

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

112. Jahrg. Nr. 2

S. 397 – 780

Synthese des (\pm)-„Isoalbens“

Wolfgang Kreiser, Lothar Janitschke und Wolfgang Voss*

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,
Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig, und

Ludger Ernst und William S. Sheldrick

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH,
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim

Eingegangen am 3. April 1978

Bei dem Versuch einer Totalsynthese des Naturstoffs „Alben“ zeigte sich, daß diesem nicht die Strukturformel **1** zukommen kann. Die Darstellung von **1** erfolgte auf dem Wege über das Diels-Alder-Addukt **10**, Hydrierung zu **11** und Schließen des dritten carbocyclischen Ringes mit Hilfe des Dinitrils **19** und Thorpe-Ziegler-Verfahrensweise. Das solcherart zugängliche symmetrische Keton **3** ließ sich mit Phenylmethanthiol in den Thioenolether **21** überführen. Entschwefelung mit Raney-Nickel ergab 2,6-Dimethyl-*endo*-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en (**1**), das mit natürlichem „Alben“ nicht übereinstimmte.

Synthesis of (\pm)-„Isoalbene“

In an attempt to synthesize the natural compound „albene“ it was shown that this material does not possess structure **1**. Actually **1** is produced *via* the Diels-Alder adduct **10**, followed by hydrogenation to **11** and Thorpe-Ziegler ring closure of the third carbocyclic ring by means of dinitrile **19**. The resulting symmetrical ketone **3** is transformed into the thioenolether **21** with phenylmethanthiol. Desulfurization with Raney nickel yields 2,6-dimethyl-*endo*-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-ene (**1**), which is not identical with natural „albene“.

Nachdem zuvor unterschiedliche Strukturvorschläge diskutiert worden waren, erfolgte im Jahre 1972 durch Šorm et al.¹⁾ die Konstitutionsaufklärung des optisch aktiven tricyclischen Kohlenwasserstoffes „Alben“, den man zehn Jahre zuvor²⁾ erstmals aus der altbekannten Heilpflanze³⁾ *Petasites albus* isoliert hatte. Als Ergebnis einer Reihe von

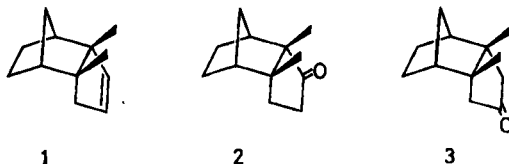
Chem. Ber. 112, 397 – 407 (1979)

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1979

Chemische Berichte Jahrg. 112

30

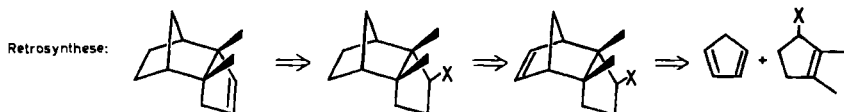
Abbaureaktionen, chemischer Korrelationen und ORD-Messungen veröffentlichte Šorm in seiner Kurzmitteilung¹⁾ gleichzeitig die absolute Konfiguration des Naturstoffs mit der Formel 1.



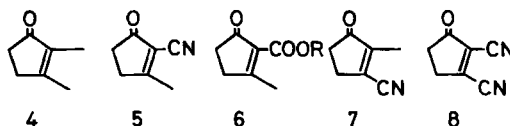
Im darauffolgenden Jahr bestätigten *Lansbury* und Mitarb.⁴⁾ die Feststellungen der Prager Arbeitsgruppe durch Synthese eines tricyclischen Ketons, dessen Konstitution sie mit 2 angaben und welches im Abbauschema Šorms eine zentrale Stellung eingenommen hatte. *Lansbury* identifizierte sein über eine komplexe Umlagerung gewonnenes Material 2 direkt mit der aus natürlichem „Alben“ stammenden Carbonylverbindung.

Motiviert durch ähnliche Zweifel, wie sie in *Lansburys* Veröffentlichung ausgedrückt werden, hatten wir inzwischen erste Versuche zur Totalsynthese von „Alben“ unternommen, waren hierbei zum funktionell symmetrischen Isomeren von 2, dem Keton 3, gelangt und fanden zunächst uns nicht in der Lage, hieran die simple Desoxygenierung zu 1 durchzuführen. Eigene diesbezügliche Erfahrungen an 3 lieferten uns somit die Erklärung, warum *Lansbury* seine Synthese – die augenscheinlich auf den Naturstoff „Alben“ zielte – mit der unmittelbaren Vorstufe von 1, nämlich 2, abbrach.

Nachfolgend möchten wir unser Vorgehen zur Darstellung von 1 erläutern. Bei einer retrosynthetischen Analyse von 1 erscheint der Aufbau des tricyclischen Grundkörpers mittels Diels-Alder-Reaktion aus den Strukturelementen Cyclopentadien und einem passend substituierten Fünfring-Derivat naheliegend.



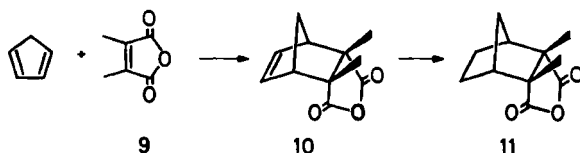
Dementsprechend suchten wir zunächst geeignete Cyclopentenone mit Cyclopentadien zur Umsetzung zu bringen. Beim aus Lävulinester über γ -Methyl- γ -caprolacton bequem zugänglichen⁵⁾ 2,3-Dimethyl-2-cyclopenten-1-on (4) versagte jedoch die Diels-Alder-Reaktion unter vielfältig variierten thermischen wie katalytischen Bedingungen. Es schien daher angebracht, die Polarität der konjugierten Doppelbindung durch weitere elektronenziehende Reste zu erhöhen. Als wünschenswerte Syntheseeedukte wurden deshalb die Substanzen 5 und 6 angestrebt.



Doch begegneten uns hier – ebenso wie bei den Verbindungen 7 und 8 – bereits auf dem Wege zu ihrer Herstellung beträchtliche Schwierigkeiten, die mit der Forderung nach bequem und in großer Menge zur Verfügung stehenden Startmaterialien nicht zu

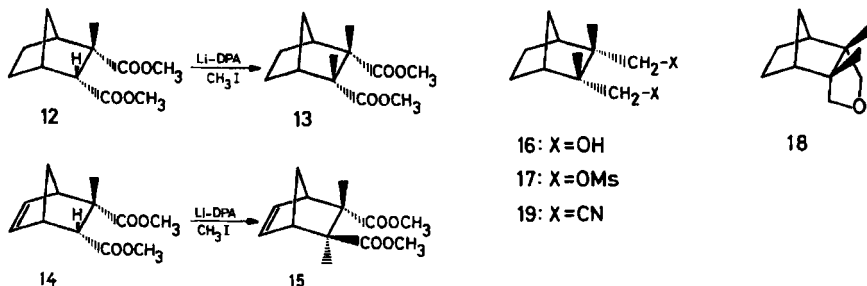
vereinbaren waren. 7 und 8 waren in das Programm aufgenommen worden, weil *Belluš* et al.⁶⁾ unter milden Bedingungen nahezu vollständige Addition von 1,2-Dicyan-1-cyclobuten an Cyclopentadien erzielten.

Den angeführten Mißhelligkeiten hofften wir nun durch eine Änderung des Synthesekonzepts zu begegnen. Es sollte darauf verzichtet werden, den anellierten Fünfring gleich komplett einzuführen, vielmehr galt als vorrangiges Ziel die Schaffung der beiden quartären Zentren in 1. Hierzu griffen wir mit dem Pyrocinchonsäure-anhydrid (9) auf ein Substrat zurück, für das – wenn auch in sehr kleiner Ausbeute – die Umsetzung mit Cyclopentadien zu 10 immerhin beschrieben war⁷⁾.



Das hier eingesetzte 9 ist zwar als Handelsprodukt käuflich, wir fanden es jedoch wirtschaftlicher, einen neuen Zugang zu erschließen⁸⁾. Mutmaßlich als Folge der konkurrierenden Retro-Reaktion war auch bei Verwendung moderner Arbeitstechnik (katalytische Bedingungen) die Ausbeute an 10 nicht über ca. 20% zu steigern (¹H-NMR-Analyse des Roh-Ansatzes). Der Befund überrascht um so mehr, als für die Diels-Alder-Addition von Cyclopentadien an Citraconsäure-anhydrid 95% Ausbeute berichtet werden⁹⁾. Darüberhinaus stellten sich erhebliche Schwierigkeiten bei der Abtrennung des Produkts 10 von unumgesetztem 9 ein, da die Anhydride 9, 10 und 11 vergleichbar gut wasserdampfflüchtig sind.

Als Ausweg diente schließlich folgende Verfahrensweise: Aus dem Rohansatz der thermischen Umsetzung befreiten wir das Gemisch von 9 und 10 mittels alkalischen Auszugs von überschüssigem Cyclopentadien und dessen Polymeren. Nach Ansäuern wurde die resultierende kristalline Mischung von 9 und 10 erschöpfend katalytisch hydriert, wobei sich mit vollständiger Selektivität einzig die disubstituierte Doppelbindung von 10 angreifen ließ, während das Edukt 9 keine Veränderung erfuhr. Für die nunmehr vorliegende Kombination von 9 und 11 bestand nicht länger die Gefahr der thermischen Rückspaltung, sie wurde deshalb erneut mit frisch destilliertem Cyclopentadien zur Reaktion gebracht. Nach dreimaligem Durchlaufen eines solchen Cyclus war 11 durch Wasserdampfdestillation in 55% Ausbeute (bezogen auf 9) zu isolieren.



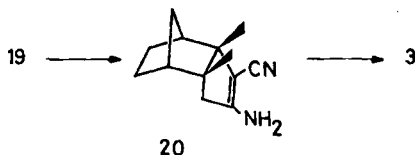
Eine nützliche alternative Darstellung des **11** entsprechenden Dimethylesters **13** beschrieb kürzlich *Creary*¹⁰⁾ über die Methylierung des — wie bereits erwähnt — aus Citraconsäure-anhydrid unbeschränkt zugänglichen Bicycloheptan-Derivats **12**.

Der stereospezifische Verlauf dieser Alkylierung verdient als bemerkenswert hervor-gehoben zu werden, denn im Gegensatz hierzu war es uns früher am Dehydromaterial **14** nur gelungen, das *trans*-Produkt **15** zu isolieren.

Wahlweise ausgehend von **11** oder **13** stellt die Einfügung eines zusätzlichen C-Atoms zum weiteren carbocyclischen Fünfring nur noch eine Trivialaufgabe dar. Zur Lösung bieten sich die von *Baker*¹¹⁾ und *Clemans*¹²⁾ mit weitgehend ähnlichen bicyclischen Systemen gewonnenen Erfahrungen an. Dementsprechend erfolgte die Reduktion zu **16** durch „Red-Al“ (Natrium-bis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid) glatt in 97% Ausbeute. Veresterung mit Methansulfonylchlorid erbrachte zu 86% aus dem Diol das Bis(methansulfonat) **17**. Bei dieser Operation war auf strikten Feuchtigkeitsausschluß zu achten, weil andernfalls die Bildung des cyclischen Ethers **18** als Nebenprodukt in erheblichem Maße zunahm. Aus **17** resultierte bei der Behandlung mit Natriumcyanid in Dimethylsulfoxid zu 73% das Dinitril **19**.

Für Konformationsbetrachtungen ist möglicherweise an vorstehender Sequenz im ¹H-NMR das Aufspaltungsmuster der Seitenkettenprotonen von Interesse: Während in **16** ($\delta = 3.23$ und 4.13 , d; $J_{\text{gem.}} = 11.1$ Hz) und **18** ($\delta = 3.06$ und 3.93 , d; $J_{\text{gem.}} \approx 10$ Hz) die zum Sauerstoff geminal stehenden Wasserstoffe ein AB-Spektrum ergeben, liefern alle vier Protonen in **17** ($\delta = 4.23$) und **19** ($\delta = 2.41$) zusammen ein einziges Singulett.

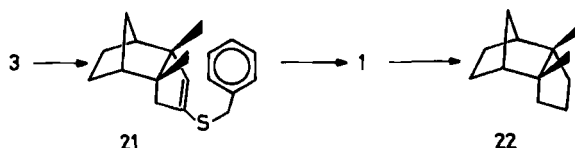
Überraschenderweise mißlang — im Gegensatz zum Modell von *Clemans*¹²⁾ — die zweifache Alkylierung von Malonester bzw. Malononitril mit dem Bis(methansulfonat) **17**. Zur Darstellung des carbocyclischen dritten Ringes nahmen wir darum an **19** einen Thorpe-Ziegler-Ringschluß vor. Das in 82% Ausbeute anfallende Enaminonitril **20** wurde durch Erhitzen in einem Gemisch aus Eisessig und Phosphorsäure gleichzeitig hydrolysiert und decarboxyliert¹³⁾. Auf diese Weise kann das bei $193\text{--}195^\circ\text{C}$ schmelzende symmetrische Fünfringketon **3** in 93% Ausbeute gewonnen werden. Beweisend für seine Struktur sind eine IR-Absorption bei 1720 cm^{-1} sowie die Tatsache, daß im ¹H-NMR-Spektrum beide Methylsignale zu einem einzigen Singulett bei $\delta = 1.16$ zusammenfallen, was für die unsymmetrische Verbindung **20** nicht gilt.



Wie bereits in der Einleitung angedeutet, stießen unsere Versuche, das Keton **3** in das zugehörige Olefin zu überführen, auf beträchtliche Schwierigkeiten. Methoden der direkten Umwandlung des Ketons (Trimethylchlorsilan/Zinkstaub¹⁴⁾, Behandlung des Tosylhydrazons mit Butyllithium^{15,*)} versagten ebenso wie die Dehydratisierung des hieraus durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion gelieferten Alkohols^{16–18)}.

*) Dagegen informierte uns *T. R. Kelly*, daß er diese Bamford-Stevens-Umlagerung kürzlich an **3** vorgenommen habe.

Als präparativ durchführbar erwies sich endlich eine Methodik von *Barton*¹⁹⁾, bei der 3 zunächst in den Benzylthioenolether **21** übergeführt und anschließend entschwefelt wurde. Dazu beließ man ein Gemisch von 3, Phenylmethanthiol, Bortrifluorid und Eisessig über Nacht bei Raumtemperatur und isolierte nach Aufarbeitung und Kristallisation 63% **21**. Die Entschwefelung von **21** gelang glatt durch 12stündiges Behandeln mit deaktiviertem Raney-Nickel²⁰⁾ in siedendem Ethanol, wobei mit 59% Ausbeute der olefinische Kohlenwasserstoff **1** als sehr leicht sublimierendes Material anfiel. Wegen der extrem hohen Flüchtigkeit von **1** erfordert die Aufarbeitung große Sorgfalt; es darf dabei kein verminderter Druck angewendet werden, und man kann das Produkt nur in zugeschmolzenen Ampullen aufbewahren, weil es Polyethylenstopfen durchdringt.



Zu unserer Überraschung ermittelten wir für das racemische Syntheseprodukt **1** im zugeschmolzenen Röhrchen einen Schmelzpunkt von 152–154°C, während *Šorm*¹⁾ für den optisch aktiven Naturstoff „Alben“ 110–115°C gefunden hatte. Die katalytische Hydrierung unseres synthetischen Olefins **1** führte zu einem bei 182–186°C schmelzenden Tricyclodecan **22**, wohingegen von *Šorm*¹⁾ der Schmelzpunkt des nun gleichfalls achiralen „Dihydroalbens“ mit 125–130°C angegeben wurde.

Wenn vorstehend angeführte Schmelzpunkte schon eindeutig eine Identität von Synthesematerial **1** und natürlichem „Alben“ ausschließen, so läßt sich dieser Sachverhalt noch mehr durch eine Gegenüberstellung der Kernresonanzdaten²¹⁾ verdeutlichen; hier beispielsweise der ¹³C-NMR-Spektren (s. Abb. in der nachfolgenden Arbeit²²⁾*).

Nachdem sich somit die unterschiedliche Konstitution unseres Syntheseprodukts und des Naturstoffs „Alben“ erwiesen hatte, blieb die Frage zu klären, welcher der beiden Substanzen die Strukturformel **1** zukam.

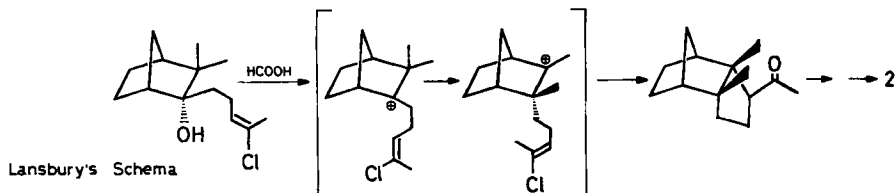
Da im ¹³C-NMR-Spektrum von **22** lediglich sieben Signale aufgefunden werden, ist für diese Verbindung eine innermolekulare Symmetrie zu fordern, die nicht mit einer *trans*-Anordnung der beiden Methylsubstituenten zu vereinbaren ist. Für das synthetisierte Olefin **1** sind hieraus *cis*-ständige Methylgruppen zu folgern, und die von uns formulierte *exo*-Lage derselben basiert auf der von *Alder* und *Stein*²³⁾ festgelegten relativen Konfiguration für das Diels-Alder-Addukt **10**.

Nun birgt diese auf Analogieschlüssen beruhende Zuordnung Unsicherheiten in sich; ferner konnte im weiteren Verlauf der Darstellung von **1** unbemerkt eine Umlagerung eingetreten sein. Deshalb wurde zur Sicherung des Syntheseverlaufs eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Nachdem **1** selbst sich für diesen Zweck als ungeeignet erwies, benutzten wir den nur einen Reaktionsschritt entfernten Thioenolether **21**. Das Ergebnis²⁴⁾ bestätigte hierfür die Strukturformel **21**.

*) Den für die Messungen verwandten Naturstoff verdanken wir Herrn Dr. K. Vokáč, Prag, der uns eine großzügig bemessene Probe hoher Reinheit zur Verfügung stellte.

Damit kam die von Šorm¹⁾ für den Naturstoff „Alben“ beanspruchte Konstitution eines 2,6-Dimethyl-*endo*-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-ens (1) tatsächlich unserem Synthesematerial zu, das wir darum als „Isoalben“ bezeichnen. Weiterhin lieferte die Röntgenstrukturanalyse den eindeutigen Beweis für die von *Diels* und *Alder*⁷⁾ postulierte *endo*-Addition von Pyrocinchonsäure-anhydrid an Cyclopentadien, so daß für 10 trotz der Methylsubstitution das *endo*-Prinzip gewahrt bleibt.

Eine zusätzliche Auswirkung hat unser Resultat für den stereochemischen Verlauf der Umlagerung von Carbo-Kationen im Norbornan-System. *Lansbury*⁴⁾ hatte die Strukturauflösung Šorms für das „Alben“ durch Synthese eines unsymmetrischen „Albanons“ der vermeintlichen Formel 2 bestätigt. Schlüsselschritt bei seinem Vorgehen war die ionische Cyclisierung, verbunden mit Methylgruppenwanderung (s. *Lansburys* Schema).



Zur Begründung für die angegebene relative Konfiguration des Produkts verweist er auf die „wohlbekannte Bevorzugung der *exo*-2,3-Methyl-Wanderung bei Norbornyl-Kationen“. Genau diese Art von Alkyl-Wanderung kann unter seinen Bedingungen jedoch nicht eingetreten sein, so daß damit eine Ausnahme von der zitierten Regel²⁵⁾ belegt wird.

Nachdem als zentrales Ergebnis der vorgestellten präparativen Bemühungen die vorgeschlagene Struktur 1 für das natürliche „Alben“ ausgeschlossen wurde, erhebt sich die Frage nach dessen wahrer Konstitution. Die Antwort hierauf wird in der nachfolgenden Publikation²²⁾ gegeben.

Röntgenstrukturanalyse von 21

21 kristallisiert aus Petrolether monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten $a = 18.081$ (13), $b = 10.881$ (6), $c = 8.153$ (5) Å, $\beta = 93.41$ (9)°, $Z = 4$, $D_x = 1.18$ g · cm⁻³. Die Intensitätsdaten wurden auf einem Synthes P2₁-Diffraktometer in $\Theta - 2\Theta$ -Betrieb gemessen unter Verwendung von monochromatischer Cu- K_α -Strahlung ($\lambda = 1.54178$ Å). Bei den Daten wurde keine Absorptionskorrektur [$\mu(\text{Cu-}K_\alpha) = 15.8$ cm⁻¹] angebracht. Nach der Datenreduktion resultierten 2492 unabhängige Reflexe ($3 \leq 2\Theta \leq 135^\circ$) mit $F \geq 3.0\sigma(F)$. Die Struktur wurde durch eine Multisolution- Σ_2 -Phasenentwicklung gelöst (SHELX 76, G. M. Sheldrick) und zu $R = 0.058$, $R_w = [\Sigma w^{1/2} \Delta / \Sigma w^{1/2} |F_o|] = 0.054$ verfeinert. Die Lagen der 24 H-Atome konnten in einer Differenz-Synthese lokalisiert werden und waren als freie Parameter mit eigenen isotropen Temperaturfaktoren in die letzten Verfeinerungszyklen einbezogen. Komplexe Neutralatom-Formfaktoren wurden für die Nichtwasserstoffatome verwendet^{26, 27)}. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für die Atome C(1)–C(10) des starren Isoalben-Systems wurde eine TLS-Analyse der Schwingungsparameter nach der Methode von Schomaker und Trueblood²⁸⁾ durchgeführt (Programm RIGID, W. S. Sheldrick).

Die vibrationellen Bewegungen erweisen sich als verhältnismäßig isotrop. Die korrigierten Bindungslängen sind in Tab. 2 wiedergegeben. Die anisotropen Temperaturfaktoren und die

Lageparameter der H-Atome sind auf Wunsch bei den Autoren (W. S. S.) abrufbar. Isotrope Temperaturfaktoren zwischen 0.056 (8) und 0.107 (12) Å² wurden für die H-Atome berechnet. Der korrigierte annuläre C(2)–C(6)-Abstand von 1.591 (4) Å ist besonders lang, der C(1)–C(10)–C(7)-Winkel von 93.8 (2)° besonders eng. Sonst verteilen sich Bindungslängen und -winkel innerhalb des zu erwartenden Bereiches. Ein Vergleich der S–C(4)- und S–C(13)-Bindungslängen [1.750 (3) vs. 1.814 (3) Å] deutet auf eine π -Delokalisierung über das S–C=C-System hin.

Tab. 1. Lageparameter der Atome von 21

	x/a	y/b	z/c
C(1)	0.8516(1)	0.8727(2)	0.7064(3)
C(2)	0.8417(1)	0.9887(2)	0.8119(3)
C(3)	0.7619(1)	0.9188(2)	0.8417(3)
C(4)	0.7374(1)	0.1220(3)	0.7599(3)
C(5)	0.7971(1)	0.1836(2)	0.6748(3)
C(6)	0.8649(1)	0.0966(2)	0.6934(3)
C(7)	0.8818(1)	0.0248(2)	0.5368(3)
C(8)	0.8115(1)	0.9698(2)	0.4494(3)
C(9)	0.7910(1)	0.8648(2)	0.5676(4)
C(10)	0.9189(1)	0.9081(2)	0.6105(4)
C(11)	0.8874(1)	0.9776(3)	0.9744(4)
C(12)	0.9335(1)	0.1703(2)	0.7539(4)
S	0.6481(1)	0.1824(1)	0.7427(1)
C(13)	0.5969(1)	0.0752(2)	0.6632(4)
C(14)	0.5146(1)	0.0971(2)	0.8307(3)
C(15)	0.4731(1)	0.0249(2)	0.7215(4)
C(16)	0.3970(1)	0.0417(3)	0.6953(4)
C(17)	0.3630(1)	0.1343(3)	0.7766(4)
C(18)	0.4038(1)	0.2076(3)	0.8840(4)
C(19)	0.4797(1)	0.1899(2)	0.9123(4)

Tab. 2. Bindungslängen in 21 (Å)

		korrigiert
C(1) – C(2)	1.553(4)	1.557
C(1) – C(9)	1.530(4)	1.536
C(1) – C(10)	1.535(4)	1.539
C(2) – C(3)	1.510(3)	1.515
C(2) – C(6)	1.585(4)	1.591
C(2) – C(11)	1.525(4)	—
C(3) – C(4)	1.349(4)	1.353
C(4) – C(5)	1.487(4)	1.493
C(5) – C(6)	1.549(4)	1.554
C(6) – C(7)	1.543(4)	1.549
C(6) – C(12)	1.534(4)	—
C(7) – C(8)	1.542(4)	1.546
C(7) – C(10)	1.541(4)	1.546
C(8) – C(9)	1.553(4)	1.558
S – C(4)	1.750(3)	—
S – C(13)	1.814(3)	—

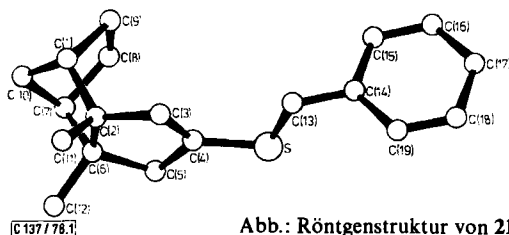


Abb.: Röntgenstruktur von 21

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden in versiegelten Kapillaren an einem Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi, Flawil, bestimmt. — ¹H-NMR: T-60, EM-360 oder XL-100 der Fa. Varian. Messungen in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard, chemische Verschiebungen als δ -Werte, bezogen auf TMS mit $\delta = 0.0$. — ¹³C-NMR: XL-100 oder CFT-20 der Fa. Varian. Messungen in Deuteriochloroform, chemische Verschiebungen als δ -Werte, bezogen auf TMS mit $\delta = 0.0$ oder CDCl₃ mit $\delta = 77.02$. Die Zuordnung der Signale beruht einerseits auf Bestimmung des Substitutionsgrades mit Hilfe partiell ¹H-entkoppelter Spektren, andererseits auf Vergleich mit geeignet substituierten Norbornan- bzw. Cyclopentan-Derivaten. Werte mit gleichen Indices (*, **, ***, ****) können miteinander vertauscht werden. — IR: IR-5 der Fa. Beckman oder IR-521 der Fa. Perkin-Elmer. — UV: Spektralphotometer Acta III der Fa. Beckman. — Optische Drehung und ORD: Lichtelektrisches Polarimeter der Fa. Carl Zeiss und Cary-Recording-Spectrometer-60 der Fa. Applied Physics, Monrovia. — MS: CH 4 der Fa. Atlas, MS-9 und MS-30 der Fa. AEI. — Für die Dünnschichtchromatographie benutzte man Folien

der Fa. Woelm. Das Ergebnis wurde mit Ioddampf oder Molybdatphosphorsäure sichtbar gemacht. — Die präparative Dickschichtchromatographie (DSC) erfolgte an 1 mm dick mit Kieselgel PF₂₅₄₊₃₆₆ (Fa. Merck) bestrichenen Glasplatten. Als Laufmittel dienten Cyclohexan/Essigester-Gemische. — Zur Säulenchromatographie fand Kieselgel für Trockensäulen der Fa. Woelm mit der Aktivitätsstufe III Anwendung. — Die Elementaranalysen führte die Fa. Ilse Beetz, Kronach/Oberfranken, aus. — Herrn Dr. H. M. Schiebel sowie den Mitarbeitern der Gesellschaft für Biotechnologische Forschung, Stöckheim, schulden wir Dank für zahlreiche Messungen, insbesondere von Massenspektren.

Unter üblicher Aufarbeitung wird folgendes Vorgehen verstanden: Es wird mehrfach mit einem organischen Lösungsmittel extrahiert. Die vereinigte organische Phase wird mehrfach mit gesättigter Kochsalzlösung, gegebenenfalls mit Hydrogencarbonatlösung oder 10proz. Schwefelsäure gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. verdampft.

2-exo,3-exo-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo,3-endo-dicarbonsäure-anhydrid (11): Man hält die Lösung von 100 g Pyrocinchonsäure-anhydrid (**9**) und 100 g frisch destilliertem Cyclopentadien in 250 ml Benzol über Nacht unter Stickstoffatmosphäre und Rückfluß. Anschließend werden Lösungsmittel und Cyclopentadien teilweise im Rotationsverdampfer abgezogen, der ausfallende Kristallbrei abfiltriert und mit Cyclohexan gewaschen. Das Filtrat wird dreimal mit verd. Kalilauge extrahiert und die vereinigten wäßrigen Phasen werden mit Ether gewaschen, unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert, danach mit Ether ausgezogen und wie üblich weiterbehandelt. Der nach Vertreiben des Ethers verbleibende Rückstand wird mit den abfiltrierten Kristallen vereinigt. Das nun vorliegende Gemisch von ca. 80% **9** und 20% **10** wird in etwa 250 ml Essigester gelöst, mit einer Spatelspitze Palladium/Aktivkohle (10proz.; Merck) versetzt und in einer Schüttelapparatur unter Normalbedingungen hydriert. Nach Beendigung der Wasserstoffaufnahme wird vom Katalysator abfiltriert und das Lösungsmittel vertrieben. Das neue Gemisch von **9** und **11** unterwirft man zwei weitere Male der vorstehenden Verfahrensweise und trennt schließlich die beiden Komponenten mittels Wasserdampfdestillation oder durch Fraktionierung im Wasserstrahlvakuum. Bei 105–110°C geht das Edukt **9** über; während **11** im Sumpf verbleibt und aus Cyclohexan umkristallisiert wird. Ausb. 84.7 g **11** (55%); Schmp. 198–200°C.

IR (KBr): 1815 und 1750 cm⁻¹ (Anhydrid). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (s; 6H, CH₃), 2.32 (t; 2 Brückenkopf-H). — ¹³C-NMR: δ = 17.92 (q; CH₃), 25.50 (t; C-5 und C-6), 37.74 (t; C-7), 48.70 (d; C-1 und C-4), 57.00 (s; C-2 und C-3) und 175.81 (s; Anhydrid). — MS (70 eV, 40°C): *m/e* = 195 (M⁺ + 1, 1%), 122 (M⁺ – CO₂ – CO, 49%).

C₁₁H₁₄O₃ (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 68.05 H 7.24

2-exo,3-exo-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-endo,3-endo-dicarbonsäure-dimethylester (13)

a) Nach Creary¹⁰⁾ kann unter den gleichen Bedingungen, wie sie für **15** beschrieben sind, die Alkylierung von **12** in Gegenwart von Lithiumdiisopropylamid erzielt werden.

b) Durch Veresterung von **11**: 3.88 g **11** werden in 15 ml Methanol gelöst und die Lösung von 1.57 g Natriummethylat in 10 ml Methanol hinzugefügt. Dazu gibt man langsam 2.76 ml Dimethylsulfat und erhitzt über Nacht unter Rückfluß. Zur Aufarbeitung wird unter Eiskühlung 1 h mit konz. Ammoniaklösung zersetzt und auf übliche Weise aufgearbeitet. Ausb. 3.94 g **13** (82%); Schmp. 57–59°C (Petrolether).

IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (s; 6H, ang. CH₃), 2.12 (m; 2 Brückenkopf-H) und 3.61 (s; 6H, OCH₃). — ¹³C-NMR: δ = 22.45 (q; CH₃), 25.17 (t; C-5/C-6), 35.84 (t; C-7), 49.08 (d; C-1/C-4), 51.18 (q; OCH₃), 55.19 (s; C-2/C-3) und 176.01 (s; Ester-C=O). — MS (70 eV, 50°C): *m/e* = 240 (M⁺; 5%), 209 (M⁺ – OCH₃, 20%), 181 (M⁺ – CO₂CH₃, 14%).

C₁₃H₂₀O₄ (240.3) Ber. C 64.98 H 8.39 Gef. C 65.02 H 8.33

2-exo,3-endo-Dimethylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-endo-3-exo-dicarbonsäure-dimethylester (15): Zu einer Lösung von 1.51 ml Diisopropylamin in 23 ml absol. Ether werden unter Stickstoff zunächst

5.5 ml einer 2 M n-Butyllithiumlösung in Benzol getropft. Dann folgen 2.24 g **14** in 9 ml Ether und nach 10 min Rühren schließlich die Mischung von 5 ml Methylodid und 2.12 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid. Für 30 min wird unter Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen in Wasser eingegossen. Die übliche Aufarbeitung wird mit einer präp. DSC (Petrolether/Essigester 9:1; zweimal entwickelt) kombiniert. Ausb. 0.95 g **15** (40%); Schmp. 37–42°C. – Die weitere Zone der DSC enthält Ausgangsmaterial **14**.

IR (KBr): 3095 (C=C) und 1736 cm^{-1} (Ester-C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.12 (s; CH_3), 1.37 (s; CH_3), 2.70 und 2.85 (je 1 enges m; Brückenkopf-H), 3.64 (s; Ester- CH_3), 3.73 (s; Ester- CH_3), 6.02 und 6.44 (je 4 Linien des AB-Spektrums der Vinyl-H). – MS (70 eV, 40°C): m/e = 238 (M^+ , 4%), 207 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 7%), 179 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{CO}$, 21%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (238.3) Ber. C 65.53 H 7.61 Gef. C 65.61 H 7.80

2-*exo*,3-*exo*-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-*endo*,3-*endo*-dimethanol (**16**): In 500 ml absol. Benzol werden 10 g **11** zusammen mit 60 g Red-Al für 90 min am Sieden gehalten. Nach dem Abkühlen hydrolysiert man mit 500 ml verd. Schwefelsäure, und bei üblicher Aufarbeitung gewinnt man 9.3 g **16** (97%); Schmp. 210–220°C (subl.).

IR (KBr): 3025 cm^{-1} (OH). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.08 (s; 6H, ang. CH_3), 3.23 und 4.13 (AB-Spektrum; J = 11.1 Hz; je 2H von CH_2OH), 3.52 (s; 2 OH). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 22.55 (t; C-5/C-6), 22.91 (q; 2 CH_3), 35.46 (t; C-7), 45.87 (s; C-2/C-3), 49.70 (d; C-1/C-4) und 68.28 (t; CH_2OH). – MS (70 eV, 30°C): m/e = 184 (M^+ , 1%), 166 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{OH}$, 6%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (184.3) Ber. C 71.69 H 10.94 Gef. C 71.81 H 10.84

2-*exo*,3-*exo*-Dimethyl-2-*endo*,3-*endo*-bis(methylsulfonyloxymethyl)bicyclo[2.2.1]heptan (**17**): Über Nacht läßt man 50 ml Methansulfonylchlorid auf die Lösung von 9.0 g **16** in 500 ml Benzol/250 ml Pyridin bei Raumtemp. einwirken. Übliche Aufarbeitung erfolgt mit Eis und verd. Schwefelsäure und liefert nach Umkristallisieren aus Ethanol 13.9 g **17** (86%); Schmp. 157°C (Zers.).

IR (KBr): 1345 und 1180 cm^{-1} (Sulfonat). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.12 (s; 6H, ang. CH_3), 3.03 (s; 6H, Mesyl) und 4.23 (s; 4H, CH_2OMs). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 21.89 (q; ang. CH_3), 23.08 (t; C-5/C-6), 35.27 (t; C-7), 37.15 (q; OMs), 45.41 (s; C-2/C-3), 47.83 (d; C-1/C-4) und 73.57 (t; CH_2OMs). – MS (70 eV, 140°C): m/e = 340 (M^+ , 1%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}_2$ (340.3) Ber. C 45.88 H 7.11 S 18.80 Gef. C 46.78 H 7.03 S 18.36

2,6-Dimethyl-4-*oxa-endo*-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (**18**): **18** fällt bei der Darstellung von **17** als Nebenprodukt an; kann aber auf folgende Weise gezielt gewonnen werden: Die Lösung von 2.04 g **17** in 50 ml 10proz. wäbrigem THF wird mit 0.7 g KOH über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer resultiert nach üblicher Aufarbeitung ein festes Rohprodukt von glasartiger Konsistenz. Ein Schmelzpunkt kann deshalb nicht angegeben werden. Die analytische Probe wird mittels präp. DSC (Petrolether/Essigester 3:1) gereinigt. Ausb. 0.78 g **18** (78.3%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.90 (s; 6H, ang. CH_3), 1.79 (enges m; 2 Brückenkopf-H), 3.06 und 3.93 (dd; $J_{\text{gem.}}$ = 10 Hz, je 2H für AB-System, CH_2O). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 20.27 (q; C-11/C-12), 24.56 (t; C-8/C-9), 39.07 (t; C-10), 49.32 (d; C-1/C-7), 51.12 (s; C-2/C-6) und 77.19 (t; C-3/C-5). – MS (70 eV, 195°C): m/e = 166 (M^+ , 100%), 151 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 77%), 136 ($\text{M}^+ - 2\text{CH}_3$, 61%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}$ (166.3) Ber. C 79.46 H 10.92 Gef. C 79.31 H 10.85

2-*exo*,3-*exo*-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-*endo*,3-*endo*-diacetonitril (**19**): 13.2 g **17**, 30 g NaCN und 0.5 g KI werden bei 110°C 24 h in 800 ml DMSO gerührt. Nach Abkühlen wird in Eiswasser gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Ausb. 6.3 g **19** (73%); Schmp. 165°C.

IR (KBr): 2225 cm^{-1} (CN). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.24 (s; 6H, ang. CH_3), 2.05 (m; 2 Brückenkopf-H) und 2.41 (s; 4H, CH_2CN). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 23.33 (m; C-5/C-6), 24.30 (q; ang. CH_3), 24.67 (t; C-8/C-9), 34.47 (t; C-7), 43.80 (s; C-2/C-3), 49.32 (d; C-1/C-4) und 118.75 (s; CN). – MS (70 eV, 110°C): m/e = 202 (M^+ , 7%).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (202.3) Ber. C 77.18 H 8.97 N 13.85 Gef. C 77.16 H 8.96 N 14.02

4-Amino-2,6-dimethyl-endo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en-3-carbonitril (20): Die Lösung von 3.3 g **19** in 100 ml absol. Dioxan wird mit 0.5 g Natriumhydrid versetzt und über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen zersetzt man überschüssiges NaH mit Methanol und engt im Rotationsverdampfer ein. Übliche Aufarbeitung führt zu 2.7 g **20** (82%), Schmp. 189°C (aus Cyclohexan/Ether).

IR (KBr): 3220 (NH), 2155 (α , β -ungesätt. CN), 1600 cm⁻¹ (NH). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.04 (s; ang. CH₃), 1.09 (s; ang. CH₃), 2.07 und 2.57 (dd; je 1 H, AB-System an C-5, $J_{\text{gem.}}$ = 17.6 Hz) und 4.26 (s; NH₂). — ¹³C-NMR: δ = 22.02 (q; CH₃), 24.80 (q; CH₃), 23.67 (m; C-9), 26.39 (m; C-8), 36.76 (t; C-10), 43.30 (t; C-5), 47.55 (d; C-7), 49.21 (d; C-1), 48.80 (s; C-6), 57.85 (s; C-2), 84.55 (s; C-3), 118.64 (s; CN) und 157.78 (s; C-4). — MS (70 eV, 110°C): m/e = 202 (M⁺, 12%).

C₁₃H₁₈N₂ (202.3) Ber. C 77.18 H 8.97 N 13.85 Gef. C 77.22 H 9.08 N 13.83

2,6-Dimethyl-endo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-4-on (3): 4.0 g **20** werden in 200 ml Eisessig gelöst, mit 12.5 ml Wasser versetzt und unter Stickstoff bei stetigem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Dabei wird konz. Phosphorsäure (80 ml, 85proz.) zugetropft und das Gemisch anschließend 26 h bei einer Ölbadtemperatur von 140–150°C gehalten. Nach Abkühlen gießt man auf Eis und arbeitet wie üblich weiter. Die resultierende Festsubstanz sublimiert im Kugelrohr bei 0.1 Torr. Ausb. 3.13 g **3** (93%); Schmp. 193–195°C.

IR (KBr): 1720 cm⁻¹ (5-Ring-C=O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.16 (s; 6H, CH₃), 1.91 (m; 2 Brückenkopf-H), 2.12 und 2.40 (dd; AB-System, $J_{\text{gem.}}$ = 18 Hz, C-3/C-5). — ¹³C-NMR: δ = 23.96 (t; C-8/C-9), 25.08 (q; C-11/C-12), 36.88 (t; C-10), 46.30 (s; C-2/C-6), 50.30 (t; C-3/C-5), 50.39 (d; C-1/C-7) und 217.63 (s; C-4). — MS (70 eV, 35°C): m/e = 178 (M⁺, 48%).

C₁₂H₁₈O (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 80.83 H 10.12

Schmp. des 2,4-Dinitrophenylhydrazons: 183.5–184°C.

4-Benzylthio-2,6-dimethyl-endo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en (21): Zu 1.0 g **3** in 200 ml Eisessig werden 3.3 ml Phenylmethanthiol und 13 ml BF₃-Etherat gefügt und die Mischung unter Stickstoff über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Bei Eiskühlung wird auf 1 l 5 M Kalilauge gegossen und wie üblich aufgearbeitet. Nach Umkristallisieren aus Petrolether verbleiben 1.05 g **21** (63%); Schmp. 66–68°C.

IR (KBr): 1601 cm⁻¹ (C=C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (s; ang. CH₃), 1.00 (s; ang. CH₃), 2.01 und 2.49 (je dd; $J_{\text{gem.}}$ = 16 Hz, $J_{\text{Allyl.}}$ = 2 Hz, 2 Allyl-H an C-5), 5.03 (m; $J_{\text{Allyl.}}$ = 2 Hz, Vinyl-H) sowie 7.29 (m; 5 arom. H). — ¹³C-NMR: δ = 22.29 (q; CH₃), 24.70 (q; CH₃), 23.72 und 26.71 (t; C-8 und C-9), 36.55 (t; J_r = 40 Hz, Benzyl-C), 36.76 (t; J_r = 27.2 Hz, C-10), 46.16 (t; J_r = 29.9 Hz, C-5), 49.47 und 47.70 (d; Brückenkopf-C-1 und -C-7), 50.18 (s; C-6), 58.56 (s; C-2), 127.03 (d; *p*-Phenyl-C), 128.44 und 128.72 (d; *o*- und *m*-Phenyl-C), 131.82 (s; C-4), 133.16 (d; C-3) und 137.68 (s; C-1 des Aromaten). — MS (70 eV, 140°C): m/e = 284 (M⁺, 50%).

C₁₉H₂₄S (284.4) Ber. C 80.24 H 8.51 S 11.27 Gef. C 80.37 H 8.59 S 11.17

2,6-Dimethyl-endo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en (1; „Isoalben“): Raney-Nickel wird durch 2stdg. Kochen in destilliertem Aceton desaktiviert. 30 g hiervon werden mit 900 mg **21** in 600 ml frisch destilliertem Ethanol 12 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Aufarbeitung läßt sich das Raney-Nickel durch Druckfiltration über eine ca. 7 cm dick mit Kieselgel beschichtete Fritte entfernen, wobei mit destilliertem Ether gespült wird. Beide Lösungsmittel müssen im Ölbad unter Normaldruck über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen fast bis zur Trockne abdestilliert werden. Den Rückstand nimmt man erneut mit destilliertem Ether auf und wäscht mehrfach mit Wasser, trocknet über Na₂SO₄ und destilliert wiederum das Lösungsmittel über die 30-cm-Vigreux-Kolonnen ab. Der kristalline Rückstand läßt sich bei einer Ölbadtemperatur von ca. 90–110°C im geschlossenen System unter Normaldruck bequem analysenrein sublimieren. Ausb. 300 mg **1** (59%); Schmp. 152–154°C (subl., zugeschmolzenes Röhrchen).

IR (KBr): 3004 und 1624 cm^{-1} (C=C). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.95 (s; ang. CH_3), 1.01 (s; ang. CH_3), 1.89 und 2.48 (AB-System der Allyl-H; $J_{\text{gem.}}$ = (–) 17.53 ± 0.05 Hz, J_{Allyl} = $|1.8 \pm 0.3|$ Hz), 5.37 und 5.46 (AB-System der Vinyl-H; J = 5.95 ± 0.05 Hz). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 22.30 (q; CH_3), 24.81 (q; CH_3), 23.72 und 26.76 (t; C-8 und C-9), 36.67 (t; C-10), 43.00 (t; C-5), 49.37 (nur im Off-Resonanzspektrum von C-1 unterscheidbar, s; C-6), 47.25 und 49.39 (d; C-1 und C-7), 58.38 (s; C-2), 126.33 (d; C-4) sowie 139.18 (d; C-3). — MS (70 eV, 30°C): m/e = 162 (M^+ , 59%), 147 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (162.3) Ber. C 88.82 H 11.18 Gef. C 88.71 H 11.28

2,6-Dimethyl-endo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan (22): Der Lösung von 200 mg 1 in 20 ml frisch destilliertem Pentan wird eine Spatelspitze Palladiumkohle (Merck, 10%) zugesetzt. Nach Einfrieren der Lösung (flüssiger Stickstoff) evakuiert man das Gefäß und füllt Wasserstoff auf, nachdem es wieder Raumtemp. erreicht hat. Man beläßt 24 h bei 1 at Wasserstoffdruck (ohne Schütteln) und füllt während dieser Zeit so oft Gas nach bis die Aufnahme endet. Die Aufarbeitung erfolgt durch Druckfiltration über Kieselgel und Abdestillieren des Pentans über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne. Der Rückstand wird unter Normaldruck sublimiert. Ausb. 162 mg 22 (73%); Schmp. 182–186°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.91 (s; 6H, CH_3). — $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 24.86 (t; C-8/C-9), 25.68 (q; CH_3), 26.22 (C-4), 38.45 (t; C-3/C-5), 39.48 (t; C-10), 50.71 (d; C-1/C-7) und 50.89 (s; C-2/C-6). — MS (70 eV, 40°C): m/e = 164 (M^+ , 18%), 149 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 28%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}$ (164.3) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.66 H 12.27

Literatur

- ¹⁾ K. Vokáč, Z. Samek, V. Herout und F. Šorm, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1665.
- ²⁾ J. Hochmannová, L. Novotný und V. Herout, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **27**, 2711 (1962).
- ³⁾ „Kreuterbuch des Adamo Lonicero“, S. 467, Verlag Matthäus Wagner, Frankfurt 1679.
- ⁴⁾ P. T. Lansbury und R. M. Boden, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 5017.
- ⁵⁾ R. L. Frank, R. Armstrong, J. Kwiatek und H. Price, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1379 (1948).
- ^{6a)} D. Belluš, K. von Bredow, H. Sauter und C. D. Weis, *Helv. Chim. Acta* **56**, 3004 (1973). —
- ^{6b)} D. Belluš, H.-C. Mez und G. Rihs, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 884.
- ⁷⁾ O. Diels und K. Alder, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 557 (1929).
- ⁸⁾ L. Janitschke und W. Kreiser, *Synthesis* **1976**, 314.
- ⁹⁾ M. E. Jung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 956.
- ¹⁰⁾ X. Creary, F. Hudock, M. Keller, J. F. Kerwin jr. und P. J. Dinnocenzo, *J. Org. Chem.* **42**, 409 (1977).
- ¹¹⁾ A. M. Chalmers und A. J. Baker, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 211.
- ¹²⁾ G. B. Clemans, M. N. Essiet und R. L. Tyson, *J. Org. Chem.* **37**, 2312 (1972).
- ¹³⁾ S. Baldwin, *J. Org. Chem.* **26**, 3280 (1961).
- ¹⁴⁾ P. K. Hodge und M. N. Khan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 809.
- ¹⁵⁾ R. Shapiro und M. J. Heath, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5734 (1967).
- ¹⁶⁾ R. S. Moson und D. N. Priest, *J. Org. Chem.* **36**, 3826 (1971).
- ¹⁷⁾ E. M. Burgess, H. R. Penton und E. A. Taylor, *J. Org. Chem.* **38**, 26 (1973).
- ¹⁸⁾ H. Gerlach und W. Müller, *Helv. Chim. Acta* **55**, 2277 (1972).
- ¹⁹⁾ R. B. Boar, D. W. Hawkins, J. F. McGhie und D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1973**, 654.
- ²⁰⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, S. 729, Wiley, New York 1967.
- ²¹⁾ W. Kreiser, L. Janitschke und L. Ernst, *Tetrahedron* **34**, 131 (1978).
- ²²⁾ W. Kreiser und L. Janitschke, *Chem. Ber.* **112**, 408 (1979), nachstehend.
- ²³⁾ K. Alder und G. Stein, *Liebigs Ann. Chem.* **514**, 3 (1934).
- ²⁴⁾ W. Kreiser, L. Janitschke und W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 269.
- ²⁵⁾ D. L. Adams und W. R. Vaughan, *J. Org. Chem.* **37**, 3906 (1972).
- ²⁶⁾ D. T. Cromer und J. T. Weber, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).
- ²⁷⁾ D. T. Cromer und D. Libermas, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- ²⁸⁾ V. Schomaker und K. N. Trueblood, *Acta Crystallogr., Sect. B* **24**, 63 (1968).