

Carbene durch thermische Cycloeliminiierung

Von Reinhard W. Hoffmann^[*]

Das zunehmende Interesse an Carbenen verlangt Methoden, mit denen man diese Zwischenstufen in unimolekularen Zerfallsprozessen – gegebenenfalls in der Gasphase – ohne störende Nebenprodukte erzeugen kann. Dazu haben sich neben dem Zerfall von Diazoverbindungen thermische Cycloeliminiierungen aus Carbo- und Heterocyclen ungerader Gliederzahl bewährt. In diesem Fortschrittsbericht werden Probleme, strukturelle Voraussetzungen und Anwendungsbreite derartiger Cycloeliminiierungsreaktionen diskutiert. Am Beispiel der anderweitig nur sehr schlecht zugänglichen Dialkoxycarbene lassen sich die Vorteile der Carbenerzeugung durch thermische Cycloeliminiierung aufzeigen.

1. Einleitung

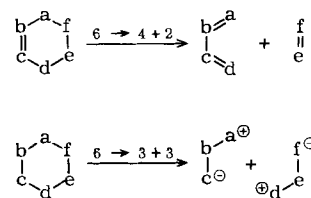
Unter einer Cycloeliminiierung versteht man die Spaltung eines Carbo- oder Heterocyclen in zwei oder mehrere, normalerweise unabhängige Bruchstücke. Damit ist die Cycloeliminiierung als die Umkehrung einer Cycloaddition definiert. Sie kann wie diese^[1] klassifiziert werden und unterliegt ebenso den Auswahlregeln^[2], die durch die Erhaltung der Orbitalsymmetrie bedingt sind.

Cycloeliminiierungen aus einem Cyclen mit gerader Gliederzahl können zu Fragmenten führen, die jeweils eine gerade Anzahl ehemaliger Ringglieder enthalten, wobei die Retro-Diels-Alder-Reaktion als Beispiel für eine $[6 \rightarrow 4 + 2]$ -Cycloeliminiierung gelten kann. Da geradzahlige Fragmente, wie $>C=C<$, $N \equiv N$, $>C \equiv C-C \equiv C<$ valenzmäßig abgesättigt und damit relativ energiearm sind, ist eine $[6 \rightarrow 4 + 2]$ -Cycloeliminiierung normalerweise vor einer $[6 \rightarrow 3 + 3]$ -Cycloeliminiierung^[3] bevorzugt, die zu ungeradzahligen Fragmenten führt.

Ungeradzahlige Fragmente sind im allgemeinen^[4] valenzmäßig nicht abgesättigt und deswegen reaktive Zwischenstufen wie z. B. 1,3-Dipole, Carbene oder Nitrene. Die Cycloeliminiierung aus Cyclen ungerader Gliederzahl muß zwangsläufig ein ungeradzahliges Fragment ergeben.

Cycloeliminiierungen führen in einer gekoppelten Reaktion zu zwei oder mehr Fragmenten^[5]. Ist eines der Fragmente

eine energiereiche, reaktive Zwischenstufe, so läßt sich trotzdem eine thermische Cycloeliminiierung unter relativ milden Bedingungen erreichen, sofern das andere Fragment



thermodynamisch sehr stabil ist, wie etwa molekularer Stickstoff oder Benzol, denn bei derartigen Cycloeliminiierungen ermöglicht die exotherme Bildung des stabilen Fragments die endotherme Bildung der reaktiven Zwischenstufe.

Cycloeliminiierungen werden lediglich durch thermische oder photochemische Zufuhr von Energie ausgelöst und bedürfen nicht der Anwesenheit weiterer Reagentien. Aus diesen und den vorher genannten Gründen folgt, daß Cycloeliminiierungen die Erzeugung bifunktioneller reaktiver Zwischenstufen in Abwesenheit störender Reaktionspartner in idealer Weise gestatten, so daß sich auf diese Weise intra- und intermolekulare Stabilisierungsreaktionen von Carbenen und 1,3-Dipolen, aber auch von torsionsgespannten Alkenen, winkelgespannten Cycloalkenen und von Dehydroaromaten untersuchen lassen.

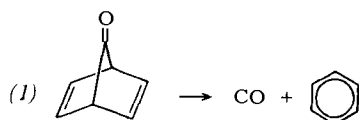
Im folgenden sind die bisher gewonnenen Erfahrungen über die Erzeugung von Carbenen durch thermische

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Lahnberge

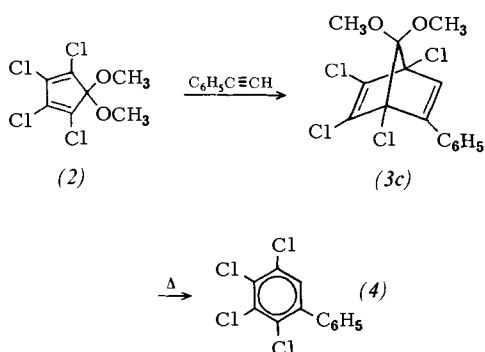
Cycloeliminierungen zusammengefaßt, während der nachstehende Fortschrittsbericht^[6] eine Übersicht über photochemische Cycloeliminierungen gibt.

2. Cycloeliminierungen aus Norbornadienen

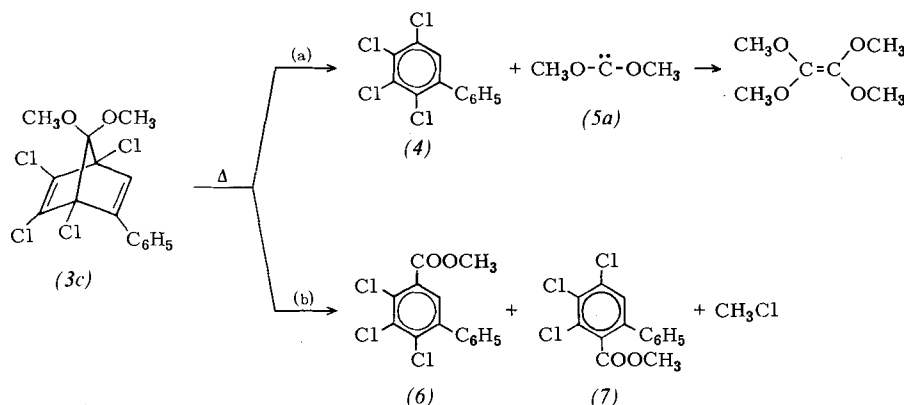
Die thermische [5→4+1]-Cycloeliminierung von Kohlenmonoxid aus Norbornadienon (1) verläuft derart leicht, daß (1) bisher nur als reaktive Zwischenstufe abgefangen^[7], nicht aber isoliert werden konnte^[8].



Demnach sollte auch die Cycloeliminierung von Carbenen, die dem Kohlenmonoxid strukturell nahestehen, unter milden Bedingungen möglich sein. Im Einklang mit dieser Annahme wurde bei der Diels-Alder-Addition von (2) an Phenylacetylen nicht (3c), sondern (4) erhalten^[9].



Die Nacharbeitung^[10, 11] ergab, daß sich (3c) bei schonender Reaktionsführung isolieren läßt. Erst bei 100–150 °C zersetzt sich die Substanz, wobei (4) und, als Folgeprodukt des Dimethoxycarbens (5a), Tetramethoxy-äthylen entstand (siehe Schema 1).



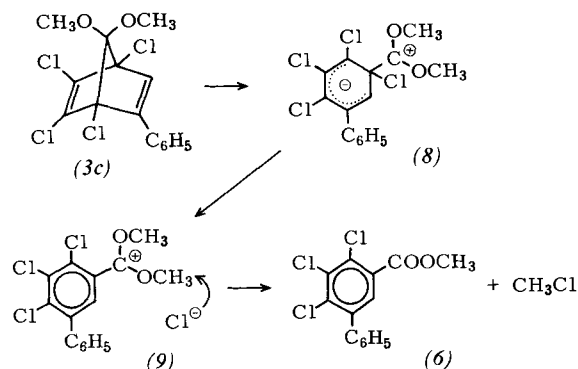
Schema 1

Mit dieser thermischen Cycloeliminierung des Carbens (5a) konkurriert eine Öffnung der Brücke zu den Estern (6) und (7).

Bei der Thermolyse der cyclischen Acetale (3j)–(3n) entstehen entsprechend β-Chloralkylester. Die Konkurrenz von Ringöffnung und Cycloeliminierung ist typisch für die Thermolyse einer Vielzahl von 1,2,3,4-Tetrachlor-7,7-dialkoxy-norbornadienen, wie Tabelle 1 zeigt.

Die nähere Untersuchung der thermischen Zersetzung von (3c) zeigte^[11], daß sie nach erster Ordnung verläuft und daß die Geschwindigkeit der Cycloeliminierung [Weg (a)] kaum von der Polarität des Lösungsmittels abhängt ($k_{\text{CH}_3\text{CN}}/k_{\text{Cyclohexan}} \approx 4$), während die Ringöffnung [Weg (b)] durch polare Solventien stark begünstigt wird ($k_{\text{CH}_3\text{CN}}/k_{\text{Cyclohexan}} \approx 400$). Demnach kann man durch geeignete Wahl des Lösungsmittels die Konkurrenz zwischen den Wegen (a) und (b) steuern (vgl. Tabelle 2), wobei in unpolaren Medien die Cycloeliminierung überwiegt.

Die Begünstigung der Ringöffnung von (3c) durch polare Lösungsmittel wird aus der Annahme verständlich, daß die Bildung von (6) mit der geschwindigkeitsbestimmenden Öffnung von (3c) zum Zwitterion (8) beginnt. (8) entspricht der Zwischenstufe einer nucleophilen aromatischen Substitution und dürfte deswegen leicht unter Abspaltung von Chlorid über (9) in (6) umgewandelt werden^[17]. Bei der Pyrolyse von 1,2,3,4-Tetrachlor-7,7-dimethoxynorbornadien (3a) in Äthanol wurde etwas 2,3,4-Trichlorbenzoesäure-äthylester isoliert, der offensichtlich aus einem (9) analogen Kation entstanden war. Es kann sich dabei nicht



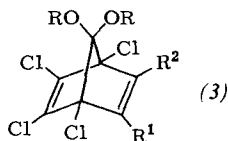
um eine Umesterung einmal gebildeten Methylesters handeln, denn diese verläuft unter den herrschenden Bedingungen zu langsam^[12].

Die Ringöffnung [Weg (b)] wird nicht nur durch polare Solventien, sondern auch durch Substituenten am Ring begünstigt, die eine negative Ladung stabilisieren. So tritt

Weg (b) bei der Thermolyse von (3b) im Vergleich zu der von (3a) deutlich hervor. Schließlich resultieren bei der Umsetzung von (2) mit Acetylendicarbonsäureester [über das Addukt (3), $R^1 = R^2 = \text{COOCH}_3$] nur noch ringgeöffnete Produkte^[18–20]. (Ähnliche Beobachtungen finden sich bei^[21, 22].)

als zu der aus (3a)^[10, 21], da der Zuwachs an Aromatisierungsenergie geringer als bei der Bildung von (4) ist. Entsprechend setzte (12) erst oberhalb 450°C in guter Ausbeute Difluorcarben frei^[23], das somit weniger stabilisiert sein dürfte als Dimethoxycarben (5a).

Tabelle 1. Produktverteilung bei der thermischen Zersetzung von (3) (vgl. Schema 1).



	2 R	R ¹	R ²	T (°C)	Ausb. (%)		Lit.
					Weg (a)	Weg (b)	
a	2 CH ₃	H	H	85	38	50	[12]
b	2 CH ₃	H	Br	130	27	72	[10]
c	2 CH ₃	H	C ₆ H ₅	100–150	s. Tabelle 2		
d	2 CH ₃	H	CH ₃	160	84	—	[11]
e	2 CH ₃	CH ₂ OAc	CH ₂ OAc	140	60	?	[13, 14]
f	2 CH ₃	CH ₂ OAc	CH(CH ₃)OAc	140	70	?	[13, 14]
g	2 CH ₃	Sn(CH ₃) ₃	Sn(CH ₃) ₃	140	40–60	?	[14, 15]
h	2 CH ₃	—CO—O—CO— [b]		190	[a]	[a]	[16]
i	2 C ₆ H ₅ CH ₂	H	C ₆ H ₅	160–195	[a]	3:1 [a]	[11]
j	—CH ₂ —CH ₂ —	H	H	120	94	2	[12]
k	—CH ₂ —CH ₂ —	H	CH ₃	160	100	—	[11]
l	—CH ₂ —CH ₂ —	H	C ₆ H ₅	130–170	95	?	[11]
m	—CH(CH ₃)—CH(CH ₃)—	H	H	105	72	28	[12]
n	—CH(CH ₃)—CH(CH ₃)—	H	C ₆ H ₅	140–150	80	10	[12]

[a] Produkte dieses Reaktionsweges wurden nur qualitativ nachgewiesen.

[b] Zur Reaktion wurde die freie Dicarbonsäure eingesetzt.

Erwartungsgemäß verläuft die Cycloeliminierung von Dimethoxycarben (5a) um so leichter, je stabiler der ent-

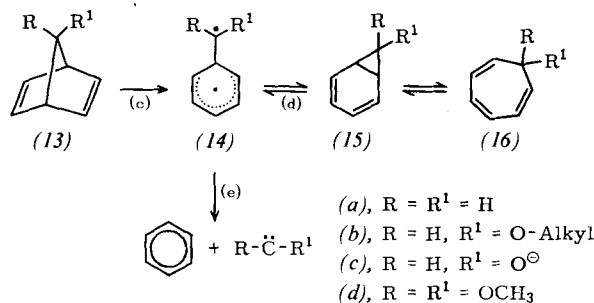
2.1. Zum Mechanismus der Cycloeliminierung

Die Cycloeliminierung eines Carbens aus einem Norbornadien könnte als symmetrie-erlaubte cheletrope Reaktion einstufig verlaufen; sie muß es aber nicht. Dies wird deutlich, wenn man die Cycloeliminierungen aus (3) im Lichte des thermischen Verhaltens anderer Norbornadien-Derivate betrachtet (siehe Schema 2).

Tabelle 2. Verhältnis der Reaktionswege (a):(b) (vgl. Schema 1) bei der Thermolyse von (3c) als Funktion des Lösungsmittels [10, 11].

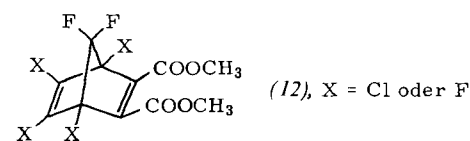
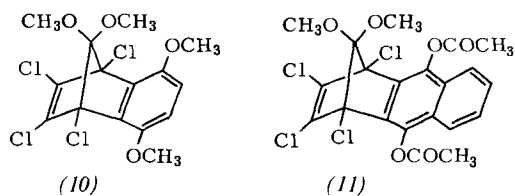
Lösungsmittel	115°C (a):(b)	125–130°C (a):(b)
Cyclohexan	12.6:1	
CCl ₄		1.7:1
in Substanz		1.4:1
1,2-Dimethoxyäthan	0.54:1	
CH ₃ OH	0.31:1	0.65:1
Pyridin		0.41:1
Acetonitril	0.14:1	

stehende Aromat ist. So bedarf es zur Cycloeliminierung aus (10) oder (11) um rund 100°C höherer Temperaturen



Schema 2

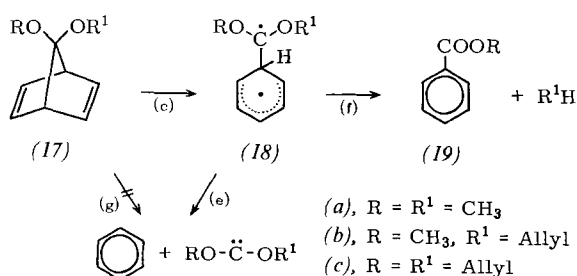
So wird Norbornadien (13a) beim Erhitzen zu Cycloheptatrien (16a) isomerisiert^[24]. Entsprechendes gilt für 7-Alkoxy- (13b) oder 7-Phenyl-norbornadiene^[25] sowie Norbornadien-7-olat (13c)^[25a], wobei die Isomerisierung (13) → (16) über (14) und (15) formuliert wurde^[25, 26]. Dabei zeigt ein Vergleich der zur Umlagerung notwendigen Temperaturen, — (13a): 450°C; Bornadien: 270°C^[27]; (13b): 170°C^[25]; (13c): 25°C^[25a] — daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (13) → (14) durch radikal-stabi-



lisierende Substituenten an C-7 erleichtert wird. Deswegen sollte (13d) besonders leicht isomerisieren; hier aber beobachtete man beim Erhitzen auf 150°C die Cycloeliminierung von Dimethoxycarben (5a)^[28]. Daraus leitet sich die Annahme ab, daß bei der Cycloeliminierung derselbe Schritt (c) wie bei der Isomerisierung durchlaufen wird und geschwindigkeitsbestimmend ist. Dadurch wird unmittelbar verständlich, warum die Cycloeliminierung von (5a) aus (3a) bei um ca. 70°C tieferer Temperatur abläuft als die aus (13d), denn die vier Chlorsubstituenten in (3a) sollten die Bildung der Zwischenstufe (14) erheblich erleichtern.

Nach dieser Vorstellung entscheidet sich erst auf der Stufe (14), ob ein Norbornadien (13) beim Erhitzen zu (16) isomerisiert oder eine Cycloeliminierung erleidet. Da der Ringschluß von (14) zum Norcaradien (15) [Weg (d)] exotherm sein dürfte, kann die Spaltung von (14) [Weg (e)] nur dann mit Weg (d) konkurrieren, wenn sie dank der Stabilität nicht nur des entstehenden Aromaten, sondern auch des Carbens ebenfalls exotherm wird, es sei denn, die Temperaturen werden so hoch gewählt, daß sich das Gleichgewicht zwischen (14) und (16) einstellt (vgl. Abschnitt 3).

Hinweise dafür, daß die Cycloeliminierung des Dialkoxycarbens aus (13d) über (14) als Zwischenstufe verläuft, lassen sich aus intramolekularen Konkurrenzversuchen ziehen, bei denen man eine zusätzliche Verzweigung der Reaktion bei (14) ermöglicht (Schema 3). So kann die Zwischenstufe (18a) \equiv (14d) prinzipiell eine irreversible radikalische Eliminierung zu (19a) erleiden [Weg (f)], der bei der Gasphasen-Pyrolyse von (17a) neben der Cycloeliminierung aber nur geringe Bedeutung zukommt^[28-30].



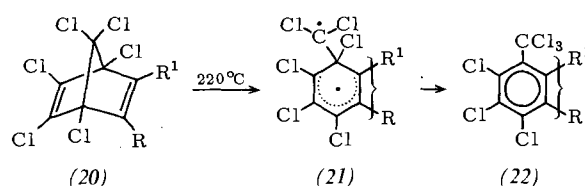
Schema 3

Eine Eliminierung eines Radikals R oder R^1 aus einem Dialkoxyalkyl-Radikal wie (18) sollte aber um so leichter eintreten, je besser R oder R^1 als Radikal stabilisiert ist^[31]. So verliefen bei der Pyrolyse von (17b) die Bildung von (19b) und die Cycloeliminierung des Carbens gleich schnell^[29, 32], während bei (17c) die Bildung von (19c) die Cycloeliminierung überwog. Die Eliminierung des Allyl-Radikals geht also zu Lasten der wohl mit konstanter Geschwindigkeit ablaufenden Carben-Bildung, wie Schema 3 es fordert^[33].

Schließlich können andere, von (14) ausgehende irreversible Reaktionen eine Cycloeliminierung vollständig unterdrücken, wie dies beim Erhitzen von (20) der Fall ist^[11, 34]. Dabei resultierte oberhalb von 220°C eine Umlagerung über (21) zu (22), ohne daß Dichlorcarben abgespalten wurde.

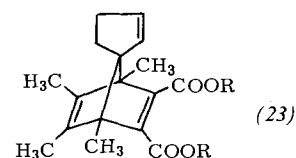
Die These, daß die Cycloeliminierung von Dimethoxycarben (5a) aus (13d) über (14d) verläuft, kann noch durch andere Experimente gestützt werden, denn sehr wahrscheinlich sind auch die Schritte zwischen (14) und (16) in Schema 2 reversibel, wie an einem Derivat mit $R = R^1 = CH_3$ gezeigt werden konnte^[35]. Demnach sollte (14d) unabhängig durch Erhitzen von (16d) zugänglich sein und dieselben Produkte wie die Thermolyse von (13d) ergeben. In der Tat zerfällt (16d) bei 130–350°C in Dimethoxycarben und bis zu 54% Benzol^[36, 37].

Bei der Pyrolyse von (16d) entstehen darüber hinaus Produkte^[38], die bei der Thermolyse von (13d) nicht auftreten. Deswegen kann (16d) keine Zwischenstufe der Pyrolyse von (13d) sein, wie früher vermutet^[25].



R	R^1
ClCH ₂	ClCH ₂
H	ClCH ₂
H	CH ₂ OCOCH ₃
H	COOC ₂ H ₅
H	C ₆ H ₅
COOCH ₃	COOCH ₃

Allerdings könnte durchaus bei der Cycloeliminierung eines nichtstabilisierten Carbens, z.B. von 2-Cyclopenten-1-yliden aus (23) bei 350°C^[39], das Gleichgewicht zwischen den Verbindungen vom Typ (14) und (16) weitgehend eingestellt sein.



Zu derartigen Cycloeliminierungen können nicht nur Norbornadien-Derivate, sondern auch Abkömmlinge des Quadricyclans (24) eingesetzt werden. Wie Tabelle 3 zeigt, bedarf es dazu höherer Temperaturen, so daß man annehmen kann, daß (24) nicht unmittelbar in die Produkte zerfällt, sondern erst nach einer symmetrie-verbotenen Isomerisierung zu (25) einer raschen Cycloeliminierung unterliegt. In der Tat ließ sich (25e) bei der schonenden Pyrolyse von (24e) isolieren^[40].

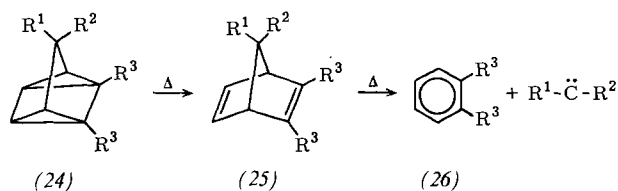
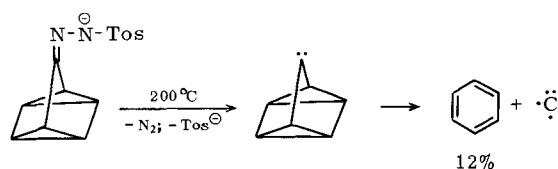


Tabelle 3. Cycloeliminationen aus Quadricyclan-Derivaten (24).

Substrat R ¹	(24) R ²	R ³	T (°C)	(26) Ausb. (%)	weitere Produkte	Lit.
(a)	OCH ₃	OCH ₃	200	[a]	(CH ₃ O) ₂ C=C(OCH ₃) ₂	[41]
(b)	—O—CH ₂ —CH ₂ —O—	COOCH ₃	125	100	CO ₂ , CH ₂ =CH ₂	[41 a]
(c)	—O—CH ₂ —CH ₂ —O—	H	200	95	CO ₂ , CH ₂ =CH ₂	[28]
(d)	—S—CH ₂ —CH ₂ —S—	H	200	75	CS ₂	[28]
(e)	—O—C(CH ₃) ₂ —	COOCH ₃	260	60	(CH ₃) ₂ C=C=O	[40]

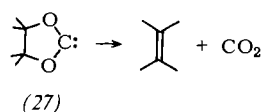
[a] Qualitativ nachgewiesen.

Versieht man die Ein-Kohlenstoff-Brücke des Norbornadiens (oder Quadricyclans) mit einer Carben-Funktion, so ist diese Zwischenstufe energiereich genug, um die Brücke als atomaren Kohlenstoff abzuspalten^[41b].

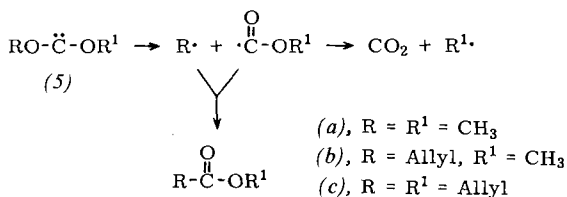


2.2. Die freigesetzten Carbene

In den bisher untersuchten Beispielen wurde meist ein Dialkoxycarben durch Cycloelimination aus einem 7,7-disubstituierten Norbornadien freigesetzt. Führt die Cycloelimination zu einem 1,3-Dioxolan-2-yliden (2-Carben-1,3-dioxolan) (27), so geht dies sofort unter weiterer Cycloelimination^[42] in Kohlendioxid und ein Olefin über^[11, 12, 28, 41 a].

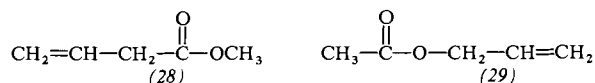


Im Falle des Dimethoxycarbens (5a) hängt die Natur der Folgeprodukte stark von der Reaktionsführung der Cycloelimination ab: Pyrolysiert man (3c) rasch in kondensierter Phase, entsprechend einer hohen Stationärkonzentration an (5a), so dimerisiert das Carben praktisch vollständig zu Tetramethoxyäthylen^[10, 11]. Pyrolysiert man (3c) dagegen in hoher Verdünnung in der Gasphase, so isomerisiert (5a) zu Methylacetat^[10, 11, 28, 43]. Diese Umlagerung dürfte über Radikale verlaufen, wobei mit der



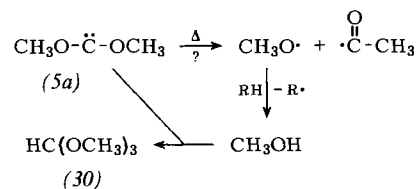
Bildung des Methylacetats eine weitere Fragmentierung in Kohlendioxid und Äthan konkurriert^[28]. Diese Fragmentierung wird durch solche Reste R begünstigt, die leicht als Radikal abgespalten werden können. So überwiegt bei 240 °C die Fragmentierung von (5b) die Umlagerung; aus (5c) resultieren nur noch Kohlendioxid und Biallyl^[32].

Bei der Umlagerung von (5b) konkurriert die Wanderung des Allylrestes zu (28) mit der der Methylgruppe zu (29).



Dabei wandert der Allylrest nur ca. zweimal rascher als die Methylgruppe, ein Zeichen dafür, daß der Radikal-Charakter im Übergangszustand noch wenig ausgeprägt ist, d. h., daß der Übergangszustand der Umlagerung früh auf der Reaktionskoordinate liegt. Bei der Wanderung des Allylrestes zeigte weiterhin eine Deuterium-Markierung, daß sich der Allylrest vollständig vom Molekülrumpf ablöst, wie dies für eine radikalische Umlagerung zu fordern ist. Eine ebenfalls denkbare Allylverschiebung über einem [2,3]-sigmatropen Prozeß wurde somit bei der hohen Temperatur von 240 °C nicht beobachtet^[32].

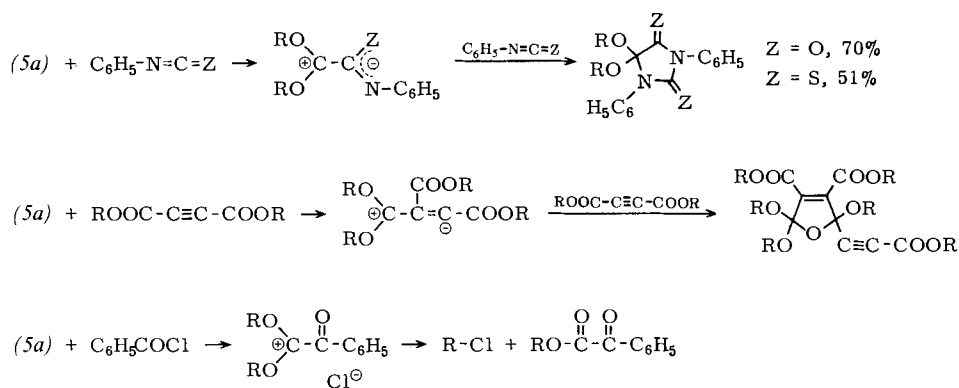
Ob Dialkoxycarbene in kondensierter Phase einen andersartigen thermischen Zerfall in Alkoxyl- und Acyl-Radikale erleiden^[44, 45], ist gegenwärtig noch ungeklärt. Jedenfalls entstehen bei der Pyrolyse von (3c) oder (13d) in Gegenwart von Wasserstoff-Donoren 60–70% Orthoameisensäure-methylester (30)^[11, 28], der sich wie in Schema 4 gezeigt bilden könnte.



Schema 4

Dabei ist die Addition von Methanol an (5a) unabhängig belegt, da sich (5a) bei der Pyrolyse von (3c) in Methanol in guten Ausbeuten zu (30) abfangen läßt^[10] (vgl. auch^[36]).

Außer durch Addition an Methanol gelang es, Dialkoxycarbene in zahlreichen anderen Reaktionen abzufangen, die am Entstehen von Dialkoxycarbenen bei der Cycloelimination aus 7,7-Dialkoxynorbornadienen keinen Zweifel lassen: So lieferte die Pyrolyse von (3c) in Gegenwart von Luft Dimethylcarbonat als Autoxidationsprodukt von (5a)^[10, 11], in Gegenwart von Schwefel resultierte entsprechend O,O-Dimethyl-thiocarbonat^[10]. Eine [1+2]-Cycloaddition von (5a) an elektrophile Olefine ist bisher noch nicht gelungen^[11, 46], doch addiert sich (5a) seinem nucleophilen Charakter entsprechend an elektrophile Mehrfachbindungs-Systeme unter Bildung von 1,3-Di-



R = CH₃

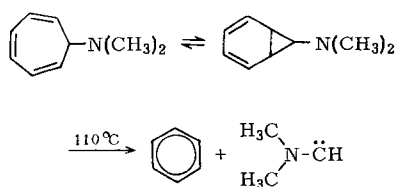
Schema 5

polen^[47], deren Folgeprodukte isoliert wurden^[46] (Schema 5). In ähnlicher Weise ließ sich das Carben (5a) acylieren.

Die Cycloeliminierung aus Norbornadien-Derivaten eignet sich nicht nur zur Freisetzung von Dialkoxycarbenen, sondern auch zur Erzeugung von (CH₃)₂Si^[48], (C₆H₅)₂Si^[49] und (CH₃)₂Ge^[50] sowie von C₆H₅P^[51] und C₆H₅As^[52], deren Stabilisierungsreaktionen noch nicht untersucht worden sind.

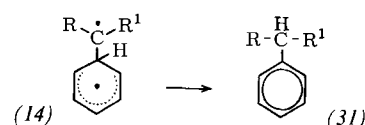
3. Cycloeliminierung aus Norcaradienen

Die in Abschnitt 2.1. diskutierte thermische Spaltung von 7,7-Dimethoxy-cycloheptatrien (16d) in Dimethoxycarben (5a) und Benzol wurde als Cycloeliminierung aus einem 7,7-Dimethoxy-norcaradien (15d) gedeutet. Auch ausgehend von anderen Cycloheptatrien-Derivaten gelingen Cycloeliminierungen, die über Norcaradiene verlaufen dürften. So wird aus 7-Dimethylamino-cycloheptatrien bei 110°C, allerdings nur zu ca. 5%, Dimethylaminocarben eliminiert^[53, 54].



Zur Cycloeliminierung des unsubstituierten Methylens aus Cycloheptatrien bedarf es bereits Temperaturen von 470°C^[55]. Diese [3→2+1]-Cycloeliminierungen sind eine Umkehrung der bekannten [1+2]-Cycloaddition von Carbenen an Aromaten^[56]. Normalerweise werden Cycloheptatriene beim Erhitzen über Norcaradiene und Biradikale vom Typ (14) zu Derivaten des Toluols isomerisiert^[35]. Bei der Reaktionstemperatur, die meist höher als bei Norbornadien-Pyrolysen liegt, stabilisiert sich die Zwischenstufe (14) durch Verschiebung eines Wasserstoff-Atoms zu (31).

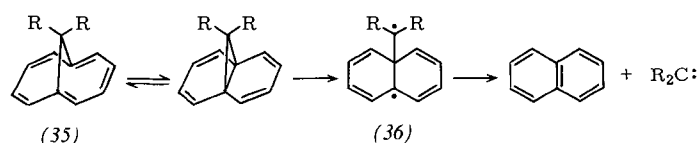
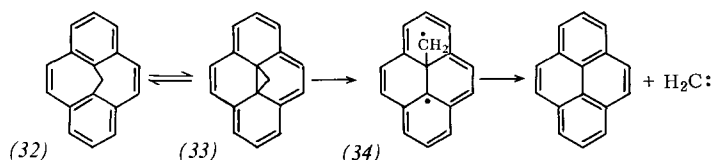
Deswegen läßt sich eine Cycloeliminierung von Carbenen aus Norcaradienen nur dann erwarten, wenn vor allem das



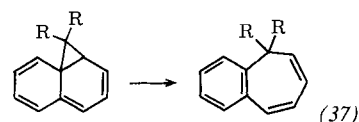
Schema 6

entstehende Carben ausreichend stabilisiert ist oder wenn die Wasserstoff-Verschiebung aus strukturellen Gründen nicht möglich ist. Letzteres trifft für die folgenden Beispiele zu:

So spaltet die beim Erhitzen von (32) über das Norcaradien (33) entstehende Zwischenstufe (34) bei 250°C Methylen ab^[57].



(a), R = H
(b), R = F
(c), R = Cl

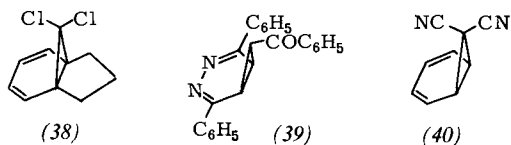


(37)

Dagegen setzt die bei der Thermolyse des 1,6-Methano[10]-annulens (35a) auftretende Zwischenstufe (36a) kein Methylen frei, sondern isomerisiert zu (37a)^[58]. Erst wenn auch das abzuspaltende Carben stabilisiert ist, wie bei (35b) und (35c), gelingt bei 250 bzw. 60°C in über 90-proz. Ausbeute eine Cycloeliminierung des Dihalogencarbens^[58, 59].

Wenn bereits die nur im Gleichgewicht mit Cycloheptatrienen vorhandenen Norcaradiene thermische [3→2+1]-Cycloeliminierungen eingehen, sollte man dies ebenso von

Norcaradienen erwarten, die ausschließlich als solche vorliegen. Dies trifft auch für (38) zu, das bei 150°C Dichlorcarben abgibt^[58, 59], sowie für (39), das bei 195°C Benzoylcarben verliert^[60].

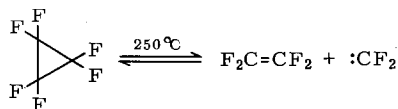


Dagegen ließ sich aus anderen Norcaradienen, z.B. aus (40), thermisch kein Dicyancarben abspalten, da (40) u.a. leicht, entsprechend Schema 6, zu Phenylmalonsäuredinitril isomerisiert^[61]. Cycloeliminationen auch energie-reicher Carbene aus Norcaradienen gelingen aber photochemisch in mittleren bis guten Ausbeuten^[6, 60–62].

4. Cycloeliminationen aus Cyclopropanen

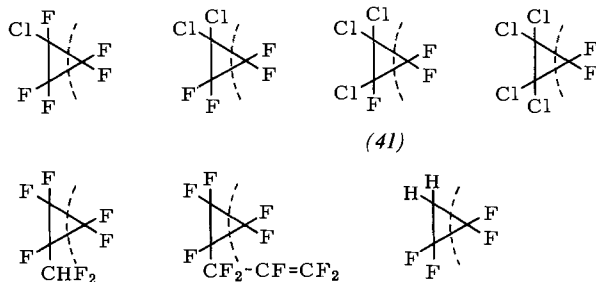
Bei einer Cycloelimination aus monocyclischen Systemen kann der Gewinn an Stabilisierungsenergie im geradzähligen Fragment nicht mehr so groß sein wie bei den Beispielen im vorausgehenden Abschnitt. Deswegen erwartet man, daß sich derartige [3→2+1]-Cycloeliminationen thermisch nur dann erreichen lassen, wenn besonders energiearme, stabilisierte Carbene freigesetzt werden.

In der Tat kennt man authentische^[63] thermische Cycloeliminationen von Carbenen nur an fluorierten Cyclopropan-Derivaten, wofür die Energiearmut des Difluorcarbens maßgeblich sein dürfte.



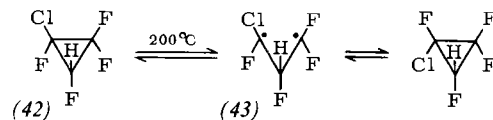
So spaltet Hexafluorocyclopropan bei 250°C zu mehr als 85% Difluorcarben ab^[64, 65], das zu Tetrafluoräthylen dimerisiert, sofern es nicht durch Cycloaddition an andere Olefine abgefangen wird.

Im Prinzip kann ein Cyclopropan-Ring in dreierlei Weise gespalten werden: So könnte aus (41) Dichlor-, Chlorfluor- und Difluorcarben freigesetzt werden. Wie die folgenden Beispiele^[65–67] zeigen, wird bei derartigen Cycloeliminationen bei 160–270°C nur jeweils das stabilste Carben, Difluorcarben, freigesetzt.

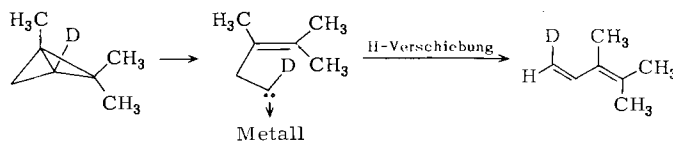


Da die strukturell ähnliche Verbindung (42) im selben Temperaturbereich eine saubere *cis-trans*-Isomerisierung

erleidet^[68], die am besten durch Öffnung zum Diradikal (43) zu deuten ist, dürften auch die Cycloeliminationen aus den anderen perhalogenierten Cyclopropanen über eine (43) entsprechende Zwischenstufe, d.h. nicht einstufig verlaufen.

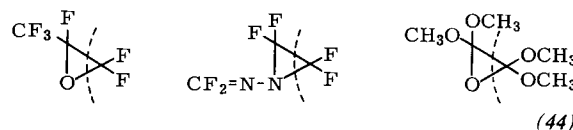


In gespannten Cyclopropan-Derivaten, wie z.B. in Bicyclo[1.1.0]butan-Abkömmlingen lassen sich durch $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, HgBr_2 , Cu_2Cl_2 oder durch $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Cu}]_4$ bereits bei 0 bis 50°C Umlagerungen auslösen, die am besten über eine [3→2+1]-Cycloelimination zu einem Olefin und einem Metall-Carben-Komplex zu deuten sind^[68a]. Zweifellos erleichtert die hohe Ringspannung diese Prozesse.



5. Cycloeliminationen aus dreigliedrigen Heterocyclen

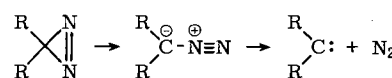
Die thermische [3→2+1]-Cycloelimination ist nicht nur auf perhalogenierte Cyclopropane beschränkt, auch perhalogenierte Oxirane und Aziridine spalten, wie die folgenden Beispiele^[68–70] zeigen, wiederum das stabilste mögliche Carben und nicht etwa das Heteroatom ab.



Wahrscheinlich zerfällt das nur intermediär entstehende (44) entsprechend in (5a) und Dimethylcarbonat^[71].

Bei den Oxiranen und Aziridinen kann der Cycloelimination eine elektrocyclische Ringöffnung zum 1,3-Dipol vorgelagert sein^[72]. Während dies für die photochemische Cycloelimination von Carbenen aus Oxiranen gesichert wurde^[6, 73], ist diese Frage bei den oben besprochenen thermischen Reaktionen noch ungeklärt.

Dank der Energiearmut des molekularen Stickstoffs ist die Cycloelimination eines Carbens aus Diazirinen besonders begünstigt. Diese setzen sowohl thermisch als auch photochemisch leicht Carbene frei, wobei zumindest im letzteren Fall eine vorgelagerte elektrocyclische Ringöffnung zu einem Diazoalkan nachgewiesen wurde^[74, 75].



Da die Cycloeliminationen aus Diazirinen schon zusammenfassend diskutiert wurden^[74, 76], sei hier lediglich darauf

hingewiesen, daß damit erstmalig ein Zugang zu gemischt heterosubstituierten Carbenen wie $\text{CH}_3\text{O}-\dot{\text{C}}-\text{F}$, $\text{NC}-\dot{\text{C}}-\text{F}$ ^[77] (potentiell auch zu $\text{CH}_3\text{O}-\dot{\text{C}}-\text{Cl}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}-\text{Cl}$ oder auch $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}-\text{OCOCH}_3$ ^[78]) eröffnet und die Umsetzung von Carbenen mit starken Säuren wie Trifluormethansulfonsäure^[79] oder mit Oxidantien wie Cl_2 , N_2O_4 oder NO_2Cl ^[80] ermöglicht wurde.

6. Allgemeine Betrachtungen

Rückschauend erkennt man, daß sich durch thermische Cycloeliminierungen vor allem stabilisierte Carbene, kaum aber reaktive Carbene wie Methylen freisetzen lassen. Der Reiz dieser Untersuchungen liegt sicher nicht nur darin, daß man auf diese Weise Dialkoxycarbene darstellen kann, deren Synthese auf anderem Wege^[81] unbefriedigend ist, oder Difluorcarben unter schonenden Bedingungen sowie in der Gasphase erzeugen kann, sondern vor allem auch in den mechanistischen Aspekten dieser Reaktionen.

Die hier besprochenen Cycloeliminierungen von Carbenen sind als cheletrope Reaktionen bereits theoretisch betrachtet worden^[2]. Grundsätzlich findet sich für alle Prozesse dieser Art ein orbitalsymmetrie-erlaubter Weg, wobei die „Choreographie“ für die $[5 \rightarrow 4 + 1]$ -Cycloeliminierung einen linearen, für die $[3 \rightarrow 2 + 1]$ -Cycloeliminierung einen nicht linearen Bewegungsablauf der Atomgruppen vorschreibt. Eine Überprüfung dieser Hypothesen ist mangels stereochemischer Kriterien bisher noch nicht möglich.

Die in den Abschnitten 3 und 4 diskutierten Daten weisen nun auf einen zweistufigen Ablauf der $[3 \rightarrow 2 + 1]$ -Cycloeliminierung hin und stehen damit in deutlichem Gegensatz zu der einstufig und nicht linear verlaufenden Addition von Carbenen an Olefine^[82]. In ähnlichem Zusammenhang wurde jedoch bereits darauf hingewiesen, daß die Cycloaddition und deren Umkehrung – die Cycloeliminierung – nicht notwendigerweise den selben Reaktionsweg wählen müssen^[83].

Wesentlich mehr Material existiert über linear cheletrope $[5 \rightarrow 4 + 1]$ -Cycloeliminierungen; die thermischen Cycloeliminierungen dieser Reaktionsklasse verlaufen einstufig^[2], sofern man die Stereochemie als Kriterium benutzt. Um so verblüffender ist es, daß die symmetrie-erlaubte $[5 \rightarrow 4 + 1]$ -Cycloeliminierung von Dialkoxycarbenen (5) aus 7,7-Dialkoxy-norbornadienen (17) sehr wahrscheinlich mehrstufig vor sich geht, wie die Daten im Abschnitt 2 zeigen. Da das Gros der bisher bekannten elektrocyclischen Reaktionen dogmatisch den Regeln der Orbitalsymmetrie folgt, muß es besonders reizvoll sein, den Gründen nachzuspüren, die eine Reaktion vom erlaubten und damit normalerweise energie-günstigen Wege abschweifen lassen.

Vielleicht ist es für das vorliegende System kennzeichnend, daß die Umkehrung, nämlich die symmetrie-erlaubte $[4 + 1 \rightarrow 5]$ -Cycloaddition eines Carbens an einen Aromaten unbekannt ist; vielmehr beobachtete man bei den Umsetzungen von Carbenen mit Aromaten stets eine $[2 + 1 \rightarrow 3]$ -Cycloaddition zu Norcaradien-Derivaten^[56]. Möglicherweise gestattet die Energieoberfläche der Norbornadiene einen symmetrie-erlaubten, energiearmen Übergang in die Energieoberfläche der Norcaradiene^[27], aus der heraus,

abgesehen von einer nicht linearen cheletrophen Eliminierung, nur noch eine stufenweise Cycloeliminierung möglich ist.

Das thermische Verhalten der Norbornadiene und Norcaradiene könnte allerdings lediglich dadurch bestimmt sein, daß in einer synchronen Cycloeliminierung gleichzeitig zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen aufgebrochen werden müssen, während die Spaltung nur einer Bindung weniger Energie bedarf und unmittelbar zu einer stabilisierten Zwischenstufe (14) führt.

Die hier diskutierten Untersuchungen unseres Arbeitskreises wurden an den Instituten für Organische Chemie der Universität Heidelberg und der Technischen Hochschule Darmstadt ausgeführt. Sie wurden durch die Unterstützung vonseiten der Deutschen Forschungsgemeinschaft und des Verbandes der Chemischen Industrie ermöglicht, denen auch hier Dank gesagt sei.

Eingegangen am 10. Juli 1970 [A 827]
Auf Wunsch des Autors erst jetzt veröffentlicht

- [1] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 80, 329 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 321 (1968).
- [2] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 781 (1969).
- [3] Ein Beispiel findet sich bei R. Grashey u. K. Adelsberger, *Angew. Chem.* 74, 292 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 267 (1962).
- [4] Ausnahmen sind z. B. SO_2 , CO und $\text{R}-\text{N}=\text{C}$.
- [5] B. P. Stork u. A. J. Duke: *Extrusion Reactions*. Pergamon Press, Oxford 1967.
- [6] G. W. Griffin, *Angew. Chem.* 83, 604 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, Nr. 8 (1971).
- [7] J. M. Landesberg u. J. Sieczkowski, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 972 (1971).
- [8] Vgl. J. Meinwald u. E. G. Miller, *Tetrahedron Lett.* 1961, 253; S. Yankelovich u. B. Fuchs, *ibid.* 1967, 4945.
- [9] E. T. McBee, W. R. Diveley u. J. E. Burch, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 385 (1955); vgl. auch E. T. McBee, J. D. Idol u. C. W. Roberts, *ibid.* 77, 6674 (1955).
- [10] R. W. Hoffmann u. H. Häuser, *Tetrahedron* 21, 891 (1965).
- [11] D. M. Lemal, E. P. Gosselink u. S. D. McGregor, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 582 (1966).
- [12] K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* 1964, Suppl. 1, 5710.
- [13] H. Feichtinger u. H. Linden, DBP 1105862 (1961); *Chem. Abstr.* 56, 12803 (1962).
- [14] Das Substrat wurde bei der Synthese in situ zersetzt.
- [15] D. Seyferth u. A. B. Evin, *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 1468 (1967).
- [16] A. P. Stefani u. L. C. Daniel, *J. Miss. Acad. Sci.* 13, 82 (1965).
- [17] Eine konkurrierende Abspaltung von Dimethoxycarben aus (8) ist nicht vollständig auszuschließen, doch wäre die Lösungsmitte labhängigkeit der Produktverteilung (Tabelle 2) kaum zu verstehen, wenn (8) nennenswert in (5) und (4) zerfiel.
- [18] H. Feichtinger u. H. Linden, DBP 1087590 (1960), *Chem. Abstr.* 55, 16489 (1961).
- [19] J. Diekmann, *J. Org. Chem.* 28, 2880 (1963); R. G. Pews, C. W. Roberts u. C. R. Hand, *Tetrahedron* 26, 1711 (1970).
- [20] Widersprechende Ergebnisse finden sich bei A. P. Stefani u. L. C. Daniel [16].
- [21] P. Kniel, *Helv. Chim. Acta* 46, 492 (1963); 48, 837 (1965); R. E. Winkler, *ibid.* 50, 2497 (1967).
- [22] T. Jaworski u. W. Polaczkowa, *Roczniki Chem.* 34, 887 (1960); *Chem. Abstr.* 55, 8407 (1961); R. G. Pews, E. B. Nyquist u. F. P. Corson, *J. Org. Chem.* 35, 4096 (1970).
- [23] E. T. McBee, D. K. Smith u. H. E. Ungnade, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 387 (1955); R. E. Banks, A. C. Harrison, R. N. Haszeldine u. K. G. Orrell, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1608.
- [24] W. G. Woods, *J. Org. Chem.* 23, 110 (1958).
- [25] R. K. Lustgarten u. H. G. Richey jr., *Tetrahedron Lett.* 1966, 4655.
- [25a] B. Franzus, W. C. Baird jr., R. E. Felty, J. C. Smith u. M. L. Scheinbaum, *Tetrahedron Lett.* 1971, 295.

- [26] W. C. Herndon u. L. Lowry, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1922 (1964).
- [27] M. R. Willcott u. C. J. Boriack, J. Amer. Chem. Soc. 90, 3287 (1968).
- [28] D. M. Lemal, R. A. Lovald u. R. W. Harrington, Tetrahedron Lett. 1965, 2779.
- [29] R. W. Hoffmann u. R. Hirsch, Tetrahedron Lett. 1970, 4819.
- [30] P. G. Gassman, D. H. Aue u. D. S. Patton, J. Amer. Chem. Soc. 90, 7271 (1968).
- [31] E. S. Huyser u. D. T. Wang, J. Org. Chem. 29, 2720 (1964).
- [32] R. Hirsch, Dissertation Universität Heidelberg 1970.
- [33] Wäre die Cycloeliminierung einstufig [Weg (g)] und unabhängig von (18), könnte man diese Resultate nur deuten, wenn Schritt (c) relativ zu (f) und (g) rasch und reversibel wäre. Bisher finden sich aber in der Literatur keine Hinweise für die Reversibilität von Schritt (c). Vielmehr ist der (c) entsprechende Schritt bei der Thermolyse von Bornadien nachweislich irreversibel: M. R. Willcott u. C. J. Boriack, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2354 (1971).
- [34] H. M. Molotsky, US-Pat. 2946817 (1960); Chem. Abstr. 55, 5856 (1961).
- [35] J. A. Berson u. M. R. Willcott, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2494 (1966).
- [36] R. W. Hoffmann u. J. Schneider, Tetrahedron Lett. 1967, 4347.
- [37] Auch das Tropon-äthylenketal zerfällt bei 140°C zu 36% in Benzol, Äthylen und Kohlendioxid; T. Fukunaga, T. Mukai, Y. Akasaki u. R. Suzuki, Tetrahedron Lett. 1970, 2975.
- [38] R. W. Hoffmann, K. R. Eicken, H. J. Luthardt u. B. Dittrich, Chem. Ber. 103, 1547 (1970).
- [39] R. Criegee, F. Förg, H. A. Brune u. D. Schönleber, Chem. Ber. 97, 3461 (1964).
- [40] R. Schüttler, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1970.
- [41] R. Hirsch, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1968.
- [41a] H. Prinzbach, J. Rivier u. G. Englert, Helv. Chim. Acta 53, 2219 (1970).
- [41b] P. B. Shevlin u. A. P. Wolf, Tetrahedron Lett. 1970, 3987; vgl. auch R. A. Moss, U. H. Dolling u. J. R. Whittle, *ibid.* 1971, 931.
- [42] E. J. Corey u. R. A. E. Winter, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2677 (1963); G. Crank u. F. W. Eastwood, Australian J. Chem. 17, 1392 (1964).
- [43] R. W. Hoffmann u. C. Wünsche, Chem. Ber. 100, 943 (1967).
- [44] Vgl. R. J. Crawford u. R. Raap, Proc. Chem. Soc. (London) 1963, 370.
- [45] Ein Zerfall von (5a) in Dimethyläther und Kohlenmonoxid wurde diskutiert [13], ist aber nicht gesichert, da die angewendeten Nachweisreaktionen ebenso auf CH₃Cl oder auf Tetramethoxyäthylen angesprochen hätten; H. Feichtinger, persönliche Mitteilung.
- [46] R. W. Hoffmann, B. Dittrich u. K. Steinbach, unveröffentlicht.
- [47] Ähnliche Umsetzungen mit Isocyaniden s. K. Ley, U. Eholzer u. R. Nast, Angew. Chem. 77, 544 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 519 (1965); E. Winterfeldt, D. Schumann u. H. J. Dillinger, Chem. Ber. 102, 1656 (1969); J. Goerdeler u. D. Wobig, Liebigs Ann. Chem. 731, 120 (1970).
- [48] H. Gilman, S. G. Cottis u. W. H. Atwell, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1596 (1964).
- [49] H. Gilman, S. G. Cottis u. W. H. Atwell, J. Amer. Chem. Soc. 86, 5584 (1964).
- [50] O. M. Nefedow u. M. N. Manakow, Angew. Chem. 78, 1039 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 1021 (1966); J. G. Zavistoski u. J. J. Zuckerman, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6612 (1968).
- [51] E. H. Braye, W. Hübel u. I. Caplier, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4406 (1961); I. G. M. Campbell, R. C. Cookson, M. B. Hocking u. A. N. Hughes, J. Chem. Soc. 1965, 2184; U. Schmidt, I. Boie, C. Osterroht, R. Schroer u. H. F. Grützmacher, Chem. Ber. 101, 1381 (1968).
- [52] G. Märkl u. H. Hauptmann, Tetrahedron Lett. 1968, 3257.
- [53] A. P. ter Borg, E. Razenberg u. H. Kloosterziel, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 84, 1230 (1965); 85, 774 (1966).
- [54] Vgl. auch die analoge Cycloeliminierung von C₆H₅PO bzw. von CIP aus einem Phoshepan-Derivat: G. Märkl u. H. Schubert, Tetrahedron Lett. 1970, 1237; G. Märkl u. A. Merz, *ibid.* 1971, 1269.
- [55] O. Nefedow, N. Nowizkaja u. A. Iwaschenko, Liebigs Ann. Chem. 707, 217 (1967).
- [56] W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue. Verlag Chemie, Weinheim 1969, S. 57.
- [57] H. B. Renfroe, J. Amer. Chem. Soc. 90, 2194 (1968); vgl. auch V. Boeckelheide, Proc. R. A. Welch Foundation Conferences, XII, 109 (1969).
- [58] E. Vogel, Pure Appl. Chem. 20, 237 (1969); Proc. R. A. Welch Foundation Conferences, XII, 225 (1969).
- [59] V. Rautenstrauch, H. J. Scholl u. E. Vogel, Angew. Chem. 80, 278 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 288 (1968).
- [60] U. Heep, Dissertation, Universität Karlsruhe 1968.
- [61] E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1458 (1967).
- [62] D. B. Richardson, L. R. Durrett, J. M. Martin jr., W. E. Putnam, S. C. Slaymaker u. I. Dvoretzky, J. Amer. Chem. Soc. 87, 2763 (1965); M. Pomerantz u. G. W. Gruber, *ibid.* 89, 6798 (1967); J. S. Swenton u. A. J. Kruibssack, *ibid.* 91, 786 (1969); T. Toda, M. Nitta u. T. Mukai, Tetrahedron Lett. 1969, 4401; H. Dürr u. G. Scheppers, Liebigs Ann. Chem. 734, 141 (1970).
- [63] Einige in der Literatur formulierte thermische Cycloeliminierungen an Cyclopropan-Derivaten konnten nicht bestätigt werden: R. H. Eastman u. A. V. Winn, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5908 (1960); vgl. W. v. E. Doering, M. R. Willcott III u. M. Jones jr., *ibid.* 84, 1224 (1962); A. Schönberg, A. Mustafa u. N. Latif, *ibid.* 75, 2267 (1953); G. W. Griffin, persönliche Mitteilung 1969.
- [64] B. Atkinson u. D. McKeagan, Chem. Commun. 1966, 189.
- [65] J. M. Birchall, R. N. Haszeldine u. D. W. Roberts, Chem. Commun. 1967, 287.
- [66] R. N. Haszeldine u. J. G. Speight, Chem. Commun. 1967, 995.
- [67] R. A. Mitsch u. E. W. Neuvar, J. Phys. Chem. 70, 546 (1966).
- [68] P. B. Sargeant, J. Org. Chem. 35, 678 (1970).
- [68a] P. G. Gassman u. F. J. Williams, J. Amer. Chem. Soc. 92, 7631 (1970); P. G. Gassman, T. J. Atkins u. F. J. Williams, *ibid.* 93, 1812 (1971); P. G. Gassman u. F. J. Williams, Tetrahedron Lett. 1971, 1409; P. G. Gassman u. E. A. Armour, *ibid.* 1971, 1431; M. Sakai, H. Yamaguuchi u. S. Masamune, Chem. Commun. 1971, 486; L. A. Paquette, R. P. Henzel u. S. E. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2335 (1971).
- [69] R. A. Mitsch, E. W. Neuvar u. P. H. Ogden, J. Heterocycl. Chem. 4, 389 (1967).
- [70] W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottomley, M. W. Farlow u. C. G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 4188 (1965).
- [71] R. W. Hoffmann u. J. Schneider, Chem. Ber. 100, 3698 (1967).
- [72] P. Brown u. R. C. Cookson, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 185; W. J. Linn, J. Amer. Chem. Soc. 87, 3665 (1965); H. W. Heine, R. Peavy u. A. J. Durbetaki, J. Org. Chem. 31, 3924 (1966); R. Huisgen, W. Scheer u. H. Huber, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1753 (1967).
- [73] T. Do-Minh, A. M. Trozzolo u. G. W. Griffin, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1404 (1970).
- [74] H. M. Frey, Advan. Photochem. 4, 225 (1966).
- [75] P. H. Ogden u. R. A. Mitsch, J. Heterocycl. Chem. 5, 41 (1968).
- [76] E. Schmitz, Angew. Chem. 76, 197 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 333 (1964).
- [77] R. A. Mitsch, E. W. Neuvar, R. J. Koshar u. D. H. Dybwig, J. Heterocycl. Chem. 2, 371 (1965).
- [78] W. H. Graham, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4396 (1965).
- [79] R. A. Mitsch u. J. E. Robertson, J. Heterocycl. Chem. 2, 152 (1965).
- [80] R. A. Mitsch, J. Heterocycl. Chem. 1, 233 (1964).
- [81] R. A. Olofson, S. W. Walinsky, J. P. Marino u. J. L. Jernow, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6554 (1968).
- [82] R. Hoffmann, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1475 (1968).
- [83] R. Huisgen, L. A. Feiler u. G. Binsch, Chem. Ber. 102, 3460 (1969).