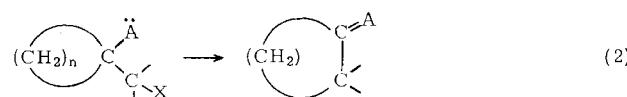
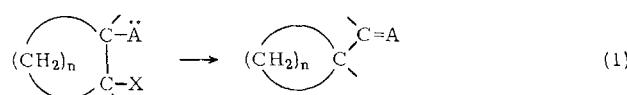


Von J. M. Conia und M. J. Robson^[*]

Cyclobutane und Cyclopropylmethylverbindungen neigen immer dann besonders stark zu Ringverengungen bzw. Ringerweiterungen, wenn vicinal zu einem Elektronen abgebenden Substituenten eine leicht austretende oder Elektronen aufnehmende Gruppe vorhanden ist. Anders als viele Umlagerungen kleiner Ringe und die meisten Umlagerungen größerer Ringe ergeben diese Reaktionen normalerweise ein einheitliches Produkt in hoher Ausbeute; sie besitzen damit synthetischen Wert. – Dieser Fortschrittsbericht ist nach den beteiligten Substituenten gegliedert, da die Versuchsbedingungen für die Umlagerungen wesentlich von ihnen abhängen.

1. Einleitung

Unter der Vielzahl bekannter Erweiterungen und Verengungen von Carbocyclen gibt es eine Klasse von Reaktionen, in der die Umlagerung erfolgt, weil ein Ringkohlenstoffatom eine Elektronen abgebende Gruppe A trägt und ein benachbartes Kohlenstoffatom eine leicht austretende oder Elektronen aufnehmende Gruppe X; Ringverengung tritt ein, wenn X am Ring gebunden ist, Ringerweiterung, wenn sich X an der Seitenkette befindet.



Zu den Reaktionen dieses Typs gehören im Prinzip die Acyloin- und die Pinakol-Umlagerung sowie verwandte Umsetzungen wie die Glykolmonotosylat-Umlagerung, die Benzilsäure-Umlagerung und die Quasi-Favorskii-Umlagerung (nach dem Semibenzilsäuremechanismus), ferner die Demjanov-Tiffeneau-Umlagerung und die Reaktionen von Ketonen mit Diazoalkanen. Sowohl Ringerweiterungen^[1] als auch Ringverengungen^[2] wurden von Gutsche und Redmore in ausgezeichneten Übersichtsartikeln beschrieben.

Die wechselseitige Umwandlung normaler und mittlerer Ringe durch solche Reaktionen ist längst allgemein bekannt, ebenso die Ringerweiterungen von Cyclobutanen zu Cyclopentanen; dagegen gibt es für die entsprechenden Ringverengungen wegen der offensichtlichen thermodynamischen Schwierigkeiten nur wenige Beispiele^[1, 2]. Die meisten der vor zehn Jahren bekannten wechselseitigen Umwandlungen drei- und viergliedriger Ringe gehören zum Wagner-Meerwein-Typ; dabei setzten sich monofunktionelle Verbindungen über Carbenium-Ionen als Zwischenstufen um^[1–4].

Da diese Reaktionen sehr häufig zu Gemischen aus Cyclobutyl-, Cyclopropylmethyl- und 3-Butenylverbindungen führen, sind sie für gezielte Synthesen nur beschränkt anwendbar; das gilt in besonderem Maße für die Ringverengungen^[2]. Seit-

dem wurden die Ringverengungen bzw. Ringerweiterungen zahlreicher Cyclobutane bzw. Cyclopropylmethylverbindungen mit zwei benachbarten funktionellen Gruppen beschrieben; die wechselseitige Umwandlung dieser Systeme gelingt leichter und ist allgemeiner anwendbar als bei den größeren Ringen, und es müssen keine Carbenium-Ionen auftreten. Solche Reaktionen [Gl. (1) und (2) mit n = 2] – sie können thermisch oder säure- oder basekatalysiert sein – ergeben in der Regel ein einheitliches Produkt in hoher Ausbeute, auch wenn sie mit Sicherheit über Carbenium-Ionen verlaufen.

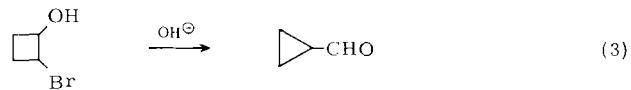
Der Stoff dieses Fortschrittsberichts wurde etwas willkürlich nach der Art der Elektronen liefernden und der austretenden Substituenten gegliedert (Tabelle 1). Ringerweiterungen und Ringverengungen werden in jedem Abschnitt gemeinsam behandelt.

2. α -Substituierte Alkohole

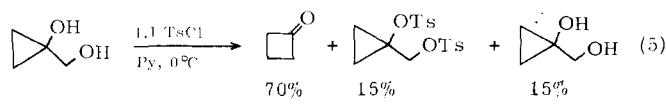
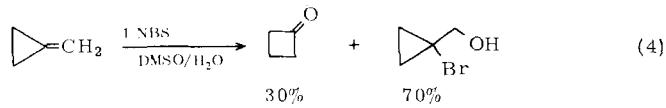
Die einfachsten Systeme, die nach Gl. (1) und (2) reagieren können, sind Alkohole mit einer abspaltbaren Gruppe in α -Stellung. Man findet hier Ringerweiterungen und Ringverengungen, die im folgenden, nach den Versuchsbedingungen geordnet, besprochen werden sollen.

2.1. Basenkatalysierte Reaktionen

2-Brom- und 2-Tosyloxycyclobutanol, dargestellt durch Reduktion der Ketone mit LiAlH₄, lassen sich mit Natronlauge quantitativ in Cyclopropancarbaldehyd überführen [Gl. (3)]. Die gleiche Reaktion kann auch durch siedendes Wasser oder ein siedendes Wasser-Methanol-Gemisch hervorgerufen werden^[5, 6].



Die entsprechende Ringerweiterung tritt beim Behandeln von Methylenecyclopropan mit N-Bromsuccinimid (NBS) ein



[Gl. (4)] sowie bei der Umsetzung von α -Hydroxycyclopropylmethanol mit p-Toluolsulfonylchlorid/Pyridin [Gl. (5)]^[7].

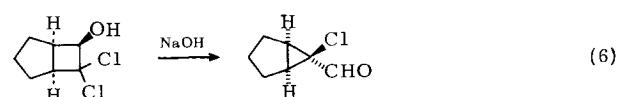
[*] Prof. Dr. J. M. Conia [+] und Dr. M. J. Robson
Laboratoire des Carbocycles
Université de Paris-Sud
F-91405 Orsay (Frankreich)
[+] Korrespondenzautor.

Tabelle 1. Ringverengungen und Ringerweiterungen, geordnet nach der Art der Elektronen abgebenden Gruppen A und der Elektronen aufnehmenden oder austretenden Gruppen X.

Abschnitt	Ringverengungen		Ringerweiterungen	
	$-C-A$	$-C-X$	$C-A$	$>C-X$
2	$-C-OH$	$-C-Cl$	$C-OH$	$>C-Br$
	$-C-OH$	$-C-Br$	$C-OH$	$>C-OTs$
	$-C-OH$	$-C-OTs$	$C-OH$	$>C-OH$
	$-C-OH$	CCl_2	$C-OH$	$>C-N^{\oplus}$
	$-C-OH$	CBr_2		
	$-C-OH$	$-C-OH$		
	$-C-OH$	$C(OCH_3)_2$		
3	$C=O$	$-C-Cl$		
	$C=O$	$-C-Br$		
	$C=O$	$-C-OTs$		
	$C=O$	CCl_2		
	$C=O$	CBr_2		
4	$C(OR)_2$	$-C-Br$	$C-OR$	$-CH-OH$
			$C-OR$	$-CH-OCOAr$
			$C-OR$	$-CH-N^{\oplus}_2$
			$C-OSi(CH_3)_3$	$>C-OSi(CH_3)_3$
			$C-OSi(CH_3)_3$	$-C(OCH_3)_2$
			$C-SR$	$>C-OH$
	$-C-NH_2$	$-C-J$	$C-NH_2$	$C(O)-C_6H_5$
5				und 
6	$-C-OH$	$C=O$	$C-OH$	$-C=O$
	$-C-OH$	$C(OH)-OCH_3$	$C-OCH_3$	$-C=O$
			$C-OSi(CH_3)_3$	$-C=O$
			$C-OCOCH_3$	$-C=O$
7	$C=O$	$C=O$		
8	$-C-OH$	$C=C<$	$C-OH$	$C=C<$
9	Oxidative Umlagerungen kleiner Ringe			

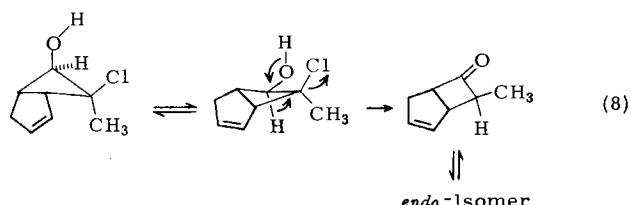
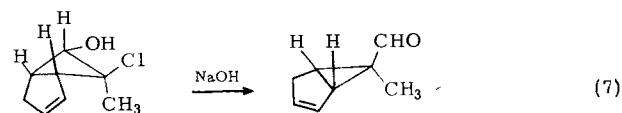
Aus Methylenencyclopropan werden wahrscheinlich zunächst die beiden α -Bromalkohole gebildet, von denen sich das Cyclopropanol zum Cyclobutanon umlagert. Beim Diol kann das zunächst entstandene Tosylat entweder Ringverengung oder eine zweite Tosylierung erfahren. Mit dem stärker basischen Lutidin als Lösungsmittel steigt die Ausbeute an Cyclobutanon auf 88 %^[7].

Es wurden mehrere Ringverengungen von Halogencyclobutanolen beschrieben, die Teil bicyclischer Systeme sind. Die ersten Arbeiten befaßten sich mit der Ringverengung von 2,2-Dihalogenyclobutanolen durch wäßrige Base [Gl. (6)]^[8, 9]; die entsprechenden Dihalogenketone (siehe Abschnitt 3.3) werden dagegen gespalten.



Die Reaktionen erwiesen sich als stereospezifisch hinsichtlich der Konfiguration der Hydroxygruppe; *exo*-Alkohole ergaben *endo*-Aldehyde und umgekehrt. Da bei verwandten Reaktionen (siehe Abschnitt 3.1 und 3.2) mit der Verengung eine Konfigurationsumkehr am halogensubstituierten Kohlenstoffatom einhergeht, darf wohl angenommen werden, daß das zur Hydroxygruppe *trans*-ständige Chloratom ersetzt wird. Die Reaktion wird durch Silbersalze nicht beschleunigt; offenbar treten keine Carbenium-Ionen auf^[8, 9].

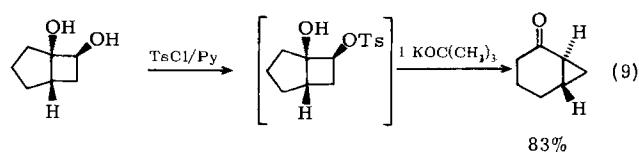
Später zeigte sich, daß die Reaktionen der entsprechenden Monochloralkohole bezüglich der Konfiguration des Halogenatoms stereospezifisch ablaufen und daß eine Ringverengung nur erfolgen kann, wenn für dieses Halogenatom eine pseudo-äquatoriale Konformation möglich ist [vgl. z. B. Gl. (7)]. Bei sterisch ungünstigen Verhältnissen kann stattdessen eine 1,2-Wasserstoffverschiebung eintreten, sofern Wasserstoff und austretende Gruppe sich antiperiplanar anordnen können [Gl. (8)]^[10].



Weitere Beispiele für Ringverengungen bicyclischer^[11, 12] und spiro-verknüpfter^[13, 14] 2-Halogencyclobutanole sind bekannt.

Die Umlagerung bicyclischer 2-Tosyloxycyclobutanole verläuft analog und streng stereospezifisch^[15, 16]. Der in Gl. (9)

dargestellte Fall ist in dieser Hinsicht besonders bemerkenswert^[16].



Beispiel einer basekatalysierten Ringerweiterung in einem anellierten Ringsystem ist die Umsetzung des 20-Monoacetats des natürlich vorkommenden Diols Phorbol [vgl. Gl. (10)] mit $\text{POCl}_3/\text{Pyridin}$ zu Phorbutanon^[17].

Tabelle 2. Ringverengungen bei 1,2-Cyclobutandionen.

Nr.	Diol	Säurekatalyse Bedingungen	Produkte	Thermolyse (Einschlürohr) Bedingungen	Produkte	Lit.
1		Destillation über $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	 100% [a]	230°C, 1 h [b]	 10% + nicht identifizierte Produkte	[19, 24]
2				230°C, 1 h [b]	 100%	[19, 24]
3		$\text{TsOH/C}_6\text{H}_6$ 1,5 h Rückfluß	 28% + 12% + 60%	230°C, 12 h [b]	 24% + 16% + Harz 60%	[24]
4		$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, 70°C, 2 h	 100%	230°C	 50% + 30% + Diol 20%	[19]
5		$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, 70°C, 5 min	 100%	230°C	 60% + Diol 40%	[19]
6		$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, 70°C, 5 h	 100%	265°C, 1 h [b]	 70% + Diol 30%	[19, 24]
7		$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, RT, sofort	 100%	230°C, 2 h [b]	 100%	[19]
8		$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, 70°C, 1,5 h	 100%	205°C, 30 min	 100%	[19]
9		20 % wäßr. H_2SO_4 , Rückfluß, 3 h	 95%			[20]
10		$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, RT, sofort	 100%	230°C	Harz	[19]
11		$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, RT, sofort	 100%	230°C	Harz	[19]
12		$\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{Aceton}$			 +	[18]
13		$\text{TsOH/C}_6\text{H}_6$ Rückfluß, 4 h [c]			 100%	[19]

[a] Eine der besten Darstellungsmethoden für Cyclopropancarbaldehyd.

[b] Thermolyse in der Gasphase: Nr. 1: 400°C, 5 h: 100 % Diol. Nr. 2: 400°C, 5 h: 100 % Aldehyd. Nr. 3: 325°C, 4 h: 100 % Diol. Nr. 6: 310°C, 3 h: 100 % Diol. Nr. 7: 310°C, 2 h: 100 % Keton.

[c] Entfernen des Wassers durch azeotropie Destillation.

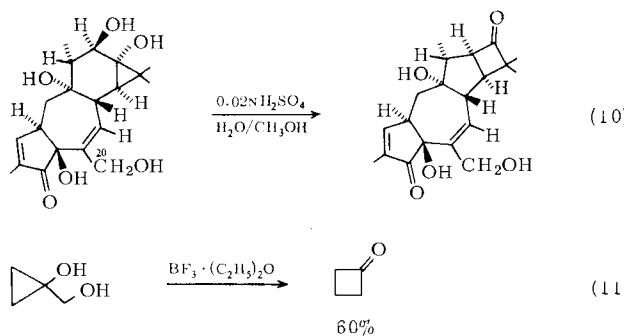
[d] Enonbildung über offenketiges $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$, das beim Gasphasenexperiment isolierbar ist.

2.2. Säurekatalysierte Reaktionen

Ringverengungen von 1,2-Cyclobutandionen sind in großer Zahl bekannt; über das erste Beispiel berichtete Criegee^[18]. *cis*-[6, 19] und *trans*-Diole^[6, 18-21] lagern sich unter dem Einfluß von Säure meist in hoher Ausbeute in die Cyclopropancarbaldehyde oder -ketone um (siehe Tabelle 2). Bemerkenswert sind die Verengungen der isomeren 1,2-Diphenyl-1,2-diole, denn es konnten keinerlei Produkte gefunden werden, die auf eine Wanderung der recht beweglichen Phenylgruppe deuten^[19, 20]. Im Gegensatz hierzu ergaben durch Bortrifluorid-Äther katalysierte Umlagerungen der *cis*-1,2-Diallyl- und *trans*-1,2-Divi-

nyldiole ausschließlich die Produkte der Allyl- bzw. Vinylwanderung^[19]. Bei 1,2-dialkylierten Diolen lagert sich das *trans*-Isomere normalerweise etwas leichter um als die *cis*-Verbindung^[6, 19]; bei monoalkylierten beobachtet man bevorzugten oder sogar ausschließlichen Austritt der tertiären Hydroxygruppe^[19]. 1-Vinyl-*cis*-1,2-cyclobutandiol erleidet quantitativ Ringverengung ohne jede Vinylwanderung^[19]. Alle derartigen Ringverengungen laufen wohl über Carbenium-Ionen ab.

Die entsprechende Ringerweiterung wurde zuerst am Beispiel des Phorbols demonstriert, das in Phorbobutanon übergeht [Gl. (10)]^[22, 23]. Ähnlich wurde auch das zugrundeliegende Diol, 1-Hydroxycyclopropylmethanol, mit Bortrifluorid-Äther als Katalysator umgelagert [Gl. (11)]^[93].



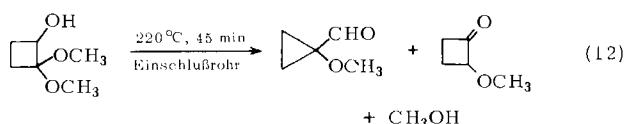
2.3. Thermische Umlagerungen

Nur bei den 1,2-Cyclobutandiolen wurde die Thermolyse ausführlich untersucht. Die Reaktionen werden entweder im geschlossenen Rohr – wobei eine Säurekatalyse fast sicher ist – oder in der Gasphase ausgeführt (Tabelle 2).

Im geschlossenen Rohr findet die Ringverengung je nach eingesetzter Substanz bei 230–270 °C meist in hoher Ausbeute statt. Aus einfachen mono- und dialkylierten Ausgangsstoffen erhält man die gleichen Produkte wie bei säurekatalysierten Umsetzungen. Bei alkyl-, vinyl- oder phenylsubstituierten Verbindungen konnte jedoch nur in einem Falle das Produkt einer Ringverengung isoliert werden (Tabelle 2, Beispiel 4). Wie bei der Säurekatalyse lagern sich die *cis*-Diole leichter als die *trans*-Diole um.

In der Gasphase reagierten drei *trans*-Diole bei 310 °C quantitativ unter Ringverengung, während zwei der *cis*-Isomeren bei dieser Temperatur unverändert blieben^[19].

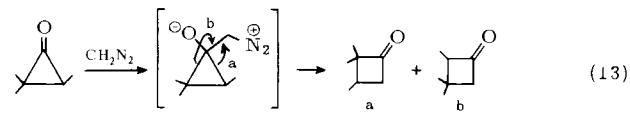
Bemerkenswerterweise kommt es während der einfachen Destillation unter Atmosphärendruck bei mehreren 1,2-Dialkyl-*cis*-1,2-cyclobutandiolen zur Alkylwanderung anstelle der Ringverengung; man erhält in hoher Ausbeute 2,2-Dialkylcyclobutanone^[19, 24].



Auch 2,2-Dimethoxycyclobutanol lässt sich thermolytisch umsetzen [Gl. (12)]^[25]. Das erhaltene Methoxycyclobutanon wird höchstwahrscheinlich durch säurekatalysierte Umlagerung des Methoxycyclopropancarbaldehyds gebildet (vgl. Abschnitt 6). Auf den ambivalenten Charakter der Ketogruppe soll hingewiesen werden; diese Gruppe kann auch als Elektronen-abgebender Substituent fungieren (siehe Abschnitt 4.1).

2.4. Ylid-induzierte Reaktionen

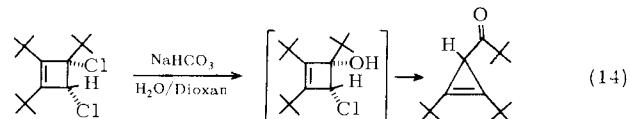
Ein einfacher Weg zu einem umlagerungsfähigen Cyclopropylmethanol-System besteht in der Addition eines Ylids an ein Cyclopropanon. So führt die Reaktion von Diazomethan und Diazoäthan mit Cyclopropanonen direkt zu Cyclobutanonen [z. B. Gl. (13)]^[26].



Eine analoge Ringerweiterung zu einem Cyclobutanon wurde bei der Reaktion von Dimethylsulfoxoniummethyliid mit 17-Halogen-16α-methyl-20-oxosteroiden angenommen^[27].

2.5. Ungesättigte Systeme

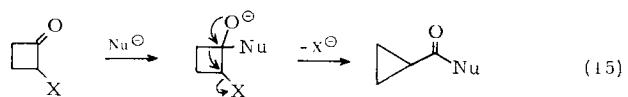
Es gibt ein gut untersuchtes Beispiel für die Ringverengung eines Cyclobutens zu Cyclopropen [Gl. (14)]. Das Ausgangsmaterial ist zwar ein Dichlorid, man nimmt jedoch an, daß es vor der Verengungsreaktion in ein α-Chlorcyclobutenol übergeht^[28].



Entsprechende Ringerweiterungen wurden sonst nur noch bei der Bildung von Cyclobutenonen aus Alkinen und Dichlorcarben postuliert^[29, 30].

3. α-Substituierte Cyclobutanone

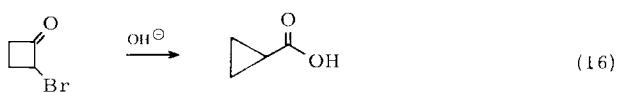
Den Ringverengungen der α-substituierten Cyclobutanole nah verwandt, aber bereits länger bekannt, sind die der analogen Ketone. Solche Reaktionen werden durch nucleophilen Angriff ausgelöst; die Ringverengung findet am Cyclobutanolat statt, das bei der Addition des Nucleophils (Nu^-) an das



Carbonylkohlenstoffatom entsteht [Gl. (15)]. Viele Aspekte dieses Gebietes, die bereits ausführlich beschrieben worden sind^[31], werden hier nur gestreift.

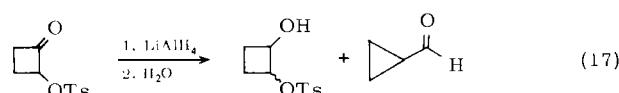
3.1. Monocyclische Verbindungen

Als erste müssen hier die Ringverengungen von 2-Bromcyclobutanon zu Cyclopropancarbonsäure und ihren Derivaten besprochen werden, die in ausgezeichneter Ausbeute ablaufen [z. B. Gl. (16)]. Als wirksame Agentien erwiesen sich wäßriges Natriumcarbonat, Natriumäthanolat in Äthanol oder Äther (Veresterung), flüssiges Ammoniak (Amidbildung) und sogar siedendes Wasser^[32, 33].

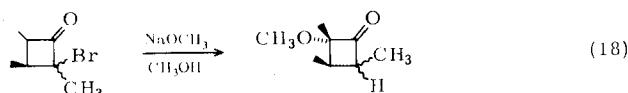


Von den vier ursprünglich diskutierten Mechanismen für diese Reaktion entspricht nur der Semibenzilsäuremechanismus [wie in Gl. (15)] den Befunden aus Stereochemie, Kinetik und Isotopen-Markierungsversuchen. Die Reaktion führt, sogar in reinem Wasser, nicht über Carbenium-Ionen als Zwischenstufen. Außerdem läßt sich zeigen, daß solche Verengungen stereospezifisch unter Konfigurationsumkehr an C-2 verlaufen^[31].

Später wurde bekannt, daß die Verengung von 2-Tosyloxy- oder 2-Brom-cyclobutanon ähnlich auch von LiAlH₄ oder Methylmagnesiumjodid bewirkt werden kann; im ersteren Falle verbleibt allerdings ein – isolierbarer – Anteil der Cyclobutanolzwischenstufe [z. B. Gl. (17), vgl. Abschnitt 2.1]^[5, 6]. Im Gegensatz hierzu ergibt die Reaktion analoger bicyclischer Chlorketone mit NaBH₄ ausschließlich den Alkohol^[10].



Andere Substituenten am Ring ändern normalerweise nichts am Reaktionsverhalten^[34–37]. Abweichungen ergeben sich, wenn die 2-Stellung durch ein zweites Halogen (siehe Abschnitt 3.3) oder durch eine tert.-Butylgruppe besetzt ist. Im letzteren Fall wird die Reaktion völlig unterbunden^[37]; entweder ist der Angriff auf die Carbonylgruppe sterisch unmöglich, oder die tert.-Butylgruppe hindert das Halogenatom, eine pseudo-äquatoriale Konformation anzunehmen (vgl. Abschnitt 3.2).

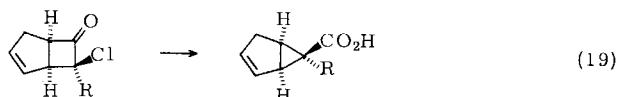


Es ist ein anomaler Reaktionsverlauf bekannt [Gl. (18)]; die beobachtete Umsetzung läßt sich als *cine*-Substitution interpretieren^[38], doch reichen strenggenommen die mitgeteilten Daten für eine Entscheidung zwischen *cine*- und normaler Substitution nicht aus^[39]. Betrachtet man jedoch die zahlreichen bekannten *cine*-Substitutionen^[14, 40–42], so erscheint diese Lesart sinnvoll, und es wäre sogar möglich, daß sich viele „einfache Substitutionen“ des 2-Brom-cyclobutanons^[33, 43] tatsächlich als *cine*-Substitutionen herausstellen.

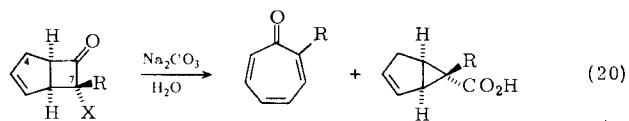
3.2. Bicyclen

Die nucleophilen Reaktionen an 7-Halogenbicyclo[3.2.0]-hept-2-en-6-onen und verwandten Ketonen wurden eingehend untersucht, da sich diese Stoffe leicht aus Halogenketenen und Cyclopentadienen darstellen lassen^[44].

Die *endo*-Halogenketone gehen in glatter Reaktion ausschließlich in die ringverengten Säuren oder deren Derivate über. Wie bei den einfacheren Systemen verlaufen auch hier die Umlagerungen stereospezifisch unter Konfigurationsumkehr am halogensubstituierten Kohlenstoffatom [z. B. Gl. (19)]^[41, 45–47].



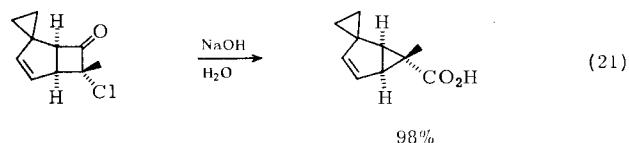
Bei den *exo*-Halogenisomeren sind die Verhältnisse komplizierter [Gl. (20)], da zwei weitere Reaktionen ablaufen können, nämlich Troponbildung^[48, 49] und *cine*-Substitution^[40, 41] [wie in Gl. (18)].



Die *cine*-Substitution scheint entweder ausschließlich oder gar nicht einzutreten^[40, 41]; die Gründe dafür sind unklar. Alkalimetallmethanolate in Methanol scheinen generell die *cine*-Substitution zu begünstigen^[14, 39, 42]. In den anderen Fällen entsteht normalerweise ein Tropon und/oder ein Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivat^[41, 49]. Die Produktverteilung scheint folgenden Regeln zu gehorchen: Starke Basen fördern die Ringverengung, schwache die Troponbildung^[41, 49], die Ringverengung wird vom beteiligten Halogen in der Reihenfolge Cl < Br < J begünstigt^[49], und mit steigender Größe des zum Halogen geminalen Substituenten nimmt die Wahrscheinlichkeit für eine Ringverengung ab^[44, 49].

Der letztgenannte Einfluß wird mit einer starken und ungünstigen sterischen Wechselwirkung zwischen der pseudo-axialen 7-Alkylgruppe und dem 4-*endo*-Wasserstoffatom erklärt^[44]; man geht davon aus, daß das Halogenatom pseudo-äquatorial angeordnet sein muß, damit die Ringverengung stattfinden kann^[31].

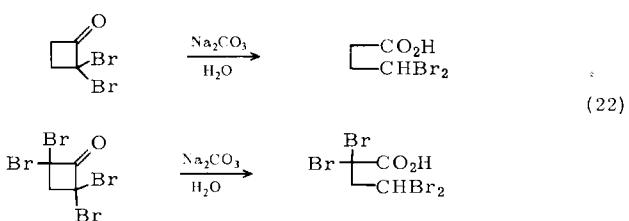
Auch Substituenten am fünfgliedrigen Ring können den Reaktionsverlauf beeinflussen. In einigen Fällen tritt offensichtlich nur deshalb Ringverengung ein, weil eine Troponbil-



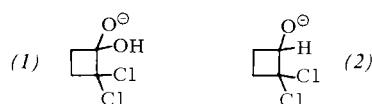
dung unmöglich ist^[47, 51] [Gl. (21)^[47]]. In anderen Fällen unterbleibt die an sich mögliche Troponbildung jedoch weitgehend^[49] (vgl. auch^[50]).

3.3. Dihalogen- und Polyhalogenycyclobutanone

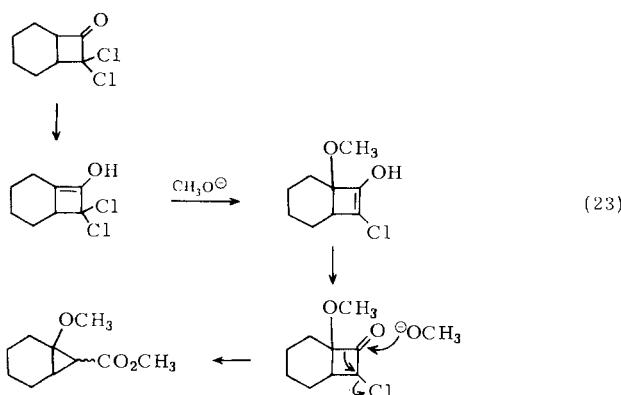
Im Gegensatz zum Verhalten der monosubstituierten Derivate führt bei α,α -Dihalogenycyclobutanonen ein nucleophiler Angriff nicht allgemein zur Ringverengung, sondern zur Ringöffnung. Seitdem dies – zunächst an 2,2-Dibrom- und 2,2,4,4-Tetrabromcyclobutanon^[34] [Gl. (22)] – untersucht wurde, sind mehrere weitere Fälle bekannt geworden^[47, 52–56].



Bemerkenswert ist der deutliche Unterschied zwischen den nucleophil induzierten Reaktionen der 2,2-Dihalogenycyclobutanone und den basekatalysierten Reaktionen der entsprechenden Alkohole (vgl. Abschnitt 2.1), die über eng verwandte Zwischenstufen verlaufen sollten, z. B. (1) und (2). Dies unterschiedliche Verhalten schreibt man der Lockerung der C¹–C²-Bindung durch den zusätzlichen elektronenanziehenden Substituenten in den Ketonen zu^[56].



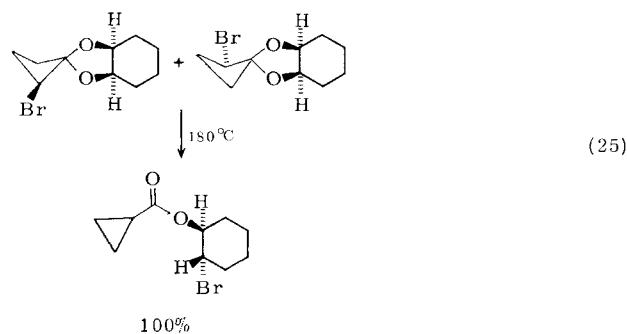
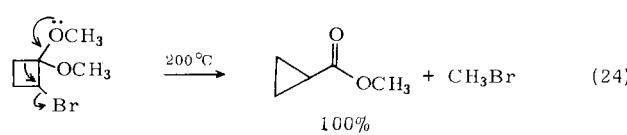
Schwache nucleophile Agentien können 7,7-Dihalogenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-one zu Tropolonen umsetzen^[49, 54, 55, 57, 58]; die Reaktion beginnt offensichtlich mit einer *cine*-Substitution^[38, 54]. Das ist auch der erste Schritt einer speziellen Ringverengungsreaktion, bei der sich erst die intermediär gebildete α -Monohalogen- α' -methoxyverbindung umlagert [Gl. (23)]^[59].



4. α -Substituierte Ketale, Äther, Thioäther und Amine

4.1. α -Substituierte Ketale

Die thermischen Ringverengungen von α -Bromocyclobutanon-ketalen sind gut untersucht; sie führen bei einfachen

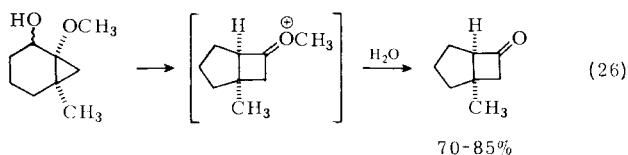


Ketalen zu Cyclopropancarbonsäureestern und Alkylbromiden [z. B. Gl. (24)], bei cyclischen Ketalen zu bromierten Estern [z. B. Gl. (25)]^[60–62].

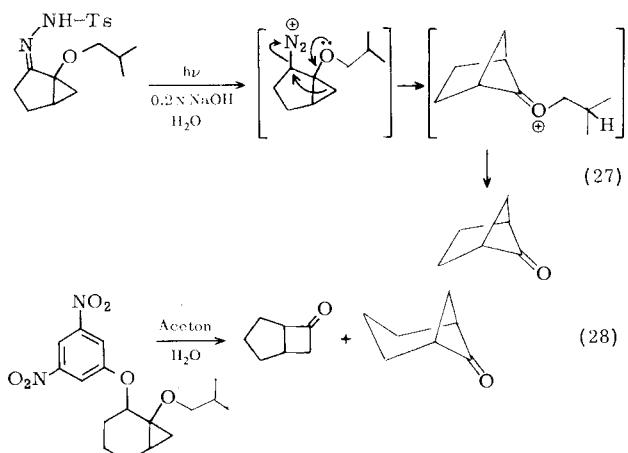
Diese quantitative Umsetzung verläuft bimolekular, nicht-ionisch und unter Konfigurationsumkehr am Halogen aufnehmenden Kohlenstoffatom^[61, 62].

4.2. α -Substituierte Äther

Hier sind nur Ringerweiterungen bekannt; die erste war die einfache säurekatalysierte Umlagerung eines Methoxybicyclo[4.1.0]heptanols [Gl. (26)]^[63].



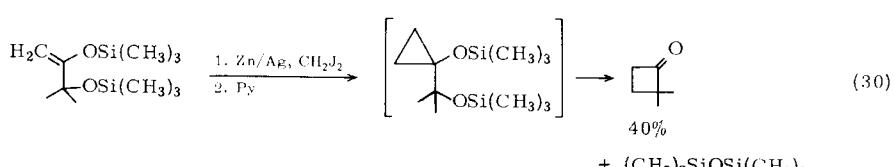
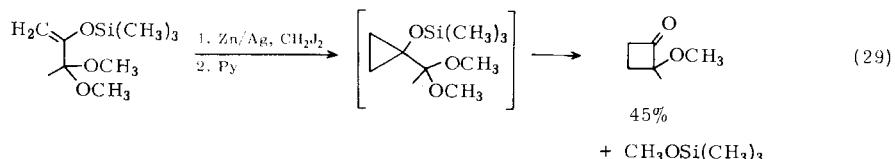
Zwei weitere Umsetzungen an bicyclischen Molekülen verlaufen unter etwas anderen Bedingungen [z. B. Gl. (27) und (28)]^[64].



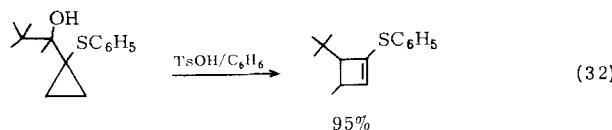
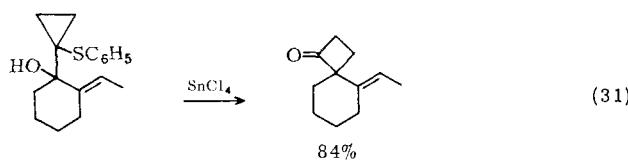
Schließlich ergeben zwei Trimethylsilyl-enoläther unter den Bedingungen der modifizierten Simmons-Smith-Reaktion Cyclobutanone^[109]. Es ist wahrscheinlich, daß die Reaktion über die Siloxycyclopropane führt; die Ringerweiterungen könnten durch das bei der Cyclopropanbildung entstandene Zinkjodid katalysiert werden [Gl. (29) und (30)]^[66].

4.3. α -Substituierte Thioäther

Phenylthio-cyclopropylmethanole lagern sich mit hohen Ausbeuten zu Cyclobutanonen um. Man verwendet Lewis-Säuren als Katalysatoren und hydrolysiert anschließend; weni-

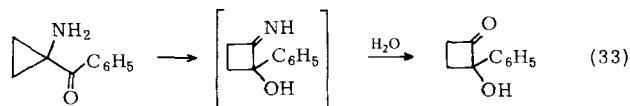


ger gut erhält man die Cyclobutanone auch durch Behandeln mit wäßriger Säure [Gl. (31)]. *p*-Toluolsulfinsäure in siedendem, wasserfreiem Benzol dagegen führt zum Cyclobutenylsulfid [Gl. (32)]^[67~69].

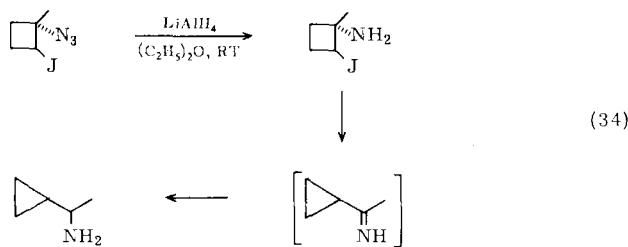


4.4. α -Substituierte Amine

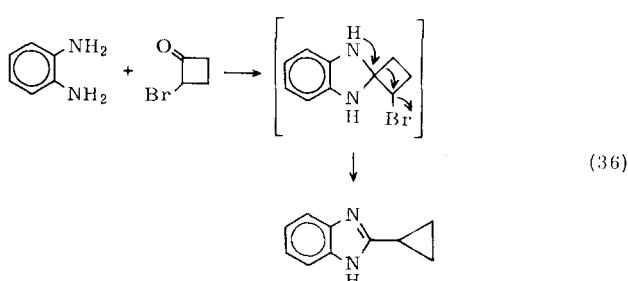
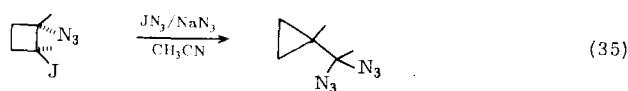
Die erste Ringerweiterung bei derartigen Verbindungen gelang durch Thermolyse des (1-Aminocyclopropyl)phenylketons, die nach Hydrolyse zu 2-Hydroxy-2-phenylcyclobutanon führt^[70] [Gl. (33)]. Andere zweifelsfreie Beispiele für Ringerweiterungen scheinen nicht bekannt zu sein (vgl. aber^[71]).



Für entsprechende Ringverengungen gibt es demgegenüber zahlreiche Beispiele. So werden 2-Jodcyclobutylazide mit LiAlH_4 in Cyclopropylmethylamine überführt [z. B. Gl. (34)]. Das Jodamin als Zwischenprodukt ist fast gesichert; es konnte dargestellt werden und ergab beim Behandeln mit LiAlH_4 das gleiche Produkt^[72].



Interessant ist, daß in einem Fall auch Natriumazid/Jodazid in Acetonitril die Umlagerung bewirkt [Gl. (35)]. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde nicht untersucht, insbesondere ist nicht bekannt, ob das Jodazid erforderlich ist^[72].



Ein 2-Brom-cyclobutylamin als Zwischenstufe ist bei der Reaktion von *o*-Phenyldiamin mit 2-Brom-cyclobutanon zu 2-Cyclopropylbenzimidazol wahrscheinlich [Gl. (36)]^[7,3].

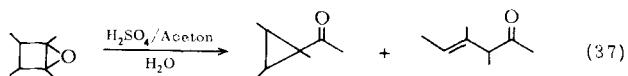
5. Epoxide und Aziridine

Ringsysteme der Typen (3) und (4), in denen X als Elektro-nendonor oder -acceptor fungieren kann und/oder in denen die C—X-Bindung leicht heterolytisch angreifbar ist, müßten unter geeigneten Bedingungen umlagerungsfähig sein. Beispie-le sind bekannt für (3) mit X=O oder N und für (4) mit X=O.

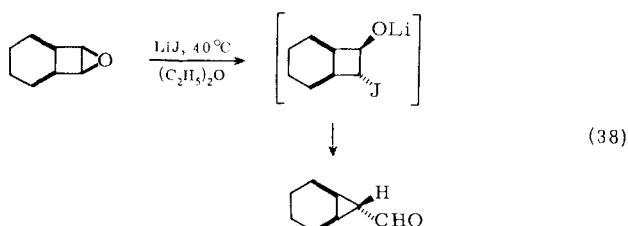


5.1. 1,2-Epoxycyclobutane

Criegel et al. beschrieben die erste Ringverengung eines 1,2-Epoxycyclobutans; die Versuchsbedingungen führten allerdings daneben auch zur Ringöffnung [Gl. (37)]^[18].

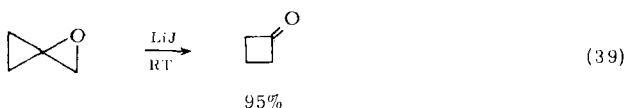


Inzwischen weiß man aus eingehenderen Untersuchungen, daß bei sorgfältiger Dosierung mit Protonensäuren ausschließlich und in guter Ausbeute Cyclopropylverbindungen entstehen, während bei Verwendung von Aluminiumchlorid stets Cyclobutan als Nebenprodukt auftritt, sofern dies nicht überhaupt unmöglich ist^[74, 75]. Auch Lithiumjodid und Lithium-thiocyanat wurden als Katalysatoren benutzt; die Reaktion verläuft in diesen Fällen stereospezifisch unter Konfigurationserhaltung an C-2; nach dem vorgeschlagenen Additions-Eliminations-Mechanismus findet die Ringverengung an einem 2-Halogencyclobutanolat statt [Gl. (38)]^[11].

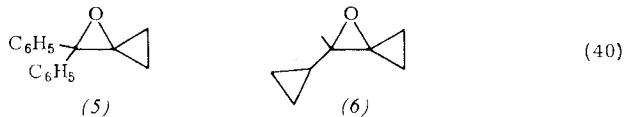


5.2. Oxaspiropentane

Oxaspiropentane lassen sich thermisch oder katalytisch leicht zu Cyclobutanonen umlagern [z. B. Gl. (39)]; der derzeit beste präparative Zugang zu Cyclobutanon führt vom Methallylchlorid über Methylencyclopropan und Oxaspiropentan^[7, 76]

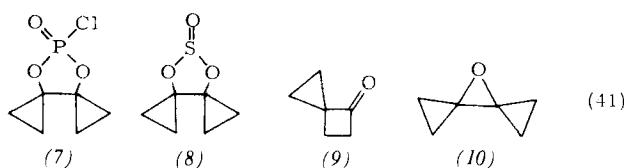


Sehr häufig erhält man quantitative Ausbeuten, wenn auch aus manchen Oxaspiropentanen erhebliche Anteile an ringoffenen Produkten entstehen^[7, 76-78]. Versuche, die Verbindungen (5) und (6) zu isolieren, schlugen fehl, da sie sich zu leicht umlagern^[79].



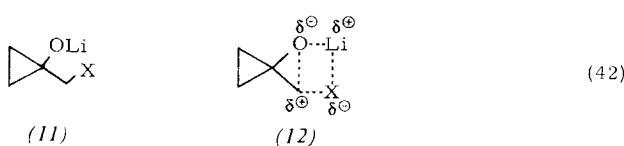
Die „thermische“ Reaktion lässt sich in der flüssigen wie in der gasförmigen Phase ausführen, die erforderliche Temperatur hängt von den sonstigen Versuchsbedingungen und von der Ausgangssubstanz ab. Sind keine aktivierenden Substituenten vorhanden, so setzen die Reaktionen in flüssiger Phase etwa bei 100 °C ein^[7, 76, 80], höchstwahrscheinlich spielt hierbei Säurekatalyse eine Rolle. Oxaspiropentan selbst ergibt unter diesen Bedingungen 60 % ringoffene Produkte^[7, 76]. Umlagerungen in der Gasphase wurden sowohl auf Säulen zur Gas-Flüssigkeits-Chromatographie (sie wirken wie ein saurer Katalysator) bei etwa 150 °C^[80, 82] als auch bei höheren Temperaturen^[77, 78] ausgeführt (vgl. auch^[81]).

Bei den thermischen Umsetzungen (130°C) des cyclischen Phosphorsäure-Derivats (7) und des Sulfits (8) zum Cyclobutanon (9) tritt wahrscheinlich ein Oxaspiropentan (10) als Zwischenstufe auf^[8,3].

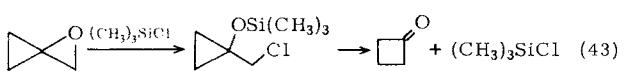


Als Katalysatoren für solche Umlagerungen eignen sich u. a. Protonensäuren^[77-79, 84, 85], Lithiumhalogenide^[7, 76, 84], Lithiumsalze mit nicht-nucleophilen Gegenionen^[84, 86], der Europiumkomplex Eu(fod)₃^[84] und Trimethylchlorsilan^[7].

Bei den durch Protonensäuren beschleunigten Reaktionen spielen wohl Carbenium-Ionen eine Rolle^[84]; in wäßrigem Medium kommt außerdem das Diol als Zwischenstufe in Frage. Die Umlagerungen mit Lithiumhalogenid als Katalysator verlaufen wahrscheinlich über die Lithiumsalze (11), während bei Lithiumverbindungen mit nicht-nucleophilen Gegenionen weniger fest gebundene Zwischenstufen (12) wahrscheinlicher sind^[7].



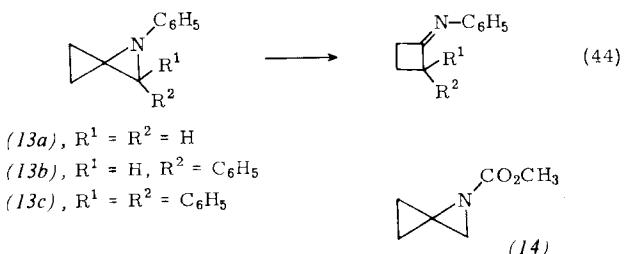
Bei der Trimethylchlorsilan-katalysierten Reaktion wurde ein Addukt als Zwischenprodukt nachgewiesen [Gl. (43)]^[7].



Zum Schluß soll wegen der präparativen Bedeutung darauf hingewiesen werden, daß Oxaspiropentane durch Kondensation von Diphenylsulfoniumcyclopropylid mit Aldehyden und Ketonen leicht zugänglich sind und daß sie sich durch Behandeln mit Säure in Cyclobutanone überführen lassen^[79, 84]. Ein anderer neuerer Weg zu Cyclobutanonen über Oxaspiropentane macht vom Brom/Lithium-Austausch an gem.-Dibromcyclopropanen und der darauf folgenden Reaktion mit Aldehyden und Ketonen bei -90°C Gebrauch. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt und angesäuert^[85].

5.3. Azaspiropentane

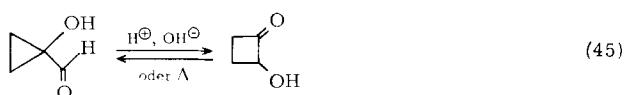
Azapiroentane reagieren wie Oxapiroentane; allerdings scheinen nur die vier Verbindungen (13a–13c) und (14) untersucht worden zu sein [Gl. (44)].



Von diesen lagert sich die Triphenylverbindung (13c) am leichtesten um; sie kann bei -78°C dargestellt werden und geht beim Erwärmen auf Raumtemperatur spontan in das Cyclobutanimin über^[87]. Die Umlagerung der Diphenylverbindung (13b) erfolgt entweder beim Erhitzen auf 100°C ^[87, 89], beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in Benzol^[87] oder bei langer Bestrahlung in Dichlormethan^[88]. Im Gegensatz hierzu ergibt die Monophenylverbindung (13a) beim Behandeln mit Chlorwasserstoff nur ringoffene Produkte; die Umlagerung gelingt entweder durch lange Bestrahlung in Benzol^[87] oder durch Thermolyse in der Gasphase^[87, 89]. Verbindung (14) lagert sich weder bei der Thermolyse noch bei der Behandlung mit Säuren um^[89].

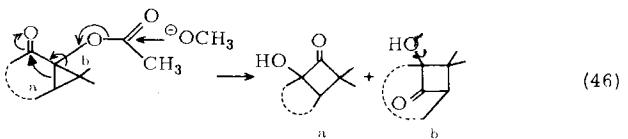
6. Acyloine

Eine besondere Stellung unter den hier behandelten Systemen nehmen die Acyloine (α -Hydroxyketone) insofern ein, als die Ausgangsverbindungen aus der Cyclopropylmethyl- und der Cyclobutylreihe, zumindest theoretisch, durch Ringerweiterung bzw. Ringverengung ineinander überführbar sind [Gl. (45)].



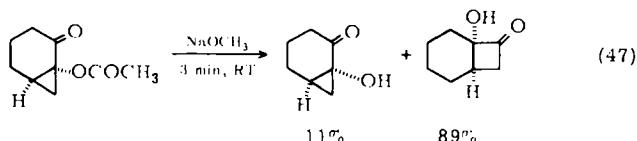
6.1. Ringerweiterung

Das erste Beispiel einer derartigen Ringerweiterung ist wohl die methanolat-induzierte Umlagerung eines Phorbol-Derivats. Die Ringerweiterung tritt ein, sobald das Methanolat-Ion in der α -Acetoxycyclopropylketon-Gruppierung eine Hydroxygruppe freigesetzt hat [Gl. (46)]^[90].



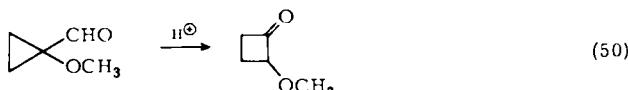
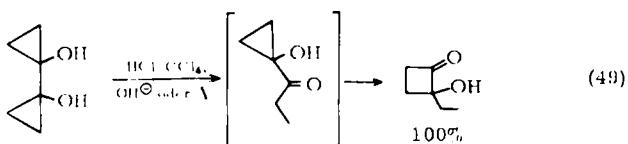
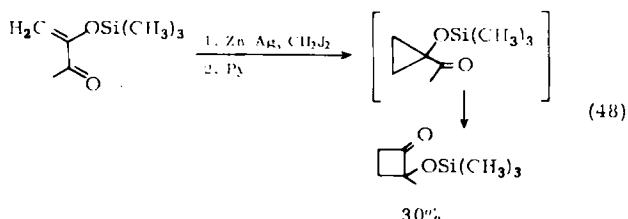
Bei einer ähnlichen Reaktion wurde nur eines der beiden möglichen Ringerweiterungsprodukte beobachtet [Gl. (47)]^[16]; daß daneben noch ein Rest an unumgesetztem Acyloin isoliert werden konnte, ist nach allem bisher Bekannten wohl auf die kurze Reaktionszeit zurückzuführen.

Die Ringerweiterung eines (freien oder verätherten) Hydroxycyclopropylketons wurde als Teil des Reaktionsmechanismus zweier komplizierter Umsetzungen formuliert [Gl. (48)^[66]



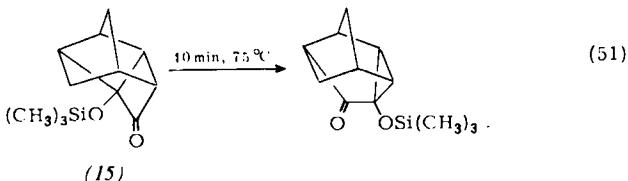
und (49)^[83]. Reaktion (49) ist auch basekatalysiert bei 100 °C oder in der Gasphase bei 230 °C (5 min) durchzuführen.

Die einfachste Ausgangsverbindung, 1-Hydroxycyclopropancarbaldehyd, ließ sich nicht darstellen^[91]. Man weiß, daß schon Spuren von Säure seinen Methyläther sehr rasch umlagern (z. B. bereits beim Auflösen in „spectrograde“ CCl₄)^[25] [Gl. (50)].



6.2. Ringverengung

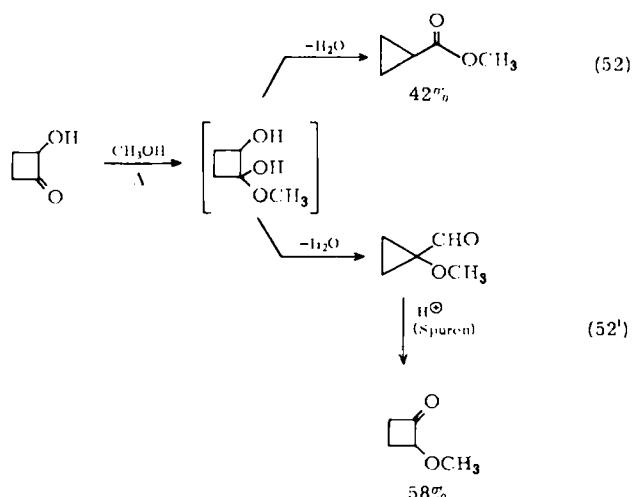
Das offenbar einzige einwandfreie Beispiel der Ringverengung eines Acyloins ist die thermische Umlagerung des tetracyclischen Moleküls (15), wobei es sich allerdings um einen Silylether und nicht um ein freies Acyloin handelt [Gl. (51)]^[92].



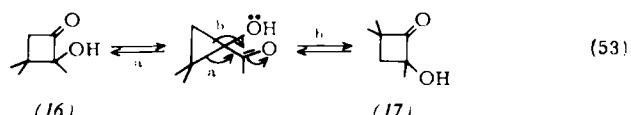
Versuche zur Ringverengung im einfachsten Fall – am 2-Hydroxycyclobutanon – schlugen fehl; beim Erhitzen im Einschlußrohr trat weder bei 210 noch mit Wasser bei 230 °C überhaupt eine Reaktion ein. Hieraus zog man den Schluß, daß das Gleichgewicht [nach Gl. (45)] der sicherlich stattfindenden Verengungsreaktion ganz auf der Seite des viergliedrigen Ringes liegt^[25]. Die leichte Umsetzung der tetracyclischen Verbindung (15) zeigt jedoch, daß dieses Gleichgewicht durch andere Faktoren, z. B. zusätzliche Ringspannung, erheblich verschoben werden kann.

Erhitzen von 2-Hydroxycyclobutanon mit Methanol führt dagegen zur teilweisen Umlagerung, allerdings in anderem Sinne^[25]. Es bilden sich zwei ringverengte Produkte, nämlich Cyclopropancarbonsäure-methylester [Gl. (52)] und 1-Methoxycyclopropancarbaldehyd [Gl. (52')]; beide entstehen wahrscheinlich über das 1-Methoxy-1,2-diol; der Methoxyaldehyd

reagiert sofort unter Ringerweiterung, wie aus anderen, unabhängigen Untersuchungen bekannt ist (s. o.).



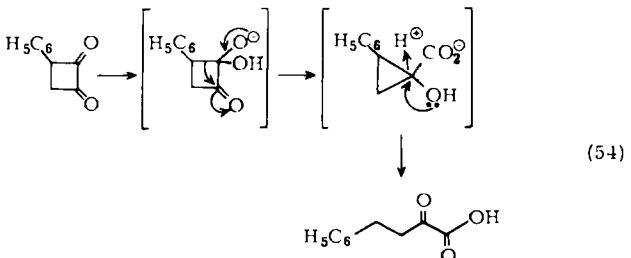
Die Ringverengungen bei α -Hydroxycyclobutanonen, die in bicyclische Systeme integriert sind, wurden als Teilprozesse von Reaktionsabläufen formuliert: bei der Umsetzung von Phenylcyclobutendion zu einem Chinon-Derivat^[93] und später bei der durch Hydroxid-Ionen induzierten Reaktion eines α -Chlorketons^[40].



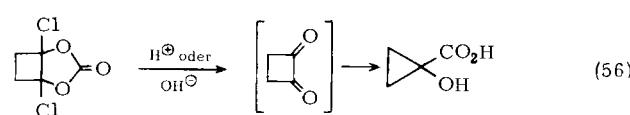
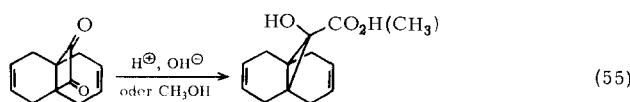
Schließlich gibt es noch eine interessante wechselseitige Umwandlung der beiden Hydroxytrimethylcyclobutanone (16) und (17)^[94]. Die behauptete – aber nicht bewiesene – Stereospezifität der Reaktion führte zur Annahme einer einfachen Methylwanderung. Tatsächlich kann jedoch eine solche Umlagerung als gutes Beispiel für ein Gleichgewicht nach Gl. (45) dienen [Gl. (53)].

7. 1,2-Cyclobutandione

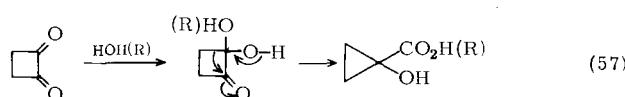
Eine Ringverengung bei 1,2-Cyclobutandionen wurde erstmals postuliert, um die Bildung einer α -Ketosäure aus Phenylcyclobutandion zu erklären [Gl. (54)]^[95].



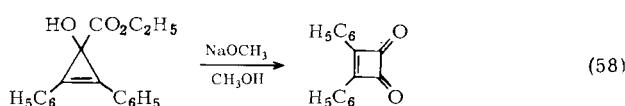
Zehn Jahre später wurde über ein eindeutiges Beispiel einer solchen Umlagerung berichtet [Gl. (55)]^[96]; in einer etwas früheren Arbeit war Cyclobutanon selbst als Zwischenprodukt bei der säure- oder basekatalysierten Ringverengung eines Dichlorcarbonats vermutet worden [Gl. (56)]^[97]. (Neuere Beispiele für diesen Reaktionstyp findet man in^[98]).



Mittlerweile war Cyclobutandion synthetisiert worden; es geht unter Ringverengung in Hydroxycyclopropancarbon-säure über^[25, 99, 100]. Die Reaktion kann durch wäßrige Säure oder Base katalysiert werden, sie läuft, wenn auch langsamer, bereits in reinem Wasser oder in Methanol ab [Gl. (57)]^[25, 99]. 3,4-Di-tert.-butyl-1,2-cyclobutandion und das 3,4-Diphenyl-dion erleiden Ringverengung in Gegenwart des Methanolat-Ions bzw. von Aminen oder Hydrazinen^[101, 102]. (Zur photo-chemischen Ringverengung eines Cyclobutandions vgl.^[111].)



Interessanterweise kommt es zur Rückreaktion, wenn der Ring eine Doppelbindung enthält [Gl. (58)]^[103].



8. 1-Vinylcyclopropanole und 2-Alkylidencyclobutanole

In dieser Gruppe der 2,3-ungesättigten Alkohole sind sowohl Ringerweiterungen als auch Ringverengungen bekannt, erstere sind häufiger. Die Reaktion läuft in der Hitze ab oder unter der katalytischen Wirkung von Säuren oder anderen elektrophilen Agentien.

8.1. Ringerweiterung

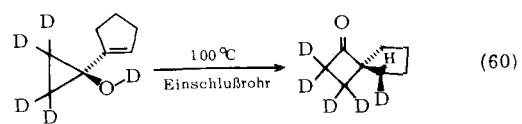
Die ersten Untersuchungen zur Ringerweiterung wurden an einfachen Molekülen ausgeführt, wobei als Katalysatoren Säuren oder elektrophile Agentien wie tert.-Butylhypochlorit dienten [z. B. Gl. (59)]^[104, 105, 116]. Mit diesem Reagens gelang auch die Ringerweiterung eines Alkinylcyclopropanols^[105]. Eine spätere Arbeit zeigt, daß hochsubstituierte Vinylcyclopropanole mit sauren Katalysatoren in erheblichem Umfang unter Ringöffnung reagieren^[106].



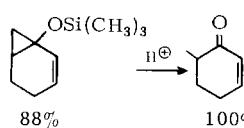
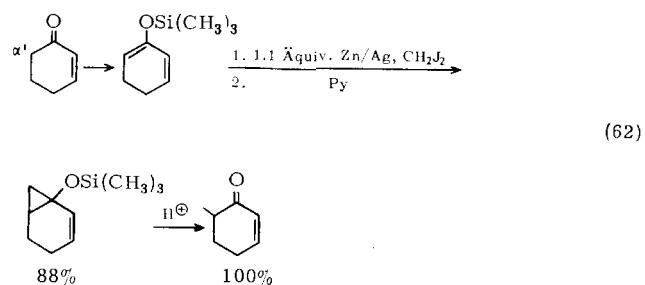
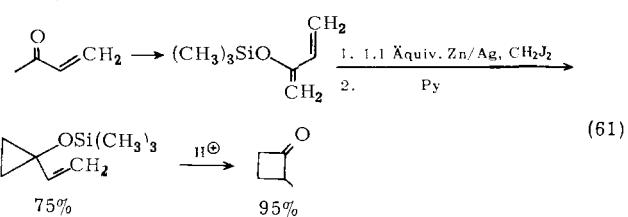
R = Br, X = H; R = C₆H₅CO₂, X = OH;
R = (CH₃)₃CO, X = Cl

Die Vinylcyclopropanole lagern sich auch thermisch ab 100°C in flüssiger oder gasförmiger Phase um. Eine Untersuchung mit Deuteriummarkierung ergab, daß im Einschlußrohr die neuen Kohlenstoff-Kohlenstoff- und Kohlenstoff-Wasser-stoff-Bindungen stereospezifisch in *cis*-Stellung zueinander entstehen [Gl. (60)]. Es wird ein nicht-konzertierter Mechanismus mit intramolekularer Protonenverschiebung angenommen^[7, 109]. Ein Vinylcyclopropanol reagiert sogar bereits bei

Raumtemperatur, und zwar offensichtlich ohne jeglichen Kata-lysator^[110].



Die Reaktion kann, mit wäßriger Säure als Katalysator, genauso leicht mit den *O*-Trimethylsilyl-Derivaten ausgeführt werden^[79, 107]. Diese Derivate lassen sich leicht durch Cyclo-propanierung aus Silylenoläthern α,β -ungesättigter Ketone durch Simmons-Smith-Reaktion mit Zn/Ag und Aufarbeitung mit Pyridin darstellen^[65]; Säureeinwirkung oder auch Hitzebehandlung vervollständigen dann eine ausgezeichnete Darstellungsmethode für Cyclobutanone^[107]. Die Ausbeuten sind hoch, allerdings nur, wenn sich die Siloxygruppe *cisoid* zur Doppelbindung anordnen kann [z. B. Gl. (61)]^[107]. Cycliche Systeme, in denen dies unmöglich ist, geben keine Ringerweite- rung, man beobachtet nur Ringöffnung unter Bildung der α' -Methylierungsprodukte [z. B. Gl. (62)]^[108].



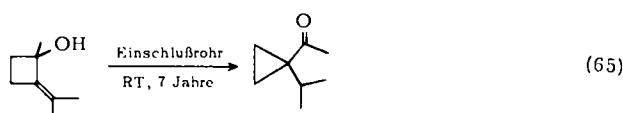
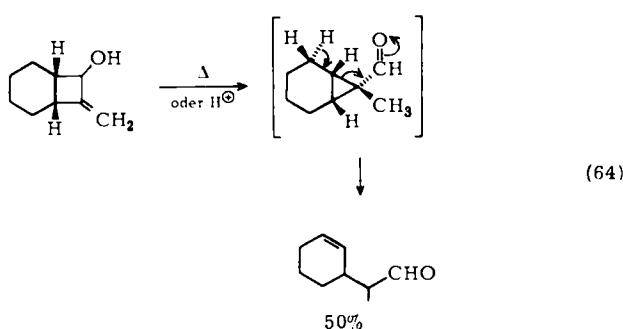
8.2. Ringverengung

Entsprechenden Ringverengungen stehen größere Schwie- rigkeiten entgegen. So läuft z. B. die thermische Umlagerung von 2-Methylencyclobutanol erst bei 245°C im Einschlußrohr (4 h), unter Säurekatalyse (5 % wäßrige Schwefelsäure, 30 min) erst bei 100°C ab [Gl. (63)]^[25, 111].



In manchen Fällen kann der gewünschte Aldehyd während der Reaktion Ringöffnung erleiden, so daß eine Isolierung kaum noch möglich ist [z. B. Gl. (64)]^[25, 111].

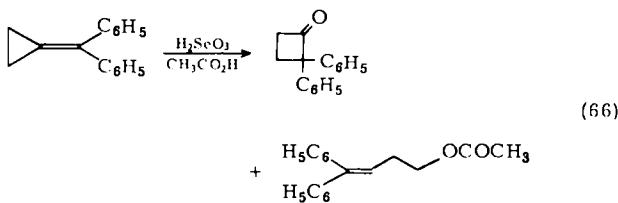
Liegt eine tertiäre Hydroxygruppe vor, so scheint sich die Ringverengung weder thermisch noch mit Säure ausführen zu lassen, da die konkurrierende, extrem leichte Wasserabspal-tung dominiert; immerhin hat sich 2-Isopropyliden-1-methyl-cyclobutanol bei siebenjährigem Stehen im verschlossenen Rohr bei Raumtemperatur zu 60 % umgelagert [Gl. (65)]^[25, 111].



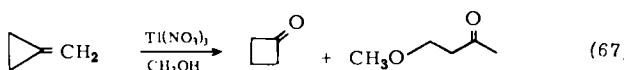
9. Verschiedene oxidative Umlagerungen

Bei der oxidativen Erweiterung und/oder Verengung kleiner Ringe reagierten Olefine wie α -substituierte Alkohole, und Ketone verhielten sich wie Acyloine.

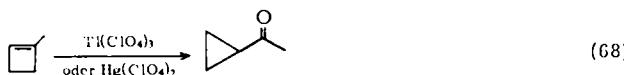
Die erste derartige Reaktion war die Ringerweiterung eines substituierten Methylencyclopropan mit seleniger Säure [Gl. (66)]^[1112].



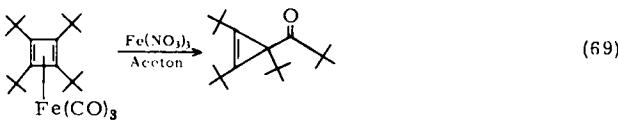
Die Umlagerung von Methylencyclopropan selbst gelang inzwischen mit Thallium(III)-nitrat; die Ausbeute an Cyclobutanon war allerdings gering [Gl. (67)]^[1113].



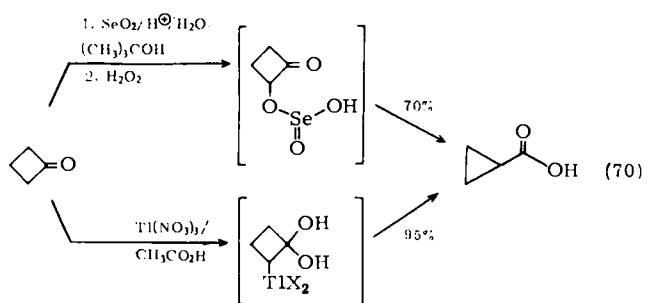
Die Ringverengung von Cyclobutenen und 1-Methylcyclobuten sind Thema einer Untersuchung über Oxidationen von (hauptsächlich cyclischen) Alkenen mit Quecksilber(II)- und Thallium(III)-Verbindungen in wässriger Lösung [z.B. Gl. (68)]^[1114].



Die analoge Umlagerung eines Cyclobutadien-Komplexes wurde mit Cer(IV)- sowie mit Eisen(III)-Reagentien ausgeführt [Gl. (69)]^[1115].



Behandelt man Cyclobutanon in wässrig-saurem Medium mit Wasserstoffperoxid/Selendioxid oder mit Thallium(III)-salzen, so erhält man Cyclopancarbonsäure in guter Ausbeute [Gl. (70)]^[1113].



10. Schlußbetrachtung

Der vorliegende Beitrag behandelt in einer Übersicht neuere Arbeiten über bisher wenig beachtete Umlagerungen einer Gruppe von Carbocyclen, nämlich die wechselseitigen Umwandlungen von Cyclobutan- und Cyclopropylmethyl-Derivaten. Man gewinnt den Eindruck, daß diese Umlagerungen zahlreicher und, wegen ihrer Spezifität, meist allgemeiner anwendbar sind als entsprechende Umlagerungen größerer Ringe.

Die sehr leichte wechselseitige Umwandlung dieser Systeme entspricht dem durchweg geringen Unterschied (ca. 1.5 kcal/mol) ihrer Ringspannungen. Daneben wirken bei der Bildung einer Cyclopropylcarbonylverbindung aus einem Cyclobutan oder bei der Bildung eines Cyclobutanons aus einer Cyclopropylmethylverbindung starke treibende Kräfte. Die Reaktionen, die thermisch oder auch säure- oder basekatalysiert sein können, führen bei normalem Verlauf zu einheitlichen Produkten, selbst wenn als Zwischenstufe ein Carbenium-Ion auftritt.

Viele dieser Ringverengungen und -erweiterungen sind synthetisch interessant. So führt zum Beispiel ein sehr guter präparativer Weg zum Cyclopancarbaldehyd über die Ringverengung von 1,2-Cyclobutandiol, und Cyclobutanon läßt sich sehr gut durch Ringerweiterung aus Oxaspiropentan darstellen; die beiden Ausgangsmaterialien sind jetzt wie viele andere kleine Ringe leicht zugänglich. Man kann davon ausgehen, daß ein gewünschtes Cyclobutanon durch Ringerweiterung aus sechs oder sieben Cyclopropylmethylverbindungen hergestellt werden kann und daß für die Darstellung einer Cyclopropylcarbonylverbindung durch Ringverengung sogar noch mehr Cyclobutane zur Verfügung stehen.

Wir danken dem Centre National de la Recherche Scientifique (Paris), das es uns und dem Laboratoire des Carbocycles ermöglichte, zur Entwicklung des hier behandelten Gebietes beizutragen. Der Royal Society (London) dankt der eine von uns (M. J. R.) für eine European Fellowship.

Eingegangen am 9. Dezember 1974 [A 66]
Übersetzt von Dr. Bert Peters, Stuttgart

- [1] C. D. Gutsche u. D. Redmore in H. Hart u. G. J. Karabatos: Carbocyclic Ring Expansion Reactions. (Advan. Alicyclic Chem. Suppl. 1). Academic Press, New York 1968.
- [2] D. Redmore u. C. D. Gutsche, Advan. Alicyclic Chem. 3, 1 (1971).
- [3] R. Breslow in P. de Mayo: Molecular Rearrangements. Academic Press, New York 1968, S. 245.
- [4] a) H. G. Richey in G. A. Olah u. P. v. R. Schleyer: Carbonium Ions. Wiley-Interscience, New York 1972, Bd. 3, S. 1201; b) K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr. u. A. J. Ashe, ibid. S. 1295.
- [5] J. R. Salaun u. J. M. Conia, Chem. Commun. 1970, 1358.
- [6] J. P. Barnier, J. M. Denis, J. R. Salaun u. J. M. Conia, Tetrahedron 30, 1405 (1974).
- [7] J. R. Salaun, B. Garnier u. J. M. Conia, Tetrahedron 30, 1413 (1974).
- [8] P. R. Brook, Chem. Commun. 1968, 565.
- [9] P. R. Brook u. A. J. Duke, J. C. S. Perkin I, 1973, 1013.

- [10] P. R. Brook u. A. J. Duke, *Chem. Commun.* 1970, 652.
- [11] D. L. Garin, *J. Org. Chem.* 36, 1697 (1971).
- [12] M. Rey u. A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 57, 734 (1974).
- [13] P. R. Brook u. A. J. Duke, *Chem. Commun.* 1970, 1344.
- [14] W. T. Brady u. A. D. Patel, *J. Org. Chem.* 38, 4106 (1973).
- [15] J. V. Paukstelis u. J. L. Kao, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3691.
- [16] J. V. Paukstelis u. J. L. Kao, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 4783 (1972).
- [17] H. Bartsch u. E. Hecker, *Liebigs Ann. Chem.* 725, 142 (1969).
- [18] R. Criegee u. K. Knoll, *Liebigs Ann. Chem.* 627, 1 (1959).
- [19] J. P. Barnier u. J. M. Conia, noch unveröffentlicht.
- [20] G. W. Griffin u. R. B. Hager, *J. Org. Chem.* 28, 599 (1963).
- [21] C. Buchanan u. B. R. Davis, *J. Chem. Soc. C* 1967, 1340.
- [22] L. Crombie, M. L. Games u. D. J. Pointer, *J. Chem. Soc. C* 1968, 1347.
- [23] H. W. Thielmann u. E. Hecker, *Liebigs Ann. Chem.* 728, 158 (1969).
- [24] J. M. Conia u. J. P. Barnier, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4981.
- [25] J. P. Barnier, J. M. Denis, J. R. Salaun u. J. M. Conia, *Tetrahedron* 30, 1405 (1974).
- [26] N. J. Turro u. R. B. Gagosian, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 2036 (1970).
- [27] R. Wiechert, *Angew. Chem.* 82, 219 (1970); *Angew. Chem. internat. Edit.* 9, 237 (1970).
- [28] A. E. Feiring u. J. Ciabattoni, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 5266 (1973).
- [29] R. Breslow, L. J. Altman, A. Krebs, E. Mohacsy, I. Murata, R. A. Peterson u. J. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 1326 (1965).
- [30] E. V. Dehmlow, *Tetrahedron Lett.* 1965, 4003.
- [31] J. M. Conia u. J. R. Salaun, *Accounts Chem. Res.* 5, 33 (1972), und dort zit. Lit.
- [32] J. M. Conia u. J. L. Ripoll, *C. R. Acad. Sci.* 251, 1071 (1960).
- [33] J. M. Conia u. J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 755.
- [34] J. M. Conia u. J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 763.
- [35] J. M. Conia u. J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 773.
- [36] J. M. Conia u. J. R. Salaun, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1964, 1957; *Tetrahedron Lett.* 1963, 1175.
- [37] J. R. Salaun u. J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 3735.
- [38] Der Begriff „cine-Substitution“ wird hier in dem Sinne benutzt, daß ein zu einer Ketogruppe α -ständiger Substituent durch einen anderen ersetzt wird, der in die α' -Stellung eintritt; die Reaktion verläuft über das Enol.
- [39] W. T. Brady u. J. P. Hieble, *J. Org. Chem.* 36, 2033 (1971).
- [40] P. R. Brook u. J. M. Harrison, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 997.
- [41] D. L. Garin u. K. L. Cammack, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 333.
- [42] W. D. Brady u. A. D. Patel, *J. Org. Chem.* 39, 1949 (1974).
- [43] J. M. Conia u. J. L. Ripoll, *C. R. Acad. Sci.* 252, 423 (1961).
- [44] P. R. Brook, A. J. Duke, J. M. Harrison u. K. Hunt, *J. C. S. Perkin I.* 1974, 927.
- [45] Bisher einzige Ausnahme: Das Bicycloheptenon in Gl. (19) mit $R = H$ reagiert nicht unter Ringverengung.
- [46] P. R. Brook, J. M. Harrison u. A. J. Duke, *Chem. Commun.* 1970, 589.
- [47] P. R. Brook u. J. M. Harrison, *J. C. S. Perkin I.* 1974, 779.
- [48] W. T. Brady u. J. P. Hieble, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3205.
- [49] W. T. Brady u. J. P. Hieble, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 4278 (1972).
- [50] Vgl. K. B. Wiberg u. A. J. Ashe, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 63 (1968).
- [51] E. Wenkert, P. Bakuzis, R. J. Baumgarten, C. L. Leicht u. H. P. Schenk, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3208 (1971).
- [52] L. Ghosez, R. Montaigne u. P. Mollet, *Tetrahedron Lett.* 1966, 135.
- [53] T. R. Potts u. R. E. Harmon, *J. Org. Chem.* 34, 2792 (1969).
- [54] P. D. Bartlett u. T. Ando, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7518 (1970).
- [55] H. C. Stevens, J. K. Rinehart, J. M. Lavanish u. G. M. Trenta, *J. Org. Chem.* 36, 2780 (1971).
- [56] P. R. Brook u. A. J. Duke, *J. Chem. Soc. C* 1971, 1764.
- [57] H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain u. E. J. Gaughan, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 5257 (1965).
- [58] R. W. Turner u. T. Seden, *Chem. Commun.* 1966, 399.
- [59] V. R. Fletcher u. A. Hassner, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1071.
- [60] J. R. Salaun u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1968, 4545.
- [61] J. R. Salaun u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4023.
- [62] J. R. Salaun, B. Garnier u. J. M. Conia, *Tetrahedron* 29, 2895 (1973).
- [63] E. Wenkert, R. A. Muller, E. J. Reardon Jr., S. S. Sathe, D. J. Sharf u. G. Tosi, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 7428 (1970).
- [64] W. Kirmse u. J. Alberti, *Chem. Ber.* 106, 236 (1973).
- [65] J. M. Denis u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4593; J. M. Denis, C. Girard u. J. M. Conia, *Synthesis* 1972, 549.
- [66] J. P. Barnier, B. Garnier, C. Girard, J. M. Denis, J. R. Salaun u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1747.
- [67] B. M. Trost, D. Keeley u. M. J. Bogdanowicz, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 3068 (1973).
- [68] B. M. Trost u. D. E. Keeley, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 1252 (1974).
- [69] B. M. Trost, *Accounts Chem. Res.* 7, 85 (1974).
- [70] C. L. Stevens, R. M. Weier u. K. G. Taylor, 152nd Nat. Meeting, Amer. Chem. Soc., New York, Sept. 1966, Abstr. S-101.
- [71] J. K. Crandall u. L. C. Crawley, *J. Org. Chem.* 39, 489 (1974).
- [72] M. J. O'House u. D. Swern, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1607.
- [73] R. C. De Selms, *Tetrahedron Lett.* 1970, 3001.
- [74] J. L. Ripoll u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1965, 979.
- [75] J. L. Ripoll u. J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 2755.
- [76] J. R. Salaun u. J. M. Conia, *Chem. Commun.* 1971, 1579.
- [77] J. K. Crandall u. D. R. Paulson, *J. Org. Chem.* 33, 991 (1968).
- [78] J. K. Crandall u. D. R. Paulson, *J. Org. Chem.* 33, 3291 (1968).
- [79] B. M. Trost u. M. J. Bogdanowicz, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 5311 (1973).
- [80] J. R. Wiseman u. H. F. Chan, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 4749 (1970).
- [81] D. H. Aue, M. Mestishnak u. D. F. Shellhamer, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4799.
- [82] C. R. Johnson, G. F. Katelkar, R. F. Huxol u. E. R. Janiga, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 3771 (1971).
- [83] J. M. Denis u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4593.
- [84] B. M. Trost u. M. J. Bogdanowicz, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 5321 (1973).
- [85] M. Braun u. D. Seebach, *Angew. Chem.* 86, 279 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 277 (1974).
- [86] B. M. Trost u. M. J. Bogdanowicz, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 5298 (1973).
- [87] J. K. Crandall u. W. W. Conover, *J. Org. Chem.* 39, 63 (1974).
- [88] J. K. Crandall u. W. W. Conover, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 33.
- [89] D. H. Aue, R. B. Louns u. G. S. Helwig, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4795.
- [90] H. Bartsch u. E. Hecker, *Liebigs Ann. Chem.* 725, 142 (1969).
- [91] J. M. Conia, J. M. Denis u. J. R. Salaun, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [92] R. D. Miller u. D. L. Dolce, *Tetrahedron Lett.* 1973, 5217.
- [93] W. Ried u. W. Kunkel, *Liebigs Ann. Chem.* 717, 54 (1968).
- [94] W. H. Urry, J. C. Duggan u. M. H. Pai, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5785 (1970).
- [95] L. Skattebol u. J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 4085 (1958).
- [96] J. J. Bloomfield, J. R. S. Ireland u. A. B. Marchand, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5647.
- [97] H. D. Scharf, W. Droste u. R. Liebigs, *Angew. Chem.* 80, 194 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 215 (1968).
- [98] H. D. Scharf, *Angew. Chem.* 86, 567 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, 520 (1974); Abschnitte 6.4 und 6.5.
- [99] J. M. Conia u. J. M. Denis, *Tetrahedron Lett.* 1971, 2845.
- [100] H. G. Heine, *Chem. Ber.* 104, 2869 (1971).
- [101] A. de Groot, D. Oudman u. H. Wynberg, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1529.
- [102] W. Ried, A. H. Schmidt u. H. Medem, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1530.
- [103] C. D. de Boer, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 377.
- [104] H. H. Wasserman u. D. C. Clagett, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 5368 (1966).
- [105] H. H. Wasserman, R. E. Cochoy u. M. S. Baird, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2375 (1969).
- [106] F. Bourrelle-Wargnier, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1591.
- [107] C. Girard, P. Amice, J. P. Barnier u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3329.
- [108] C. Girard u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3327.
- [109] J. R. Salaun u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2849.
- [110] C. R. Johnson u. R. W. Herr, *J. Org. Chem.* 38, 3153 (1973).
- [111] J. P. Barnier, J. M. Denis, J. R. Salaun u. J. M. Conia, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 103.
- [112] E. V. Dehmlow, *Z. Naturforsch.* 24b, 1197 (1969).
- [113] J. R. Salaun, B. Garnier u. J. M. Conia, *Tetrahedron* 30, 1413 (1974).
- [114] P. A. Abley, J. E. Byrd u. J. Halpern, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 2591 (1973).
- [115] J. Ciabattoni u. A. E. Feiring, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 5113 (1972).
- [116] H. H. Wasserman, H. Adickes u. O. E. de Ochoa, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5586 (1971).
- [117] J. M. Denis u. J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1973, 461.