

- bestimmung MolEN (Enraf-Nonius) und zur Verfeinerung SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen). Gerechnet auf Computern des Regionalen Rechenzentrums der Universität zu Köln. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-41“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge, CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [20] a) Dichlormethan wurde über CaH_2 getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Als Leitsalz wurde TBAPF₆ (Fluka – Electrochemical Grade) verwendet. Als Elektrode diente eine rotierende Platinscheibe. Die logarithmische Analyse der Wellen ergab für jeden Reduktionsschritt eine Steigung von 0.058 Vlg⁻¹. Unter den vorliegenden Bedingungen wurde Ferrocen (interner Standard) bei 0.375 V vs. Ag/AgCl oxidiert. b) Die Messungen erfolgten an einer Platinelektrode mit Vorschubgeschwindigkeiten zwischen 0.01 und 20 Vs⁻¹. Die Potentiale wurden gegen eine Ag/AgCl-Elektrode als Referenzelektrode gemessen.
- [21] a) G. A. Molander, *Org. React.* **1994**, *46*, 211; b) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29; c) H. B. Kagan, M. Sasaki, J. Collin, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1725.
- [22] Die Verbindung **2** polymerisiert in konzentrierter Lösung oberhalb – 20 °C spontan. Laut ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren bilden sich hierbei durch intermolekulare Cycloaddition der chinoiden Thiopheneinheiten phanartige Strukturen.
- [23] Ein neutrales 22 π -Thiaphorphyrinoid wurde kürzlich von M. P. Cava et al. beschrieben: Z. Hu, M. P. Cava, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3493; Z. Hu, J. L. Atwood, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 8071.
- [24] R. Charrière, T. A. Jenny, H. Rexhausen, A. Gossauer, *Heterocycles* **1993**, *36*, 1561; A. K. Burrell, G. Hemmi, V. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4690; H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 275.
- [25] Die NMR-Spektren der beiden Antimonate in CD_3NO_2 sind identisch und weisen nunmehr scharfe Signale auf. Spektroskopische Daten von **7**: ¹H-NMR (300 MHz, CD_3NO_2): δ = 14.74 (s, 5H, H-*meso*), 5.73 (q, 20H, CH_2), 2.60 (t, 30H, CH_3); ¹³C-NMR (75.5 MHz, CD_3NO_2): δ = 167.59, 153.15, 130.58, 26.18, 19.52.

Alkylierung von 1-Naphthol mit Alkoholen an einem Eisenoxidkatalysator**

Hanna Grabowska, Włodzimierz Miśta, Ludwik Syper, Józef Wrzyszczyk* und Mirosław Zawadzki

Die beiden Naphtholisomere 1-Naphthol und 2-Naphthol sind Zwischenprodukte bei der Herstellung von Azofarbstoffen, Pigmenten, Insektiziden und Arzneimitteln. Die selektive Alkylierung dieser Verbindungen ist eine wichtige Reaktion in der industriellen Organischen Chemie, und es wird immer stärker nach saubereren, umweltfreundlichen Verfahren verlangt. Die heterogene Katalyse bietet Möglichkeiten, diese und weitere präparative Probleme zu lösen.

Brinner et al. und Plüss^[1] alkylierten Naphthole mit Methanol in Gegenwart von Al_2O_3 und erhielten Öle, in denen methylierte Naphthaline nachgewiesen werden können. Werden höhere Alkohole eingesetzt, bilden sich alkylierte Naphthole. Klemm et al.^[2] untersuchten die Alkylierung der Naphthole mit Methanol in Gegenwart von unterschiedlich acidem Al_2O_3 und beobachtete in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur die Bildung von vier Produkttypen: Naphthylether (O-Alkylierung),

methylierte Naphthole, methylierte Oxodihydronaphthalene und methylierte Naphthaline. Es lagen jedoch komplexe Produktgemische vor, die nicht aufgetrennt oder weiterverwendet werden konnten.

In den siebziger Jahren wurde Phenol zu *o*-Kresol und 2,6-Dimethylphenol mit Katalysatoren, die hauptsächlich aus Fe_2O_3 oder Cr_2O_3 bestanden^[3–5], methyliert. Eine Reihe anderer Katalysatorformulierungen, die auf diesen grundlegenden Systemen beruhen, wurde ebenfalls untersucht^[6, 7]. Inoue und Enomoto^[8] gelang die Alkylierung von 1-Naphthol mit Methanol zu 2-Methyl-1-naphthol in einem Autoklaven bei etwa 100 bar in der flüssigen Phase an einem Fe_2O_3 -Katalysator in 57 % Ausbeute und 100 % Selektivität.

Wir konnten zeigen, daß die Alkylierung von 1-Naphthol mit Methanol in einem Strömungsreaktor an einem Oxidkatalysator, der vor allem Eisen, aber auch Zusätze von Chrom, Silicium und Kalium enthält, in über 90 % Ausbeute 2-Methyl-1-naphthol liefert, das leicht aus der Produktmischung abgetrennt werden kann^[9].

In Gegenwart dieses Eisenkatalysators bilden sich auch nach einer Versuchsdauer von 500 h keine Harze oder teerähnlichen Schichten, die sich auf dem Katalysator ablageren könnten. Werden die Experimente unterbrochen, der Reaktor gekühlt und das System neu gestartet, so stellt sich nach etwa einer Stunde ein stationäres Gleichgewicht ein, und man erhält die gleichen Ergebnisse wie zuvor. Der Katalysator kann wiederholt ohne Verlust seiner Aktivität regeneriert werden, indem man Luft durch das auf 743 K erwärmte Katalysatorbett hindurchleitet. Leitet man Alkoholdämpfe oder eine Alkohollösung von 1-Naphthol durch das Katalysatorbett, wird ab einer Temperatur von 473 K die Hauptkomponente des Katalysators, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, reduziert. Während der Reduktion wandelt sich $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in Magnetit um. Bei der oxidativen Regenerierung wird Magnetit partiell zu Hämatit oxidiert. Wegen der hohen Ausbeute pro Durchgang und einer Katalysatorbelastung (Liquid Hourly Space Velocity, LHSV) von 1.5–3.0 LL⁻¹ h⁻¹ erhält man pro Stunde mit 1 L Katalysator etwa 250–500 g Produkte, was eine Anwendung der Reaktion im industriellen Maßstab ermöglicht.

Die Alkylierung von 1-Naphthol setzt bei 520 K ein und wird bei Temperaturerhöhung kontinuierlich schneller. Bis 570 K steigt die Ausbeute an gebildeten 2-Alkyl-1-naphtholen auf über 50 % an bei nahezu 100 % Selektivität. Bei höheren Temperaturen bilden sich zusätzlich 4-Alkyl- und 2,4-Dialkyl-1-naphthole, allerdings in geringen Ausbeuten. Die Reaktionsprodukte, die bei höheren Temperaturen (640–660 K) erhalten werden, enthalten in Spuren Verbindungen mit kürzeren Alkylketten als der für die Alkylierung eingesetzte Alkohol.

Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Produktausbeute sowie die Selektivität der Bildung des Hauptproduktes bei der Alkylierung von 1-Naphthol mit Ethanol.

2-Ethyl-1-naphthol **1a** wird in über 95 % Ausbeute und einer Selektivität von 95–96 % gebildet. Zusätzlich enthält die Reaktionsmischung 4-Ethyl-1-naphthol **2a** (bis zu 4 %), Spuren von 2-Methyl-1-naphthol (unter 1 %) und 2,4-Diethyl-1-naphthol **3a** in den in der Abbildung gezeigten Mengen. Interessanterweise tritt bei allen untersuchten Temperaturen in Gegenwart des Katalysators nur C-Alkylierung und keine O-Alkylierung, die zur Bildung von Ethern führen würde, auf.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Alkylierung von 1-Naphthol mit Ethylalkohol bei mehreren Beladungen und bei zwei Mischungen der Reaktanten in unterschiedlichen Molverhältnissen. Die Ausbeute an **1a** und die Selektivität der Bildung wurden durch Veränderungen in der Beladung und der Zusammensetzung der Produkte nicht signifikant beeinflusst. Bei einem Molverhältnis von 1-Naphthol zu Ethanol von 1:5 wurde statt

[*] Prof. Dr. J. Wrzyszczyk, H. Grabowska, Dr. W. Miśta, Dr. M. Zawadzki
W. Trzebiatowski Institute of Low Temperature and Structure Research
Polish Academy of Sciences
P.O. Box 937, PL-50-590 Wrocław 2 (Polen)
Telefax: Int. + 71/441029
E-mail: wrzyszczyk@highscreen.int.pan.wroc.pl

Dr. L. Syper
Institute of Organic Chemistry, Biochemistry and Biotechnology
Technical University of Wrocław (Polen)

[**] Diese Arbeit wurde vom Polish State Committee for Scientific Research, Grant Nr. 7S203 032 06, gefördert.

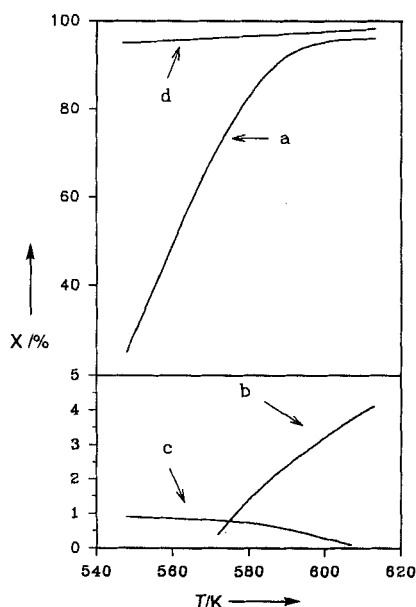


Abb. 1. Alkylierung von 1-Naphthol mit Ethylalkohol, Molverhältnis 1-Naphthol:Alkohol = 1:10, LHSV = $1.5 \text{ LL}^{-1} \text{ h}^{-1}$. X = Ausbeuten an **1a** (Kurve a), **2a** (b), **3a** (c) sowie Selektivität der Bildung von **1a** (d).

Tabelle 1. Ergebnisse der Alkylierung von 1-Naphthol mit Ethylalkohol bei unterschiedlichen Reaktionsparametern.

Reaktionstemperatur [K]	608	614	616	616
Molverhältnis				
1-Naphthol:Alkohol	1:10	1:10	1:5	1:5
LHSV [$\text{LL}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	1.5	3.0	1.5	3.0
Umwandlung von 1-Naphthol [%]	~100	99.3	99.1	93.1
Selektivität der Bildung des Hauptproduktes 1a [%]	96.7	96.8	96.6	97.7
Produktkomponenten [%]				
2-Methyl-1-naphthol	Spuren	Spuren	0.4	0.1
2-Ethyl-1-naphthol 1a	96.7	96.1	95.7	91.0
4-Ethyl-1-naphthol 2a	3.2	3.1	0.4	in Spuren
2,4-Diethyl-1-naphthol 3a	Spuren	–	2.6	1.9
nicht identifiziert	0.1	0.1	–	0.1

2a bevorzugt das Diethylderivat **3a** gebildet. Die Daten zeigen, daß es möglich ist, die Selektivität dieser Reaktion durch die Wahl ihrer Parameter zu verbessern.

Die niedriger als 1-Naphthol siedende Produktfraktion enthält hauptsächlich nicht umgesetzten Alkohol, Spuren von Aldehyden, Ketonen und Estern. Liegen die Reaktionstemperaturen über 620 K, tritt auch Naphthalin im Produktgemisch auf.

1-Naphthol wurde auch mit *n*-Propyl- und *n*-Butylalkohol im Temperaturbereich von 540–680 K alkyliert. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Experimente, die unter Parametern, bei denen hochselektive 2-Alkylierung beobachtet wurde, durchgeführt wurden.

In beiden Fällen erhält man die entsprechenden 2-Alkylderivate **1b** und **1c** in über 85% Ausbeute und etwa 90% Selektivität. Daneben liegen in der Reaktionsmischung auch geringe Mengen der 4-Alkylderivate **2b** und **2c**, der 2,4-Dialkylderivate **3b** und **3c**, 2-Methyl-1-naphthol und **1a** vor. Letztere könnten sich aus den Hauptprodukten durch thermische Zersetzung gebildet haben. Wie bei der Alkylierung von 1-Naphthol mit Ethanol tritt keine O-Alkylierung unter Bildung von Ethern auf. Die erhaltenen Produkte enthalten in Spuren Verbindungen, die nicht identifiziert wurden.

Tabelle 2. Ergebnisse der Alkylierung von 1-Naphthol mit *n*-Propyl- und *n*-Butylalkohol bei unterschiedlichen Reaktionsparametern.

Alkohol	<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH		<i>n</i> -C ₄ H ₉ OH	
Reaktionstemperatur [K]	643	645	634	651
Molverhältnis				
1-Naphthol:Alkohol	1:5	1:5	1:10	1:10
LHSV [$\text{LL}^{-1} \text{ h}^{-1}$]	1.5	4.0	1.5	3.0
Umwandlung von 1-Naphthol [%]	97.3	85.7	98.1	97.2
Selektivität der Bildung des Hauptproduktes [%]	87.4	89.3	90.7	89.6
Produktkomponenten [%]				
2-Methyl-1-naphthol	2.9	2.0	0.5	1.4
2-Ethyl-1-naphthol 1a	2.5	1.8	1.1	2.6
2- <i>n</i> -Propyl-1-naphthol 1b	85.0	76.5	–	–
4- <i>n</i> -Propyl-1-naphthol 2b	1.5	1.4	–	–
2,4-Di- <i>n</i> -propyl-1-naphthol 3b	2.2	2.0	–	–
2- <i>n</i> -Butyl-1-naphthol 1c	–	–	87.9	87.1
4- <i>n</i> -Butyl-1-naphthol 2c	–	–	4.0	2.8
2,4-Di- <i>n</i> -butyl-1-naphthol 3c	–	–	1.9	1.8
nicht identifiziert	3.2	2.0	1.5	1.5

Die Alkylierungen mit höheren Alkoholen verlaufen in Abhängigkeit von der Länge der Alkylkette in immer geringeren Ausbeuten und Selektivitäten. Mit *n*-Pentanol erhält man noch in 80% Ausbeute 2-*n*-Pentyl-1-naphthol **1d**, mit *n*-Hexanol nur noch 25% 2-Hexyl-1-naphthol. Bei letzterer Reaktion entstehen durch Aldolkondensation^[10, 11] oder Tischenko-Reaktion^[12, 13] aus dem Alkohol beträchtliche Mengen an Undecanon-6 bzw. an dem Ester C₆H₁₃CO₂C₅H₁₁, sowie eine Vielzahl weiterer Verbindungen. *n*-Hexanol und höhere Alkohole reagieren vor allem miteinander, und daher wird weniger alkyliertes Produkt gebildet.

Die Alkylierung von 1-Naphthol mit primären, verzweigten Alkoholen verläuft in geringeren Ausbeuten und Selektivitäten bei der Bildung der *ortho*-alkylierten Produkte; sekundäre Alkohole reagieren nicht.

Die hohe Aktivität und Selektivität des Eisenoxidkatalysators kann möglicherweise dadurch erklärt werden, daß Alkohole während der Alkylierung von 1-Naphthol über einen β -Hydridtransfer^[14, 15] in reaktive Elektrophile umgewandelt werden.

Gewöhnlich wird die Selektivität des Oxidkatalysators durch die Art der Naphtholadsorption an der Katalysatoroberfläche in Abhängigkeit von dessen Säurestärke bestimmt. Auf acideren Katalysatoren sind die Naphtholringe parallel zur Oberfläche angeordnet und verkleinern somit die Wahrscheinlichkeit der Substitution in *ortho*-Stellung, so daß eine Vielzahl von Produkten gebildet wird. Bei Katalysatoren, in denen die basischen Eigenschaften dominieren, sind die Ringe senkrecht zur Oberfläche angeordnet, und somit ist der Angriff in *ortho*-Stellung bevorzugt und die Bildung von Ethern und anderen Naphtholderivaten ausgeschlossen^[16, 17].

Experimentelles

Der Katalysator bestand aus Eisen-, Silicium-, Chrom- und Kaliumoxiden im Molverhältnis 100:2:1:0.1. Chrom und Silicium werden als Zusätze verwendet, um ein Sintern zu verhindern, Kalium dient als Aktivator [18].

Herstellung des Katalysators: Je 0.5 L einer Lösung aus 202 g Fe(NO₃)₃ · 9H₂O und 2 g Cr(NO₃)₃ · 9H₂O in Wasser und einer 12.5proz. wäßrigen Ammoniaklösung wurden gleichzeitig in 0.5 L Wasser gegeben. Bei Raumtemperatur und pH 7 wurde unter kräftigem Rühren in ca. 1 h ein Niederschlag gefällt. Danach wurde eine Lösung von 3.4 g Natriumsilicat (enthält 27% SiO₂) in 100 cm³ Wasser hinzugefügt und gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen, um die Nitrat-Ionen zu entfernen. Der erhaltene Feststoff wurde 24 h bei 383 K getrocknet, pulverisiert und durch Zugabe von 3 Gew.-% Graphit pelletiert, zerkleinert und zu einer Partikelgröße von 0.6–1.2 mm gesiebt. 50 g dieser Partikel wurden mit einer Lösung von 0.05 g K₂CO₃ in 30 cm³ Wasser getränkt, getrocknet und 5 h bei 723 K an Luft geglüht. Tabelle 3 zeigt einige der Eigenschaften des Katalysators.

Tabelle 3. Wichtige Eigenschaften des Katalysators.

	neu	Katalysator gebraucht	regeneriert
Eisenoxidphasen [a]	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4
mittlere Größe der Kristallite [nm]	15	26	25
S_{BET} [$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$]	60	41	42
V_p (0–50 nm) [$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$]	0.23	0.18	0.21

[a] Aus Röntgenstrukturanalyse und magnetischen Messungen.

Die Alkylierungen wurden bei Normaldruck in Festbett-Strömungsreaktoren mit 30 oder 3 g Katalysator ausgeführt. Nach der Kondensation wurden die Reaktionsprodukte chromatographisch analysiert (FID-Detektor, Säulen: Siliconöl DC 550 auf Chromosorb W und Siliconöl OV-1 auf Chromosorb W-AW-DMCS). Die Proben wurden zusätzlich mit GC-MS (Gaschromatograph HP 5890 A, Massenspektrometer HP 5971 A, selektiver Detektor) analysiert.

Die Hauptprodukte wurden durch Mitteldrucksäulenchromatographie (Silicagel (Kieselgel 60, feiner als 230 mesh „Merck“) aus der Produktmischung isoliert. Als Laufmittel wurden Mischungen von CH_2Cl_2 /Petrolether 3:7 und 5:5 LL^{-1} eingesetzt. Die Mengen an isolierten Hauptprodukten (**1a–1d**) stimmten gut mit den gaschromatographischen Ergebnissen überein. Die Verbindungen wurden zudem durch Kristallisieren aus Hexan gereinigt. **1a**: Schmp. 70–71 °C, **1b**: Schmp. 47–48 °C, **1c**: Schmp. 73–74 °C, **1d**: Schmp. 57–58 °C. Ihre Identität wurde durch Vergleich ihrer Schmelzpunkte und spektroskopischen Eigenschaften (IR, MS, NMR) mit authentischen Proben bestimmt, die wie folgt hergestellt wurden: 1-Methoxynaphthalin wurde *ortho*-lithiiert und mit dem entsprechenden Alkylidiod zur Reaktion gebracht [19, 20]. Die Methoxymethylgruppe wurde durch Behandeln mit Chlorwasserstoff in einer Methanol-Wasser-Mischung entfernt.

Die Verbindungen **2a**, **2b**, **2c** und **3a**, **3b**, **3c** wurden gaschromatographisch anhand synthetischen Standards und zusätzlich massenspektrometrisch identifiziert. Die Verbindungen **2a**, **2b**, **2c** wurden aus 1-Methoxy-4-naphthaldehyd [21] durch Reaktion mit einem geeigneten Grignard-Reagens und anschließender Desoxidierung der erhaltenen Alkohole durch Reduktion mit einer Mischung aus LiAlH_4 und AlCl_3 [22] erhalten. Behandlung entsprechender Methylether mit BBr_3 in Dichlormethan liefert die gewünschten Naphthole. Die Verbindungen **3a**, **3b** und **3c** wurden aus **2a**, **2b** bzw. **2c** nach der für **1a**, **1b** bzw. **1c** beschriebenen Vorgehensweise erhalten. 2-Methyl-1-naphthol wurde durch Alkylierung von 1-Naphthol mit Methanol dargestellt [15].

Eingegangen am 1. Dezember 1995,
veränderte Fassung am 27. März 1996 [Z 8608]

Stichworte: Alkylierungen · Eisenverbindungen · Katalyse · Naphthole

- [1] a) E. Brinner, W. Plüss, H. Paillard, *Helv. Chim. Acta* **1924**, 7, 1046–1056; b) W. Plüss, *ibid.* **1925**, 8, 507–512.
[2] a) L. H. Klemm, J. Shabtai, D. R. Taylor, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 1480–1488; b) L. H. Klemm, C. E. Klopfenstein, J. Shabtai, *ibid.* **1970**, 35, 1069–1075.

- [3] A. Oshima, H. Oshima (Kanegafuchi Chemical Industry Co.) GE-A 2124901, **1971**; *Chem. Abstr.* **1972**, 76, 59196r.
[4] Y. Takami, T. Sato (Agency of Industrial Sciences and Technology), JP-A 7549236, **1973**; *Chem. Abstr.* **1975**, 83, 96729g.
[5] J. Biały, I. Penczek, N. Kopytowska, J. Wrzyszczyk, S. Kulak (Instytut Chemii Przemysłowej) PL-A 105922, **1979**; *Chem. Abstr.* **1980**, 93, 71286d.
[6] B. E. Leach (Conco Inc.) US-A 4227024, **1980**; *Chem. Abstr.* **1981**, 94, 712286d.
[7] M. Kawamata, K. Ohshima, A. Kudoh, M. Kotani (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.) US-A 4208537, **1980**; *Chem. Abstr.* **1981**, 94, 30347b.
[8] M. Inoue, S. Enomoto, *Chem. Pharm. Bull.* **1976**, 24, 2199–2203.
[9] H. Grabowska, W. Mišta, L. Syper, J. Wrzyszczyk, M. Zawadzki, EUROPA-CAT II Congress, 3–8 September 1995, Maastricht, The Netherlands, Book of Abstracts, S. 601.
[10] W. Komarewsky, H. Coley, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 700–702, 3269–3270.
[11] a) Kh. M. Minachev, G. A. Loginov, A. M. Markov, *Neftekhimiya* **1969**, 9, 412–417; b) G. A. Loginov, A. M. Markov, Kh. M. Minachev, *ibid.* **1970**, 10, 393–399.
[12] D. W. Tishchenko, *Zh. Russ. Fiz.-Khim. O-va* **1906**, 38, 355–482.
[13] H. Tsuji, F. Yagi, H. Hattori, H. Kita, *J. Catal.* **1994**, 148, 759–770.
[14] a) A. J. Gellman, Q. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 714–722; b) J. G. Forbes, A. J. Gellman, *ibid.* **1993**, 115, 6277–6283.
[15] H. Grabowska, W. Mišta, L. Syper, J. Wrzyszczyk, M. Zawadzki, *J. Catal. im Druck*.
[16] K. Tanabe, T. Nishizaki, *Proc. Int. Congr. Catal. 6th* **1976** (1977), 863–871.
[17] A. Kayo, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *J. Catal.* **1983**, 83, 99–106.
[18] H. Grabowska, W. Kaczmarczyk, J. Wrzyszczyk, *Appl. Catal.* **1989**, 47, 351–355.
[19] C. A. Townsend, L. M. Bloom, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 3923–3924.
[20] T. Kamikawa, I. Kubo, *Synthesis* **1986**, 431–433.
[21] I. N. Godfrey, M. V. Sargent, J. A. Elix, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1974**, 7, 1353–1354.
[22] J. Blackwell, W. J. Hickinbottom, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1405–1407.

Berichtigung

In der Zuschrift „Brückenkopf-Funktionalisierung nicht enolisierbarer Ketone: erste präparativ nützliche Methoden“ von U. P. Spitz und P. E. Eaton (*Angew. Chem.* **1994**, 106, 2263) hat **11** nicht die gezeigte Struktur, sondern ist die isomere Verbindung Bicyclo[3.3.0]octan-1-carbonsäure. Wir danken Prof. Kiyomi Kakiuchi für diesen Hinweis. Derzeit wissen wir noch nicht, zu welchem Zeitpunkt die Favorskii-Ringverengung eintritt, die die Ringsysteme der beiden Isomere miteinander verknüpft (siehe A. C. Cope, E. S. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 4702–4706).