

## REAKTION VON *CIS*- UND *TRANS*-DOPPELBINDUNGEN IN C<sub>12</sub>-RING-KOHLLENWASSERSTOFFEN MIT CHLORCARBEN\*†

J. GRAEFE, M. MÜHLSTÄDT, B. BAYERL und W. ENGEWALD

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig

(Received in Germany 10 April 1970; Received in the UK for publication 23 April 1970)

**Zusammenfassung**—Chlorcarben, das intermediär aus Methylchlorid und Methylithium hergestellt wurde, wurde mit *cis*-Cyclododecen (1), *trans*-Cyclododecen (3) und Cyclododecatrien-(1c,5t,9t) (5) umgesetzt. Die Untersuchungen zeigen, dass dieses Carben schneller mit *trans*- als mit *cis*-Doppelbindungen in C<sub>12</sub>-Ring-Kohlenwasserstoffen reagiert. Bei Reaktion mit 1 und bei Angriff der *cis*-Doppelbindung von 5 wird eine kontrathermodynamische Stereoselektivität (bevorzugte Bildung der *endo*-Chlor-Verbindungen 2a und 6a) beobachtet.

**Abstract**—Chlorocarbene, generated intermediately from methylene chloride and methylithium, reacts with *cis*-cyclododecene (1), *trans*-cyclododecene (3), and cyclododecatriene-(1c,5t,9t) (5). The investigations show, that the reaction is faster with *trans* than with *cis* double bonds in C<sub>12</sub> rings. Reaction with 1 and attack of the *cis* double bond of 5, results in contrathermodynamical stereoselectivity (preferential formation of the *endo*-chloro compounds 2a and 6a).

BEI den [2+1]-Cycloadditionen<sup>2</sup> von Cyclododecatrien-(1c,5t,9t) (5), Cyclododecadien-(1c,5t) und Cyclodecadien-(1c,5t) mit Dihalogen-carbenen beobachtet man bei der Bildung der Mono-Addukte stereoselektiven Angriff einer *trans*-Doppelbindung.<sup>3-8</sup> Da es sich bei diesen Umsetzungen um kinetisch kontrollierte Reaktionen handelt, sollte die unterschiedliche Stabilität der Übergangszustände bei Angriff einer *cis*- oder einer *trans*-Doppelbindung ausschlaggebend für die relativen Reaktivitätsunterschiede sein. In diesem Zusammenhang erschien es interessant, [2+1]-Cycloadditionen von 5 sowie *cis*-(1) und *trans*-Cyclododecen (3) mit monosubstituierten Carbenen zu untersuchen, haben doch Arbeiten von Closs und Moss<sup>9-11</sup> sowie von Schöllkopf<sup>12-16</sup> über Umsetzungen solcher Spezies mit einigen aliphatischen und alicyclischen Olefinen zu Vorstellungen über die Natur der dabei durchlaufenen Übergangszustände geführt, deren Übertragung auf Reaktionen von 5, Cyclododecadien-(1c,5t) und Cyclodecadien-(1c,5t) unter Umständen zur Klärung des bei diesen Olefinen zu beobachtenden stereoselektiven Verlaufs von *cis*-Additionen beitragen könnte. Zunächst soll über Umsetzungen von 1, 3 und 5 mit Chlorcarben berichtet werden. Dabei soll hier nicht unterschieden werden, ob die Carbenübertragung über ein freies Carben, einen Carben-Salz-Komplex oder ein Carbenoid verläuft.

\* Reaktion von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen in C<sub>12</sub>-Ring-Kohlenwasserstoffen mit Carbenen, V. Mitteilung; IV. Mitteilung vgl.<sup>1</sup>

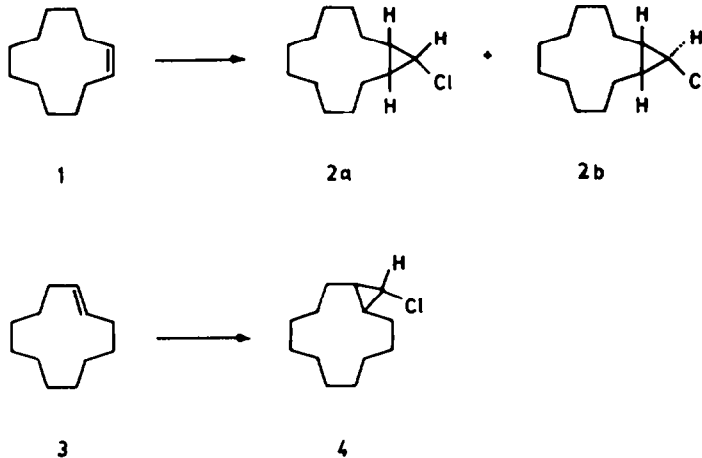
† Teilweise entnommen der Diplomarbeit von B. Bayerl, Leipzig 1969.

## ERGEBNISSE

*cis*- (1) und *trans*-Cyclododecen (3) wurden in Anlehnung an Closs<sup>17, 18</sup> bei 25° mit Chlorcarben umgesetzt, das durch  $\alpha$ -Eliminierung von Chlorwasserstoff aus Methylchlorid mittels Methyllithium in Äther dargestellt wurde. Das Methyllithium wurde aus Methylbromid und Lithium bei -10° in Äther hergestellt; der Verwendung von Methylbromid wurde gegenüber der von Methyljodid der Vorzug gegeben, um als Nebenreaktionen ablaufende Alkylierungen, die durch Lithiumjodid begünstigt werden, zu unterdrücken.

Aus 1 wurde auf diese Weise ein Gemisch von *endo,cis*-13-Chlor-bicyclo [10.1.0] tridecan (2a) und *exo,cis*-13-Chlor-bicyclo [10.1.0] tridecan (2b) im Verhältnis von 11.5 : 1.0 erhalten. Die Bestimmung dieses Verhältnisses erfolgte durch gaschromatographische Analyse (vgl. Experimentelles) des undestillierten Reaktionsprodukts, wobei angenommen wurde, dass beide Verbindungen dieselbe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Die Strukturzuordnung der Isomeren war mittels der H-NMR-Spektroskopie möglich, die zudem eine Überprüfung des gaschromatographisch ermittelten Verhältnisses gestattete.

Wie eine Vielzahl von Untersuchungen zeigt, ist in Cyclopropanen die vicinale Spin-Spin-Kipplung *trans*-ständiger Wasserstoffatome kleiner als die *cis*-ständiger (vgl. z. B.<sup>9, 19-23</sup>). Daraus folgt, dass im  $A_2X$ -Spektrum der Cyclopropane 2a und 2b  $J_{AX}(2a) > J_{AX}(2b)$  ist. Das H-NMR-Spektrum des Isomergemisches weist nun zwei dem  $H_x$  (an C-13!) entsprechende Triplets bei  $\delta = 3.03$  ppm ( $^3J = 7.6$  Hz) und  $\delta = 2.23$  ppm ( $^3J = 3.5$  Hz) auf, die demzufolge in dieser Reihenfolge 2a bzw. 2b zugeordnet werden müssen. Das durch Integration ermittelte Flächenverhältnis dieser Signale von 11:1 entspricht innerhalb der Fehlergrenze dem gaschromatographisch ermittelten Isomerenverhältnis.



Die aus den Kopplungskonstanten abgeleitete Zuordnung der Strukturen für 2a und 2b wird auch durch die unterschiedliche chemische Verschiebung des *exo*-Wasserstoffatoms von 2a und des *endo*-Wasserstoffatoms von 2b bestätigt: Wie von Schöllkopf<sup>14, 15</sup> vermutet und von Longone<sup>24</sup> später auch quantitativ gezeigt wurde, erfährt infolge der Anisotropie einer C—C-Bindung ein zu dieser *trans*-ständiges Cyclopropylproton verminderte, ein zu dieser *cis*-ständiges Cyclopropylproton dagegen

verstärkte Abschirmung. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei der Reaktion von **1** mit Chlorcarben die Bildung des *endo*-Isomeren **2a** gegenüber der des *exo*-Isomeren **2b** eindeutig bevorzugt ist.

Aus **3** wurde mit Chlorcarben eine einheitliche Verbindung erhalten, der die Struktur eines *trans*-13-Chlor-bicyclo [10.1.0] tridecans (**4**) zuzuschreiben ist. Das H-NMR-Spektrum von **4**, dessen Cyclopropylprotonen ein ABX-Spektrum ergeben, weist für H<sub>X</sub> ein Quartett bei δ=2.68 ppm auf.

Desweiteren wurde die relative Reaktivität von **1** und **3** gegenüber Chlorcarben aus Konkurrenzversuchen bestimmt. Da die Reaktionsprodukte **2** und **4** unter den Reaktionsbedingungen stabil sind, also keine Veränderung des Produktverhältnisses durch Folgereaktionen eintritt, gilt für die Konkurrenzkonstante  $k_{rel}$  die vereinfachte Beziehung<sup>25</sup>

$$k_{rel} = \frac{k}{k_0} = \frac{O_0 P}{O P_0}$$

mit  $O_0/O$  = Standardolefin/Olefin [Mol/Mol] und  $P/P_0$  = Olefin-Addukt/Standardolefin-Addukt [Mol/Mol], vorausgesetzt, dass man einen genügend grossen Überschuss der Olefine einsetzt. Bei Verwendung einer äquimolaren Mischung der beiden Olefine vereinfacht sich diese Beziehung zu  $k_{rel} = P/P_0$ . Unter den oben geschilderten Bedingungen wurde so ein zehnfacher Überschuss einer äquimolaren Mischung von **1** und **3** mit Chlorcarben umgesetzt. Die Zusammensetzung des Produktgemisches wurde gaschromatographisch bestimmt (Verhältnis **2a**: **2b**: **4**). Mittels quantitativer, NMR-Messungen war ebenfalls eine Bestimmung des Verhältnisses von **2a** und **4** möglich; die quantitative Bestimmung von **2b** im Gemisch war infolge beträchtlicher Überlappung des entsprechenden H<sub>X</sub>-Signals mit anderen Protonensignalen nicht durchführbar. Bezieht man die so ermittelte relative Reaktivität auf  $k_{rel}(\mathbf{3})=1.00$ , ergibt sich  $k_{rel}(\mathbf{1})=0.66$ . In der Reaktion mit Chlorcarben zeichnet sich demnach das *trans*-Olefin **3** gegenüber dem *cis*-Olefin **1** durch eine deutlich gesteigerte Reaktivität aus.

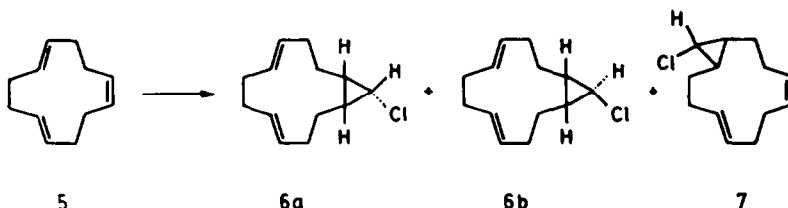
Will man die Bildung von **4** mit der des *endo*-Addukts **2a** und der des *exo*-Addukts **2b** vergleichen, empfiehlt es sich, bei den letzteren durch Einführung eines statistischen Korrekturfaktors von 2 die verminderte Wahrscheinlichkeit des richtigen Zusammentreffens der Reaktionspartner in Rechnung zu stellen.<sup>26</sup> Damit ergeben sich:

$$k_{kor}(\mathbf{2a}) = 1.21,$$

$$k_{kor}(\mathbf{2b}) = 0.11.$$

In der Reihenfolge **2a** > **4** > **2b** fällt also die Bildungsgeschwindigkeit der Addukte ab.

Statistischen Angriff vorausgesetzt, sollten bei der Reaktion von Cyclododecatrien-(1c,5t,9t) (**5**) *cis*-13-Chlor-bicyclo [10.1.0] tridecadien-(4t,8t) (**6**)—dieses als Gemisch von *endo*- (**6a**) und *exo*-Verbindung (**6b**)—und *trans*-13-Chlor-bicyclo[10.1.0] tridecadien-(4c,8t) (**7**) im Verhältnis 1:2 gebildet werden; bei Verwendung eines genügend grossen Überschusses an **5** sollte dabei die Bildung der Bis- und Tris-Addukte nicht zu beobachten sein (vgl. z. B.<sup>3</sup>). Tatsächlich zeigt die gaschromatographische Untersuchung eines auf vorstehend beschriebene Weise dargestellten Addukts, dass **6a**, **6b** und **7** im Verhältnis 22.5:3.0:74.5 gebildet worden waren. Die strukturelle Zuordnung der Produkte wurde getroffen, indem zum einen das Gemisch in Anlehnung an Closs<sup>18</sup> bei -70° mit Natrium in flüssigem Ammoniak reduziert wurde, wobei die bereits früher dargestellten *cis*-Bicyclo [10.1.0] tridecadien-(4t,8t)<sup>3,4</sup> und



*trans*-Bicyclo [10.1.0] tridecadien-(4c,8t)<sup>3,4,6,28</sup> im Verhältnis 25.5:74.5 erhalten wurden, und indem zum ändern das Verhältnis von **6a** und **7** durch quantitative H-NMR-Messungen bestimmt wurde ( $H_x$ -Signale bei  $\delta = 2.99$  ppm,  $^3J = 7.0$  Hz, bzw.  $\delta = 2.60$  ppm). Zu gleichen Befunden kamen wir auch, wenn das Gemisch von **6** und **7** in Gegenwart von Platindioxid bei Raumtemperatur und Normaldruck zu einem solchen von **2** und **4** hydriert und dieses analysiert wurde (vgl. oben).

Diese Ergebnisse zeigen, dass Chlorcarben **5** bevorzugt an einer *trans*-Doppelbindung angreift. Unter Berücksichtigung eines statistischen Faktors, der die unterschiedliche Zahl von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen in **5** in Rechnung stellt, ergibt sich  $k_{cis}/k_{trans} = 0.68$ \* Beim Angriff der *cis*-Doppelbindung ist dabei ebenso wie bei **1** die Bildung des *endo*-Addukts bevorzugt  $k_{exo}/k_{endo} = 0.13$ .

#### DISKUSSION

Die aufgeführten Beispiele zeigen, dass sich  $C_{12}$ -Ring-Olefine mit Chlorcarben glatt in einer [2+1]-Cycloaddition umsetzen. Ist, wie bei Reaktion von **1** oder bei Angriff der *cis*-Doppelbindung von **5**, die Bildung zweier epimerer Chlorcyclopropane möglich, beobachtet man kontrathermodynamische Stereoselektivität: Die infolge von Wechselwirkungen nichtgebundener Atome energiereichere *endo*-13-Chlor-Verbindung wird bevorzugt gebildet. Dieses Verhalten entspricht dem aliphatischer Olefine<sup>9, 17</sup> und lässt sich nach den eingangs erwähnten Vorstellungen über die Natur der Übergangszustände erklären, denen zufolge wegen des elektrophilen Charakters des Carbens die Kohlenstoffatome der Doppelbindung eine positive und das des Carbens eine negative Partialladung annehmen; die positive Ladung der beiden Kohlenstoffatome der Doppelbindung sollte von benachbarten Alkylgruppen durch Hyperkonjugation oder induktive Effekte partiell übernommen werden, eine ähnliche Delokalisierung der negativen Ladung des Carben-Kohlenstoffatoms sollte durch induktive Effekte des an diesen gebundenen Substituenten möglich sein. Infolge geringerer Ladungstrennung ist dann der zum *endo*-Addukt führende Übergangszustand energieärmer als der das *exo*-Addukt liefernde. Diese durch elektrostatische Effekte bedingten Energieunterschiede werden durch Wirkung von Dispersionskräften und "charge transfer"-Wechselwirkungen gegebenenfalls noch verstärkt.

Wie die Untersuchungen weiterhin ergaben, zeichnen sich bei Umsetzung mit Chlorcarben in  $C_{12}$ -Ring-Olefinen *trans*-Doppelbindungen gegenüber *cis*-Doppelbindungen durch gesteigerte Reaktivität aus. Das zeigen sowohl Konkurrenzversuche mit **1** und **3** ( $k_{cis}/k_{trans} = 0.66$ ) als auch die Selektivität des Angriffs bei der Reaktion von **5** ( $k_{cis}/k_{trans} = 0.68$ ) und Cyclododecadien-(1c,5t) ( $k_{cis}/k_{trans} = 0.63$ ). Dieser Befund

\* Analog konnte inzwischen auch gezeigt werden, dass Chlorcarben selektiv die *trans*-Doppelbindungen von Cyclododecadien-(1c,5t) ( $k_{cis}/k_{trans} = 0.63$ ) und Cyclodecadien-(1c,5t) ( $k_{cis}/k_{trans} = 0.235$ ) angreift; J. Graefe, B. Bayerl und M. Mühlstädt, unveröffentlichte Versuche.

steht im Gegensatz zu dem in der aliphatischen Reihe beobachteten Verhalten *cis/trans*-isomerer Olefine—nach Untersuchungen von Closs und Schwartz<sup>26</sup> hat für die Butene-(2)  $k_{cis}/k_{trans}$  den Wert 2.02\*—entspricht aber dem Verhalten der C<sub>12</sub>-Ring-Olefine gegenüber anderen Carbenen wie Methoxycarben<sup>29</sup> und Dihalogencarbenen<sup>3-7,30</sup> und in der Simmons-Smith-Reaktion<sup>28,31</sup>.† Dabei ist ersichtlich, dass ebenso wie bei der Reaktion mit Dichlorcarben die Einführung weiterer Doppelbindungen die relative Reaktivität von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen nicht entscheidend verändert.<sup>30</sup>

Welche Faktoren bei den C<sub>12</sub>-Ring-Olefinen die im Vergleich zu aliphatischen Olefinen veränderten Reaktivitätsverhältnisse bedingen, ist bislang noch unklar. Ausschliessen kann man wohl die Vermutung, dass entsprechend den von Schöllkopf<sup>16</sup> entwickelten Vorstellungen infolge möglichen carbenoiden Charakters von Chlorcarben, das aus Methylchlorid und Methyllithium erzeugt wird, die Addition an eine *cis*-Doppelbindung sterisch erschwert ist, steht doch dem entgegen, dass auch bei der Umsetzung mit Dichlorcarben, das aus Chloroform und Kalium-*t*-butylat oder dem Natriumsalz der Trichloressigsäure hergestellt wurde—hier sollte jeweils ein freies Carben Zwischenstufe sein—selektiver Angriff der *trans*-Doppelbindung zu beobachten ist. Einen Hinweis auf mögliche Ursachen geben Arbeiten von Ganis und Dunitz,<sup>32</sup> von McPhail und Sim<sup>33</sup> sowie von Allen und Rogers,<sup>34</sup> die eine sp<sup>2</sup>-sp<sup>2</sup>-Torsion von *trans*-Doppelbindungen in mittleren Ringen nachweisen, durch die Reaktivitätsunterschiede erklärt werden könnten (vgl. z. B.<sup>35</sup>). Das vorliegende Material über Struktur und Reaktivität cyclischer Olefine der Ringgrössen C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub>, C<sub>13</sub> usf. reicht jedoch noch nicht aus, um solche und weitergehende Vorstellungen verallgemeinern zu können.

#### EXPERIMENTELLES

Die Aufnahme der H-NMR-Spektren erfolgte mit einem Spektrometer HA-100 (Varian Associates); als innerer Standard diente HMDS, als Lösungsmittel wurde CCl<sub>4</sub> verwendet. Die gaschromatographischen Analysen wurden an einem Gerät vom Typ Varian Aerograph Moluline 1868/4 (Varian Associates) unter Verwendung eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors durchgeführt. Es wurden folgende stationäre Phasen verwendet: 15% DC 550 bzw. 10% DC 710, jeweils auf Chromosorb W-NAW (60–80 mesh); Säulenabmessungen: 10' × 1/4"; Säulentemperatur: 200°; Trägergas: Wasserstoff.

*cis*-13-Chlor-bicyclo[10.10]tridecan (2) (Gemisch aus *endo*-2a und *exo*-2b). Eine Lösung von 4.4 g (0.2 Mol) Methyllithium in Äther (ca 1.3 m), hergestellt aus Methylbromid und Lithium, wurde innerhalb von 2 Std. bei 25° zu einer Mischung von 116.2 g (0.7 Mol) 1 und 50.4 g (0.6 Mol) frisch destilliertem Methylchlorid in 100 ccm abs. Äther gegeben. Nach beendeter Reaktion wurde vorsichtig mit Eiswasser zersetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde im Vakuum unter Verwendung einer 30 cm-Vigreux-Kolonnen überschüssiges 1 abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Dabei wurden 13.8 g (32%) 2 erhalten. Sdp.<sub>1</sub> 111–112°;  $n_D^{20}$  1.5051. (Gef: C, 72.93; H, 10.42; Cl, 17.03. C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>Cl erfordert: C, 72.71; H, 10.69; Cl, 16.55%). Die gaschromatographische Analyse zeigte, dass 2a und 2b im Verhältnis 92:8 entstanden waren. Beim Stehenlassen des Produkts schieden sich nach einiger Zeit Kristalle aus, die aus Alkohol umkristallisiert werden konnten und sich als 2a erwiesen. Schmp. 45° (Äthanol; korr.).

*trans*-13-Chlor-bicyclo[10.1.0]tridecan (4). Die Darstellung erfolgte analog zu 2 aus 99.6 g (0.6 Mol)

\* Bei Darstellung des Chlorcarbens aus Methylchlorid und Lithiumalkylen. Erzeugt man das Carben jedoch bei –30° aus Chlordiazomethan, ergibt sich ein Wert von 0.91.<sup>27</sup>

† Auch ein Vergleich des Verhältnisses der Bildungsgeschwindigkeiten von 2a und 4 (1.21) mit dem für die entsprechenden 1-Chlor-2,3-dimethyl-cyclopropane bestimmten Wert von 3.47<sup>26</sup> deutet auf die veränderte Reaktionsfähigkeit der C<sub>12</sub>-Ring-Olefine hin.

3, 50.4 g (0.6 Mol) Methylenchlorid und 4.4 g (0.2 Mol) Methyllithium in Äther. Bei der Aufarbeitung wurden 16.9 g (39.5%) **4** erhalten.  $\text{Spd.}_{1,2}$  115–116°;  $n_D^{20}$  1.5017. (Gef: C, 72.54; H, 10.49; Cl, 16.55.  $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{Cl}$  erfordert: C, 72.71; H, 10.69; Cl 16.55%).

13-Chlor-bicyclo[10.1.0]tridecadien-(4,8) (Gemisch aus *endo-cis*-(**6a**), *exo-cis*-(**6b**) und *trans*-(**7**)). Entsprechend der für die Synthese von **2** gegebenen Vorschrift wurden 162 g (1.0 Mol) **5** mit 84 g (1.0 Mol) Methylenchlorid und 8.8 g (0.4 Mol) Methyllithium in Äther (ca 1.5 m) umgesetzt. Bei der Destillation wurden 34.4 g (41%) eines farblosen viscosen Produkts erhalten, welches nach gaschromatographischer Analyse frei von Verunreinigungen war und aus **6a**, **6b** und **7** im Verhältnis 22.5:3.0:74.5 bestand.  $\text{Sdp.}_{0.5}$  100–101°;  $n_D^{20}$  1.5228. (Gef: C, 73.89; H, 8.91; Cl, 16.76.  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}$  erfordert: C, 74.23; H, 9.03; Cl, 16.81%). Die Hydrierung von 5.25 g (25 mMol) des Gemisches aus **6a**, **6b** und **7** in 200 ccm Methanol in Gegenwart von Platindioxid unter Normalbedingungen lieferte unter Aufnahme der für zwei Doppelbindungen berechneten Wasserstoffmenge in quantitativer Ausbeute ein Gemisch aus **2a**, **2b** und **4**, dessen Zusammensetzung innerhalb der Fehlergrenze den erwarteten Werten entsprach.

Das Gemische der 13-Chlor-bicyclo [10.1.0] tridecadiene-(4,8) (2.25 g; 25 mMol) in 25 ccm Äther wurde bei –70° unter Rühren innerhalb von 30 Min. zu einer Lösung von 1.15 g (0.05 g-Atom) Na in 75 ccm Ammoniak zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Gemische noch 1 Std. bei –70° gerührt, anschliessend mit Ammoniumchlorid versetzt und nach Abdampfen des Ammoniaks wie üblich aufgearbeitet. Dabei wurden 4.0 g (92%) eines Gemisches von *cis*-Bicyclo [10.1.0] tridecadien-(4c,8t) und *trans*-Bicyclo [10.1.0] tridecadien-(4c,8t) im Verhältnis von 25.5:74.5 erhalten (gaschromatographische Identifizierung nach der Methode des inneren Standards).

Für die Anfertigung der Mikroanalysen möchten wir Herrn Dipl.-Chem. R. Martin, für die Aufnahme der H-NMR-Spektren Herrn Dipl.-Chem. H. J. Köhler herzlich danken.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> M. Mühlstädt und J. Graefe, *Z. Chem.* **9**, 303 (1969)
- <sup>2</sup> Zur Klassifizierung von Cycloadditionen vgl. R. Huisgen, *Angew. Chem.* **80**, 329 (1968); *Ibid.* Internat. Edit. **7**, 321 (1968)
- <sup>3</sup> M. Mühlstädt und J. Graefe, *Chem. Ber.* **99**, 1192 (1966)
- <sup>4</sup> M. Mühlstädt und J. Graefe, *Z. Chem.* **8**, 299 (1968)
- <sup>5</sup> J. M. Locke und E. W. Duck, *Chem. & Ind.* 1727 (1965)
- <sup>6</sup> H. Nozaki, S. Kato und R. Noyori, *Canad. J. Chem.* **44**, 1021 (1966)
- <sup>7</sup> J. Graefe und M. Mühlstädt, *Z. Chem.* **9**, 23 (1969)
- <sup>8</sup> J. Graefe und M. Mühlstädt, *Tetrahedron Letters* 3431 (1969)
- <sup>9</sup> G. L. Closs, R. A. Moss und J. J. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4985 (1962)
- <sup>10</sup> G. L. Closs und R. A. Moss, *Ibid.* **86**, 4042 (1964)
- <sup>11</sup> R. A. Moss, *J. Org. Chem.* **30**, 3261 (1965)
- <sup>12</sup> U. Schöllkopf, *Chem. Engng. News* **41**, 42 (1963)
- <sup>13</sup> U. Schöllkopf, A. Lerch und J. Paust, *Chem. Ber.* **96**, 2266 (1963)
- <sup>14</sup> U. Schöllkopf und W. Pitteroff, *Ibid.* **97**, 636 (1964)
- <sup>15</sup> U. Schöllkopf und J. Paust, *Ibid.* **98**, 2221 (1965)
- <sup>16</sup> U. Schöllkopf und H. Görth, *Liebigs Ann. Chem.* **709**, 97 (1967)
- <sup>17</sup> G. L. Closs und L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 4996 (1959)
- <sup>18</sup> G. L. Closs und L. E. Closs, *Ibid.* **82**, 5723 (1960)
- <sup>19</sup> J. D. Graham und M. T. Rogers, *Ibid.* **84**, 2249 (1962)
- <sup>20</sup> K. B. Wiberg und B. J. Nist, *Ibid.* **85**, 2788 (1963)
- <sup>21</sup> D. J. Patel, M. E. Howden und J. D. Roberts, *Ibid.* **85**, 3218 (1963)
- <sup>22</sup> H. M. Hutton und T. Schaefer, *Canad. J. Chem.* **41**, 684, 1623, 2429 (1963)
- <sup>23</sup> U. Schöllkopf, G. J. Lehmann, J. Paust und H. D. Härtl, *Chem. Ber.* **97**, 1527 (1964)
- <sup>24</sup> D. T. Longone und A. H. Miller, *Chem. Commun.* 447 (1967)
- <sup>25</sup> Vgl. R. Huisgen, in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Band III/1, S. 144. Thieme-Verlag, Stuttgart (1955)
- <sup>26</sup> G. L. Closs und G. M. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5729 (1960)
- <sup>27</sup> G. L. Closs und J. J. Coyle, *Ibid.* **87**, 4270 (1965)

- <sup>28</sup> H. Nozaki, M. Kawanisi und R. Noyori, *J. Org. Chem.* **30**, 2216 (1965)
- <sup>29</sup> J. Graefe, B. Bayerl und M. Mühlstädt, in Vorbereitung
- <sup>30</sup> J. Graefe, M. Mühlstädt und P. Juhl, *Z. Chem.* **10**, 192 (1970)
- <sup>31</sup> E. S. Balenkowa, G. P. Kotschnowa und S. I. Chromow, *Neftekhimia* **9**, 29 (1969)
- <sup>32</sup> P. Ganis und J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **50**, 2379 (1967); J. D. Dunitz, Privatmitteilungen
- <sup>33</sup> A. T. McPhail und G. A. Sim, *J. Chem. Soc. B*, 112 (1966)
- <sup>34</sup> F. H. Allen und D. Rogers, *Chem. Commun.* 588 (1967)
- <sup>35</sup> F. H. Allen, E. D. Brown, D. Rogers und J. K. Sutherland, *Ibid.* 1116 (1967)