041 (5)	0,000 (4)	-0,014 (4)	0,000 (3)
C(10)	0,3929 (7)	0,3111 (8)	0,1533 (9)	0,038 (4)	0,043 (4)	0,064 (6)	-0,008 (4)	-0,009 (4)	0,007 (3)
C(11)	0,5499 (9)	0,3138 (9)	0,1721 (11)	0,053 (5)	0,050 (5)	0,054 (8)	0,000 (5)	-0,003 (5)	-0,011 (4)
C(12)	0,4846 (9)	0,3714 (10)	0,2947 (10)	0,057 (5)	0,056 (5)	0,025 (7)	-0,006 (5)	-0,007 (5)	0,001 (5)
C(13)	0,5274 (10)	0,2943 (9)	0,4211 (11)	0,066 (6)	0,070 (6)	0,066 (8)	0,000 (6)	-0,013 (6)	0,003 (5)
C(14)	0,5966 (10)	0,1312 (9)	0,4066 (10)	0,071 (6)	0,079 (6)	0,052 (7)	-0,001 (5)	-0,008 (6)	-0,005 (5)
C(15)	0,7125 (9)	0,1228 (9)	0,3493 (10)	0,049 (5)	0,082 (6)	0,058 (7)	0,013 (5)	-0,007 (5)	0,006 (4)
C(16)	0,6540 (9)	0,1689 (9)	0,1935 (9)	0,054 (5)	0,082 (6)	0,040 (7)	-0,020 (5)	0,003 (5)	0,012 (5)
O(17)	0,1519 (6)	0,2808 (6)	0,2469 (6)	0,066 (3)	0,071 (4)	0,077 (4)	-0,004 (3)	0,016 (3)	0,009 (3)
C(18)	0,2464 (7)	0,3725 (7)	-0,1074 (7)	0,040 (4)	0,042 (4)	0,020 (5)	0,005 (4)	-0,007 (4)	-0,002 (3)
C(19)	0,3346 (8)	0,2836 (8)	-0,1675 (12)	0,044 (5)	0,059 (6)	0,064 (9)	0,007 (5)	0,007 (5)	0,006 (4)
C(20)	0,3233 (9)	0,2937 (9)	-0,3052 (12)	0,059 (6)	0,078 (6)	0,047 (8)	-0,007 (5)	0,003 (5)	0,002 (5)
C(21)	0,2236 (8)	0,4021 (9)	-0,3823 (10)	0,045 (5)	0,078 (6)	0,045 (7)	0,007 (5)	-0,005 (5)	-0,009 (5)
C(22)	0,1364 (8)	0,4957 (9)	-0,3260 (12)	0,039 (5)	0,075 (6)	0,056 (8)	0,003 (5)	-0,018 (5)	-0,002 (4)
C(23)	0,1473 (7)	0,4811 (8)	-0,1849 (11)	0,039 (4)	0,061 (5)	0,030 (7)	0,004 (4)	-0,003 (4)	-0,008 (4)

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *W.-D. Stohrer*, Chem. Ber. 107, 1795 (1974); s. auch *P. Gillespie & I. Ugi*, Angew. Chem. 83, 493 (1971); *ibid.* Int. Ed. 10, 503 (1971); *W.-D. Stohrer & K.R. Schmieder*, Chem. Ber. 109, 285 (1976); *H.B. Schlegel & K. Mislow*, Theor. chim. Acta 44, 245 (1977).
- [2] a) *J.D. Roberts & V.C. Chambers*, J. Amer. chem. Soc. 73, 5034 (1951); b) *P.J.C. Fierens & P. Verschelden*, Bull. Soc. chim. Belg. 61, 427 (1952); c) *R.W. Gray, C.B. Chapleo, T. Vergnani, A.S. Dreiding, M. Liesner & D. Seebach*, Helv. 59, 1547 (1976); d) *P. Warner, S.-L. Lu & S.-C. Chang*, Tetrahedron Letters 1978, 1947.
- [3] *J.R. van der Vecht, H. Steinberg & Th.J. de Boer*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 96, 313 (1977); *J.R. van der Vecht, R.J. Dirks, H. Steinberg & Th.J. de Boer*, *ibid.* 96, 309 (1977); *H.C. Brown, C.G. Rao & M. Ravindranathan*, J. Amer. chem. Soc. 99, 7663, 7946 (1977); *E. Jongejan, H. Steinberg & Th.J. de Boer*, Tetrahedron Letters 1976, 397; *D.B. Ledlie, W. Barber & F. Switzer*, *ibid.* 1977, 607; *D.B. Ledlie, T. Swan, J. Pile & L. Bowers*, J. org. Chemistry 41, 419 (1976); *W. Kirmse & H. Jendralla*, Chem. Ber. 111, 1857, 1873 (1978); *X. Creary*, J. Amer. chem. Soc. 98, 6608 (1976); *idem*, J. org. Chemistry 41, 3734, 3740 (1976); *P.G. Wiering, H. Steinberg & Th.J. de Boer*, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 96, 119 (1977); *P.M. Warner, S.-L. Lu, E. Meyers, P.W. DeHaven & R.A. Jacobson*, J. Amer. chem. Soc. 99, 5102 (1977); *G.A. Olah, G. Liang, D.B. Ledlie & M.G. Costopoulos*, *ibid.* 99, 4196 (1977); ausserdem [2d] und in [6] zit. Lit.
- [4] *K.B. Wiberg, R.K. Barnes & J. Albin*, J. Amer. chem. Soc. 79, 4994 (1957); *T.C. Shields & P.D. Gardner*, *ibid.* 89, 5425 (1967); *W.E. Parham, W.D. McKnown, V. Nelson, S. Kajigaeshi & N. Ishikawa*, J. org. Chemistry 38, 1361 (1973); *J. Arct, B. Migaj & J. Zych*, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim. 25, 697 (1977); *C. Müller, F. Stier & P. Weyerstahl*, Chem. Ber. 110, 124 (1977); *V.D. Novokreshchennykh, S.S. Mochalov & Yu.S. Shabarov*, Ž. Org. Chim. 14, 546 (1978); *G. Szeimies, J. Harnisch & O. Baumgärtel*, J. Amer. chem. Soc. 99, 5183 (1977).
- [5] *J. Schöffler & J. Rétey*, Angew. Chem. 90, 906 (1978); *ibid.* Int. Ed. 17, 845 (1978); *J.T. Groves & K. Way Ma*, J. Amer. chem. Soc. 96, 6527 (1974); *T. Kawamura, M. Tsumara, Y. Yokomichi & T. Yonezawa*, *ibid.* 99, 8251 (1977).
- [6] *H. Yamaguchi, K. Kawada, T. Okamoto, E. Egert, H.J. Lindner, M. Braun, R. Dammann, M. Liesner, H. Neumann & D. Seebach*, Chem. Ber. 109, 1589 (1976).
- [7] *H.J. Lindner, B. Kitschke, M. Liesner & D. Seebach*, Helv. 60, 1151 (1977).
- [8] *H. Kunz, Z. Naturforsch. 31b*, 1676 (1976).
- [9] a) *K. Kitatani, H. Yamamoto, T. Hiyama & H. Nozaki*, Bull. chem. Soc. Japan 50, 2158 (1977); b) *K. Kitatani, T. Hiyama & H. Nozaki*, *ibid.* 50, 1600 (1977); c) *G. Köbrich & W. Goyert*, Tetrahedron 24, 4327 (1968); d) *G. Blume, T. Neumann & P. Weyerstahl*, Liebigs Ann. Chem. 1975, 201; *C. Müller, F. Stier & P. Weyerstahl*, Chem. Ber. 110, 124 (1977); e) *D. Seyferth & R.L. Lambert*, J. organomet. Chemistry 88, 287 (1975); f) *P. Warner & S.-C. Chang*, Tetrahedron Letters 1978, 3981.
- [10] *G. Köbrich, A. Akhtar, F. Ansari, W.E. Breckoff, H. Büttner, W. Drischel, R.H. Fischer, K. Flory, H. Fröhlich, W. Goyert, H. Heinemann, I. Hornke, H.R. Mertle, H. Trapp & W. Zündorf*, Angew. Chem. 79, 15 (1967); *ibid.* Int. Ed. 6, 41 (1967); *G. Köbrich*, Angew. Chem. 84, 557 (1972); *ibid.* Int. Ed. 11, 473 (1972); *idem*, Chem.-Ztg. 97, 349 (1973); *R. Huisgen & U. Burger*, Tetrahedron Letters 1970, 3053.
- [11] a) *M. Braun, R. Dammann & D. Seebach*, Chem. Ber. 108, 2368 (1975); b) *R. Dammann, M. Braun & D. Seebach*, Helv. 59, 2821 (1976); c) *R. Dammann & D. Seebach*, Chem. Ber., im Druck.
- [12] a) Übersicht: *B.M. Trost*, Accounts chem. Res. 7, 85 (1974); b) *B.M. Trost & M.J. Bogdanowicz*, J. Amer. chem. Soc. 95, 5298 (1973); c) *idem*, *ibid.* 95, 5307 (1973); d) *idem*, *ibid.* 95, 5311 (1973); e) *idem*, *ibid.* 95, 5321 (1973); f) *B.M. Trost, M.J. Bogdanowicz, W.J. Frazee & T.N. Salzmann*, *ibid.* 100, 5512 (1978).
- [13] *C.R. Johnson, G.F. Katekar, R.F. Huxol & E.R. Janiga*, J. Amer. chem. Soc. 93, 3771 (1971).
- [14] *J.R. Wiseman & H.-F. Chan*, J. Amer. chem. Soc. 92, 4749 (1970); *P. Bladon & D.R. Rae*, J. chem. Soc. Perkin I 1974, 2240; *D.R. Rae*, J. chem. Soc. Perkin I 1975, 2460.
- [15] a) *D. Seyferth & R.L. Lambert*, J. organomet. Chemistry 55, C53 (1973); b) *D. Seyferth, R.L. Lambert & M. Massol*, *ibid.* 88, 255 (1975) und [9e].
- [16] *J.K. Crandall & D.R. Paulson*, J. org. Chemistry 33, 991 (1968); *J.R. Salaun & J.M. Conia*, Chem. Commun. 1971, 1579; *D.H. Aue, M.J. Meshishnek & D.F. Shellhamer*, Tetrahedron Letters 1973, 4799; *J.K. Crandall & W.W. Conover*, J. org. Chemistry 43, 3533 (1978).

- [17] *J.P. Marino & L.J. Browne*, *Tetrahedron Letters* 1976, 3241, 3245; *P.A. Wender & M.P. Filosa*, *J. org. Chemistry* 41, 3490 (1976); *E. Piers, Cheuk Kun Lau & I. Nagakura*, *Tetrahedron Letters* 1976, 3233; *E. Piers & I. Nagakura*, *ibid.* 1976, 3237; *E. Piers, I. Nagakura & J.E. Shaw*, *J. org. Chemistry* 43, 3431 (1978); *E. Piers, I. Nagakura & H.E. Morton*, *ibid.* 43, 3630 (1978).
- [18] *H.C. Brown & M. Gerstein*, *J. Amer. chem. Soc.* 72, 2926 (1950); *H.C. Brown, R.S. Fletcher & R.B. Johannesen*, *ibid.* 73, 212 (1951); *H.C. Brown & M. Borkowski*, *ibid.* 74, 1894 (1952).
- [19] *C. Danforth, A.W. Nicholson, J.C. James & G.M. Loudon*, *J. Amer. chem. Soc.* 98, 4275 (1976); *R.E. Winans & C.F. Wilcox*, *ibid.* 98, 4281 (1976).
- [20] *G. Guanti, C. Dell'Erba, G. Cevasco & E. Narisano*, *Chem. Commun.* 1978, 613.
- [21] *S. Milstien & L.A. Cohen*, *J. Amer. chem. Soc.* 94, 9158 (1972); *R.T. Borchardt & L.A. Cohen*, *ibid.* 94, 9166, 9175 (1972).
- [22] a) *W.P. Evans*, *Z. physik. Chem.* 7, 337 (1891); b) *H. Nilsson & L. Smith*, *ibid.* 166A, 136 (1936); c) *S. Winstein & H.J. Lucas*, *J. Amer. chem. Soc.* 61, 1576 (1939); d) *A.A. Frost & R.G. Pearson*, «Kinetik und Mechanismus homogener chemischer Reaktionen», Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 271ff.
- [23] *L.A. Paquette & R.W. Houser*, *J. org. Chemistry* 36, 1015 (1971).
- [24] *M.I. Page*, *Angew. Chem.* 89, 456 (1977); *ibid.* *Int. Ed.* 16, 449 (1977).
- [25] *C.A. Grob*, *Nachr. chem. techn. Lab.* 26, 570 (1978); *C.A. Grob & H. Katayama*, *Helv.* 60, 1890 (1977); *W. Ammann & C. Ganter*, *ibid.* 60, 1924 (1977).
- [26] *S.D. Motherwell*, PLUTO, a plot program for molecular structures, private communication, 1976.
- [27] *V.A. Naumov, V.M. Bezzubov, N.M. Zaripov & V.G. Dashewskii*, *Ž. Struct. Chim.* 11, 801 (1970).
- [28] *V.A. Naumov & V.M. Bezzubov*, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 193, 113 (1970).
- [29] *R. Hoffmann*, *Tetrahedron Letters* 1970, 2903; *H. Günther*, *ibid.* 1970, 5173; *R. Hoffmann & W.-D. Stohrer*, *J. Amer. chem. Soc.* 93, 6941 (1971); *A.H. Andrist*, *ibid.* 95, 7531 (1973); *F.G. Klärner*, *Tetrahedron Letters* 1974, 19.
- [30] *Y. Wang & G.D. Stucky*, *Acta crystallogr.* B29, 1255 (1973).
- [31] *W.J.E. Parr & T. Schaefer*, *J. Amer. chem. Soc.* 99, 1033 (1977).
- [32] a) *R.E. Winters & J.H. Collins*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1235 (1968); b) *J.R. Dias & C. Djerassi*, *Org. Mass. Spectr.* 7, 753 (1973).
- [33] *W.v.E. Doering & A.K. Hofmann*, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 6162 (1954).
- [34] *D. Seyferth, J.M. Burlitch, R.J. Minasz, J. Yick-Pui Mui, H.D. Simmons, A.J.H. Treiber & S.R. Dowd*, *J. Amer. chem. Soc.* 87, 4259 (1965).
- [35] *G.W. Ayers*, *J. Amer. chem. Soc.* 60, 2957 (1938).
- [36] *J.M. Conia, J. Goré, J. Salaün & L. Rippoll*, *Bull. Soc. chim. France* 1964, 1976; *H.E. Audier, J.M. Conia, M. Fétizon & J. Goré*, *ibid.* 1967, 787; *D.S. Weiss, R.B. Gagosian & N.J. Turro*, *Org. Mass. Spectr.* 3, 145 (1970).
- [37] *C.C. Price & D.D. Carmelite*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 4039 (1966).
- [38] *G. Sheldrick*, SHELX-76, ein Programm für Röntgenstrukturanalysen, Version am Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt, unveröffentlicht.
- [39] 'International Tables for X-Ray Crystallography', Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974, S. 99–102.
- [40] Nach *P.J. Huber*, Anhang zu *E.F. Huber-Buser & J.D. Dunitz*, *Helv.* 44, 2027 (1961).