

**Reaktion von (Z,Z)-1,5-Cyclononadien mit
N-Bromsuccinimid in Gegenwart von Wasser oder Methanol**

Transanulare Reaktionen von Cycloalkadienen
und Cycloalkatrienen, 4. Mitt.¹

Von

Günter Haufe² und Manfred Mühlstädt

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig,
Deutsche Demokratische Republik

und

Jürgen Graefe

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena,
Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen am 27. Oktober 1976)

*Reaction of (Z,Z)-1,5-Cyclononadiene With N-Bromosuccinimide
in the Presence of Water, and Methanol, Resp. Transanular Reactions
of Cycloalkadienes and Cycloalkatrienes, IV*

The action of N-bromosuccinimide (NBS) and water on (Z,Z)-1,5-cyclononadiene (**1**) results in transanular reactions to give 1 β -bromo-3 α ,4 α ,5,6,7,7 α α -hexahydroindan-4-ol (**2 a**) and 2 β ,6 β -dibromo-10-oxabicyclo[5.2.1]decane (**3**). The formation of **2 a** is a result of transanular double bond participation. **3** is considered to be produced from intermediary (Z)-2 β -bromo-5-cyclononen-1 α -ol (**6**) *via* transanular participation of the hydroxyl group. The reaction of **1** with NBS and methanol similarly produces 1 β -bromo-4-methoxy-3 α ,4 α ,5,6,7,7 α α -hexahydroindan (**2 b**) and **3**.

Unter den Bedingungen der Hydroxybromierung, Methoxybromierung oder Acetoxymbromierung mit N-Bromsuccinimid (NBS) und Wasser, Methanol bzw. Essigsäure entstehen aus 1,4-Cyclohexadien lediglich Produkte einer *trans*-1,2-Addition^{2, 3}. Demgegenüber erfolgen bei 1,4-Cycloheptadien⁴, (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien⁵⁻⁷ sowie (E,E)- und (Z,E)-1,5-Cyclododecadien⁸ unter Beteiligung von Hydroxyl-, Methoxy- bzw. Acetoxygruppen transanulare Reaktionen, die zu Dibrom-oxabicyclo[m.n.1]alkanen führen. Im Fall von (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien ist daneben in geringem Ausmaß auch eine transanulare Beteiligung von C=C-Doppelbindungen zu beobachten, die zu 6-Brom-*cis*-bicyclo-

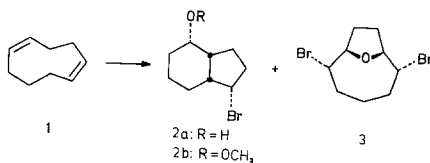
[3.3.0]octan-2-ol führt^{2, 7}. Diese Reaktionsweise bestimmt auch den Verlauf der Umsetzungen von (*Z,E*)-1,5-Cyclodecadien mit *NBS* und Wasser oder Methanol, die zur Bildung von 4^t-Brom-1^c,9^c,10^c-decalol bzw. 4^t-Brom-1^c-methoxy-9^c,10^c-decalin führen¹.

Interessant war aus dieser Sicht das Reaktionsverhalten von (*Z,Z*)-1,5-Cyclononadien (**1**) bei derartigen Dreikomponentenreaktionen. Nach Untersuchungen von *Devaprabhakara*⁹⁻¹¹ bilden sich aus **1** bei nicht-konzertierten elektrophilen Additionen unter transanularer Beteiligung von C=C-Doppelbindungen Derivate des *cis*-Hydrindans (vgl. auch ¹²). *Nagendrappa* und *Devaprabhakara*⁹ haben bereits die Umsetzung von **1** mit Brom und Essigsäure untersucht und dem dabei erhältlichen Produkt die Struktur des 1 β -Brom-3 α ,4 β ,5,6,7,7 α -hexahydroindan-4-ol-acetats (**9**) zugeordnet (vgl. aber S. 1435).

In der vorliegenden Abhandlung soll über Reaktionen von **1** mit *NBS* und Wasser bzw. Methanol berichtet werden.

Ergebnisse

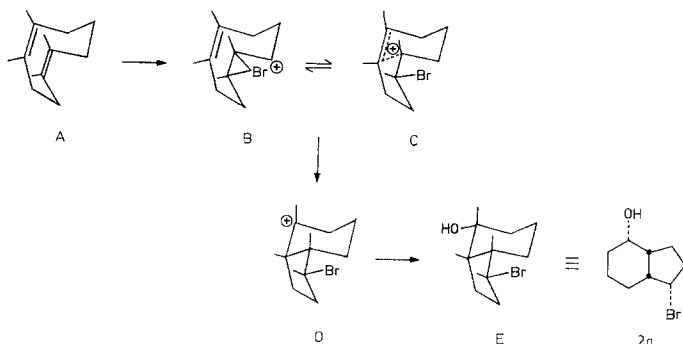
Die Umsetzung von (*Z,Z*)-1,5-Cyclononadien (**1**) mit *NBS* (Molverhältnis 1 : 1) in einem Gemisch von Wasser und Dioxan in Gegenwart katalytischer Mengen Schwefelsäure führt zu einem komplexen Gemisch. Daraus konnten zwei kristalline Verbindungen abgetrennt werden, bei denen es sich um 1 β -Brom-3 α ,4 α ,5,6,7,7 α -hexahydroindan-4-ol (**2 a**; Ausb. 44%, vgl. Exper. Teil) und 2 β ,6 β -Dibrom-10-oxabicyclo-[5.2.1]decan (**3**; Ausb. 3%) handelt.



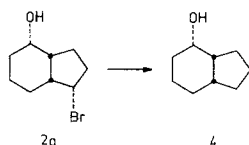
Konstitution und Konfiguration von **2 a** und **3** sind in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen zum Mechanismus der Bildung dieser Verbindungen durch spektroskopische Methoden sowie chemische Abwandlung gesichert.

Nach Berechnungen von *Favini* et al.¹³, die in den Röntgenkristallstrukturanalysen der Nonaride Glauconsäure¹⁴ und Byssochlamsäure¹⁵ eine Bestätigung finden, liegt **1** vorzugsweise in einer relativ starren *Sessel—Wanne*-Konformation (**A**) vor, in der die Abstände zwischen C-1 und C-5 sowie C-1 und C-6 jeweils etwa 2,5 Å betragen. Bei der Reaktion mit der Bromspecies entsteht aus **A** das cyclische Bromoniumion **B**, das unter transanularer Beteiligung der C=C-Doppelbindung — mög-

licherweise über **C** — in das Carbeniumion **D** übergeht. Durch Angriff von Wasser aus der sterisch bevorzugten äquatorialen Richtung und anschließende Deprotonierung bildet sich dann **2 a** in der Konformation **E**.



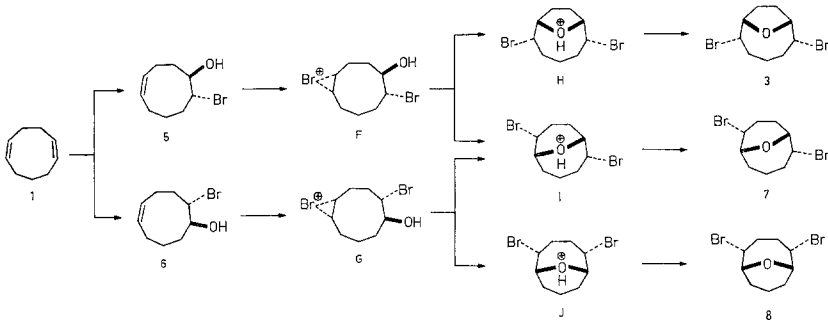
Die daraus folgende Konfiguration von C-4, C-8 und C-9 wird durch die Ergebnisse der Reduktion von **2 a** mit Natrium in flüssigem Ammoniak bestätigt. Diese führt einheitlich zu **3a** $\alpha,\alpha,5,6,7,7a$ α -Hexahydroindan-4-ol (**4**)^{16, 17}, das durch sein Tosylat^{17, 18} und sein 4-Nitrobenzoat¹⁶ charakterisiert werden konnte.



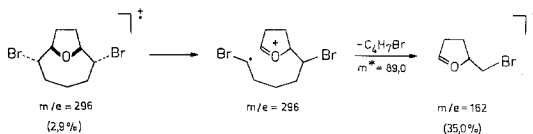
Die vorgeschlagene Stereochemie von **2 a** — insbesondere auch die Konfiguration von C-1 — steht in Übereinstimmung mit den ¹H-NMR-Daten. Das Signal von H-1 bei $\delta = 4,17$ ppm ist durch Kopplung mit den zwei quasi-axialen Protonen an C-2 und C-8 ($J_1 = J_2 = 9,0$ Hz, Diederwinkel $5-10^\circ$) und mit dem quasi-äquatorialen Proton an C-2 ($J_3 = 5,5$ Hz, Diederwinkel etwa 130°) zu einem Sextett aufgespalten. Das bei $\delta = 3,89$ ppm auftretende Signal von H-4 wird durch eine *aa*-Kopplung mit dem axialen H-5 ($J_1 = 11,5$ Hz, Diederwinkel $170-180^\circ$) und zwei *ae*-Kopplungen mit den äquatorialen Protonen an C-5 und C-9 ($J_2 = 6,0$ Hz, Diederwinkel etwa 40° ; $J_3 = 5,5$ Hz, Diederwinkel etwa 50°) zu einem Quintett aufgespalten.

Für die Bildung von **3** erscheint der folgende Mechanismus plausibel. Bei der Reaktion von **1** mit *NBS* und Wasser erfolgt neben der trans-annularen Cyclisierung unter Beteiligung der C=C-Doppelbindung eine

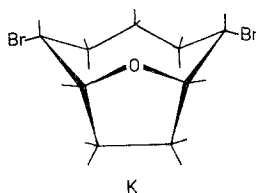
normale Hydroxybromierung im Sinne einer elektrophilen *trans*-1,2-Addition. Aus dem dabei gebildeten (*Z*)-9 β -Brom-4-cyclononen-1 α -ol (**5**) entsteht mit weiterem NBS ein cyclisches Bromoniumion **F**, das unter transanularer Beteiligung der Hydroxylgruppe in das cyclische Oxoniumion **H** übergehen kann, aus dem durch Deprotonierung **3** erhältlich ist.



In analoger Weise könnten neben **3** über **5** und/oder (*Z*)-2 β -Brom-5-cyclononen-1 α -ol (**6**) auch 2 β ,7 β -Dibrom-10-oxabicyclo[4.3.1]decan (**7**) bzw. 2 β ,5 β -Dibrom-10-oxabicyclo[4.3.1]decan (**8**) entstehen. $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie MS-Daten weisen jedoch eindeutig aus, daß es sich bei dem isolierten Produkt um **3** handelt. So zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum entsprechend der Symmetrie der Verbindung fünf Singulets. Dieser Befund schließt die Struktur **7** eindeutig aus, ist allerdings noch mit **8** zu vereinbaren. Eine Entscheidung zugunsten von **3** ermöglichen die $^{13}\text{C-NMR}$ -Verschiebungen von C-8 und C-9. Der zu $\delta = 24,5$ ppm ermittelte Wert entspricht denen der β -C-Atome des Tetrahydrofuranringes in anderen Dibromoxabicyclo-*m*.2.1]alkanen¹⁹; für die Signale der β -C-Atome des Tetrahydropyranringes in Dibromoxabicyclo[*m*.3.1]alkanen sollte eine Verschiebung nach tieferem Feld zu beobachten sein (vgl. dazu²⁰). Auch die chemischen Verschiebungen der C-Atome 1 und 2 (und der entsprechenden symmetrischen C-6 und C-7) liegen im Bereich der entsprechenden C-Atome in anderen Dibromoxabicyclo[*m*.2.1]alkanen¹⁹. Eine Bestätigung dieser Zuordnung liefert die Analyse des Massenspektrums²¹; ein typischer Zerfallsweg führt zu einem Fragment $\text{C}_5\text{H}_7\text{BrO}^+$ ($m/e = 162$), das sich nur aus **3**, nicht jedoch aus **8** bilden kann:

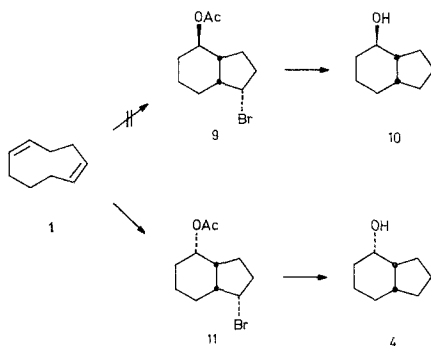


Schlußfolgerungen bezüglich der Konfiguration von C-2 und C-6 und der Konformation von **3** können aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abgeleitet werden. Das Signal von H-2 und H-6 bei $\delta = 4,16$ ppm ist durch Kopplung mit H-3 bzw. H-5 ($J_1 = 12,0$ Hz, Diederwinkel etwa 170°) und jeweils zwei Protonen an C-1 bzw. C-7 ($J_2 = 4,0$ Hz, Diederwinkel jeweils etwa 50°) zu einem doppelten Triplett aufgespalten. Diese Daten sprechen für eine auch nach Modellbetrachtungen bevorzugte Konformation **K**.



Einen analogen Verlauf wie die Umsetzung von **1** mit *NBS* und Wasser nimmt die Reaktion mit *NBS* und Methanol. Aus dem dabei erhältlichen Gemisch von vier Verbindungen konnten 1β -Brom-4-methoxy- $3\alpha,4\alpha,5,6,7,7a\alpha$ -hexahydroindan (**2 b**, Ausb. 90%) sowie **3** (Ausb. 3%) in reiner Form abgetrennt und strukturell aufgeklärt werden.

Wie bereits eingangs ausgeführt, ordnen *Nagendrappa* und *Devaprabhakara*⁹ dem aus **1**, Brom und Essigsäure zugänglichen Produkt die Struktur des 1β -Brom- $3\alpha,4\beta,5,6,7,7a\alpha$ -Hexahydroindan-4-ol-acetats (**9**) zu, das bei der Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak $3\alpha,4\beta,5,6,7,7a\alpha$ -Hexahydroindan-4-ol (**10**) liefert. Da dieser Befund im Gegensatz zu der von uns getroffenen Konfigurationszuordnung an C-4



für **2 a** und **2 b** steht, haben wir diese Versuche wiederholt und dabei festgestellt, daß entgegen den Literaturangaben mit 71% Ausb. 1β -

Brom-3a α ,4 α ,5,6,7,7a α -hexahydroindan-4-ol-acetat (**11**) gebildet wird, dessen Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak einheitlich **4** ergibt. Bei der Reduktion von **11** mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther entsteht in Analogie zu Ergebnissen von *Traynham et al.*²² **2 a**.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Strukturanalytik der Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig, insbesondere Herrn Dr. *E. Kleinpeter*, gilt unser Dank für die Durchführung mikroanalytischer und strukturanalytischer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Die (korr.) Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroheiztisch nach *Boëtius* bestimmt; die Siedepunkte sind unkorrigiert. Für die Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Ultrarot-Spektralphotometer UR 20 des VEB Carl Zeiss Jena verwendet. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Gerät HA 100 der Fa. Varian aufgenommen, die ¹³C-NMR-Spektren mit einem Gerät CH 90 der Fa. Bruker bei 22,63 MHz; die chemischen Verschiebungen sind als δ -Werte (ppm) gegen den inneren Standard HMDS angegeben. Die massenspektrometrischen Untersuchungen erfolgten an einem Gerät CH 6 der Fa. Varian-MAT bei 70 eV.

1 β -Brom-3a α ,4 α ,5,6,7,7a α -hexahydroindan-4-ol (**2 a**)

Zu einer Mischung von 6,1 g (0,05 Mol) **1**, 100 ml Wasser, 200 ml Dioxan und katalytischen Mengen H₂SO₄ werden unter Rühren bei 10 bis 20 °C innerhalb von 15 Min. 8,9 g (0,05 Mol) *NBS* gegeben. Das Reaktionsgemisch wird noch 1 Stde. gerührt und anschließend in 1 l Wasser gegossen. Nach üblicher Aufarbeitung verbleiben 9,7 g einer viskosen Flüssigkeit, aus der **2 a** auskristallisiert. Nach Filtration und mehrmaliger Umkristallisation aus CCl₄ werden 4,6 g (44%) **2 a** als weiße Kristalle erhalten; Schmp. 97°. **2 a** unterliegt bereits nach einigen Tagen der Zersetzung. Darauf ist wohl auch die Tatsache zurückzuführen, daß Versuche, durch Chromatographie der Mutterlauge an Aluminiumoxid die Ausbeute an **2 a** zu erhöhen, fehl-schlugen.

C₉H₁₅BrO (219,1). Ber. C 49,36, H 6,89, Br 36,47.
Gef. C 49,60, H 6,71, Br 35,81.

MS: *m/e* 218 (0,1%; M⁺), 200 (0,8%), 139 (5,4%), 138 (14,4%), 121 (56,8%), 120 (51,9%).

IR (CCl₄): 3623 cm⁻¹ (OH-Valenzschwingung), 1082 cm⁻¹ (CO-Valenzschwingung).

¹H-NMR (CDCl₃): 4,17 (m, 1 H, CHBr, *J*₁ = *J*₂ = 9,0 Hz, *J*₃ = 5,5 Hz); 3,89 (m, 1 H, CHOH, *J*₁ = 11,5 Hz, *J*₂ = 6,0 Hz, *J*₃ = 5,5 Hz); 1,82 (s, 1 H, —OH); 2,3—1,5 (m, 12 H, CH₂ und CH).

¹³C-NMR (CDCl₃): 68,2 (C-4); 50,7 (C-1); 42,9 (C-8); 40,9 (C-9); 30,2 (C-2); 27,0 (C-5); 21,6, 21,2, 18,5 (übrige C-Atome).

2 β ,6 β -Dibrom-10-oxabicyclo[5.2.1]decan (**3**)

Durch Chromatographie des nach der Abtrennung von **2 a** verbleibenden Rückstandes an Aluminiumoxid (Aktivität I, neutral, Elutionsmittel *n*-

Hexan) lassen sich 212 mg (3%) **3** abtrennen; weiße Kristalle, Schmp. 146 bis 148° (Methanol).

$C_9H_{14}Br_2O$ (298,0). Ber. C 36,27, H 4,73, Br 53,62.
Gef. C 36,06, H 4,66, Br 53,72.

MS: *m/e* 296 (2,9%, M^+), 217 (39,6%), 199 (4,7%), 162 (35,0%), 137 (30,0%), 119 (63,3%).

IR (CCl_4): 1071 cm^{-1} (CO-Valenzschwingung).

1H -NMR ($CDCl_3$): 4,56 (m, 2 H, $CH-O-CH$, $W_{1/2} = 18$ Hz); 4,16 (m, 2 H, $CHBr$, $J_1 = 12,0$ Hz, $J_2 = J_3 = 4,0$ Hz); 2,4—1,4 (m, 10 H, CH_2).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 81,4 (C-1, C-7); 52,8 (C-2, C-6); 33,8 (C-3, C-5); 25,9 (C-4); 24,3 (C-8, C-9).

1β-Brom-4-methoxy-3α,4α,5,6,7,7α-α-hexahydroindan (2 b)

Zu einer Lösung von 6,1 g (0,05 Mol) **1** in 200 ml Methanol werden unter Rühren bei Raumtemp. zunächst katalytische Mengen H_2SO_4 und dann innerhalb von 15 Min. 8,9 g (0,05 Mol) *NBS* gegeben. Anschließend wird noch 1 Stde. gerührt. Das bei der Aufarbeitung (s. oben) erhältliche Rohprodukt (11,1 g) ergibt bei der Vakuumdestillation 10,5 g (90%) **2 b**; farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,02} 62°, n_D^{20} 1,5164.

$C_{10}H_{17}BrO$ (233,2). Ber. C 51,77, H 7,38, Br 34,42.
Gef. C 51,46, H 7,13, Br 34,21.

MS: *m/e* 232 (1,8%; M^+), 200 (1,0%), 153 (5,2%), 152 (2,9%), 121 (100%), 120 (38,3%).

IR (Film): 2830 cm^{-1} (CH-Valenzschwingung der Methoxygruppe), 1113 cm^{-1} (CO-Valenzschwingung).

1H -NMR ($CDCl_3$): 4,16 (m, 1 H, $CHBr$, $J_1 = 9,8$ Hz, $J_2 = 9,2$ Hz, $J_3 = 5,7$ Hz); 3,35 (m, 1 H, $CHOCH_3$, $W_{1/2} = 24$ Hz); 3,26 (s, 3 H, $-OCH_3$); 2,4—1,4 (m, 12 H, CH_2 und CH).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): 76,9 (C-4); 53,3 ($-OCH_3$); 50,7 (C-1); 42,6 (C-8); 37,8 (C-9); 30,3 (C-2); 23,8 (C-5); 21,9, 21,0, 18,5 (übrige C-Atome).

Durch Chromatographie des Destillationsrückstandes an Aluminiumoxid (Aktivität I, neutral, Elutionsmittel *n*-Hexan) können 0,2 g (3%) **3** isoliert werden; Schmp. 146—148° (Methanol).

1β-Brom-3α,4α,5,6,7,7α-α-hexahydroindan-4-ol-acetat (11)

Zu einer Lösung von 6,1 g (0,05 Mol) **1** in 100 ml Eisessig werden unter Rühren bei Raumtemp. innerhalb von 30 Min. 8,0 g (0,05 Mol) Brom getropft. Anschließend wird noch 2 Stdn. gerührt und dann in 1 l Wasser gegossen. Das nach Extraktion mit *n*-Hexan und üblicher Aufarbeitung verbleibende Rohprodukt ergibt bei der Vakuumdestillation 9,3 g (71%) **11**; farblose Flüssigkeit, Sdp._{0,06} 103—105°, n_D^{20} 1,5292.

$C_{11}H_{17}BrO_2$. Ber. C 50,58, H 6,56, Br 30,60.
Gef. C 50,74, H 6,48, Br 30,51.

MS: *m/e* 217 (0,1%), 201 (4,2%), 200 (3,3%), 181 (0,1%), 122 (10,8%), 121 (100%), 120 (6,7%).

IR (Film): 1737 cm^{-1} (C=O-Valenzschwingung), 1260 cm^{-1} (C—O-Valenzschwingung).

¹H-NMR (CDCl₃): 4,95 (m, 1 H, CHOCOCH₃, $J_1 = 10,5$ Hz, $J_2 = 5,5$ Hz, $J_3 = 5,0$ Hz); 4,15 (m, 1 H, CHBr, $J_1 = 9,5$ Hz, $J_2 = 9,0$ Hz, $J_3 = 5,5$ Hz); 1,96 (s, 3 H, —OCOCH₃); 2,6—1,5 (m, 12 H, CH₂ und CH).

¹³C-NMR (CDCl₃): 72,2 (C-4); 50,5 (C-1); 42,9 (C-8); 38,0 (C-9); 30,5 (C-2); 23,8 (C-5); 21,6, 21,1, 19,4 (übrige C-Atome).

3a α,4α,5,6,7,7a α-Hexahydroindan-4-ol (4)

a) Eine Lösung von 1,55 g (7 mMol) **2 a** in 50 ml Äther wird bei — 70° unter Rühren zu einer Lösung von 2,3 g (0,1 Mol) Na in 100 ml flüssigem NH₃ getropft. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Std. bei dieser Temp. gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Die Vakuumdestillation liefert 0,64 g (65%) **4**; farblose Flüssigkeit, Sdp.₁₁ 103°, n_D^{20} 1,4978 (Lit.¹⁶: Sdp.₁₁ 104°).

Tosylat: Schmp. 79—79,5° (Et₂O) (Lit.^{17, 18}: Schmp. 78—79°).

4-Nitrobenzoat: Schmp. 86—87° (MeOH) (Lit.¹⁶: Schmp. 86°).

b) Analog führt die Reduktion von 2,61 g (10 mMol) **11** mit Na in flüssigem NH₃ zu 1,13 g (81%) **4**; Sdp.₁₀ 101°, n_D^{20} 1,4974.

Tosylat: Schmp. 79,5°.

4-Nitrobenzoat: Schmp. 86°.

1β-Brom-3a α,4α,5,6,7,7a α-hexahydroindan-4-ol (2 a)

Eine Lösung von 1,3 g (5 mMol) **11** und 50 ml absol. Äther wird zu einer Suspension von 0,2 g (5 mMol) LiAlH₄ in 50 ml absol. Äther getropft und 2 Std. unter Rückfluß erhitzt. Danach wird bei 0° vorsichtig mit Wasser und 2N-H₂SO₄ zersetzt und wie üblich aufgearbeitet. Nach Umkristallisation verbleiben 0,8 g (73%) **2 a**; weiße Kristalle, Schmp. 96—97° (*n*-Hexan).

Literatur

3. Mitt.: G. Haufe, M. Mühlstädt und J. Graefe, Mh. Chem. **108**, 199 (1977).
- Aus der Dissertation zur Promotion A, G. Haufe, Karl-Marx-Universität Leipzig, 1975.
- Th. W. Craig, G. R. Harvey und G. A. Berchtold, J. Org. Chem. **32**, 3743 (1967).
- G. Haufe, M. Mühlstädt und J. Graefe, Z. Chem. **16**, 100 (1976).
- H. Stetter und K. Heckel, Chem. Ber. **106**, 339 (1973).
- N. V. Averina, N. S. Zefirov, P. P. Kabzjanskas, S. V. Rogozina, N. K. Sabovaja und N. M. Solbatov, J. Org. Khim. [russ.] **10**, 1442 (1974); Chem. Abstr. **81**, 105341 (1974).
- G. Haufe, M. Mühlstädt und J. Graefe, Mh. Chem. (in Vorbereitung).
- J. Graefe, G. Haufe und M. Mühlstädt, Z. Chem. **16**, 180 (1976).
- G. Nagendrappa und D. Devaprabhakara, Tetrahedron Letters **1970**, 4687.
- S. N. Moorthy, D. Devaprabhakara und K. G. Das, Tetrahedron Letters **1975**, 257.
- D. Devaprabhakara, J. Indian Chem. Soc. **51**, 913 (1974).
- J. K. Sutherland, Tetrahedron **30**, 1651 (1974) und dort zitierte Lit.
- F. Zuccarello, G. Buemi und G. Favini, J. Mol. Struct. **8**, 459 (1971).
- G. Ferguson, J. M. Robertson und G. A. Sim, Proc. Chem. Soc. **1962**, 385.

- ¹⁵ *T. A. Hamor, I. C. Paul, J. M. Robertson und G. A. Sim*, J. Chem. Soc. **1963**, 5502.
- ¹⁶ *W. Hückel, R. Schlüter, W. Doll und F. Reimer*, Ann. Chem. **530**, 166 (1937).
- ¹⁷ *W. Hückel, H. Havekoss, K. Kumenat, D. Ullmann und W. Doll*, Ann. Chem. **533**, 128 (1938).
- ¹⁸ *C. S. Foote und R. B. Woodward*, Tetrahedron **20**, 687 (1964).
- ¹⁹ *E. Kleinpeter, G. Hauje, M. Mühlstädt und J. Graefe*, Org. Magn. Reson. **9**, 105 (1977).
- ²⁰ *J. B. Stothers*, Carbon-13 NMR Spectroscopy. New York-London: Academic Press. 1972.
- ²¹ *G. Hauje, W. Hein und J. Graefe*, J. prakt. Chem. (in Vorbereitung).
- ²² *J. G. Traynham, G. R. Franzen, G. A. Knesel und D. J. Northington, jr.*, J. Org. Chem. **32**, 3285 (1967).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. G. Hauje
Sektion Chemie
Karl-Marx-Universität Leipzig
Liebigstraße 18
DDR-701 Leipzig
Deutsche Demokratische Republik*