

85. Mehrstufige Redoxsysteme

XLIX. Mitteilung¹⁾

Mit π -Systemen substituierte 1,3-Dimethyldicyclobutane: Synthese und Eigenschaften

von Wolfgang Freund²⁾ und Siegfried Hünig*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg

(9. II. 87)

Multistep Redox Systems.

1,3-Dimethyldicyclobutanes Substituted by π -Systems: Syntheses and Properties

As potential redox systems 1,3-dimethyldicyclobutanes are synthesized in which the 'exo'-methylene group participates in a cyclopentadienyl (type **C4**) or cycloheptatrienyl (type **A5**) system. Benzo-annellated systems are also described. The formation of the C=C bond by the reaction of thioketones (**3** and **31**) with diazo compounds is extended to **1**, **6**, **7**, **21**, and **24**, which so far had not been employed. In some cases, intermediate thiiranes can be isolated (e.g. **4**) which are smoothly transformed into the target compounds of types **C4** and **A5** by extrusion of sulfur. The new C=C bonds may be introduced stepwise, thereby allowing the synthesis of unsymmetrically substituted 1,3-dimethyldicyclobutanes (e.g. **20** and **35**). Reduction of **10** by Na does not produce bicyclobutanes but compounds **43** and **44** with one dihydrofulvene unit.

1. Einleitung. – In mehreren Abhandlungen wurde gezeigt, dass sich das allgemeine Strukturprinzip für reversible Redox-Systeme [3] [4] auch auf das System 1,3-Dimethyldicyclobutan (**B**) \rightleftharpoons Bicyclo[1.1.0]butan (**A**, **C**) ausdehnen lässt (*Schema 1*). Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die beim Brückenschlag um ca. 170 kJ/mol anwachsende Ringspannung durch den Gewinn an Aromatisierungsenergie der 1,3-Substituenten weitgehend kompensiert wird.

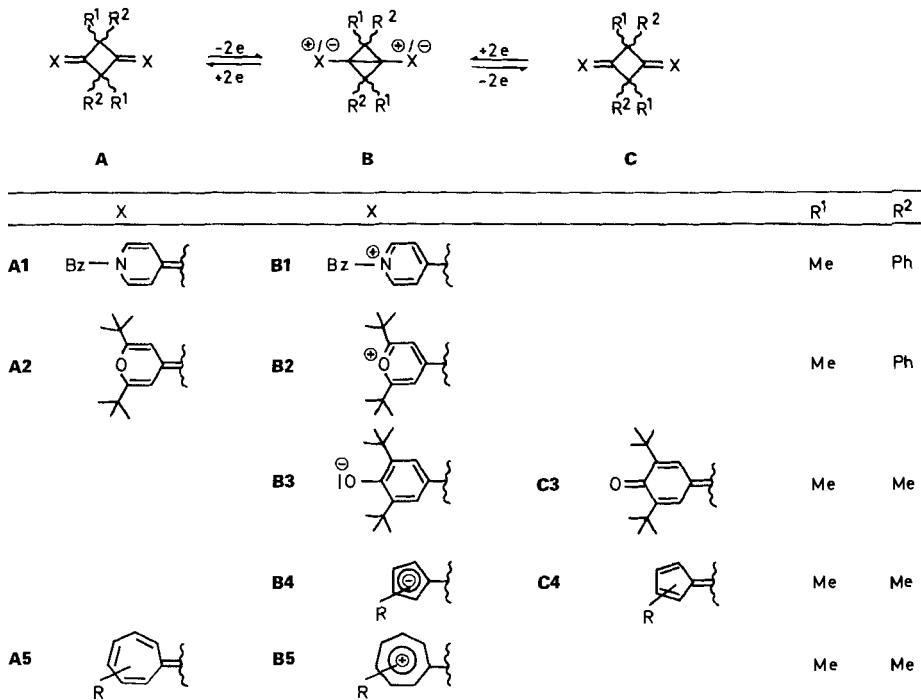
So gelang es im Falle der Pyridin-Derivate **A1** und **B1** beide Stufen des Redox-Systems zu isolieren und reversibel ineinander umzuwandeln [5] [6], während ausgehend vom Pyran-Derivat **A2** die reversible Bildung von **B2** nur voltammetrisch nachgewiesen werden konnte [7]. Durch Einsatz der Chinon-methide **C3** wurde bewiesen, dass sich oxidierte und reduzierte Stufen vertauschen lassen: **C3** geht durch Reduktion reversibel in **B3** über (cyclische Voltammetrie [8]), das sich als Bis(trimethylsilyl)ether abfangen lässt [1].

Es lag daher nahe, die in Heterocyclen eingebauten (**A1**, **A2**) oder chinoid-artigen (**C3**) Methyliden-Gruppen durch in Carbocyclen eingebaute zu ersetzen, die beim möglichen Übergang in das Bicyclobutan-System genügend Aromatisierungsenergie gewinnen.

¹⁾ XLVIII. Mitteilung: [1].

²⁾ Aus der Dissertation von W. F. [2].

Schema 1



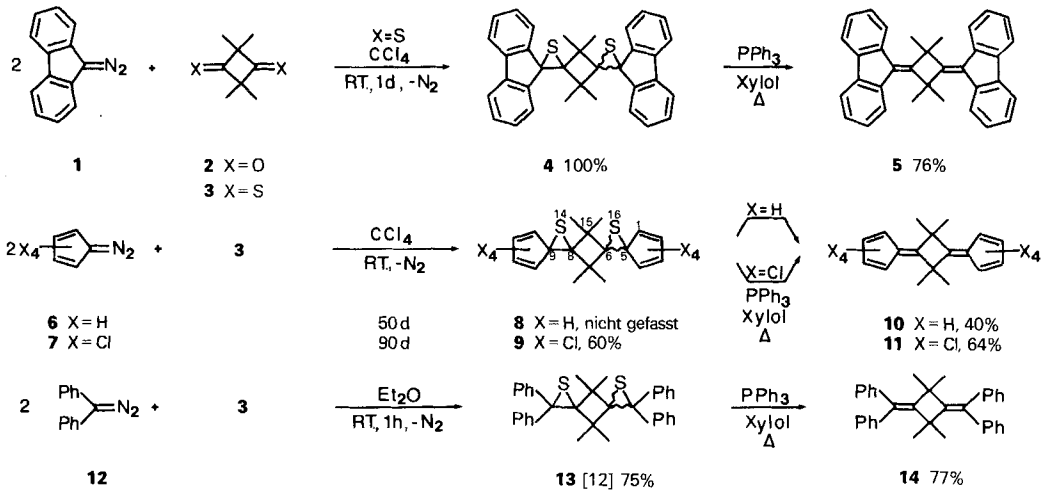
nen. Fulven-Derivate **C4** könnten danach reduktiv die Di(cyclopentadienyl)bicyclobutane **B4** bilden, während aus den Di(cycloheptatrienyliden)cyclobutanen **A5** oxidativ die Di(tropylium)bicyclobutane **B5** entstehen sollten.

Die vorliegende Abhandlung beschreibt die Synthese einer Reihe von Verbindungen vom Typ **C4** und **A5** sowie die chemische Reduktion von **C4**. Die voltammetrischen Untersuchungen, in denen z. T. das postulierte reversible Redox-Verhalten nachgewiesen wurde, sind einer getrennten Veröffentlichung vorbehalten [8].

2. Synthesen. – 2.1. *1,3-Di(cyclopentadienyliden)cyclobutane vom Typ C4*. Als Edukt für den Vierring wurde das nicht enolisierbare Tetramethyl-1,3-cyclobutandion **2** gewählt (Schema 2). Die klassische Fulven-Synthese durch Reaktion mit Cyclopentadienyl-Anionen [9] versagt hier jedoch, da **2** beim Angriff zahlreicher Nucleophile, darunter auch verschiedene Carbanionen [10], durch *retro-Claisen*-Reaktion rasch Ringspaltung erleidet. Wir griffen daher auf die bekannte 1,3-dipolare Cycloaddition von Diazoalkanen an Thioketone zurück [11], die bereits für die Partner 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutandithion (**3**) und CH_2N_2 beschrieben ist [12] und die wir kürzlich auf Chinon-diazide [1] ausdehnen konnten. Dabei wird häufig an Stelle des primären Cycloadduktes das entsprechende Thiiran oder gar das Alken isoliert, ein Verhalten das bereits zur Synthese von Olefinen ausgenutzt wurde [13].

Als Partner für **3** wählten wir 9-Diazo-9H-fluoren [14] (**1**; $\tilde{\nu}(\text{CN}_2)$ 2063 cm^{-1} [15]), 5-Diazo-1,3-cyclopentadien [16] (**6**; $\tilde{\nu}(\text{CN}_2)$ 2083 cm^{-1} [17]), 1,2,3,4-Tetrachlor-5-diazo-

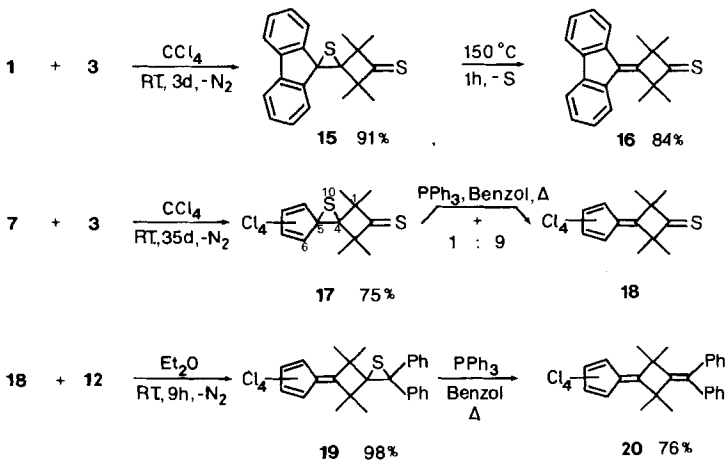
Schema 2



1,3-cyclopentadien (**7**; $\tilde{\nu}(\text{CN}_2)$ 2113 cm^{-1} [18]) sowie für Vergleichszwecke Diphenyldiazomethan [19] (**12**; $\tilde{\nu}(\text{CN}_2)$ 2050 cm^{-1} [20]). Die in der Reihe $\mathbf{12} < \mathbf{1} < \mathbf{6} < \mathbf{7}$ ansteigende $\tilde{\nu}(\text{CN}_2)$ im IR-Spektrum signalisiert einen wachsenden Betain-Charakter und damit eine sinkende Cycloadditionsgeschwindigkeit (vgl. hierzu die Reaktivitätsreihe $\text{CH}_2\text{N}_2 > \text{Phenyldiazomethan} > \text{Diphenyldiazomethan}$ gegenüber verschiedenen Dipolarophilen [21]). Diese zeigt sich deutlich im präparativen Experiment, das leicht, aber nach sehr unterschiedlichen Reaktionszeiten, die gewünschten Dimethylidencyclobutane **5**, **10**, **11** und **14** liefert.

Es fällt auf, dass wie bei der bekannten Reaktion $\mathbf{12} + \mathbf{3} \rightarrow \mathbf{13}$ [12] auch mit **1** und **7** zunächst die entsprechenden Bis(thiirane) **4** und **9** entstehen, während das aus **6** erwartete

Schema 3

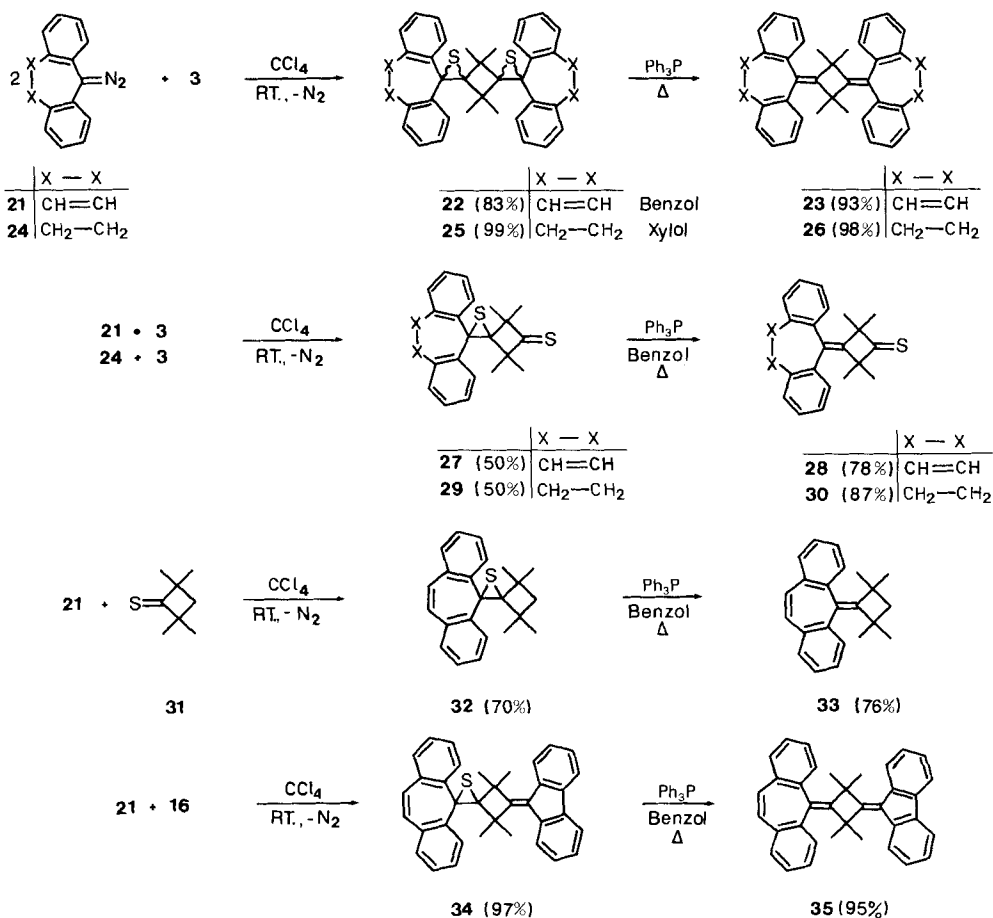


8 unter den gewählten Bedingungen nicht zu fassen ist, sondern nur das Difulven **10**. Damit kann der beschleunigende Effekt elektronenziehender Substituenten auf die S-Abspaltung aus Thiirane [22] hier nicht entscheidend sein. Vielmehr dürften kurze Reaktionszeit (**4**, **13**) und Schwerlöslichkeit (**4**) oder extreme Schwerlöslichkeit bei langer Reaktionszeit (**9**) für die Isolierbarkeit der Thiirane bestimmend sein. Das entstehende **8** ist dagegen leicht löslich und geht bei der langen Reaktionszeit spontan in das Difulven über.

Die isolierten Thiirane werden auf bekannte Weise [22b] [23] durch Ph_3P leicht in die Olefine **5**, **11** und **14** überführt, wenn man der geringen Löslichkeit durch Verwendung des höher siedenden Xylols anstelle von Benzol Rechnung trägt.

Die Cycloaddition an die beiden Thion-Gruppen von **3** lässt sich bei einer (1:1)-Stöchiometrie auch stufenweise durchführen, wie am Beispiel der Diazo-Verbindungen **1** und **7** geprüft wurde. Es entstehen zunächst die Thiirane **15** und **17** (Schema 3), wobei sich letzteres infolge seiner besseren Löslichkeit und der langen Reaktionszeit schon

Schema 4



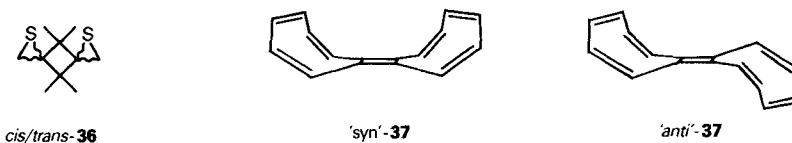
weitgehend in das gewünschte Fulven **18** verwandelt. Das Thiiran **15** ist thermolabil und geht beim Erhitzen leicht in das Fulven **16** über.

Die in **16** und **18** noch vorhandene Thion-Gruppe erlaubt die Reaktion mit einer anderen Diazo-Verbindung wie am Beispiel **18** geprüft wurde. Mit **12** entsteht zunächst das Thiiran **19**, das sich ebenfalls leicht zum unsymmetrisch substituierten 1,3-Dimethylidencyclobutan **20** entschwefeln lässt.

2.2. *1,3-Bis(dibenzocycloheptatrienyliden)cyclobutane vom Typ A5*. Die für den Typ **C4** eingeschlagenen Synthesewege liessen sich ohne Schwierigkeiten auch für den Typ **A5** beschreiten. Um Vergleichsmaterial zu erhalten, wurde ausser 5-Diazo-5*H*-dibenzo[*a*, *d*]cycloheptatrien (**21**) [24] auch dessen 10,11-Dihydro-Derivat **24** [25] eingesetzt (*Schema 4*). Beide 1,3-Dipole addieren sich leicht an **3** zu den isolierbaren Bis(thiiranen) **22** bzw. **25**, die sich fast quantitativ zu den Zielverbindungen **23** bzw. **26** entschwefeln lassen.

Bei (1:1)-Stöchiometrie sind aus beiden Komponenten die Thiiran-thione **27** bzw. **29** zu fassen, die nach Eliminierung des Thiiran-Atoms **28** und **30** liefern. Als weitere Vergleichssubstanz ist mit **21** und dem Thion **31** [1] [25] über **32** das Methylidencyclobutan **33** herstellbar. Schliesslich ist das unsymmetrisch substituierte Dimethylidencyclobutan **35** aus **21** und **16** über die Zwischenstufe **34** zugänglich.

3. **Physikalische Eigenschaften der Cyclobutan-Derivate**. – 3.1. *cis/trans-Isomerie am Cyclobutan-Ring der Bis(thiiran)-Derivate*. Bei den Bis(thiiranen) **4**, **8**, **9**, **13**, **22** und **25** ist eine *cis/trans*-Isomerie bzgl. des Cyclobutan-Rings zu erwarten, wie sie schon vom einfachsten Vertreter **36** [12] bekannt ist. Beide Isomere sind leicht an den ¹H-NMR-Signalen der geminalen CH₃-Gruppen zu unterscheiden, die beim *trans*-Isomeren einer



(ohne Benzolringe)

gleichartigen Umgebung ausgesetzt sind, so dass nur die *cis*-Isomeren zwei *Singulett*s zeigen. Während *cis*-**36** ($\delta(\text{CH}_3) = 0,90$ und $1,26$) und *trans*-**36** ($\delta(\text{CH}_3) = 1,05$) im Verhältnis 3:7 entstehen [12] überwiegt mit 6:4 bei **25**, dem aus Löslichkeitsgründen einzigen untersuchten Beispiel, das *cis*-Isomere ($\delta(\text{CH}_3) = 0,62$ und $1,04$) gegenüber dem *trans*-Isomeren ($\delta(\text{CH}_3) = 0,66$). Die deutliche Hochfeldverschiebung der ¹H-NMR-Signale von **25** im Vergleich zu denen von **36** signalisiert den Einfluss der Anisotropie der aromatischen Systeme in **25**. Der erhöhte *cis*-Anteil spricht für eine attraktive Wechselwirkung der π -Systeme bei der Addition des zweiten Moleküls **24** an das Thion **29**.

3.2. *'syn'/'anti'-Konfiguration der Benzo-anellierten Cycloheptatrienyliden und -dienyliden-Einheiten von 23 und 26*. Das rasche Umklappen einer Wannenkongformation [27] des Cycloheptatriens in die andere (25 kJ/mol [27a]) wird durch ankondensierte Benzol-Ringe nur wenig verlangsamt (*ca.* 33 kJ/mol), während eine exocyclische Doppelbindung infolge sterischer Wechselwirkung mit den *ortho*-ständigen H-Atomen die Ring-Inversion

stark behindert. So erfolgt die 'syn'/'anti'-Umlagerung am Tetrabenzoheptafulvalen **37** erst oberhalb 200° [28].

Auch **23** und **26** liegen als 'syn'/'anti'-Isomerengemisch vor, wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, in dem nur für das 'syn'-Isomere zwei CH₃-Signale zu erwarten sind ('syn'-**23**: $\delta(\text{CH}_3) = 0,17$ und $1,73$; 'anti'-**23**: $\delta(\text{CH}_3) = 0,83$; 'syn'-**26**: $\delta(\text{CH}_3) = 0,31$ und $1,77$; 'anti'-**26**: $\delta(\text{CH}_3) = 1,08$). Die starke Hochfeldverschiebung des einen CH₃-Signals von 'syn'-**23** zeigt den deutlich stärkeren Anisotropie-Effekt des Dibenzocycloheptatrienyliden-Restes im Vergleich zu seinem Dihydro-Derivat.

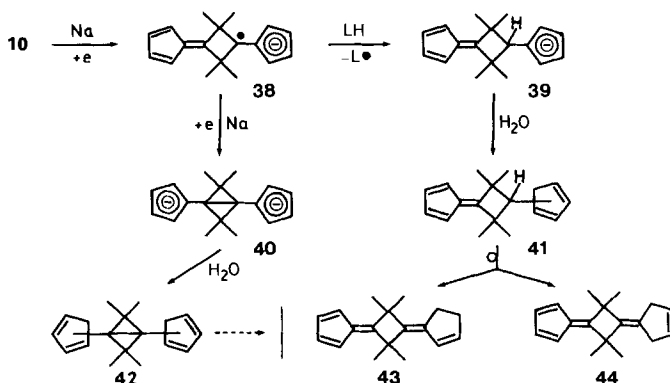
Beim isolierten **23** beträgt das 'syn'/'anti'-Verhältnis 9:1, bei **26** 6:4. Letzteres entspricht erwartungsgemäss genau dem *cis/trans*-Verhältnis der zugehörigen Bis(thiiran)-Vorstufe **25**, da aus Thiiranen die S-Extrusion unter Retention der Konfiguration erfolgt [23]. Selbst bei der Sublimation von **26** bei 200°/0,01 Torr bleibt das Konformerungsverhältnis unverändert, so dass mit > 100 kJ/mol für die Aktivierungsbarriere zwischen den 'syn'/'anti'-Isomeren zu rechnen ist. Da beim Übergang zu Cycloheptatrien-Derivaten die Inversionsbarriere zusätzlich um ca. 30 kJ/mol [29] ansteigt, sollte die 'syn'/'anti'-Isomerisierung von **23** nochmals eine deutlich höhere Temperatur benötigen.

3.3. *Spektrale Eigenschaften der substituierten 1,3-Dimethylidencyclobutane.* Die im *Exper. Teil* enthaltenen IR-, UV- und NMR-Daten stützen durchweg die angegebenen Strukturen, wobei sich keine aus einer 1,3-Wechselwirkung der π -Systeme resultierenden Abweichungen erkennen lassen. Das gilt für den Vergleich von Monomethyliden-Derivaten wie **16**, **18**, **28**, **30** und **33** mit den entsprechenden Dimethyliden-Derivaten **5**, **11**, **23** und **26**, aber auch des Difluorenyliden-Derivates **5** und des Bis(dibenzocycloheptatrienyliden)cyclobutans **23** mit ihrer 'Kreuzung' **35** das Fünfring- und Siebenring- π -System zugleich enthält, und damit einen geringen zwitterionischen Charakter aufweisen könnte. Am deutlichsten demonstrieren die chemischen Verschiebungen für die beiden quartären C-Atome im ¹³C-NMR-Spektrum von **5**, **23** und **35**, welche Cyclobutan-Ring und π -Ring-System miteinander verknüpfen, die sehr geringe 1,3-Wechselwirkung (**5**: 128,9 und 164,8 ppm; **23**: 133,5 und 155,2 ppm; **35**: 129,0, 130,8 oder 134,9 sowie 157,6 oder 163,5 ppm). Die Übereinstimmung der Werte ist so gut, dass eine verstärkte Ladungsverschiebung in **35** gegenüber **5** und **23** ausscheidet.

4. Chemische Reduktion des 1,3-Di(cyclopentadienyliden)cyclobutans 10. – 6,6-Diphenylfulven wird von Alkalimetallen zu einem persistenten Radikal-Anion reduziert, das laut ESR-Spektrum eine hohe Spin-Dichte am exocyclischen C-Atom aufweist [30]. Radikal-Anionen von 6,6-Dialkylfulvenen sind wesentlich kurzlebiger, so dass man nur ihre Folgeprodukte aus H-Abstraktion vom Lösungsmittel (LH), Disproportionierung und in geringem Masse aus der Dimerisierung über die exocyclischen C-Atome fassen kann [30b].

Es war deshalb denkbar, dass die Reduktion des Difulvens **10** über das Radikal-Anion **38** unter H-Übertragung vom Lösungsmittel (LH) zum Anion **39** reagieren würde, das nach hydrolytischer Aufarbeitung schliesslich **41** liefern sollte, in dem eine Fulven-Einheit zum Cyclopentadienyl-Rest reduziert ist (*Schema 5*). Aufgrund der vorgegebenen Struktur war ausserdem zu erwarten, dass **38** bei Aufnahme eines zweiten Elektrons unter Dimerisierung des intermediären Diradikal-Dianions das Bicyclobutan-Dianion **40** liefern sollte, nach dessen Protonierung schliesslich **42** zu fassen sein müsste.

Schema 5



Reduziert man **10** mit Na in THF unter Ultraschallaktivierung und arbeitet hydrolytisch auf, so weist bereits die gelbe Farbe des Produktes darauf hin, dass **41** entstanden ist. Tatsächlich erhält man nach chromatographischer Aufarbeitung ein (2:1)-Gemisch **43/44**, die beide noch eine intakte Fulven-Einheit (gelbe Farbe) enthalten. Offensichtlich stabilisiert sich das Primär-Radikal **38** durch H-Aufnahme aus dem Lösungsmittel zu **39**, das allerdings bei der Hydrolyse **41** liefern sollte. Vermutlich führt die starke sterische Kompression in **41** zur [1,3]- bzw. [1,5]-H-Verschiebung, so dass **43** und **44** isoliert werden.

Die Bruttoformeln von **43** und **44**, nämlich Bruttoformel von **10** + 2H bestätigt das Massenspektrum. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind deutlich die Signale einer Fulven-Einheit zu erkennen. Die Cyclobutan-C-Atome geben sich nur als *Singulets* zu erkennen, während für **41** auch ein *Dublett* zu erwarten wäre. Die Unterscheidung zwischen **43** und **44** gelingt im 1H -NMR-Spektrum: Die CH_2CH_2 -Einheit von **43** ergibt ein *AA'BB'*-System bei 2,49–2,57 ppm, während das tieffeldverschobene *Singulett* bei 3,11 ppm von den beiden äquivalenten, doppelt allylischen CH_2 -Gruppen in **44** stammt.

Die Frage, ob unter den Bedingungen der schnellen cyclischen Voltammetrie **10** doch noch zum Dianion **40** (reversibel) reduziert werden kann (allgemein **C4** → **B4**, s. *Schema 1*), bleibt einer gesonderten Untersuchung vorbehalten [8].

Wir danken Prof. Dr. R. Luckenbach, Beilstein-Institut in Frankfurt, für Nomenklaturvorschläge. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *BASF AG* danken wir für die Unterstützung dieses Projektes.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Säulen- und 'flash'-Chromatographie: Kiesegel *Woelm 0,063–0,200*. Schmp.: korrigiert; Heitzmikroskop, *C. Reichert*, Wien. UV/MS-Spektren (λ_{\max} (log ϵ)): *Beckman DB-GT* und *Perkin-Elmer 330*. IR-Spektren (cm^{-1}) *Perkin-Elmer 157 G*, *Beckmann IR 33* und *Beckmann Acculab 4*. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: *Varian T 60* (60 MHz), *Varian EM 390* (90 MHz), *Bruker WM 400* (400 MHz), interner Standard Me_4Si (= 0,00) und CHCl_3 (= 7,27). $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: *Bruker WH 90* (22,6 MHz), *Bruker WM 400* (100,6 MHz), interner Standard Me_4Si (= 0,00), CDCl_3 (= 77,00), C_6D_6 (= 128,00). Massenspektren (m/z (Intensität in % des Basispekts)): *Varian MAT CH7*.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 1 (AAV 1). Reaktion der Diazo-Verbindungen **1**, **6**, **7**, **12**, **21** und **24** mit dem Dithioketon **3**. Die Komponenten werden in CCl_4 gelöst oder suspendiert und die angegebene Zeit ($^1\text{H-NMR}$ - oder IR-Kontrolle) unter Lichtausschluss bei RT. gerührt (Tab. 1). Die Aufarbeitung wird den Produkten angepasst.

Tab. 1. Ansatzgrößen und Bedingungen für AAV 1

Diazo-Verbindung		Dithioketon 3		CCl_4	Zeit	Produkt	
Nr.	[mg]	[mmol]	[mg]	[mmol]	[ml]		[d]
1	577	3,00	258	1,50	10	1	4
1	384	2,00	345	2,00	10	3	15
7	3000	13,00	1120	6,50	5	90	9
6	4600	50,00	3450	20,00	5	50	10
7	500	2,20	370	2,20	5	35	17/18
21	870	4,00	345	2,00	2	3	22
21	220	1,01	172	1,00	2	3	27
24	206	0,93	172	1,00	5	1	29
21	655	3,00	400 ^{a)}	3,00	5	1	32
21	55	0,25	75	0,25	1	3	34

^{a)} Statt **3** wird **31** [1] eingesetzt.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV 2). Entschwefelung von Thiiranen mit Ph_3P . Die Komponenten werden im angegebenen Lsgm. zum Sieden erhitzt bis die Thiirane laut DC-Kontrolle verschwunden sind (Tab. 2). Nach Abziehen des Solvens wird individuell aufgearbeitet.

Tab. 2. Ansatzgrößen und Bedingungen für AAV 2

Thiiran		Ph_3P		Lsgm.	Zeit	Produkt	
Nr.	[mg]	[mmol]	[mg]				[mmol]
4	800	1,60	918	3,50	5 ml Xylol	5	5
9	1150	2,00	1180	4,50	3 ml Xylol	2	11
13	320	0,65	340	1,30	6 ml Benzol	2	14
17	260	0,70	182	0,70	3 ml Benzol	0,3	18
19	100	0,20	52	0,20	1 ml Benzol	2	20
22	518	0,94	615	2,34	5 ml Xylol	5	23
25	200	0,35	226	0,86	5 ml Benzol	14	26
27	130	0,36	135	0,50	5 ml Benzol	6	28
29	140	0,38	135	0,50	3 ml Benzol	3	30
32	665	2,00	525	2,50	5 ml Benzol	3	33
34	50	0,10	45	0,17	1 ml Xylol	5	35

2'',2'',4'',4''-Tetramethyltetraspiro[9H-fluoren-9,2'-thiiran-3',1''-cyclobutan-3'',2'''-thiiran-3''',9''',9''''H-fluoren] (4). Nach AAV 1. Der ausgefallene, farblose, sehr schwer lösliche Niederschlag wird abgesaugt: 750 mg (100%) 4. Schmp. > 350°. Zersetzung bei der Umkristallisation unter teilweiser S-Abspaltung. IR (KBr): 3060, 3040 (=C–H), 2990, 2935 (C–H), 1619, 1585 (C=C), 1382, 1371 (gem. CH₃), 794, 745 (Ar–H). MS (70 eV): 468 (1, M⁺ – S), 436 (68, M⁺ – 2 S), 421 (100, M⁺ – 2 S – CH₃), 218 (22, (M⁺ – 2 S)/2), 203 (96, (M⁺ – 2 S)/2 – CH₃). Anal. ber. für C₃₄H₂₈S₂ (500,7): C 81,56, H 5,66, S 12,81; gef.: C 80,20, H 5,79, S 11,50.

2,4-Di(9H-fluoren-9-yliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (5). Nach AAV 2. 530 mg (76%) 5 (2mal aus *o*-Dichlorbenzol), farblose Kristalle. Schmp. > 350°; bei 270°/0.005 Torr sublimierbar. IR (KBr): 3120, 3060 (=CH), 2980, 2860 (C–H), 1619, 1599 (C=C), 1373, 1369 (gem. CH₃), 786, 735 (Ar–H). ¹H-NMR (CDCl₃/CH₂Cl₂): 2,30 (s, 4 CH₃); 7,25–8,10 (m, 16 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 24,10 (q, 4 CH₃); 49,73 (s, C(1,3)); 119,47, 125, 85, 126,50, 127,03 (4 d, C(1',8'), C(2',7'), C(3',6'), C(4',5')); 128,86 (s, C(9')); 136,41, 140,06 (2 s, C(8'a,9'a), C(4'a,4'b)); 164,78 (s, C(2,4)). MS (70 eV): 436 (63, M⁺), 421 (100, M⁺ – CH₃), 203 (93, M⁺/2 – CH₃). Anal. ber. für C₃₄H₂₈ (436,6): C 93,54, H 6,46; gef.: C 93,58, H 6,32.

1,2,3,4,10,11,12,13-Octachlor-7,7,15,15-tetramethyl-14,16-dithiatetraspiro[4.0.1.0.4.1.1.1]hexadeca-1,3,10,12-tetraen (9). Nach AAV 1. Der ausgefallene Niederschlag wird abgesaugt und mehrmals mit CHCl₃ gewaschen: 2,24 g (60%) 9, goldfarbene Quader. Schmp. 200° (Zers.). IR (KBr): 2988, 2930 (C–H), 1575 (C=C), 1381, 1371 (gem. CH₃), 1251 (=C–Cl). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,55, 1,61 (2 s, 4 CH₃). Anal. ber. für C₁₈H₁₂Cl₈S₂ (576,1): C 37,53, H 2,10, Cl 49,24, S 11,13; gef.: C 37,67, H 1,98, Cl 49,74, S 11,04.

2,4-Di(cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (10). Nach AAV 1. Die ausgefallenen, schmutziggelben Kristalle werden abgesaugt (1,38 g) und an 20 g Kieselgel (30 cm, Ø 0,5 cm; CS₂) chromatographiert: 1,03 g 10, leuchtend gelbe Kristalle mit Schmp. 214–215°. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Chromatographie an 120 g Kieselgel (30 cm, Ø 5 cm; CS₂) weitere 1,23 g 10 mit Schmp. 210–212° gewinnen. Nach Umkristallisation beider Kristall-Fractionen aus 25 ml EtOH resultieren 1,88 g (40%) 10, leuchtend gelbe Plättchen. Schmp. 214–215°. UV (Hexan): 268 (4,69), 277 (4,70), 288 (4,40), 361 (2,80). IR (KBr): 3115, 3085, 3065 (=CH), 2982, 2961, 2860 (C–H), 1653 (C=C), 1379, 1363 (gem. CH₃), 1081, 853, 777. ¹H-NMR (CDCl₃): 1,69 (s, 4 CH₃); 6,35–6,60 (m, 8 olefin. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 30,09 (q, 4 CH₃); 50,96 (s, C(1,3)); 120,26 (d, C(2',5')); 131,00 (d, C(3',4')); 137,54 (s, C(1')). MS (70 eV): 171,68 (s, C(2,4)). MS (137 eV): 236 (66, M⁺), 221 (79, M⁺ – CH₃), 206 (100, M⁺ – C₂H₆). Anal. ber. für C₁₈H₂₀ (236,4): C 91,47, H 8,53; gef.: C 91,09, H 8,48.

2,4-Bis(2,3,4,5-tetrachlorpenta-2,4-dien-1-yliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (11). Nach AAV 2. 660 mg (64%) 10 (2mal aus *o*-Dichlorbenzol), orange Kristalle. Schmp. > 360°. UV (CHCl₃): 278 (4,37), 290 (4,65), 302 (4,70), 318 (4,35), 408 (3,08). IR (KBr): 2980, 2863 (C–H), 1592, 1553 (C=C), 1379 1363 (gem. CH₃), 1280, 1189. MS (70 eV): 518, 516, 514, 512, 510 und 508 (2, 7, 18, 28, 25 bzw. 10, M⁺), 444 (100, M⁺ – 2 Cl). Anal. ber. für C₁₈H₁₂Cl₈ (511,9): C 42,20, H 2,36, Cl 55,40; gef.: C 42,54, H 2,22, Cl 55,73.

2,4-Bis(diphenylmethyliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (14). 4,4,8,8-Tetramethyl-2,2,7,7-tetraphenyl-1,6-dithiadispiro[2.1.2.1]octan (13) wird nach [11] in 75% Ausbeute synthetisiert: farblose Kristalle. Schmp. 233–237° ([11]); quant. Ausbeute, Schmp. 235–240°. IR (CCl₄): 3060 (Ar–H), 2985 (C–H), 1599 (C=C), 1380, 1370 (gem. CH₃). ¹H-NMR: identisch zu dem in [11] angegebenen.

Weitere Umsetzung erfolgt nach AAV 2. Nach 2maliger Umkristallisation des Rohproduktes aus je 4 ml *o*-Dichlorbenzol erhält man 220 mg (77%) 14, sehr schwer lösliche farblose Kristalle. Schmp. 322–322,5°, bei 200°/0,01 Torr sublimierbar. UV (Hexan): 222 (sh, 4,06), 235 (sh, 3,94). IR (KBr): 3080, 3020 (Ar–H), 2980 (C–H), 1598, 1578, 1491 (C=C), 768, 751, 660 (Ar–H). MS (70 eV): 440 (100, M⁺), 425 (32, M⁺ – CH₃), 220 (41, M⁺/2), 205 (75, M⁺/2 – CH₃), 167 (46, C₁₃H₁₁). Anal. ber. für C₃₄H₃₂ (440,6): C 92,68, H 7,32; gef.: C 92,46, H 7,41.

2,2,4,4-Tetramethyldispiro[cyclobutan-1,2'-thiiran-3',9''-9''H-fluoren]-3-thion (15). Nach AAV 1. Es wird vom ausgefallenen Bisadditionsprodukt abgesaugt, die Mutterlauge (enthält noch ca. 20% 3) eingedampft und das unumgesetzte 3 i. V. absublimiert. 'Flash'-Chromatographie (30 g Kieselgel; 30 cm, Ø 1,5 cm; CCl₄) des Sublimationsrückstands ergibt 490 mg (91%, bezogen auf Umsatz) 15, blassrosa Kristalle. Schmp. 145–147° (Zers. unter Bildung von 16). IR (KBr): 3070, 3040 (Ar–H), 2970, 2865 (C–H), 1450 (C–H), 1378, 1364 (gem. CH₃), 788, 740 (Ar–H). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,13 (s, 2 CH₃); 1,57 (s, 2 CH₃); 7,10–7,40, 7,55–7,75 (m, 8 arom. H). Anal. ber. für C₂₁H₂₀S₂ (336,5): C 74,95, H 5,99; gef.: C 74,96, H 6,07.

3-(9H-Fluoren-9-yliden)-2,2,4,4-tetramethylcyclobutanthion (16). Unter N₂ werden 300 mg (0,90 mmol) 15 in Substanz I h auf 170° erhitzt (blassrosa → gelborange). Nach dem Abkühlen wird an 30 g Kieselgel (30 cm, Ø 1,5 cm, CS₂) chromatographiert. Abgespaltener S und 230 mg (84%) 16, orange Kristalle. Schmp. 228–230°, bei 150°/0,01 Torr sublimierbar. IR (KBr): 3120, 3030 (Ar–H), 2980, 2855 (C–H), 1642 (C=C), 1447 (C–H), 1383, 1362 (gem. CH₃), 1125 (C=S), 784, 739 (Ar–H). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,73 (s, 4 CH₃); 7,10–7,35, 7,55–7,75 (2 m, 8 arom. H). Anal. ber. für C₂₁H₂₀S (304,5): C 82,85, H 6,62, S 10,53; gef.: C 82,79, H 7,22, S 10,23.

Das *trans*-Isomere lässt sich teilweise abtrennen, indem man das Gemisch suspendiert und absaugt. Der Rückstand besteht aus fast reinem *trans*-**25**. Schmp. 283–285° (Zers.). ¹H-NMR: nur noch Spuren von *cis*-**25** erkennbar. Das Filtrat enthält das stark angereicherte *cis*-**25**.

2,4-Bis(10,11-dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (26). Nach AAV 2. 'Flash'-Chromatographie (Kieselgel; 25 cm, Ø 1,5 cm, CCl₄) des schwach gelben Rohprodukts ergibt 160 mg (93%) **26**, farblose Kristalle, Schmp. 260–275°, der nach der Sublimation bei 200°/0,001 Torr erhalten bleibt. UV (Hexan): 204 (4,89), 240 (4,46). IR (KBr): 3060, 3015 (Ar–H), 2965, 2930, 2830 (C–H), 1604 (C=C), 780, 752 (Ar–H). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,31 (s, 2 CH₃, 'syn'-**26**); 1,08 (s, 4 CH₃, 'anti'-**26**); 1,77 (s, 2 CH₃, 'syn'-**26**); 2,72–2,83, 3,33–3,44 (AA'BB', 2 CH₂CH₂, 'syn'-**26**); 2,79–2,90, 3,42–3,60 (AA'BB', 2 CH₂CH₂, 'anti'-**26**); 6,97–7,36 (m, 32 arom. H, 'syn'- und 'anti'-**26**). ¹³C-NMR (CDCl₃): *syn*-**26**: 22,26, 32,24 (2 q, 4 CH₃); 32,57 (t, C(10',11')); 50,83 (s, C(1,3)); 125,24, 127,00, 128,49, 128,98 (4 d, C(1',9'), C(2',8'), C(3',7'), C(4',6')); 135,16 (s, C(2,4)); 137,39, 141,34 (2 s, C(4'a,5'a), C(9'a,11'a)); 152,84 (s, C(5')). *anti*-**26**: 27,18 (q, 4 CH₃); 32,57 (t, C(10',11')); 49,86 (s, C(1,3)); 125,12, 127,00, 128,85, 128,98 (4 d, C(1',9'), C(2',8'), C(3',7'), C(4',6')); 135,88 (s, C(2,4)); 127,39, 141,19 (2 s, C(4'a,5'a), C(9'a,11'a)); 153,80 (s, C(5')). Anal. ber. für C₃₈H₃₆ (492,7): C 92,64, H 7,36; gef.: C 92,30, H 7,29.

2,2,4,4-Tetramethyldispiro[cyclobutan-1,2'-thiiran-3',5"-5"H-dibenzo[a,d]cyclohepten]-3-thion (27). Nach AAV 1. Es wird vom ausgefallenen Bisadditionsprodukt **22** abfiltriert und der Rückstand des eingedampften Filtrats aus EtOH umkristallisiert: 180 mg (50%) **27**, rosa Kristalle. Schmp. 189–190°. IR (KBr): 3065 (=C–H), 2990, 2870 (C–H), 1602 (C=C), 1085 (C=S), 903, 814, 773 (Ar–H). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,88 (s, 2 CH₃); 0,93 (s, 2 CH₃); 7,04 (s, CH=CH); 7,15–7,30, 7,60–7,90 (m, 8 arom. H). Anal. ber. für C₂₃H₂₂S₂ (362,5): C 76,19, H 6,12; gef.: C 76,31, H 6,11.

3-(5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden)-2,2,4,4-tetramethylcyclobutanthion (28). Nach AAV 2. 'Flash'-Chromatographie (Kieselgel; 20 cm, Ø 1,5 cm, Petrolether (30–75°)) des orangen Rohprodukts ergibt 93 mg (78%) **28**, orange Nadeln. Schmp. 157–161°. UV (Hexan): 216 (4,57), 237 (4,47), 288 (4,01), 508 (1,09). IR (KBr): 3055, 3010 (=C–H), 2975, 2920, 2855 (C–H), 1594 (C=C), 1370, 1359 (gem. CH₃), 1127 (C=S), 805, 755 (Ar–H). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,62 (s, 2 CH₃); 1,50 (s, 2 CH₃); 6,84 (s, 2 olefin H); 7,15–7,40 (m, 8 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 24,57, 29,44 (2 q, 4 CH₃); 65,60 (s, C(2,4)); 127,04, 127,87, 127,94, 128,11, 131,12 (5 d, C(1',9'), C(2',8'), C(3',7'), C(4',6'), C(10',11')); 134,45, 138,61 (2 s, C(4'a,5'a), C(9'a,11'a)); 136,79 (s, C(3)); 153,39 (s, C(5')); 284,80 (s, C(1)). Anal. ber. für C₂₃H₂₂S (330,5): C 83,59, H 6,71, S 9,70; gef.: C 83,60, H 6,31, S 9,99.

10',11'-Dihydro-2,2,4,4-tetramethyldispiro[cyclobutan-1,2'-thiiran-3',5"-5"H-dibenzo[a,d]cyclohepten]-3-thion (29). Nach AAV 1. Das Lsgm. wird eingedampft und der rosa Rückstand aus EtOH umkristallisiert: 170 mg (50%) **29**, rosa Prismen. Schmp. 155–157°. IR (KBr): 3070, 3010 (Ar–H), 2975, 2930 (C–H), 1605 (C=C), 1085 (C=S), 792, 762 (Ar–H). ¹H-NMR (CDCl₃/CH₂Cl₂): 0,96 (s, 2 CH₃); 1,25 (s, 2 CH₃); 2,80–3,95 (AA'BB', CH₂CH₂); 7,15–7,35, 7,90–8,15 (m, 8 arom. H). Anal. ber. für C₂₃H₂₄S₂ (364,6): C 75,78, H 6,64; gef.: C 75,93, H 6,50.

3-(10,11-Dihydro-5H-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden)-2,2,4,4-tetramethylcyclobutanthion (30). Nach AAV 2. 'Flash'-Chromatographie (Kieselgel; 20 cm, Ø 1,5 cm, CCl₄) des rosa Rohprodukts ergibt 110 mg (87%) **30**, orange Kristalle. Schmp. 158–160°. UV (Hexan): 495 (1,00), 509 (1,01). IR (KBr): 3060, 3005 (Ar–H), 2965, 2918, 2825 (C–H), 1602 (C=C), 1124 (C=S), 781, 750 (Ar–H). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,87 (s, 2 CH₃); 1,58 (s, 2 CH₃); 2,80–2,95, 3,35–3,50 (AA'BB', CH₂CH₂); 7,02–7,34 (m, 8 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 24,18, 29,96 (2 q, 4 CH₃); 32,63 (t, C(10',11')); 65,97 (s, C(2,4)); 125,52, 127,54, 128,36, 129,18 (4 d, C(1',9'), C(2',8'), C(3',7'), C(4',6')); 137,58, 140,22 (2 s, C(4'a,5'a), C(9'a,11'a)); 138,61 (s, C(3)); 150,51 (s, C(5')); 283,68 (s, C(1)). Anal. ber. für C₂₃H₂₄S (332,5): C 83,03, H 7,28; gef.: C 83,34, H 7,47.

2,2,4,4-Tetramethyldispiro[cyclobutan-1,2'-thiiran-3',5"-5"H-dibenzo[a,d]cyclohepten] (32). Nach AAV 1. Das Lsgm. wird abgedampft und der Rückstand aus 15 ml EtOH umkristallisiert: 700 mg (70%) **32**, watte-artige Nadeln. Schmp. 134–135°. IR (KBr): 3061 (=C–H), 2981, 2962, 2922, 2859 (C–H), 1594 (C=C), 1381, 1370 (gem. CH₃), 763 (Ar–H). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,75, 0,79 (2 s, 4 CH₃); 1,54, 1,58 (2 s, je 1 H, CH₂); 7,14 (s, H–C(10'), H–C(11')); 7,20–7,45, 7,80–8,05 (m, 8 arom. H). Anal. ber. für C₂₃H₂₄S (322,5): C 83,08, H 7,28, S 9,64; gef.: C 83,12, H 7,37, S 9,52.

2-(5H-Dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (33). Nach AAV 2. Das Rohprodukt wird in CCl₄ aufgenommen, durch eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert, das Filtrat eingedampft und aus 7 ml EtOH umkristallisiert: 455 mg (76%) **33**, farblose Nadeln. Schmp. 143–144°, bei 120°/0,01 Torr sublimierbar. UV (Hexan): 220 (4,56), 243 (4,32), 285 (4,01). IR (KBr): 3060, 3020 (=C–H), 2980, 2925, 2863 (C–H), 1592 (C=C), 1378, 1361 (gem. CH₃), 807, 805, 749, 662 (Ar–H). ¹H-NMR (CDCl₃): 0,42, 1,35 (2 s, 4 CH₃); 1,52, 1,54 (2 s, CH₂); 6,84 (s, H–C(10'), H–C(11')); 7,10–7,45 (m, 8 arom. H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 27,50, 31,24 (2 q, 4 CH₃); 39,02 (s, C(1,3)); 48,19 (t, C(4)); 126,30, 127,43, 127,73, 128,24, 131,06 (5 d, C(1',9'), C(2',8'), C(3',7'), C(4',6')),

C(10',11''); 134,42 (s, C(2)); 134,66, 139,12 (2 s, C4'a,5'a), C(9'a,11'a)); 157,67 (s, C(5')). Anal. ber. für C₂₃H₂₄ (300,4): C 91,95, H 8,05; gef.: C 92,20, H 7,88.

3-(9H-Fluoren-9-yliden)-2,2,4,4-tetramethyldispiro[cyclobutan-1,2'-thiiran-3',5''-5''H-dibenzof[a,d]cyclohepten] (34). Nach AAV 1. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt: 120 mg (97%) 34, sehr schwer lösliche, farblose Kristalle. Schmp. > 360°. IR (KBr): 3050 (Ar-H), 2985, 2965, 2865 (C-H), 1623, 1595 (C=C), 1383, 1371 (gem. CH₃), 785, 769, 744, 734 (Ar-H). Anal. ber. für C₃₆H₃₀S (494,7): C 87,41, H 6,11, S 6,48; gef.: C 87,34, H 6,31, S 6,18.

2-(5H-Dibenzof[a,d]cyclohepten-5-yliden)-4-(9H-fluoren-9-yliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (35). Nach AAV 2. Das ausgefallene Rohprodukt wird 2mal aus je 2 ml o-Dichlorbenzol umkristallisiert: 44 mg (94%) 35, sehr schwer lösliche, farblose Kristalle. Schmp. > 360°. IR (KBr): 3125, 3050, 3020 (Ar-H), 2975, 2925, 2870 (C-H), 1623, 1602, 1593 (C=C), 1382, 1366 (gem. CH₃), 804, 784, 740 (Ar-H). ¹³C-NMR (CDCl₃): 22,54, 26,84, 27,14 (4 CH₃); 50,01 (C(1,3)); 119,20, 126,19, 126,67, 127,69, 127,85, 128,36, 131,24 (C(1'',8''), C(2'',7''), C(3'',6''), C(4'',5''), C(1',9'), C(2',8'), C(3',7'), C(4',6'), C(10',11'')); 129,03, 130,80, 134,87, 136,94, 138,73, 140,01 (C(2), C(4'a,4'b), C(8'a,9'a), C(9'), C(4'a,5'a), C(9'a,11'a)); 157,60, 163,50 (C(5'), C(4)); MS (70 eV): 462 (100, M⁺), 447 (51, M⁺ - CH₃), 244 (19, M⁺ - C₁₉H₁₆), 229 (45, M⁺ - C₁₉H₁₆ - CH₃), 191 (17, C₁₅H₁₁). Anal. ber. für C₃₆H₃₀ (426,7): C 93,46, H 6,54; gef.: C 93,22, H 6,34.

2-(Cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-4-(cyclopent-2-en-1-yliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (43) und 2-(Cyclopenta-2,4-dien-1-yliden)-4-(cyclopent-3-en-1-yliden)-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan (44). Unter striktem Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft werden 138 mg (6,00 mmol) Na (als 50% Suspension in Paraffinöl, mit Benzol gewaschen) in 5 ml THF suspendiert und mit 473 mg (2,00 mmol) 10 versetzt. Bei Beschallung in einem Ultraschall-Reinigungsbad setzt die Reaktion unter Rotviolett-färbung der Mischung ein. Nach 10 h bei 30° wird die ockergelbe Suspension mit 5 ml 10% wässr. Na₂CO₃-Lsg. und 5 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die wässr. Phase wird noch mit 2 × 2 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Eindampfen der org. Phasen ergibt 435 mg (ca. 90%) gelbe Kristalle als Gemisch 43/44 sowie ca. 10% 10. Chromatographie an 20 g Kieselgel (20 cm, Ø 3 cm; CS₂) liefert zuerst 175 mg (37%) 43/44 (2:1), dann 100 mg 43/44/10 als gelbe Kristalle, die nicht weiter aufgearbeitet werden.

43/44: gelbe Kristalle. Schmp. 151–153°. IR (KBr): 3085, 3070, 3050 (=C-H), 2948, 2912, 2845 (C-H), 1712, 1698, 1650, 1609 (C=C), 1372, 1360 (gem. CH₃), 849, 868, 679 (=C-H). ¹H-NMR (CDCl₃): 1,50, 1,52, 1,54 (3 s, CH₃, 43/44); 2,49–2,57 (AA'BB', 2 H-C(4''), 2 H-C(5''), 43); 3,11 (br. s, 2 H-C(2''), 2 H-C(5''), 44); 5,81 (br. s, H-C(3''), H-C(4''), 44); 6,01–6,03, 6,30–6,32 (2 dt. H-C(2''), H-C(3''), 43); 6,39–6,41, 6,34–6,47 (2 AA'BB', H-C(2'') bis H-C(5''), 43/44). ¹³C-NMR (CDCl₃): 25,86, 31,95, 35,82 (3 t, C(4''), C(5'') von 43, C(2''), C(5'') von 44); 26,59, 26,85, 28,77 (3 q, 4 CH₃ von 43, 44); 48,69, 48,96, 49,15 (3 s, C(1,3) von 43, C(1,3) von 44); 120,33 (d, C(2',5'), 43/44); 130,03 (d, C(3',4'), 43/44); 129,55, 130,65, 135,92 (3 d, C(2''), C(3'') von 43, C(3''), C(4'') von 44); 137,03 (Vierfach-Signal), 141,58, 143,57 (3 s, C(1') von 43/44, C(4), C(1'') von 43, C(4), C(1'') von 44); 175,93 (s, C(2), 43/44). ¹³C-NMR ((D₆)Benzol): 26,14, 32,15, 36,10 (3 t); 26,64, 26,96, 28,90 (3 q); 48,74, 48,98, 49,22 (3 s); 120,75 (d); 130,57 (d); 129,79, 131,20, 135,83 (3 d); 137,39 (Doppel-Signal), 141,97, 143,83 (3 s, C(4), C(1'') von 43, C(4), C(1'') von 44); 138,11 (s, C(1'), 43/44); 174,46 (s, C(2), 43/44). MS (70 eV): 238 (67, M⁺), 223 (100, M⁺ - CH₃). Anal. ber. für C₁₈H₂₂ (238,4): C 90,70, H 9,30; gef.: C 90,66, H 9,30.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XLVIII. Mitt.: W. Freund, S. Hünig, *J. Org. Chem.* **1987**, im Druck.
- [2] Aus der Dissertation W. Freund, Würzburg, 1983.
- [3] Vergl.: K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 927; *ibid. Int. Ed.* **1978**, 17, 875.
- [4] H. Berneth, S. Hünig, *Fortschr. Chem. Forsch.* **1980**, 92, 1.
- [5] M. Horner, S. Hünig, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6120.
- [6] M. Horner, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 69.
- [7] K. Hesse, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 740.
- [8] Unveröffentlichte Messungen von Priv. Doz. Dr. J. Heinze, Universität Freiburg.
- [9] Vergl.: H. F. Ebel, A. Lüttringhaus, in 'Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)', 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, 1970, Bd. XIII/1, S. 604.
- [10] G. E. Palmer, E. Lund, R. P. Welland, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 136; A. P. Krapcho, D. E. Horn, D. R. Rao, B. Abegaz, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 1575; G. G. Bentrude, W. D. Johnson, W. A. Khan, E. R. Witt, *ibid.* **1972**, 37, 631; E. A. LaLancette, *ibid.* **1974**, 39, 2957; J. L. Erikson und G. C. Kitchens, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 492; J.-C. Combret, *Ann. Chim. (Paris)* **1969**, 481.

- [11] Überblick: A. Schönberg, B. König, E. Singer, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 767; Neuere Untersuchungen vergl.: R. Huisgen, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 511.
- [12] A. P. Krapcho, D. R. Rao, M. P. Silvon, B. Abegaz, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3885.
- [13] Vergl.: A. Schönberg, E. Freese, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 2420; D. H. Barton, F. G. Guziec, Jr., J. Shahak, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 1794; R. M. Kellogg, S. Wassenaar, J. Buter, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4045.
- [14] B. L. Hawbecher, D. A. Radovich, L. G. Tillotson, *J. Chem. Educ.* **1976**, *53*, 398.
- [15] A. Schönberg, W. J. Awad, N. Latif, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1368.
- [16] M. Regitz, A. Liedhegener, *Tetrahedron* **1967**, *23*, 2701.
- [17] B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall, in 'Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)', 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1968, Bd. X/4, S. 486.
- [18] F. Klages, K. Bott, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 735.
- [19] H. Szmant, C. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 2890; J. B. Miller, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 560.
- [20] J. R. Adamson, R. Bywood, D. T. Eastlick, G. Gallagher, D. Walker, E. M. Wilson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 2030.
- [21] Dissertation J. Geittner, Universität München 1973.
- [22] a) M. Sander, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 297; b) E. Vedejs, G. A. Krafft, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 2857.
- [23] D. D. Reynolds, D. L. Fields, in 'The Chemistry of Heterocyclic Compounds with Three- and Four-Membered Rings', Ed. A. Weissberger, Wiley, Interscience, New York, 1964, S. 618.
- [24] I. Moritani, S.-I. Murahashi, M. Nishino, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 5131.
- [25] I. Moritani, S.-I. Murahashi, K. Yoshinaga, H. Ashitaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1506.
- [26] Vergl. auch V. Ramamurthy, V. R. Jayathirtha, K. Muthuramu, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 127.
- [27] a) F. A. L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 458; b) F. R. Jensen und L. A. Smith, *ibid.* **1964**, *86*, 956.
- [28] a) I. Agranat, M. Rabinovitz, M. Weissmann, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 273; b) A. Schönberg, U. Sodtke, K. Praefcke, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1453; I. Agranat, E. D. Bergmann, M. Rabinovitz, *Chem. Commun.* **1968**, 334.
- [29] A. Ebnöther, E. Jucker, A. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **1965**, *48*, 1237.
- [30] a) S. M. Sammagi, M. I. Perkins, R. Ward, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 2416; b) V. I. Koshchutin, V. M. Levchenko, L. L. Koshchutina *Z. Org. Khim.* **1980**, *16*, 49.