

70. Die Synthese und der thermische Zerfall des 1,2-Diazabenz[o]-semibullvalens und dessen Beziehung zur Thermolyse des Benzobenzvalens

von Ulrich Burger*, Yves Mentha und Pierre Jean Thorel¹⁾

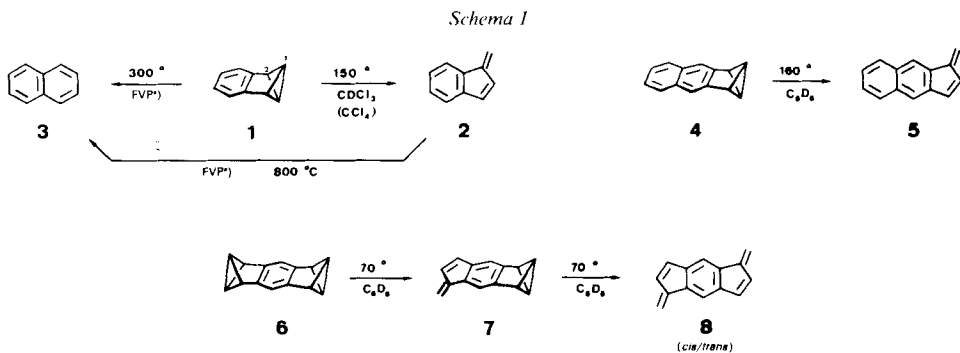
Département de Chimie Organique, Université de Genève, 30, quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4

(19.XI.85)

The Synthesis and the Thermal Decay of 1,2-Diazabenz[o]semibullvalene and its Relation to the Thermolysis of Benzobenzvalene

The [4 + 2]-photoadduct of naphthalene and 4-phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dione (PTAD) was subjected to a triplet-sensitized di- π -methane rearrangement. Hydrolysis of the resulting urazol **15** gave a stable semicarbazide **16** which by nickel-peroxide oxidation gave 1,2-diazabenz[o]semibullvalene (**10**). At 40 °C, the latter decays in CHCl₃ solution to produce benzofulvene (**2**) as the principal product, accompanied by benzobenzvalene (**1**) and small amounts of naphthalene. This decay reaction is rationalized in terms of a 1,3-dipolar cycloreversion which is followed by denitrogenation to give indenyl carbene (**19**). The thermolysis of **1** in solution is believed to proceed *via* the same carbene. At present, these findings provide only a partial answer to the benzobenzvalene enigma (*i. e.*, in solution at 150°, **1** gives **2**, but in the gas-phase at 300°, **1** yields naphthalene). MeOH is shown to add readily to **10** in a homologous *Michael* addition.

Einleitung. – Einige areno-anellierte Benzvalen-Derivate, z. B. **1** [1], **4** [2] und **6** [2], zerfallen bei der Thermolyse in CHCl₃, CCl₄ oder in benzolischer Lösung merkwürdigerweise zu den areno-anellierten Fulvenen **2**, **5** bzw. **7** und nicht zu den ihnen zugrunde liegenden aromatischen Verbindungen, d. h. Naphthalin bzw. Anthracen (*Schema 1*). Im Falle des *sym*-Benzvaleno-benzobenzvalens (**6**) erfolgt diese Umlagerung sogar gleich

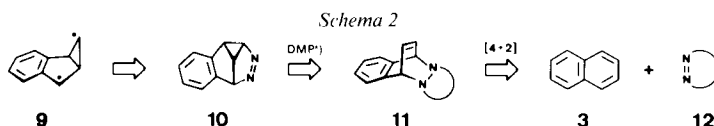


^{a)} FVP = 'fast vacuum pyrolysis'.

¹⁾ Von P. J. T. anlässlich der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Bern am 18. Oktober 1985 vorgetragen.

zweimal hintereinander (**6**→**7**→**8**) [2]. Irgendwann auf dem Zerfallsweg kommt es also zu H-Verschiebungen. Dieses Verhalten steht in krassem Gegensatz zu demjenigen des Benzvalens [1] [3] und vieler anderer 'endo'-'endo'-überbrückter Bicyclobutane [4], die bei der Thermolyse *de facto* einer Valenzisomerisierung unterliegen, einem Prozess also, bei dem die CH-Einheiten erhalten bleiben. Im Gegensatz zur Thermolyse in unpolaren Lösungsmitteln geht naphthalin-freies Benzobenzvalen (**1**)²⁾ bei der Gasphasenpyrolyse im Strömungsreaktor bei 300° quantitativ in Naphthalin und nicht mehr in Benzofulven (**2**) über [6]. [1-²H]Benzobenzvalen ergibt laut ²H-NMR-Analyse unter diesen Bedingungen nur [β -²H]Naphthalin [7]. Benzofulven (**2**) ist, abgesehen von Polymerisationsverlusten, unter den Bedingungen der Gasphasenthermolyse bei 300° stabil [6] [7] und geht erst oberhalb 800° in Naphthalin über [8]. Die Gasphasenumlagerung von **1** zu Naphthalin beruht also bei 300° nicht auf einer thermodynamischen Kontrolle.

Nach bisherigen Befunden ist die Umlagerung zu den areno-anellierten Fulvenen offensichtlich das Privileg der kondensierten Phase. Ihr exakter Mechanismus ist unbekannt (vgl. [6] [9]). Um das zunächst rätselhafte Verhalten des Benzobenzvalens aufzuklären, bemühen wir uns derzeit, das Diradikal **9**, eine plausible Primärstufe der Thermolyse von **1**, auf unabhängigem Wege und in kontrollierbarem Spinzustand herzustellen. Einem Vortragsreferat entnehmen wir, dass sich *Sheridan* [10] mit der gleichen Zielsetzung befasst. Das veranlasst uns, hier über den vorläufigen Stand unserer Untersuchungen zu berichten.



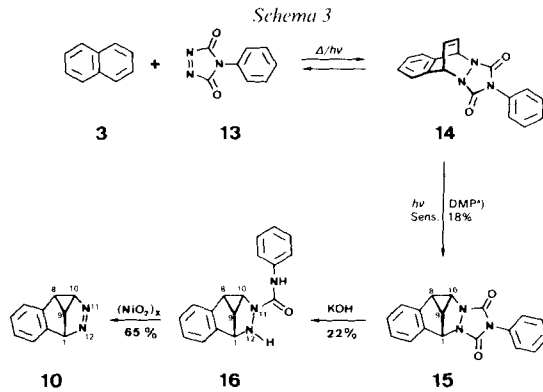
¹⁾ DPM = Di- π -Methan-Umlagerung

Nach klassischem Vorbild [11] sollte 1,2-Diazabenz[*e*]semibullvalen (**10**) eine geeignete Ausgangsbasis für unsere Studie sein. Die Synthesestrategie **12** + **3**→**11**→**10** zum Aufbau seines Gerüsts (*Schema 2*) ergab sich im Prinzip aus Analogie zur Synthese des Benzosemibullvalens aus Benzobarrelen [12].

Ergebnisse. – Naphthalin und 4-Phenyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion (PTAD) stehen in Lösung und im Dunkeln mit dem formalen *Diels-Alder*-Addukt **14** im Gleichgewicht ($K_{25, \text{CDCl}_3} = 0,4$; *Schema 3*)³⁾. Bei Raumtemperatur ist die erreichbare Stationärkonzentration an **14** aber so klein, dass dessen Isolierung nur sehr unbefriedigend verlief. Erst *Sheridans* bemerkenswerte Beobachtung [14], dass sich die analoge Reaktion von Naphthalin mit 4-Methyl-4*H*-1,2,4-triazol-3,5-dion (MTAD) photochemisch zugunsten des entsprechenden *N*-Methyl-Cycloadduktes verlagern lässt, erlaubte uns die ergiebige Herstellung (62%) des Urazols **14**. Die Bestrahlung von naphthalin-freiem **14** mit Licht der Wellenlänge 254 nm in Aceton bei –20° bewirkte Di- π -Methan-Umlagerung (DPM) zum isomeren Urazol **15**, das bereits das Skelett des Zielmoleküls **10** besitzt. Die geplante oxidative Hydrolyse (**15**→**10**) erwies sich dann aber in unseren Händen als schwierig. Ihre

²⁾ Naphthalin-freies Benzobenzvalen wurde erstmalig für photoelektronenspektroskopische Untersuchungen erhalten [5].

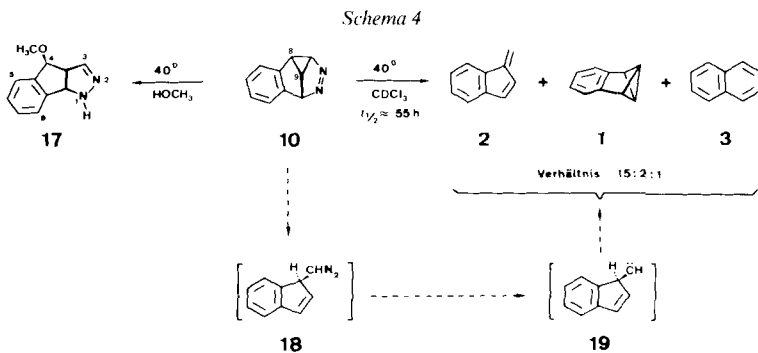
³⁾ Nach Untersuchungen von *Hall* [13] können Reaktionen von PTAD in komplexer Weise vom Laborlicht und vom Alter der verwendeten Lösungen abhängen.



^{a)} DPM = Di- π -Methan-Umlagerung

stufenweise Durchführung, nach einem Vorbild von Schröder [15], führte schliesslich zum Ziel: Die partielle Hydrolyse mit KOH in $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/\text{Ethylenglycol}$ 1:2:1 ergab das Semicarbazid **16** in 22% Ausbeute. Dessen Struktur und insbesondere die Stellung der Anilid-Gruppierung an N(11) ergab sich eindeutig aus den $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen. So bewirkte die Spinsättigung von H–N(12) einen nuklearen *Overhauser*-Effekt (NOE) von 23% für H–C(1). Das Semicarbazid **16** liess sich mit frisch vorbereitetem Nickelperoxid [16] in 65% Ausbeute zum Zielmolekül **10** oxidieren.

Das kristalline, blass-gelbliche 1,2-Diazabenz[o]semibullvalen (**10**) erwies sich erwartungsgemäss als sehr thermolabile Verbindung. In säurefreiem CDCl_3 zerfiel **10** bei 40° (Dunkelreaktion) mit einer Halbwertszeit von ca. 55 h. Dabei entstanden die drei isomeren Kohlenwasserstoffe Benzofulven (**2**), Benzobenzvalen (**1**) und Naphthalin im Verhältnis 15:2:1 (Schema 4). Alle Produkte wurden durch NMR-spektroskopischen Vergleich mit authentischen Proben identifiziert (Mischproben bei 360 MHz). Die Stoffbilanz betrug nach zwei Tagen noch ca. 70%. Nach längerer Reaktionszeit trat in Folge der geringen Stabilität des Benzofulvens in zunehmendem Masse Verharzung ein. Es sei vermerkt, dass reines Benzobenzvalen (**1**) unter den obigen Zerfallsbedingungen von **10** ebenfalls in Benzofulven überging. Die Halbwertszeit dieser Reaktion betrug aber 8–9 d. Wir schliessen daraus, dass **10** direkt – und nicht *via* **1** – zu **2** zerfällt.



Beim Lösen von 1,2-Diazabenz[o]semibullvalen in MeOH (40°) trat Reaktion zum (1:1)-Addukt **17** ein. In 0,05M NaOMe/MeOH gelang diese Addition erst bei 2stündigem Rühren bei 60°. Dieser qualitative Befund spricht dafür, dass es sich bei der Bildung von **17** um eine säurekatalysierte Addition handelt.

Diskussion. – Auf den ersten Blick weist der Zerfall der Azoverbindung **10** eine gewisse Verwandtschaft zur Thermolyse des Benzobenzvalens in Lösung auf. Beide Reaktionen ergeben als Hauptprodukt Benzofulven. Für die Thermolyse von **10** gibt es nun eine einfache und plausible Deutung: im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt könnte eine 1,3-dipolare Cycloreversion zum Diazoalkan **18** erfolgen⁴). Tatsächlich gibt es für diesen Reaktionstypus Präzedenzfälle [17]. So zerfallen 2,3-Diazabicyclo[3.1.0]hex-2-ene, die der Azoverbindung **10** strukturverwandt sind, nach *Schneider* und *Csacsco* [17] leicht zu den entsprechenden Diazoalkanen, die ihrerseits rasch N₂ abspalten. Analog dürfte aus **18** durch schnelle N₂-Eliminierung des Indenylcarben **19** entstehen, das dann unmittelbare Vorstufe aller beobachteten Produkte wäre (*Schema 4*). Angesichts dieser einfachen Erklärung und unter Anwendung von *Ockham's razor* haben wir keinen Grund zur Annahme, dass **10** beim thermischen Zerfall in Lösung zum Diradikal **9** führt. Die Ergebnisse legen vielmehr nahe, dass vom Carben **19** aus selektiv H-Verschiebung zu **2** erfolgen kann. Dieser Befund ist nicht ganz selbstverständlich, denn im Fall des 2,4-Cyclopentadienylcarbena mit ungestörter C_s-Symmetrie kann die H-Verschiebung nicht mit der Aromatisierung konkurrieren [18]. Die Vermutung, dass Benzobenzvalen (**1**) in Lösung auch über das Carben **19** zu Benzofulven (**2**) zerfällt, liegt nun aber nahe. Damit ist freilich noch nicht erklärt, warum **1** in Lösung, nicht aber in der Gasphase, den Weg zum Carben **19** findet. Nach jüngsten Befunden von *Sheridan* [6] ist es nicht ausgeschlossen, dass dem Prozess eine subtile, in ihrer Natur aber noch nicht geklärte, Katalyse zugrunde liegt. Die Bemühungen, dieses Rätsel vollends zu lösen, werden fortgeführt.

Es sei abschliessend vermerkt, dass die Reaktion von MeOH mit **10** zu **17** nicht mit dem inhärenten Zerfall der Azoverbindung gekoppelt ist. Sowohl der stereochemische Verlauf, d. h. Inversion an C (8) von **10**, als auch der Befund, dass die Reaktion säurekatalysiert ist, sprechen für eine *Homo-Michael-Addition* [19].

Wir bedanken uns bei Herrn Prof. *Sheridan* (Madison) für einen Vordruck von [6]. Wertvolle technische Hilfe leisteten uns Frau *D. Clément* (MS) und die Herren *J. P. Saubier* und *A. Pinto* (beide NMR). Dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.033-0.83) danken wir für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Photolysen: *Srinivasan-Griffin-Reaktor* (*Rayonet-PRP-100*) mit *RPR-Lampen* 2537 Å, in Quarzgefässen mit innerer Kühlung, *Hake-Kryostat*. DC: *Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel 60-F₂₅₄*. Mitteldruckchromatographie (LC) nach *Still et al.* [20] auf Kieselgel, 230-400 mesh. IR-Spektren: *Perkin-Elmer-681-Spektrometer*, Angaben in cm⁻¹. NMR-Spektren: *Brüker-WM-360* Spektrometer (¹H bei 360 MHz, ¹³C bei 90,6 MHz) oder *Varian-XL-200*-Spektrometer (¹H bei 200 MHz, ¹³C bei 50,3 MHz), chemische Verschiebungen in δ (ppm) bezogen auf internes Tetramethylsilan, skalare Kopplungskonstanten (*J*) in Hz, Multiplizitäten bei ¹³C-NMR unter off-resonance-Entkopplung. MS: *Finnigan-4023*- und *VG-7070-E*-Spektrograph, Elektronenimpakt (70 eV), *m/z* (rel. Intensität (%)).

⁴) *Anmerkung bei der Korrektur:* Diazoalkan **18** lässt sich durch 1,3-dipolare Cycloaddition mit Acrylsäure-methylester abfangen.

N-Phenyl-9,10-diazatricyclo[6.2.2.0^{2,7}]dodeca-2,4,6,11-tetraen-9,10-dicarboximid (**14**; vgl. die analoge *N*-Methyl-Verbindung in [14a]). Eine mit Ar gespülte Lsg. von 640 mg (5,0 mmol) Naphthalin und 870 mg (5,0 mmol) PTAD in 150 ml Aceton wurde bei -25° für 3 h im Rayonet-Reaktor bei 254 nm bestrahlt. Die nachfolgend beschriebene Isolierung wurde wegen der bei RT. merklich schnellen Zersetzung von **14** zügig durchgeführt: Die Lsg. wurde eingedampft. LC des resultierenden roten Öls (Kieselgel, $15 \times 3,5$ cm, AcOEt/Petrolether 2:3) liefert nach farblosem Vorlauf ca. 150 ml rosafarbene Fraktion (DC (AcOEt/Petrolether 2:3): R_f 0,35 für Hauptkomponente). Die Fraktion wurde rasch i.V. bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt, mit 10 ml Pentan versetzt und zur Vervollständigung der Kristallisation auf -25° gekühlt. Filtration (Tauchnutsche, -25°) und 2mal Nachwaschen mit vorgekühltem Pentan hinterliess kristallines **14**, das i.V. bei -25° getrocknet wurde: 940 mg (62%) **14** farblose Prismen, die sich bei 80° unter Rotfärbung zersetzen. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz, 0°): 5,99, 6,96 (AA'MM', 4 nicht-arom. H); 7,2–7,6 (m, 9 arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90,6 MHz, -30°): 56,8 (d, C(1), C(8)); 123,7 (d); 125,4 (d); 127,8 (d); 128,5 (s); 129,2 (d); 130,6 (s); 133,4 (d); 136,2 (d); 156,4 (s, CO). MS: 303 (4, M, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$), 177 (28), 128 (100), 119 (49), 102 (11), 91 (31).

N-Phenyl-11,12-diazatetracyclo[7.3.0.0^{2,7}.0^{8,10}]dodeca-2,4,6-trien-11,12-dicarboximid (**15**). Eine bei -20° hergestellte Lsg. von 915 mg (3,0 mmol) **14** in 150 ml Aceton wurde mit Ar gesättigt und 4,5 h bei -25° im Rayonet-Reaktor bei 254 nm bestrahlt. Nach Abzug des Lsgm. verblieb ein rotbraunes Öl, das durch LC gereinigt wurde (Kieselgel, 15×2 cm, AcOEt/Petrolether 1:1; DC (AcOEt/Petrolether 1:1): R_f 0,27 für **15**). Für anal. Proben wurde die LC wiederholt: 165 mg (18%) **15**; blass beige Kristalle, Schmp. $134\text{--}135^{\circ}$. IR (CHCl_3): 3010w, 2960w, 1775w, 1720s, 1505m, 1410s. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): 2,79 (dd, $J = 6,2, 5,2$, H-C(8)); 3,68 (ddd, $J = 7,6, 6,2, 5,2$, H-C(9)); 4,00 (dd, $J = 7,6, 5,2$, H-C(10)); 5,63 (d, $J = 5,2$, H-C(1)); 6,95 (m, 2 arom. H); 7,2–7,5 (m, 7 arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50,3 MHz): 35,9 (d, C(8)); 38,6 (d, C(9)); 44,4 (d, C(10)); 68,5 (d, C(1)); 125,0 (d); 125,6 (d); 126,0 (d); 127,6 (d); 128,5 (d); 129,1 (d); 130,0 (d); 131,1 (s) 139,8 (s); 140,0 (s); 153,2 (s); 155,3 (s); die Zuordnungen basieren auf selektiver Spinnetkopplung. MS: 303 (100, M^+), 184 (59), 157 (93), 141 (69), 128 (48), 114 (95). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (303,32): C 71,28, H 4,32, N 13,85; gef.: C 70,86, H 4,52, N 13,05.

11,12-Diazatetracyclo[7.3.0.0^{2,7}.0^{8,10}]dodeca-2,4,6-trien-11-carboxanilid (**16**). Zu einer Lsg. von 310 mg (5,5 mmol) KOH in 10 ml H_2O /EtOH/Ethylenglycol 1:2:1 wurden 280 mg (0,92 mmol) **15** gegeben und unter Rühren 1,5 h auf 80° erhitzt. Das erkaltete Gemisch wurde mit ca. 10 g zerstoßnem Eis versetzt, mit NaCl gesättigt, mit Et_2O extrahiert und über Na_2SO_4 getrocknet. LC (Kieselgel, $15 \times 1,5$ cm, AcOEt/Petrolether 4:1) ergab 56 mg (22%) **16** als farblose Kristalle, Schmp. 130° (Zers.). DC (AcOEt/Petrolether 4:1): R_f 0,24. IR (CHCl_3): 3380m, 3005m, 1730m, 1680s, 1610m, 1595m, 1530s, 1450s. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): 2,79 (t, $J = 5,1$, H-C(8)); 3,39 (ddd, $J = 7,1, 5,1, 4,6$, H-C(9)); 4,02 (dd, $J = 7,1, 5,1$, H-C(10)); 4,88 (br. d, $J = 4,6$, H-C(1)); 5,45 (br. s, H-N(12)); 6,9–7,3 (m, 9 arom. H); 7,55 (br. s, H-NCO); Spinsättigung von H-N(12) bewirkt NOE (23%) für H-C(1). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 90,6 MHz): 37,3 (d, C(8)); 40,3 (d, C(9)); 52,2 (d, C(10)); 67,7 (d, C(1)); 119,2 (d); 122,6 (d); 123,9 (d); 125,3 (d); 127,0 (d); 128,5 (d); 128,9 (d); 138,3 (s); 141,9 (s); 142,2 (s); 158,1 (s, CO), die Zuordnungen erfolgen in Analogie zu **15**. MS: 277 (7, M^+); 200 (14), 158 (50), 131 (66), 130 (100), 115 (31), 77 (53). MS (Hochofauflösung): 277, 1215 ($\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$, ber. 277, 1215).

11,12-Diazatetracyclo[7.3.0.0^{2,7}.0^{8,10}]dodeca-2,4,6,11-tetraen (= 1,2-Diazabenzof[e]semibulvalen; **10**). Zu einer Lsg. von 53 mg (0,19 mmol) **16** in 6 ml CH_2Cl_2 wurden bei 0° 110 mg ($0,38 \cdot 10^{-3}$ g-Atom 'O') frisch vorbereitetes Nickelperoxid [16a] gegeben. Das Gemisch wurde 2 h bei 25° gerührt, filtriert und eingedampft. LC des resultierenden Rohöls (Kieselgel, $12 \times 1,5$ cm, AcOEt/Petrolether 2:1) ergab 19,4 mg (65%) **10** als blass-gelbliche, thermolabile Kristalle. DC (AcOEt/Petrolether 2:1): R_f 0,26. IR (CHCl_3): 3080w, 3005s, 1605m, 1505s, 1460s, 1265s. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 360 MHz): 3,29 (dd, $J = 6,9, 6,4$, H-C(8)); 3,46 (dt, $J = 6,4, 5,2$, H-C(9)); 5,44 (dd, $J = 6,9, 5,2$, H-C(10)); 6,18 (d, $J = 5,2$, H-C(1)); 7,2 (m, 2 arom. H); 7,3 (m, 1 arom. H); 7,42 (m, 1 arom. H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50,3 MHz): 39,7 (d, C(8)); 47,1 (d, C(9)); 77,4 (d, C(10)); 93,6 (d, C(1)); 123,6 (d); 124,9 (d); 126,8 (d); 128,5 (d); 137,4 (s); 142,4 (s). MS: 156 (28, M^+ , $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$), 128 (90), 84 (100).

Thermischer Zerfall von **10**. Eine Lsg. von ca. 8 mg **10** in 0,5 ml CDCl_3 , das zuvor über basischem Al_2O_3 entsäuert worden war, wurde in einem mit 2N NH_3 vorbehandelten NMR-Röhrchen unter Ar verschlossen. Die Lsg. wurde im Dunkeln 3 d auf 40° gehalten ($^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle (360 MHz)). Im Kontrollexperiment wurde eine analoge Lsg. von **10** 1 d auf 40° erwärmt und dann zur Überprüfung der Identität der Produkte mit authentischen Proben von **1** und **2** (beide in CDCl_3 nach [1]) versetzt. Die H-C(β) des in sehr kleiner Menge entstandenen Naphthalins sind im Thermolyseröhrchen teilweise überdeckt. Ihre Anwesenheit wurde durch Spinnetkopplung belegt.

4-Methoxy-1,3a,4,8b-tetrahydroindeno[1,2-c]pyrazol (**17**). Eine Lsg. von 15 mg (0,1 mmol) **10** in 3 ml MeOH wurde 3 h auf 40° erwärmt. Nach Abzug des Lsgm. i.V. und Kugelrohrdestillation (10^{-4} Torr) verblieb **17** als farblose Flüssigkeit: 14,1 mg (78%). IR (CHCl_3): 3360w, 3005s, 2940m, 1720w, 1600m, 1225s, 1090s. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): 3,38 (s, CH_3O); 3,83 (d, $J = 8,6$, H-C(3a)); 4,85 (br. s, H-C(4)); 5,21 (d, $J = 8,6$, H-C(8b)); 5,64 (br. H-N(1)); 6,70 (br. s, H-C(3)); 7,2–7,5 (m, 4 arom. H). MS 188 (32, M^+ , $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$), 173 (37), 161 (24), 155 (60), 130 (100), 115 (58), 91 (30).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3782.
[2] G. Gandillon, B. Bianco, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 51.
[3] N. J. Turro, C. A. Renner, T. J. Katz, K. B. Wiberg, H. A. Connon, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4133.
[4] z. B. K. B. Wiberg, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1235; L. A. Paquette, S. E. Wilson, R. P. Henzel, G. R. Allen, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7761; R. M. Pagni, C. R. Watson, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 59; M. Christl, U. Heinemann, W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2299; N. J. Turro, V. Ramamurthy, R. M. Pagni, J. A. Butcher, Jr., *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 92; R. M. Pagni, M. Burnett, A. C. Hazell, *ibid.* **1978**, *43*, 2750.
[5] R. Gleiter, K. Gubernator, M. Eckert-Maksic, J. Spanget-Larsen, B. Bianco, G. Gandillon, U. Burger, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1312.
[6] D. P. Kjell, R. S. Sheridan, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5731.
[7] Y. Mentha, U. Burger, unveröffentlicht.
[8] R. F. C. Brown, G. E. Gream, D. E. Peters, R. K. Solly, *Aust. J. Chem.* **1968**, *21*, 2223.
[9] U. Burger, F. Mazenod, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2885; *ibid.* **1977**, 1757.
[10] R. S. Sheridan, D. P. Kjell (University of Wisconsin, Madison), Abstracts of the 190th ACS National Meeting, Chicago, Sept. 8–13, 1985 (page 149).
[11] Übersicht: W. Adam, O. De Lucchi, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 815; *ibid. Int. Ed.* **1980**, *19*, 762.
[12] H. E. Zimmerman, R. W. Binkley, R. S. Givens, M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3932; H. E. Zimmerman, in 'Rearrangements in Ground and Excited States', Ed. P. de Mayo, Academic Press, New York, 1980, Vol. 3, S. 131.
[13] J. H. Hall, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1708.
[14] a) D. P. Kjell, R. S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5368; b) D. P. Kjell, R. S. Sheridan, *J. Photochem.* **1985**, *28*, 205.
[15] R. Jösel, G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1428.
[16] a) K. Nakagawa, R. Konaka, T. Nakata, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1597; b) P. B. Dervan, M. E. Squillacote, P. M. Lathi, A. P. Sylwester, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1120; c) G. J. Snyder, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1774.
[17] a) M. Schneider, B. Csacsco, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 905; b) T. Kumagai, Y. Ohba, T. Mukai, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 439.
[18] U. Burger, G. Gandillon, J. Mareda, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 844.
[19] Übersicht: S. Danishefsky, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 66.
[20] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.