

Stereochemie planar-chiraler Verbindungen, 3. Mitt.¹

Darstellung, chiroptische Eigenschaften und absolute Konfiguration von chiralen Derivaten des 1,6-Methano[10]-anulens

Von

U. Kuffner und K. Schlögl*

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 3. März 1972)

Stereochemistry of Planar Chiral Compounds, III. Preparation, Chiroptical Properties and Absolute Configurations of Chiral Derivatives of 1,6-methano[10]anulene

1,6-Methano[10]anulene-2-carboxylic acid (**6**) was resolved *via* its salts with (+)- and (–)- α -phenethylamine, resp. Two crystallisations from ethanol gave optically pure **6** ($[\alpha]_D^{20} = 250^\circ$) as has been shown by application of the *NMR*-method to the mixture of the diastereomeric phenethylamides of **6**. Starting from (+)-**6** several optically active methano[10]anulenes were prepared and their *CD*-spectra recorded. Amongst these are the 2-acetyl, formyl and methyl derivatives and the *endo*-carbinol **14 a**, accessible from the acetyl compound *via* the cyclic ketone **13**.

The absolute configurations of all compounds were established as being (*S*)_p by kinetic resolutions both of the anhydride of **6** with (–)-phenethylamine and of **14 a** with (+)- α -phenylbutyric anhydride. The applicability of *Horeau's* method to compounds of type **14** was checked with (+)(*R*)phenyl-vinyl carbinol.

1,6-Methano[10]anulene-2-carbonsäure (**6**) wurde über die Salze mit (+)- bzw. (–)- α -Phenäthylamin in die Enantiomeren getrennt. Schon zweimalige Kristallisation aus Äthanol lieferte optisch reine Säure ($[\alpha]_D^{20} = 250^\circ$), wie durch Anwendung der *NMR*-Methode auf das Gemisch diastereomerer Phenäthylamide von **6** gezeigt werden konnte. Ausgehend von (+)-**6** wurden mehrere optisch aktive Methano[10]anulene, darunter das 2-Acetyl-, Formyl- und Methyl-derivat sowie aus ersterem über das cyclische Keton **13** das *endo*-Carbinol **14 a** dargestellt und ihre *CD*-Spektren aufgenommen.

* Herrn Prof. Dr. E. Ziegler mit besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Die absolute Konfiguration aller Verbindungen wurde durch kinetische Racematspaltung sowohl des Anhydrides von **6** mit (—)-Phenäthylamin als auch von **14 a** mit (+)- α -Phenylbuttersäureanhydrid als (*S*)_p ermittelt. Die Anwendbarkeit der Methode von *Horeau* auf Verbindungen vom Typ **14** wurde am Beispiel von (+)(*R*)-Phenyl-vinyl-carbinol bestätigt.

Einleitung

Das erstmals 1964 beschriebene 1,6-Methano[10]anulen* (Bicyclo-[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen, **5**)² wird auf Grund seiner Molekülgeometrie bereits bei Monosubstitution chiral; entsprechende Derivate (Punktgruppe *C*₁) müssen daher in optisch aktiver Form erhältlich sein. In einer vorläufigen Mitteilung³ haben wir kürzlich über die Racematspaltung der Carbonsäure**, die Darstellung einiger (optisch aktiver) Derivate und einen ersten Hinweis auf die absolute Konfiguration berichtet. Danach sollte die (planar-chirale) Carbonsäure die Konfiguration (+)(*S*)_p besitzen***.

Inzwischen konnten wir diese Konfiguration auf unabhängigem Weg bestätigen. Darüber sowie über Synthese, Racematspaltung, optische Reinheit und chiroptische Eigenschaften einiger Derivate des 1,6-Methano[10]anulens soll — im Rahmen eines größeren Programms über die Stereochemie planar-chiraler Verbindungen^{1, 8} — in dieser Mitteilung berichtet werden.

* *Anulen* leitet sich vom latein. *anulus* ab und sollte daher (ebenso wie *anular*) im Gegensatz zur Gepflogenheit mit *einem* n geschrieben werden.

** Vor kurzem fanden wir in einem Übersichtsartikel⁴ in einer Fußnote (auf S. 444) einen kurzen Hinweis ohne jegliche exper. Angabe auf die optisch aktive Säure und ihren Methylester.

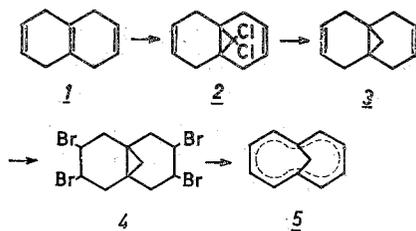
*** Die Zuordnung der Derivate des Methano[10]anulens zu den planar-chiralen Verbindungen⁵ gilt streng nur unter der Annahme, daß die 10 Ring-C-Atome in einer Ebene liegen; damit wird für die (*R,S*)-Nomenklatur das Brücken-C-Atom (11) zum Leitatom („Pilot-Atom“)⁵. Laut Röntgenstrukturanalysen liegen aber im Kristall bei **6**⁶ und dem Difluor-methano[10]anulen⁷ gewinkelte Strukturen vor, in denen die Brückenkopf-C-Atome 1 und 6 über der Ebene liegen. Man könnte daher C-1 (Priorität!) als Leitatom ansehen, woraus sich aber bei gleicher Konfiguration das andere stereochem. Symbol ergäbe, nämlich (+)(*R*)-**6**.

Nach Dr. *R. S. Cahn* (pers. Mitt., für die wir auch hier bestens danken) liegt das vorliegende System in einem Überschneidungsbereich („penumbra“) der Planarchiralität⁵. Wir haben uns — vor allem wegen der chemischen Analogie (Reaktivität gegenüber S_E-Subst., Aromatizität) mit anderen planar-chiralen Verbindungen (z. B. den Cyclophanen) — bezüglich der Zuordnung und damit der (*R,S*)-Nomenklatur für die „idealisierte“ planare Formulierung entschieden (Punktgruppe des Methano[10]anulens *C*_{2v}), in der also die Methano-Brücke die notwendige Voraussetzung für die Chiralität der Derivate ist.

Darstellung, Racematspaltung und optische Reinheit der Carbonsäure 6

In der Literatur finden sich bisher noch keine Arbeitsvorschriften für die Synthese von 1,6-Methano[10]anulen (**5**). Die 1969 veröffentlichte kurze Mitteilung über eine verbesserte Darstellung⁹ von **5** (durch Oxydation von **3** mit *DDQ*) bietet nach eigenen Versuchen jedoch keine Vorteile. Wir beschreiben daher in dieser Mitteilung die Darstellung von **5** nach dem von *Vogel* und *Roth*² angegebenen Syntheseprinzip.

Addition von Dichlorcarben (aus CHCl_3 und K-tert. butoxid) an Isotetralin (**1**) verläuft nur mit Ausb. um 35% d. Th., da neben Monoaddition zu **2** auch Addition an die beiden „äußeren“ Doppelbindungen im Isotetralin erfolgt. Zur Reduktion von **2** zu **3** bewährte sich Na in fl. Ammoniak (nach¹⁰) bei -70° . Bei höheren Temp. tritt erhebliche Verharzung ein. Addition von Brom an **3** (in CCl_4) lieferte die Tetrabromverbindung **4**, aus der mit siedender alkohol. KOH das gewünschte 1,6-Methano[10]anulen (**5**) entsteht.



Friedel—Crafts-Acetylierung mit $\text{Ac}_2\text{O—SnCl}_4$ führt zum 2-Acetyl-derivat **8**, aus dem die Carbonsäure **6** (Schmp. $168\text{—}170^\circ$) durch Haloformreaktion (NaOBr) mit einer Gesamtausbeute von 4,9% d. Th., bezogen auf **1**, bzw. 42%, bez. auf **5**, erhalten wurde.

Vogel und *Böll*¹¹ hatten **6** sowohl über **8** als auch durch eine *Grignard*-Reaktion aus dem 2-Brom-derivat von **5** erhalten (Schmp. 172°).

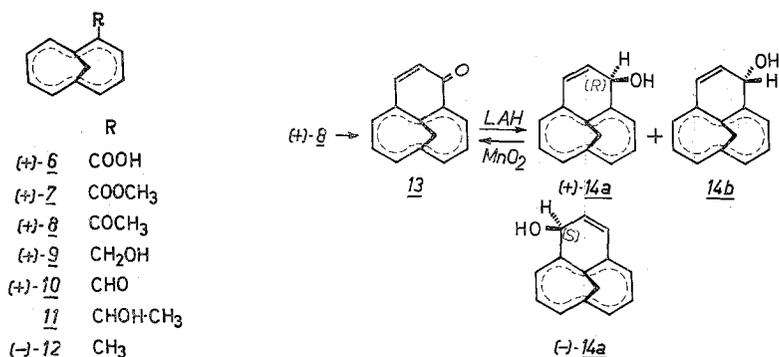
Die Racematspaltung der Säure war glatt über die diastereomeren Phenäthylaminsalze möglich. Bei einigen Ansätzen genügte bereits zweimalige Kristallisation aus 96proz. Äthanol, um optisch reines **6** ($[\alpha]_{\text{D}}^{250}$ in Äthanol, Schmp. $132\text{—}134^\circ$) zu erhalten. Mit (—)-Phenäthylamin erhält man rechtsdrehende Säure. Die Drehung von **6** bleibt bei 12stdg. Kochen in Toluol unverändert. Eine denkbare thermische Racemisierung infolge „Durchschwingens“ der Brücke durch den Ring erfolgt also nicht (vgl. hierzu die Fußnote in Ref.⁴).

Zur Ermittlung der optischen Reinheit wurde die *NMR*-Methode¹² auf die α -Phenäthylamide von (—)-**6** mittlerer optischer Reinheit ($[\alpha]_{\text{D}} - 135^\circ$) angewendet (vgl. hierzu¹³). Aus dem Intensitätsverhältnis

der *NMR*-Signale der diastereotopen Methylprotonen (jeweils Dubletts um $\delta = 1,65$) ergab sich für **6** ein $[\alpha]_D^{\max}$ von $250 \pm 10^\circ$.

Optisch aktive Derivate des 1,6-Methano[10]anulens (**7–14**)

Ausgehend von (+)-**6** haben wir die in der Formelübersicht gezeigten optisch aktiven Derivate von **5** dargestellt (s. auch Tab. 1). Das Acetylderivat **8** wurde sowohl aus dem Säurechlorid durch Umsetzung mit Dimethyl-Cd als auch aus dem Aldehyd (+)-**10** gewonnen, den man durch Oxydation des aus **6** durch LiAlH_4 -Reduktion zugänglichen



Alkohols **9** mit MnO_2 erhielt. Dazu wurde **10** mit CH_3MgJ zum Methylcarbinol **11** umgesetzt und letzteres mit MnO_2 zum Keton **8** oxydiert. Das Methylderivat (—)-**12** stellten wir durch Reduktion des Methyl-esters (+)-**7** mit $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$ dar.

Zur Synthese des für die Ermittlung der absoluten Konfiguration (s. S. 1327) wichtigen Carbinols **14** wurde aus dem Acetylderivat (+)-**8** nach¹⁴ mit Äthylformiat und NaH in Benzol das ungesättigte Ringketon **13** synthetisiert, dessen $[\alpha]_D$ -Wert wegen der starken Absorption im langwelligen Bereich (vgl. Tab. 1) nicht bestimmt werden konnte; wohl aber konnten u. a. bei 530 und 490 nm negative *Cottoneffekte* ermittelt werden (s. Tab. 1).

Bei der Reduktion von **13** mit LiAlH_4 bei Raumtemperatur entsteht ein durch *DC* in Benzol gut trennbares Gemisch der epimeren Carbinole **14 a** und **b** im Mengenverhältnis von etwa 3 (**a**, $R_f \sim 0,4$) zu 1 (**b**, $R_f \sim 0,2$). Bei -10° erhält man nur mehr das rascher wandernde Carbinol **14 a**. Schon diese Befunde (bevorzugter Angriff des Hydrides von der sterisch weniger gehinderten Seite: *trans* zur Brücke, und größerer R_f -Wert im *DC* wegen schlechter Zugänglichkeit der OH-Gruppe bei der Adsorption) ließen für **14 a** die *endo*-Konfiguration (OH/Brücke: *cis*) als recht wahr-

Tabelle 1. Optisch aktive Derivate des 1,6-Methano[10]anulens der Konfiguration (S)_p (vgl. Formelschema)

Verbdg. Nr.	R	Brutto- formel	Molgew.	herge- stellt aus	Ausb., % d. Th.	$[\alpha]_D^{20a}$	UV-Max ^a max	ϵ	nm	CD ^a $\Delta \epsilon$
6	COOH	C ₁₂ H ₁₀ O ₂	186,2	racem. 6		+ 250	395 320 262	390 5 150 28 000	400 332 ~250	+ 0,27 + 1,54 ~ - 3,30
7	COOCH ₃	C ₁₃ H ₁₂ O ₂	200,2 ^b	(+)-6	90	+ 266	397 329 264	370 5 300 23 600	390 330 ~260	+ 0,23 + 2,13 < - 1,10
8	COCH ₃	C ₁₃ H ₁₂ O	184,2	(+)-6(10)	12 (13,5)	+ 375	395 325 265	450 5 100 23 400	400 330 260	+ 0,40 + 2,23 - 2,30
9	CH ₂ OH	C ₁₂ H ₁₂ O	172,2	(+)-7	82	+ 73	—	—	—	—
10	CHO	C ₁₂ H ₁₀ O	170,2	(+)-9	64	+ 660 ^c	395 325 262	1 580 8 700 41 000	395 345 280	+ 0,41 + 0,65 < - 0,80

12	CH ₃ ^d	C ₁₂ H ₁₂	156,2	(+)·6	16	— 32	373	290	373	— 0,10
							310	8 500	310	+ 0,44
							255	> 100 000	~ 255	< — 0,40
13	—	C ₁₄ H ₁₀ O	194,2	(+)·8	28	—	220	20 400	530	— 0,65
							258	14 000	490	— 1,44
							292	13 100	415	+ 2,88
							408	8 250	360	+ 5,85
							465	1 770	292	+ 7,60
14a	—	C ₁₄ H ₁₂ O	196,2 ^b	13	44	+ 246	400	125	—	—
							317	5 020	~ 340	< 0
							240	21 100	—	—

^a Umgerechnet auf optisch reine Verbindungen ($p = 100\%$); $[\alpha]_D$, UV und CD in Äthanol; $c \sim 1,0$ bzw. $0,01$.

^b Molgew. massenspektroskopisch ermittelt.

^c Die in Ref. ³ angegebenen Werte für $[\alpha]_D$ (400°), ϵ und $\Delta \epsilon$ wurden aus einer spektroskopisch ermittelten Konz. berechnet; wie sich bei exakter Einwaage zeigte, waren sie um etwa 40% zu tief und müssen entsprechend korrigiert werden.

^d Konsequente Anwendung der Sequenzregel ergibt hier die Konfiguration (R)_p.

scheinlich erscheinen. Der endgültige Beweis wurde durch *NMR*-Spektroskopie erbracht:

Bei allen erwähnten Verbindungen sind die *NMR*-Spektren (bei **7** und **14 a** wurden auch die Massenspektren aufgenommen) in Einklang mit den postulierten Strukturen. Für die *NMR*-Spektren der Methano-[10]anulene sind vor allem die Signale der Protonen am Brücken-C-Atom-11 charakteristisch, die für **6–8** und **12** bei negativen δ -Werten (um $-0,4$ ppm), bei den cyclischen Derivaten **13** und **14** um $0,5$ bzw. $1,5$ ppm

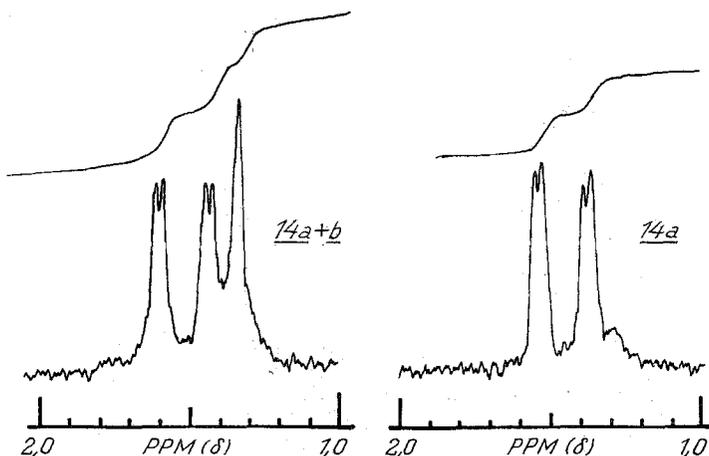


Abb. 1. *NMR*-Spektren der stereoisomeren Carbinole **14 a** und **14 b** im Bereich von $1,0$ bis $2,0$ ppm (*TMS*, 60 MHz, CDCl_3)

liegen. Die Ringprotonen liegen im üblichen Bereich aromatischer H-Atome (um $7,0$ ppm).

Abb. 1 zeigt die *NMR*-Spektren des reinen Carbinols **14 a** und eines Gemisches der beiden Epimeren im Gebiet der Brückenprotonen (um $\delta = 1,4$ ppm). Die Summe der Intensitäten, bezogen auf die anderen Protonen, entspricht 2 H. In **14 a** treten zwei Dubletts um $1,50$ ppm ($J = 2$ Hz) auf, im Gemisch liegt noch ein etwas verbreitertes Singlett um $1,35$ ppm vor. Erwartungsgemäß werden im *endo*-Carbinol **14 a** durch die räumliche Nähe der OH-Gruppe die beiden geminalen H-Atome magnetisch nichtäquivalent und zu etwas tieferem Feld verschoben, während im *exo*-Isomeren **14 b** keine oder nur geringe Beeinflussung durch die OH-Gruppe erfolgt und daher die Signale beider H-Atome in einem (annähernden) Singlett bei etwas höherem Feld zusammenfallen. Im Gemisch zeigt die Integration ein Mengenverhältnis $a : b \sim 3 : 1$, was mit den präparativen Ergebnissen (*DC*, siehe oben) in Einklang ist.

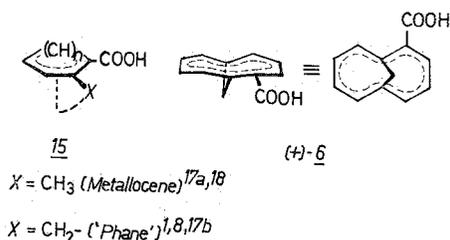
Absolute Konfiguration:

Zur Molekülgeometrie der Methano[10]anulene vgl. ^{6, 7} und die Fußnote *** auf Seite 1321.

Die Konfiguration der Säure **6** und damit aller Folgeprodukte **7—14** wurde auf zwei voneinander unabhängigen Wegen ermittelt, nämlich sowohl durch kinetische Racematspaltung des Anhydrides von racem. **6** mit (–)- α -Phenäthylamin als auch durch Anwendung der Methode von Horeau ^{15, 16} auf das Carbinol **14 a**.

In allen bisher untersuchten Fällen planar-chiraler Carbonsäuren besitzt die bei Umsetzung des Anhydrides mit (–)- α -Phenäthylamin freigesetzte Säure die in **15** gezeigte Konfiguration ^{1, 8, 17, 18}: ein „störender“ Rest (Methyl oder Brücke) befindet sich beim Fortschreiten im Uhrzeigersinn in der gezeigten Projektion jeweils direkt „neben“ der (in α -Stellung zur) Carboxylgruppe. Im vorliegenden Fall erhielt man einen Überschuß von rechtsdrehender Säure, (+)-**6**. Die optische Ausbeute ist sehr gering ($p < 1\%$), die Drehungsrichtung konnte jedoch einwandfrei aus dem positiven Verlauf der ORD-Kurve zwischen 600 und 450 nm erkannt werden. Aus diesem Ergebnis war also die Konfiguration (+)(*S*)-**6** nur mit Vorbehalt ableitbar ³.

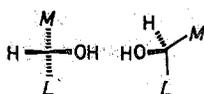
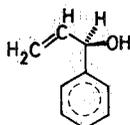
Eindeutigere Ergebnisse lieferte die kinetische Racematspaltung von racem. endo-Carbinol (**14 a**) mit (+)- α -Phenylbuttersäureanhydrid nach ¹⁶.



Wir wählten diese Variante gegenüber der meist angewendeten Umsetzung von aktivem Carbinol mit racem. Anhydrid ¹⁵ wegen der nur mit sehr mäßigen Gesamtausbeute verlaufenden Reaktionsfolge (+)-**6** \rightarrow (+)-**14 a** (s. oben, Ausb. etwa 0,7%). Überdies hat im vorliegenden Fall das Carbinol eine hohe spezif. Drehung (246°).

In **14 a** ist die Konfiguration des Chiralitätszentrums (Carbinol-C-Atom) auf Grund der obigen Überlegung eindeutig mit der Planar-chiralität verknüpft. Damit ergab die Ermittlung der Konfiguration des fragl. Zentrums jene des planar-chiralen Anteils in **14 a** und damit auch in **6** und seinen Derivaten.

Die Isolierung des Carbinols **14 a** (durch präparative *DC*) ist wegen teilweiser Zersetzung auf der Platte recht verlustreich. Für die Isolierung des aktiven Carbinols (und damit Bestimmung seines $[\alpha]_D$ -Wertes) nach der kinetischen Racematspaltung mit (+)-Phenylbuttersäureanhydrid wurde daher das rohe Gemisch (**14 a** und sein Phenylbuttersäureester) mit MnO_2 oxidiert; jetzt ließ sich das aus **14 a** gebildete Keton **13** leicht vom Ester durch präparative *DC* abtrennen und mit $LiAlH_4$ bei -10° wieder zu **14 a** reduzieren: Dieses Carbinol besaß eine positive *ORD*-Kurve zwischen 600–450 nm.

**16****(+)(R)-17**

Spaltung des Phenylbuttersäureesters mit $LiAlH_4$ und Isolierung des Carbinols in der geschilderten Weise (über das Keton **13**) lieferte ein linksdrehendes Produkt ($[\alpha]_D - 28^\circ$, $p = 13,4\%$, negative *ORD*-Kurve).

Es hatte demnach bevorzugte Veresterung von (+)- α -Phenylbuttersäure mit dem (–)-Carbinol **14 a** stattgefunden. Damit entspricht nach ¹⁶ (–)-**14 a** der Stereoformel **16** und besitzt die Konfiguration (*S*) bezüglich des Chiralitätszentrums. Aus der Korrelation von (–)-**14 a** mit (–)-**6** über (–)-**8** folgt somit für die Carbonsäure die Konfiguration (–)(*R*)_p bzw. (+)(*S*)_p, was mit dem obigen Ergebnis in Einklang ist.

Voraussetzung für die Anwendung der Methode von Horeau ^{15, 16} ist die plausible Annahme, daß im Carbinol **14 a** bezüglich der Raumerfüllung die Vinylgruppe dem Liganden *M* und das C-Atom-2 des Anulenringes dem „großen“ Rest *L* entspricht*.

Wir haben zur Sicherheit die Anwendbarkeit der Methode von Horeau auf Verbindungen dieses Typs an Hand einer mit **14 a** konstitutionell ähnlichen Modells substanz bekannter Konfiguration, nämlich am (+)(*R*)-Phenyl-vinyl-carbinol (1-Phenylallylalkohol, **17**) überprüft.

* Zur Anwendung der Horeau-Methode auf Alkynylcarbinole (als Teil der Sterinseitenkette) vgl. ¹⁹.

Dazu wurde racem. **17** über das Hydrogenphthalat mit (—)- α -Phenylamin gespalten. Aus der Mutterlauge der 1. Salzkristallisation (aus Äthanol) erhielt man rechtsdrehendes Phthalat ($[\alpha]_D + 27,4^\circ$ in CS_2 ; dies entspricht nach ²⁰ einem p von 65%, nach ²¹ jedoch von 54%) und daraus sowohl durch Hydrolyse mit KOH ²⁰ als auch durch Esterspaltung mit LiAlH_4 ²² rechtsdrehendes **17** ($[\alpha]_D + 5,8^\circ$ in Benzol;

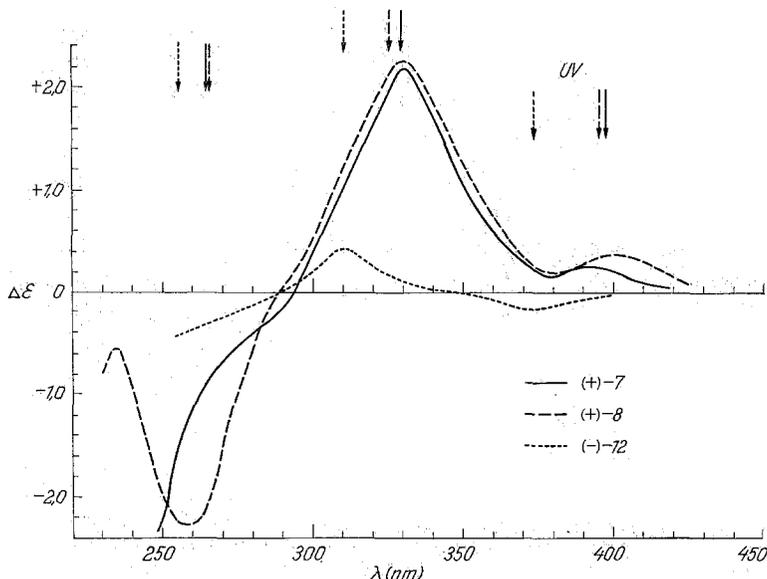


Abb. 2. Circular dichroismus von (+) (*S*)-2-Carbomethoxy- und Acetyl- sowie (—) (*R*)-2-Methyl-1,6-methano[10]annulenen (**7**, **8** und **12**) in Äthanol. Die UV-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

p nach ²⁰ 71%)*. (+)-**17** lieferte bei der Hydrierung (Pd/C in Äthanol) rechtsdrehendes 1-Phenyl-propanol ($[\alpha]_D + 28^\circ$, $[\alpha]_{435} + 55^\circ$ in Benzol) der bekannten absoluten Konfiguration (*R*)²³ und besitzt demnach gleichfalls die Konfiguration (+)(*R*)*.

Bei der Umsetzung von (+)-**17** mit racem. Phenylbuttersäureanhydrid wurde rechtsdrehende Phenylbuttersäure mit einer optischen Ausbeute von etwa 10% freigesetzt, woraus sich für (+)(*R*)-**17** folgende (erwartete)

* Dieser Befund ist im Gegensatz zur Literatur^{20, 21, 22}, nach der aus dem (+)-Phthalat (—)-Carbinol **17** und bei dessen Hydrierung (+)-Phenylpropanol²⁰ entstehen sollte. Wir haben die angegebenen Versuche mehrfach unter verschiedenen Bedingungen ausgeführt, die Strukturen aller Produkte durch ihre *NMR*-Spektren gesichert und immer die gleichen Ergebnisse erhalten. Somit ist die im *Beilstein* (IV. Aufl., Bd. 6, 3. Erg.-Werk, S. 2417) für **17** angegebene Konfiguration (—)(*R*) in (+)(*R*) zu ändern.

Sequenz der stereochemischen Größen ergibt: Phenyl (*L*) > Vinyl (*M*) > H (*S*).

Chiroptische Eigenschaften

Die auf die optische Reinheit umgerechneten und auf die Konfiguration (*S*)_D bezogenen $[\alpha]_D$ -Werte sowie die *UV*- und *CD*-Daten der beschriebenen Methano[10]anulen-derivate sind in der Tab. 1 zusammengestellt, die *CD*-Kurven der Schlüsselverbindungen 7, 8 und 12 in Abb. 2 wiedergegeben. Die Messung der *CD*-Kurve von 14 a war wegen der starken *UV*-Absorption schwierig; die Werte sind daher unsicher; eine Bestimmung des $[\alpha]_D$ -Wertes von 13 war (wie oben erwähnt) nicht möglich.

Dem österr. Fonds zur Förderung der wissenschaftl. Forschung danken wir bestens für die Beschaffung eines Dichrographen. Wir danken ferner den Herren Dr. A. Nikiforov und H. Bieler für die Aufnahme der Massenspektren, Fr. U. Wagner für die *UV*- und *CD*-Spektren und Fr. H. Martinek (alle organ.-chem. Institut der Universität Wien) für die *NMR*-Spektren. Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. Bieler ausgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am Kofler-Mikroskop bestimmt und sind unkorrigiert. Zur Schichtchromatographie (*DC*) verwendeten wir Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), zur Säulenchromatographie Kieselgel (0,05—2 mm, Merck) oder Aluminiumoxid (stand. nach Brockmann, Akt. Stufe II—III, Merck). Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte durch geeignete Kombination von spektroskopischen Methoden. Hierfür wurden folgende Geräte verwendet:

Spektrometer A 60-A (Varian; *NMR* in CDCl₃); Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer, *IR* in CCl₄) und Cary-15. (*UV* in Äthanol) sowie das Spektrometer CH-7 (Varian-MAT; *MS*). Die optischen Drehungen wurden mit dem Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) in einer auf 20° thermostatierten 1dm-Küvette gemessen, die *CD*-Kurven mit dem Roussel-Jouan-Dichrographen (Modell B) aufgenommen (in beiden Fällen Äthanol als Lösungsmittel).

11,11-Dichlor-tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien (2)

Zu einer aus 13,0 g (0,33 Mol) Kalium und 1 l tert. Butylalkohol bereiteten Lösung von K-tert. butoxid, aus der überschüss. Butylalkohol durch Destillation weitgehend entfernt war, gab man eine Lösung von 42,5 g (0,3 Mol) Isotetralin (1) in etwa 200 ml Petroläther (*PÄ*) und versetzte bei 0° während einer Stde. mit 39,0 g (0,33 Mol) CHCl₃. Nach Zusatz von H₂O wurde die organ. Phase abgetrennt, getrocknet (MgSO₄) und im Vak. eingedampft. Nichtumgesetztes 1 wurde bei 1 Torr und 100° entfernt. 2malige Kristallisation aus Methanol lieferte 24,0 g (35% d. Th.) 2, Schmp. 83—84° (Lit.²: Schmp. 83—84°).

NMR (δ): 5,55 (s, 4H), um 2,45 (8H).

Tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undeca-3,8-dien (3)

Zu einer Lösung von 8,0 g (0,35 Mol) Na in etwa 50 ml fl. NH₃ wurde bei — 70° unter kräftigem Rühren eine Lösung von 15,0 g (0,07 Mol) **2** in 50 ml absol. Äther so langsam zugetropft, daß die Temp. nicht über — 60° stieg. Hierauf setzten wir nacheinander NH₄Cl, H₂O und verd. HCl zu, trennten die äther. Lösung ab und destillierten den Abdampfückstand bei 13 mm, wobei zwischen 82 und 84° 6,7 g (65% d. Th.) **3** als farblose Flüssigkeit übergingen.

NMR (δ): um 5,53 (4H), 2,23 (s, 8H), 0,58 (s, 2H).

3,4,8,9-Tetrabrom-tricyclo[4.4.1.0^{1,6}]undecan (4)

Lösungen von 2,0 g (13,7 mMol) **3** und 1,5 ml (29,2 mMol) Br₂ in je 20 ml CCl₄ wurden bei — 10° vereinigt. Nach einigen Min. entfernte man das Lösungsmittel und nichtumgesetztes Br₂ im Vak. und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol: 4,4 g (70% d. Th.) farblose, an der Luft sich bald verfärbende Kristalle, Schmp. 120—125° (Lit.-Schmp. 128°)².

Bicyclo[4.4.1]undeca-1,3,5,7,9-pentaen (1,6-Methano[10]Janulen, 5)

4,6 g (10 mMol) **4** wurden in einer Lösung von 3,0 g KOH in 12 ml Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Hierauf haben wir auf eine Mischung von Eis und verd. H₃PO₄ gegossen, ausgeäthert, die Ätherlösung getrocknet (MgSO₄), abgedampft und den Rückstand 2mal in P₄ über Kieselgel (Säule: 15 × 1,5 cm) filtriert. Der Abdampfückstand war reines **5**, Schmp. 20—25°, Ausb. 1,0 g (70% d. Th.). Lit.-Schmp.² 28—29°. Das UV- und das *NMR*-Spektrum stimmten mit den Literaturangaben²⁴ bzw. ²⁵ überein. *MS* [*m/e* (%)]: 142 (7), 141 (67), 140 (100), 127 (5), 114 (60).

2-Acetyl-1,6-methano[10]Janulen (racem. 8)

Eine Lösung von 1,0 g (7 mMol) **5** in 10 ml trock. CH₂Cl₂ und 6 ml Ac₂O wurde bei — 20° mit 1,55 ml (14 mMol) SnCl₄ versetzt, der gebildete tiefrote Komplex nach 20 Min. mit H₂O vorsichtig zerlegt und die Lösung gut mit Äther extrahiert. Waschen (H₂O), Trocknen (MgSO₄) und Abdampfen lieferte rohes **8**, das durch Chromatographie an Al₂O₃ (Säule: 20 × 3 cm) in Benzol und anschließende Destillation bei 0,02 Torr und 100° (Kugelrohr; Luftbadtemp.) gereinigt wurde. Ausb. 0,90 g (70% d. Th.) orangefelbes Öl. Am *DC* (Benzol) einheitlich. *IR*: 1680 cm⁻¹ (CO). *UV* s. Tab. 1. *NMR* (δ): um 7,5 (7H), 2,68 (s, 3H), — 0,39 (s, 2H).

1,6-Methano[10]Janulen-2-carbonsäure (racem. 6)

Eine Lösung von 100 mg (0,54 mMol) **8** in 5 ml Dioxan wurde bei 10° unter kräftigem Rühren mit 1 ml einer Hypobromit-Lösung (0,5 ml Br₂ in einer Lösung von 4,4 g NaOH in 10 ml H₂O) versetzt. Nach 2 Min. verdünnte man die zweiphasige Mischung mit 5 ml H₂O und setzte der gebildeten Emulsion in Abständen von 2 Min. noch 4mal je 1 ml der NOBr-Lösung zu. Anschließend wurde mit Na₂S₂O₃-Lösung versetzt, ausgeäthert, die Säure mit verd. K₂CO₃-Lösung extrahiert und nach Ansäuern (H₃PO₄) wieder in Äther aufgenommen. So erhaltenes **6** ist für die meisten Zwecke rein genug.

Die Reinigung erfolgte über den Methylester (**7**, s. u.), der nach präparativer *DC* mit alkohol. KOH verseift wurde. Ausb. 60 mg (60% d. Th.).

Gelbe Kristalle, Schmp. 168—170°. *NMR* (δ): um 11 (1H), um 8,3 (2H), um 7,3 (5H), — 0,39 (s, 2H).

$C_{12}H_{10}O_2$. Ber. C 77,40, H 5,41. Gef. C 77,62, H 5,30.

Racematspaltung von 6

Eine Mischung der äthanol. Lösungen von 600 mg (3,2 mMol) racem. **6** und 400 mg (3,3 mMol) (—)- α -Phenäthylamin ($[\alpha]_D - 39^\circ$) wurde im Vak. eingedampft und der feste Rückstand aus 2 ml 96proz. Äthanol umkristallisiert. Das so erhaltene Salz (410 mg, $[\alpha]_D^{20} + 39^\circ$ in Äthanol, $c = 1,0$; $C_{20}H_{21}NO_2$. Ber. N 4,56; Gef. N 4,70) wurde nochmals aus Äthanol umkristallisiert: 208 mg; $[\alpha]_D + 66^\circ$, Schmp. 152—154° (Zers.). Daraus wurde in üblicher Weise (Äther, NaOH, H_3PO_4) die Säure freigesetzt: 90 mg, Schmp. 132—134°. $[\alpha]_D^{20} + 251^\circ$ (Äthanol, $c = 1,0$).

Die aus den Mutterlaugen der Salz-Kristallisation gewonnene Säure wurde in analoger Weise mit (+)- α -Phenäthylamin ($[\alpha]_D + 35,5^\circ$) behandelt, wobei man 60 mg (—)-**6** ($[\alpha]_D - 227^\circ$) erhielt.

Der *Methylester* (+)-**7** wurde in üblicher Weise mit äther. CH_2N_2 -Lösung dargestellt und durch präparative *DC* in Benzol gereinigt. Ausb. 90% d. Th. gelbes Öl. $[\alpha]_D$, *UV* und *CD* siehe Tab. 1.

NMR (δ): um 8,15 (2H), um 7,3 (5H), 3,93 (s, 3H), — 0,45 (s, 2H). $C_{13}H_{12}O_2$. (200).

MS [*m/e* (%): 200 (36), 199 (40), 197 (20), 185 (32), 181 (20), 169 (32), 168 (28), 155 (28), 154 (24), 152 (20), 141 (100), 140 (44), 139 (32).

Bestimmung der optischen Reinheit von 6

50 mg (0,27 mMol) **6** ($[\alpha]_D - 135^\circ$) wurden, wie unten beschrieben, in das Säurechlorid übergeführt, dieses in 5 ml trock. Benzol gelöst und mit einer Lösung von 200 mg (1,6 mMol) (—)- α -Phenäthylamin in 5 ml Benzol 90 Min. bei Raumtemp. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung¹³ wurde das *NMR*-Spektrum des Gemisches diastereomerer Phenäthylamide (60 mg, d. s. 77% d. Th.) in $CDCl_3$ aufgenommen. Dabei zeigte sich eine deutliche Aufspaltung des Methylprotonensignals (Dubletts um 1,60 ppm). Weitere Signale im *NMR*-Spektrum (δ): um 7,5 (12H), um 6,5 (1H), um 5,4 (1H), — 0,42 (2H). Das Intensitätsverhältnis der Dubletts wurde durch mehrfache Integration und Mittelwertbildung bestimmt. Daraus ergab sich für die eingesetzte Säure eine optische Reinheit (*p*) von 54%: $[\alpha]_D^{max} 250^\circ$.

(+)-2-Acetyl-1,6-methano[10]Janulen (8)

a) Aus (+)-**10**: Eine Lösung von 69,4 mg (0,41 mMol) (+)-**10** (s. unten) in 5 ml absol. Äther wurde bei Raumtemp. unter Rühren zu einer äther. Lösung von CH_3MgJ (etwa 4 mMol) getropft; nach 15 Min. wurde mit wenig H_2O zersetzt, filtriert und der Ätherückstand (**11**) in Benzol bei 60° 2 Stdn. mit 500 mg aktiv. MnO_2 gerührt. **8** wurde durch Filtration über Al_2O_3 und präparat. *DC* (Benzol) isoliert. Das Produkt war laut *DC*, *IR* und *UV* mit racem. **8** (s. oben) identisch. Ausb. 10 mg (13,5% d. Th.) Öl. $[\alpha]_D$, *UV* und *CD* siehe Tab. 1.

b) Aus (+)-**6**: Eine äther. Lösung des Säurechlorides von (+)-**6** (aus 100 mg, d. s. 0,54 mMol; Darstellung siehe beim Anhydrid) wurde 2 Stdn. mit einer äther. Lösung von $(CH_3)_2Cd$ [erhalten aus 16 mMol CH_3MgJ und 1,6 g (8,8 mMol) trock. $CdCl_2$] unter Rückfluß erhitzt und in üblicher Weise

aufgearbeitet. Präparat. *DC* lieferte 12 mg (12%) d. Th. **8**, das mit dem unter a) beschriebenen Produkt identisch war (*DC*, *IR*, $[\alpha]_D$, *CD*).

(+)-2-Hydroxymethyl-1,6-methano[10]anulen (**9**)

154 mg (0,77 Mol) Methylester (+)-**7** wurden in Äther 30 Min. mit einem Überschuß von LiAlH_4 gerührt. Übliche Aufarbeitung lieferte 108 mg (82% d. Th.) farbloses Öl. $[\alpha]_D$ siehe Tab. 1.

(+)-2-Formyl-1,6-methano[10]anulen (**10**)

Eine Lösung von 108 mg (0,63 mMol) (+)-**9** in 10 ml Benzol wurde bei 60° 2 Stdn. mit 1 g gut gepulvertem, aktiv. MnO_2 gerührt. Abtrennung des MnO_2 durch Filtration über Al_2O_3 und Reinigung des Abdampfrückstandes durch präparative *DC* (Benzol) ergab 69,4 mg (64% d. Th.) gelbes Öl. *IR*: 1690 cm^{-1} (CO). $[\alpha]_D$, *UV* und *CD* siehe Tab. 1.

(-)-2-Methyl-1,6-methano[10]anulen (**12**)

Eine Suspension von 90 mg (2,4 mMol) LiAlH_4 und 100 mg (0,75 mMol) AlCl_3 in 5 ml absol. Äther wurde nach 2stdg. Kochen mit einer Lösung von 70 mg (0,38 mMol) (+)-**6** in 5 ml absol. Äther versetzt und dann 3 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Vorsichtiges Zersetzen mit H_2O , Filtration und Reinigung des Rückstandes durch präparative *DC* ($R_f \sim 0,8$ in *PA*) lieferte 12,5 mg (16% d. Th.) farbloses Öl. $[\alpha]_D$, *UV* und *CD* siehe Tab. 1. *NMR* (δ): um 7,3 (7H), 2,60 (s, 3H), um -0,45 (2H).

Tricyclo[7,3,2,0^{5,13}]dodeca-3,5,7,9,11,1(13)-hexaen-2-on (**13**)

Eine Mischung von 100 mg (0,54 mMol) racem. **8**, 2,5 ml Benzol, 200 mg (2,7 mMol) frisch destill. Äthylformiat und 30 mg (1,25 mMol) NaH wurde bei Raumtemp. gerührt, wobei nach etwa 30 Min. ein Niederschlag ausfiel. Nach weiteren 3 Stdn. kühlte man auf 0°, versetzte mit 1 ml konz. H_2SO_4 und goß nach 10 Min. unter N_2 auf Eiswasser- CHCl_3 (an der Luft tritt spontane Entzündung ein!). Die organ. Phase wurde gewaschen (H_2O), getrocknet (MgSO_4) und der Rückstand in CHCl_3 2mal an Al_2O_3 ($15 \times 1,5$ cm) chromatographiert, wobei man 30 mg (28% d. Th.) rote Kristalle, Schmp. 84—90° (Lit.-Schmp. 86—87,5°)¹⁴ erhielt. Das *UV*-Spektrum in *EtOH* (s. Tab. 1) und H_2SO_4 sowie das *NMR*-Spektrum stimmen mit der Literatur¹⁴ überein. *IR*: 1620 cm^{-1} (CO); Lit.¹⁴ 1605 cm^{-1} .

Optisch aktives **13** wurde aus (+)-**8** in analoger Weise erhalten. Es war hinsichtlich *DC* und *UV* mit racem. **13** identisch. *CD* siehe Tab. 1.

endo-Tricyclo[7,3,2,0^{5,13}]dodeca-3,5,7,9,11,1(13)-hexaen-2-on (**14 a**)

Zu einer auf -10° gekühlten Lösung von 100 mg (0,51 mMol) **13** in 5 ml absol. Äther wurde unter Rühren solange LiAlH_4 in kleinen Portionen zugesetzt, bis die orange Farbe nach hellgelb umgeschlagen war. Zersetzen mit H_2O , Filtration und Abdampfen lieferte nach Sublimation bei 120° und 15 Torr 45 mg (44% d. Th.) einheitliches endo-Carbinol; gelbliche Kristalle, Schmp. 145—147°. R_f (Benzol) $\sim 0,4$. *NMR* siehe Abb. 2. *UV* siehe Tab. 1. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}$ (196). *MS* [m/e (%)]: 196 (7,3), 195 (51), 194 (82), 193 (8), 181 (13), 180 (100), 178 (18), 164 (43), 151 (47).

Reduktion bei Zimmertemp. liefert ein Gemisch von **14 a** und **14 b** im Verhältnis von etwa 3 : 1. R_f für **14 b** (Benzol) $\sim 0,2$. *NMR* siehe Abb. 2.

Aus optisch aktivem **13** erhielt man (+)-**14a**. $[\alpha]_D$ siehe Tab. 1.

Kinetische Racematspaltung von **6**

Anhydrid von **6**: Das Säurechlorid wurde aus 42,5 mg (0,23 mMol) racem. **6** durch Erwärmen mit 0,06 ml PCl_3 und 1 Tropfen Pyridin (90 Min. bei 60°), 2maliges Abdampfen mit absol. Benzol im Vak. und Dekantieren von der gebildeten Phosphorsäure erhalten. Die Benzollösung haben wir mit dem Na-Salz der Säure (erhalten durch Abdampfen einer methanol. Lösung von 42,5 mg **6** mit der äquiv. Menge NaOCH_3 -Lösung und nochmaliges Abdampfen mit Benzol) 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht und dann die gekühlte Lösung mit eiskalter NaHCO_3 -Lösung gewaschen und getrocknet. Abdampfen im Vak. lieferte das Anhydrid als gelbliches Öl. Ausb. 63 mg (78% d. Th.). IR: CO-Banden bei 1723 und 1783 cm^{-1} beweisen das Vorliegen eines Anhydrides.

Kinetische Racematspaltung: Eine Lösung des Anhydrides (36 mg; 0,1 mMol) in 2 ml trock. Toluol und 2 ml Pyridin wurde bei -50° mit 80 mg (0,66 mMol) (—)- α -Phenäthylamin versetzt und dann auf -20° erwärmt. Hierauf haben wir die Temp. alle 24 Stdn. um 10° erhöht und nach 96 Stdn. (bei $+10^\circ$) mit H_2O versetzt. Durch Extraktion mit 10proz. Na_2CO_3 -Lösung trennten wir die nichtumgesetzte Säure von dem entstandenen Phenäthylamid. Letzteres wurde durch präparative DC isoliert (16 mg, d. s. 55% d. Th.) und durch sein NMR-Spektrum identifiziert. Die Säure wurde mit H_3PO_4 freigesetzt, in Äther aufgenommen (12 mg, 64%) und ihre ORD-Kurve zwischen 600 und 450 nm gemessen. (Äthanol, $c = 1$). $[\alpha]^{20}$ (nm): ~ 0 (600), $+2^\circ$ (500), $+5^\circ$ (450).

Kinetische Racematspaltung von **14 a** (nach Horeau)¹⁶

Eine Lösung von 45 mg (0,23 mMol) racem. *endo*-Carbinol **14 a** in 1 ml absol. Pyridin wurde mit 36 μl (0,115 mMol) (+)- α -Phenylbuttersäureanhydrid¹⁶ versetzt, die Mischung nach 24 Stdn. bei $+5^\circ$ mit 5 ml CHCl_3 verdünnt und dann 30 Min. mit 0,3 g aktiv. MnO_2 bei 50° gerührt. Nach Filtration wurde mit H_2O gewaschen und der Abdampfdruckstand durch präparative DC (Benzol) in den Phenylbuttersäureester von **14 a** (20 mg) und das Keton **13** (30 mg) aufgetrennt, das durch sein UV- und Massen-Spektrum identifiziert wurde. Nach Reduktion von **13** mit LiAlH_4 (bei -10° , s. oben) haben wir die ORD-Kurven des erhaltenen (+)-Carbinols **14 a** in Äthanol zwischen 600 und 450 nm gemessen. $[\alpha]_D = +6^\circ$, $p = 2,9\%$.

Der Ester (20 mg) wurde in sied. Äther 30 Min. mit einem Überschuß von LiAlH_4 gerührt, das Rohprodukt (**14 a** und Phenylbutanol), wie oben beschrieben, mit MnO_2 oxidiert, das gebildete **13** durch präparative DC abgetrennt und neuerlich mit LiAlH_4 zu **14 a** reduziert. Die Identität des gewonnenen Carbinols (6,5 mg) wurde durch DC, UV- und Massen-Spektren gesichert und seine ORD-Kurve in Äthanol zwischen 600 und 450 nm gemessen. Aus dem ermittelten Wert für $[\alpha]_D^{20}$ (-28°) berechnet sich eine opt. Ausbeute p der kinetischen Racematspaltung von 13,4%. Die Konfiguration des Chiralitätszentrum ist (S).

α -Phenylbuttersäureester von **14**: IR: 1750 cm^{-1} (CO).

$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (342). MS [m/e (%)]: 342 (19), 196 (66), 195 (64), 181 (75), 179 (100), 165 (41), 152 (29), 119 (57).

*Kinetische Racematspaltung von α -Phenylbuttersäureanhydrid mit (+)-Phenylvinyl-carbinol (17)*a) *Racematspaltung von 17*

4,0 g (14,2 mMol) Hydrogenphthalat von **17**²⁰ und 2,0 g (16,5 mMol) (—)- α -Phenäthylamin ($[\alpha]_D^{20} - 39^\circ$) wurden in 8-ml heißem Äthanol gelöst. Aus dem über Nacht auskristallisierten Salz (Schmp. 125—135°) erhielten wir (nach Behandlung mit Äther und verd. H_3PO_4) 2,0 g linksdrehendes Hydrogenphthalat als halbfestes Öl; $[\alpha]_D - 4,8^\circ$ (Benzol, $c = 5$), während aus der Mutterlauge 0,39 g rechtsdrehendes Hydrogenphthalat gewonnen wurde: $[\alpha]_D + 27,4^\circ$ (CS_2 , $c = 5$); $+ 11,3^\circ$ (Benzol, $c = 5$). Esterspaltung von 175 mg dieses Phthalats mit $LiAlH_4$ nach²² lieferte 50 mg (60% d. Th.) **17**, Sdp.₁₀ $\sim 100^\circ$ (Kugelrohr). $[\alpha]_D + 5,8$ (Benzol, $c = 5$). Bei der Verseifung von 197 mg mit KOH nach^{20, 22} erhielt man 50,8 mg (53% d. Th.) **17** mit den gleichen Eigenschaften. *NMR* (δ): 7,30 (s, 5H), 6,5—5,0 (4H), 2,42 (s, 1H).

b) *Korrelation von 17 mit 1-Phenylpropanol*

Eine Lösung von 60 mg (0,44 mMol) (+)-**17** ($[\alpha]_D + 5,8^\circ$ in Benzol) wurde in 6 ml Äthanol mit 50 mg Pd/C (10%) 3 Stdn. in einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Übliche Aufarbeitung und Kugelrohrdestillation (12 Torr bei $\sim 100^\circ$) lieferte 23 mg (38% d. Th.) 1-Phenylpropanol. $[\alpha]_{589} + 28^\circ$, $[\alpha]_{435} + 55^\circ$ (Benzol, $c = 1$). *NMR* (δ): 7,35 (s, 5H), 4,60 (t, 1H), um 1,8 (3H), 0,92 (t, 3H).

c) *Kinetische Racematspaltung nach Horeau*¹⁵

Eine Lösung von 52,5 mg (0,39 mMol) (+)-**17** ($[\alpha]_D + 5,8^\circ$) in 1 ml trock. Pyridin wurde mit 240 mg (0,78 mMol) racem. α -Phenylbuttersäureanhydrid versetzt; die Mischung nach 24 Stdn. bei Raumtemp. mit 1 ml H_2O gerührt, mit Benzol verdünnt, die gebildete Phenylbuttersäure aus der Benzollösung mit 2N- Na_2CO_3 -Lösung extrahiert, daraus nach Ansäuern mit Äther isoliert und ihre Drehung in 1 ml Benzol gemessen: $[\alpha]_D^{20} + 0,292^\circ$.

Aus der Benzollösung haben wir den *Phenylbuttersäureester* von **17** durch präparative *DC* (Benzol) isoliert. Ausb. 73 mg (66% d. Th.) Öl, Sdp._{0,005} $\sim 140^\circ$ (Kugelrohr). $C_{19}H_{20}O_2$ (280). *IR*: 1745 cm^{-1} . *NMR* (δ): um 7,3 (10H), 4,7—6,5 (4H), 3,58 (t, 1H), um 2,0 (2H), um 0,9 (3H).

Aus der chem. Ausbeute (66%) und der optischen Reinheit des eingesetzten **17** ($p \sim 70\%$) berechnet sich für die kinetische Racematspaltung als optische Ausbeute $\sim 10\%$.

Literatur

- ¹ 2. Mitt.: H. Eberhardt und K. Schlögl, *Ann. Chem.*, im Druck.
- ² E. Vogel und H. D. Roth, *Angew. Chem.* **76**, 145 (1964); *Internat. Ed.* **3**, 228 (1964).
- ³ U. Kuffner und K. Schlögl, *Tetrahedron Letters* **1971**, 1773.
- ⁴ E. Vogel und H. Günther, *Angew. Chem.* **79**, 429 (1967). *Internat. Ed.* **6**, 385 (1967).
- ⁵ R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Internat. Ed.* **5**, 385 (1966).
- ⁶ M. Dobler und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1429 (1965).

- ⁷ C. M. Grammacioli und M. Simonetta, *Tetrahedron Letters* **1971**, 173; *Acta Cryst. B* **27**, 2231 (1971).
- ⁸ H. Falk, P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, *Tetrahedron* **26**, 511 (1970).
- ⁹ P. H. Nelson und K. G. Untch, *Tetrahedron Letters* **1969**, 4475.
- ¹⁰ M. Mühlstädter und J. Graefe, *Chem. Ber.* **99**, 1192 (1966).
- ¹¹ E. Vogel und W. A. Böll, *Angew. Chem.* **76**, 784 (1964); *Internat. Ed.* **3**, 642 (1964).
- ¹² M. Raban und K. Mislow, in: *Topics in Stereochem.*, Vol. 2, S. 199 (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.); New York: Interscience, 1967.
- ¹³ P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **99**, 1752 (1968).
- ¹⁴ I. Murata, T. Nakazawa und T. Tatsuoka, *Tetrahedron Letters* **1971**, 1789.
- ¹⁵ A. Horeau, *Tetrahedron Letters* **1961**, 506; **1962**, 965; A. Horeau und H. B. Kagan, *Tetrahedron* **20**, 2431 (1964); A. Horeau und A. Nouaille, *Tetrahedron Letters* **1971**, 1939.
- ¹⁶ R. Weidmann und A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. France* **1967**, 117.
- ¹⁷ a) H. Falk und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **99**, 578 (1968). b) H. Falk, O. Hofer und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **100**, 624 (1969).
- ¹⁸ K. Schlögl, *Pure Appl. Chem.* **23**, 413 (1970).
- ¹⁹ W. Sucrow, B. Schubert, W. Richter und M. Slopianka, *Chem. Ber.* **104**, 3689 (1971).
- ²⁰ D. I. Duveen und J. Kenyon, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1697.
- ²¹ C. L. Arcus und H. E. Strauss, *J. Chem. Soc.* **1952**, 2669.
- ²² H. L. Goering und R. E. Dilgren, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 2556 (1959).
- ²³ R. MacLeod, F. J. Welch und H. S. Mosher, *J. Amer. Chem.* **82**, 876 (1960).
- ²⁴ F. Gerson, E. Heilbronner, W. A. Böll und E. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **48**, 1949 (1965).
- ²⁵ H. Günther, *Z. Naturforsch.* **20 b**, 948 (1965).