

# Über die sensibilisierte [2 + 2]-Photocycloaddition von Dichlorvinylencarbonat an *endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester

Walter Ried<sup>\*a</sup>, Oswald Bellinger<sup>a</sup> und Jan W. Bats<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main, Laboratorium Niederrad<sup>a</sup>, Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70, und

Institut für Kristallographie der Universität Frankfurt am Main<sup>b</sup>, Senckenberganlage 30, D-6000 Frankfurt am Main 1

Eingegangen am 4. März 1983

Bei der sensibilisierten [2 + 2]-Photocycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (**2**) an *endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**1**) wird selektiv nur das Isomerenpaar (**3a, b**) isoliert, in dem der Vierring die *exo*-Stellung einnimmt. Die genaue Konformation der Dichlorethylencarbonatgruppe von **3b** konnte durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden. Hydrolyse des maskierten  $\alpha$ -Diketons **3** in Aceton/Wasser ergibt, im Gegensatz zu ähnlichen Photoaddukten, das Diketon **4** sowie als Nebenprodukt das Acetonaddukt **5**.

## Stereoselectivity in the Photosensitized [2 + 2] Cycloaddition Reaction of Dichlorovinylen Carbонate to Dimethyl *endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate

In the photosensitized [2 + 2] cycloaddition reaction of dichlorovinylen carbonate (**2**) to dimethyl *endo*-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene-2,3-dicarboxylate (**1**) stereoselectively products (**3a, b**) are obtained with the cyclobutane ring in *exo*-position. The absolute conformation at the dichloroethylene carbonate group of **3b** is proved by an X-ray structure analysis. In contrast to other similar photoadducts, hydrolysis of the masked  $\alpha$ -diketone **3** in acetone/water yields the diketone **4** and the acetone adduct **5** as a by-product.

Für die stereoselektive Synthese von 3,4-Dioxo-*exo*-tricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**4**) bieten sich zwei Synthesewege an.

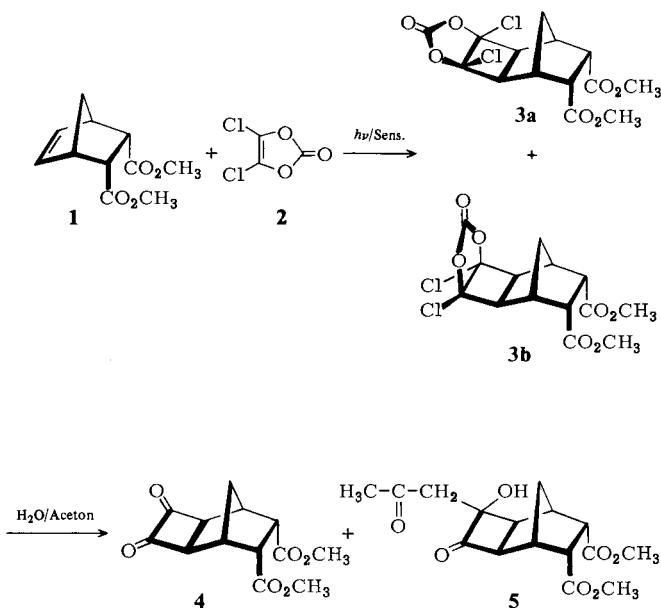
Der erste Weg über die thermische [2 + 2]-Cycloaddition von **1** mit Dichlorketen führt über mehrere Stufen, da die direkte Hydrolyse des Cycloaddukts zum Diketon nicht möglich ist<sup>1)</sup>.

Der zweite Weg, die [2 + 2]-Photocycloaddition von **1** mit Dichlorvinylencarbonat (**2**), über dessen Herstellung<sup>2,3)</sup> und Anwendung in der organischen Synthese bezüglich photochemischer [2 + 2]-Cycloaddition<sup>4,5)</sup> sowie über die Stereochemie der Addukte<sup>6,7)</sup> schon berichtet wurde, führt rascher und leichter zum Ziel.

## Photoreaktion von Dichlorvinylencarbonat mit Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester

Die sensibilisierte Photocycloaddition von Dichlorvinylencarbonat (**2**) an Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (**1**) wird in einer Apparatur aus Pyrexglas mit Hilfe einer Tauchlampe bei Raumtemperatur unter Argon durchgeführt.

In *n*-Hexan als Lösungsmittel mit Acetophenon als Sensibilisator wird nach insgesamt 18stündiger Bestrahlungsdauer in 83proz. Ausbeute ein Reaktionsprodukt erhalten, dessen C,H-Analyse und IR-Spektrum die Entstehung eines 1:1-Adduktes **3** bestätigen. Wie aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu ersehen ist, handelt es sich um ein Gemisch der beiden Isomeren mit *exo*-Stellung des Cyclobutanringes; dies geht aus der verschwindend geringen Kopplungskonstante  $J_{1,2}$  bzw.  $J_{5,6}$  hervor, die gemäß der Karplus-Conroy-Kurve für einen für die *exo*-Konfiguration typischen Torsionswinkel im Bereich von 70 – 90° zu erwarten ist. Dieses Ergebnis wird außerdem durch die Identität des Hydrolyseproduktes von **3** mit dem auf unabhängigem Wege durch thermische [2 + 2]-Cycloaddition hergestellten  $\alpha$ -Diketon **4**<sup>1)</sup> bestätigt. Durch Vergleich der Integration der Peaks bei  $\delta = 2.31$  und  $\delta = 1.70$  ergibt sich ein Verhältnis der beiden *exo*-Stereoisomeren von 8:3. Diese Resonanzfrequenzen sind dem zum Cyclobutanring *syn*-ständigen Proton der Methylenbrücke zuzuordnen, in dessen chemischer Verschiebung sich die beiden Isomeren am deutlichsten unterscheiden.



Die Entscheidung, ob bei dieser Reaktion bevorzugt das *syn*-(**3b**) oder das *anti*-Stereoisomere (**3a**) entsteht, lässt sich jedoch aus den <sup>1</sup>H-NMR-Daten nicht treffen, da sich der unterschiedliche Einfluß der Stellung der Chlor-Atome bzw. des Carbonatringes auf dieses Proton nicht eindeutig abschätzen lässt.

Zur endgültigen Konformationsanalyse wurde das Stereoisomerengemisch **3** durch fraktionierende Kristallisation in Haupt- und Nebenprodukt getrennt. Vom besser kristallisierenden Nebenprodukt **3b** (identifiziert durch Vergleich der <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit denen des Rohproduktes) wird eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt.

## Röntgenstrukturanalyse von **3b**<sup>\*</sup>

Farblose Kristalle von **3b** mit den Abmessungen  $0.3 \times 0.4 \times 0.4$  mm wurden erhalten durch mehrmalige Kristallisation aus Ether. Präzessionsaufnahmen ergaben ein monoklines Kristallsystem der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die Intensitätsmessungen wurden auf einem Enraf-Nonius CAD 4-Diffraktometer durchgeführt mit monochromatisierter Mo- $K\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å). Die Gitterkonstanten wurden verfeinert aus den Winkelpositionen von 25 Reflexen und waren  $a = 956.4(5)$ ,  $b = 792.2(2)$ ,  $c = 2039.8(3)$  pm,  $\beta = 91.89(2)^\circ$ ,  $V = 1545(1) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $d_r = 1.57$  g/cm<sup>3</sup> für  $Z = 4$ . 2455 Reflexe, davon 1564 unabhängige, wurden mit der  $\omega$ -scan-Technik gemessen bis zu einem Grenzwinkel von  $2\Theta = 40^\circ$ . Drei Standardreflexe, jeweils nach 4000 Sekunden gemessen, zeigten eine Intensitätsabnahme von 3% während der Messung. Die Daten wurden entsprechend normiert. Äquivalente Reflexe wurden gemittelt; eine Absorptionskorrektur konnte vernachlässigt werden.

Die Struktur wurde bestimmt durch Direkte Methoden unter Verwendung des Programms MULTAN 78<sup>8)</sup>. Eine Differenz-Synthese führte zu den Positionen aller Wasserstoffatome. Sie wurden in die Kleinstes-Quadrat-Verfeinerung einbezogen, aber ihre isotropen Temperaturparameter wurden nicht variiert. Extinktionseffekte konnten vernachlässigt werden. Die Strukturverfeinerung ergab  $R(F) = 0.031$  und  $R_w(F) = 0.033$ , wobei  $w = 1/\{\sigma^2(F) + (0.015 F)^2\}$ .

Die Positionsparameter der Atome sind in Tab. 1 angegeben. Abb. 1 gibt die Nummerierung der Atome und die Bindungsabstände, Tab. 2 die Bindungswinkel, Abb. 2 eine stereoskopische Darstellung der Molekülgeometrie.

Tab. 1. Parameter der Atomlagen und Temperaturfaktoren in **3b** (ohne Wasserstoffatome)

Atom	x	y	z	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C1 (1)	0.55958 (6)	0.29283 (8)	0.95269 (3)	0.0363 (3)	0.0408 (3)	0.0543 (4)	-0.0056 (3)	0.0102 (3)	-0.0019 (3)
C1 (2)	0.28596 (7)	0.47506 (9)	0.88930 (3)	0.0573 (4)	0.0519 (4)	0.0493 (4)	0.0043 (4)	0.0083 (3)	0.0187 (3)
O (1)	0.3854 (2)	0.0447 (2)	0.94715 (8)	0.0411 (9)	0.0318 (8)	0.0461 (9)	-0.0017 (8)	0.0011 (8)	-0.0052 (8)
O (2)	0.1940 (2)	0.17118 (9)	0.90492 (8)	0.0399 (9)	0.048 (1)	0.0408 (9)	-0.0020 (9)	-0.0068 (8)	-0.0071 (9)
O (3)	0.2401 (2)	-0.0958 (2)	0.87804 (9)	0.076 (1)	0.053 (1)	0.068 (1)	-0.013 (1)	-0.005 (1)	-0.024 (1)
O (4)	0.0791 (2)	0.6046 (2)	1.09135 (8)	0.076 (1)	0.050 (1)	0.0397 (9)	0.025 (1)	0.0026 (9)	0.0047 (9)
O (5)	0.0613 (2)	0.5073 (2)	1.19346 (8)	0.068 (1)	0.062 (1)	0.0371 (9)	0.013 (1)	0.010 (9)	-0.0040 (9)
O (6)	0.3523 (2)	0.4614 (2)	1.16871 (8)	0.059 (1)	0.041 (1)	0.051 (1)	-0.0080 (9)	-0.0106 (9)	0.0086 (9)
O (7)	0.3936 (2)	0.2284 (2)	1.22617 (9)	0.079 (1)	0.048 (1)	0.063 (1)	-0.003 (1)	-0.036 (1)	0.013 (1)
C (1)	0.2708 (3)	0.0289 (3)	0.9066 (1)	0.048 (2)	0.047 (1)	0.043 (1)	-0.008 (1)	0.005 (1)	-0.006 (1)
C (2)	0.3950 (2)	0.2133 (3)	0.9712 (1)	0.033 (1)	0.028 (1)	0.042 (1)	-0.001 (1)	0.004 (1)	-0.003 (1)
C (3)	0.2645 (2)	0.3018 (3)	0.9415 (1)	0.039 (1)	0.034 (1)	0.035 (1)	-0.001 (1)	0.000 (1)	0.001 (1)
C (4)	0.3460 (2)	0.2515 (3)	1.0407 (1)	0.031 (1)	0.030 (1)	0.036 (1)	-0.003 (1)	0.000 (1)	-0.004 (1)
C (5)	0.2148 (2)	0.3444 (3)	1.0103 (1)	0.033 (1)	0.030 (1)	0.034 (1)	0.001 (1)	0.002 (1)	-0.000 (1)
C (6)	0.0921 (2)	0.2543 (3)	1.0402 (1)	0.029 (1)	0.044 (1)	0.039 (1)	-0.006 (1)	-0.003 (1)	0.002 (1)
C (7)	0.1436 (2)	0.0711 (3)	1.0479 (1)	0.045 (2)	0.038 (1)	0.037 (1)	-0.013 (1)	0.002 (1)	0.002 (1)
C (8)	0.2802 (2)	0.1171 (3)	1.0841 (1)	0.039 (1)	0.030 (1)	0.039 (1)	0.003 (1)	-0.001 (1)	0.004 (1)
C (9)	0.2209 (2)	0.2101 (3)	1.1441 (1)	0.040 (1)	0.034 (1)	0.034 (1)	-0.005 (1)	0.002 (1)	0.006 (1)
C (10)	0.0901 (2)	0.3044 (3)	1.1130 (1)	0.034 (1)	0.042 (1)	0.034 (1)	-0.002 (1)	0.005 (1)	0.006 (1)
C (11)	0.0790 (2)	0.4893 (3)	1.1290 (1)	0.034 (1)	0.059 (2)	0.033 (1)	0.012 (1)	0.004 (1)	0.002 (1)
C (12)	0.0607 (4)	0.6778 (4)	1.2173 (1)	0.107 (3)	0.077 (2)	0.052 (2)	0.023 (2)	-0.002 (2)	-0.018 (2)
C (13)	0.3265 (3)	0.3174 (3)	1.1803 (1)	0.043 (1)	0.038 (1)	0.031 (1)	0.004 (1)	0.003 (1)	0.004 (1)
C (14)	0.5053 (4)	0.3155 (4)	1.2621 (2)	0.107 (2)	0.080 (2)	0.077 (2)	-0.017 (2)	-0.057 (2)	0.020 (2)

Die Strukturanalyse bestätigt die *exo*-Position des Vierringes. Die beiden Estergruppen nehmen eine *endo*-Position ein. Der Carbonatring nimmt die *syn*-Stellung an gemäß **3b**. Somit besitzt das Hauptprodukt den Carbonatring in *anti*-Stellung, was dem sterisch günstigeren Isomeren **3a** entspricht.

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 5038, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

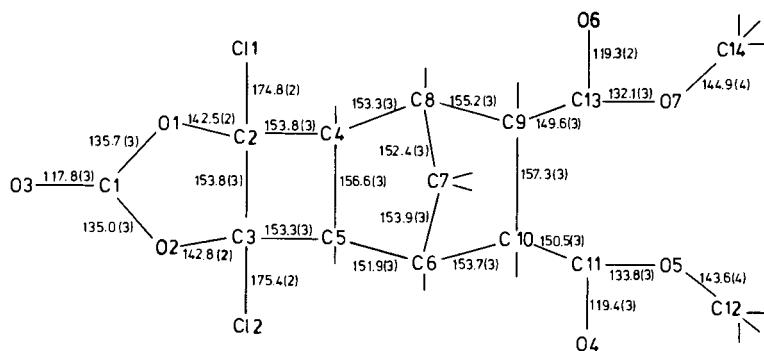


Abb. 1. Numerierung der Atome und Bindungsabstände in 3b

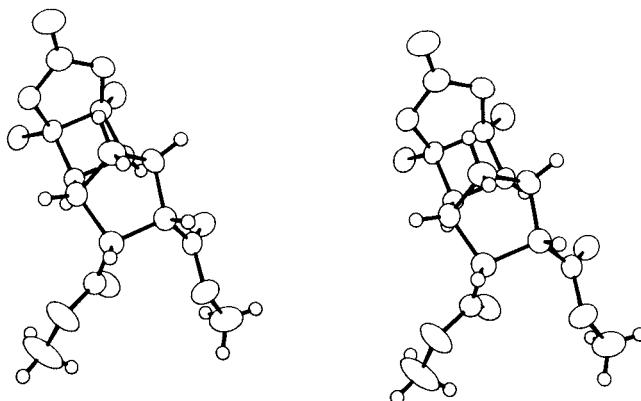


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Molekülgeometrie von 3b

Tab. 2. Bindungswinkel in 3b

A	-	B	-	C	(°)	A	-	B	-	C	(°)
C(1) -	-	O(1) -	-	C(2) -	109.8(2)	C(1) -	-	O(2) -	-	C(3) -	110.2(2)
C(11) -	-	O(5) -	-	C(12) -	115.8(2)	C(13) -	-	O(7) -	-	C(14) -	115.9(2)
O(1) -	-	C(1) -	-	O(3) -	124.2(2)	O(2) -	-	C(1) -	-	O(3) -	124.4(2)
O(1) -	-	C(1) -	-	O(2) -	111.4(2)	C(6) -	-	C(7) -	-	C(8) -	95.2(2)
C1(1) -	-	C(1) -	-	O(1) -	108.2(1)	C1(2) -	-	C(3) -	-	O(2) -	108.0(1)
C1(1) -	-	C(2) -	-	C(3) -	118.4(2)	C1(2) -	-	C(3) -	-	C(2) -	119.1(2)
C1(1) -	-	C(2) -	-	C(4) -	115.6(2)	C1(2) -	-	C(3) -	-	C(5) -	115.4(2)
O(1) -	-	C(2) -	-	C(3) -	104.4(2)	O(2) -	-	C(3) -	-	C(2) -	103.9(2)
O(1) -	-	C(2) -	-	C(4) -	119.0(2)	O(2) -	-	C(3) -	-	C(5) -	118.8(2)
C(3) -	-	C(2) -	-	C(4) -	90.3(2)	C(2) -	-	C(3) -	-	C(5) -	90.7(2)
C(2) -	-	C(4) -	-	C(5) -	89.5(2)	C(3) -	-	C(5) -	-	C(4) -	89.5(2)
C(2) -	-	C(4) -	-	C(8) -	122.6(2)	C(3) -	-	C(5) -	-	C(6) -	122.1(2)
C(5) -	-	C(4) -	-	C(8) -	102.5(2)	C(4) -	-	C(5) -	-	C(6) -	103.8(2)
C(5) -	-	C(6) -	-	C(7) -	103.6(2)	C(4) -	-	C(8) -	-	C(7) -	104.3(2)
C(5) -	-	C(6) -	-	C(10) -	107.5(2)	C(4) -	-	C(8) -	-	C(9) -	107.1(2)
C(7) -	-	C(6) -	-	C(10) -	99.2(2)	C(7) -	-	C(8) -	-	C(9) -	99.6(2)
C(8) -	-	C(9) -	-	C(10) -	102.3(2)	C(6) -	-	C(10) -	-	C(9) -	103.4(2)
C(8) -	-	C(9) -	-	C(13) -	113.6(2)	C(6) -	-	C(10) -	-	C(11) -	117.7(2)
C(10) -	-	C(9) -	-	C(13) -	116.4(2)	C(9) -	-	C(10) -	-	C(11) -	115.8(2)
O(4) -	-	C(11) -	-	O(5) -	123.6(2)	O(6) -	-	C(13) -	-	O(7) -	123.5(2)
O(4) -	-	C(11) -	-	C(10) -	127.1(2)	O(6) -	-	C(13) -	-	C(9) -	126.0(2)
O(5) -	-	C(11) -	-	C(10) -	109.3(2)	O(7) -	-	C(13) -	-	C(9) -	110.5(2)

Die Geometrie der Norbornan-Gruppe stimmt mit Literaturwerten<sup>9)</sup> überein. Die C(4)–C(5)- und C(9)–C(10)-Bindungen sind wesentlich länger als die übrigen C–C-Bindungen im Molekül, was üblich ist in Norbornan. Die C(9)–C(10)-Bindung ist jedoch mit 157.3(3) pm sehr lang und möglicherweise auf eine Abstoßung der Ester-Gruppen zurückzuführen.

Der Vierring ist nahezu planar. Die Winkel im Ring variieren von 89.5(2) bis 90.7(2)° nur wenig von denen eines Rechtecks, die Bindung C(4)–C(5) ist aber deutlich länger als die übrigen. Aus sterischen Gründen nehmen die Bindungen C(2)–C(3), C(4)–C(5) und C(9)–C(10) eine ecliptische Konformation an.

Die Strukturanalyse zeigt einen kurzen intramolekularen Kontaktabstand zwischen O(4) und H(5) von 230(2) pm. Dieser Abstand ist kürzer als die Summe der van der Waals-Radien dieser Atome, was einer schwachen Bindung entspricht.

### Hydrolyse des Photoaddukts 3

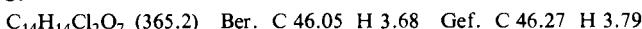
Das Photoaddukt **3** stellt ein maskiertes  $\alpha$ -Diketon dar. Bei seiner Hydrolyse in Aceton/Wasser findet keine sofortige Benzilumlagerung zur  $\alpha$ -Hydroxycyclopropencarbonsäure statt, ein Reaktionsverlauf, der bei 1,2-Cyclobutandionen bekannt ist<sup>10–12)</sup> und bei Hydrolyseversuchen mit anderen Photoaddukten des Dichlorvinylencarbonats beobachtet wurde<sup>2,5,7)</sup>. Es entsteht das 1,2-Diketon **4** als Hauptprodukt und das Acetonaddukt **5** als Nebenprodukt. Die Konstitution von **4** bzw. **5** wird durch IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen belegt.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung der Arbeit und der *Hoechst AG* für Chemikalienspenden. O. Bellinger dankt der *Hermann-Schlosser-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums.

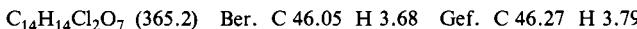
### Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrograph 337, KBr-Preßlinge. –  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Bruker WH 270,  $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$  bzw.  $\text{DMSO}/\text{TMS}$ ,  $\delta$ -Skala. – C,H,N-Analysen: Modell 1104 Carlo Erba. – Schmelzpunkte: Electrothermal Apparatus 6304 London, unkorr. – Lichtquelle: Labortauchlampe TQ 150 Original Hanau Quarzlampen GmbH.

( $2\alpha,3\beta,7\beta,8\alpha,10\alpha,11\alpha$ )-(**3a**) und ( $2\alpha,3\alpha,7\alpha,8\alpha,10\alpha,11\alpha$ )-3,7-Dichlor-5-oxo-4,6-dioxatetra-cyclo[7.2.1.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,7</sup>]dodecan-10,11-dicarbonsäure-dimethylester (**3b**): In einer Pyrex-Bestrahlungsapparatur mit Labortauchlampe TQ 150 Original Hanau, Rückflußkühler und Argoneinleitungsrohr werden 26 g (0.124 mol) *endo*-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarbonsäure-dimethyl-ester (**1**) und 19.2 g (0.124 mol) Dichlorvinylencarbonat (**2**) in 700 ml absol. *n*-Hexan gelöst und mit 1 ml Acetophenon versetzt. Nach 1 stdg. Einleiten von Argon wird nach Verminderung des Argonstroms 18 h bestrahlt. Während der Reaktion scheidet sich ein Teil des Produktes an der äußeren Gefäßwand analysenrein ab. Einen weiteren Teil der Produktmenge erhält man durch starkes Einengen der Mutterlauge. Anschließendes Umkristallisieren aus absol. Ether liefert farblose Kristalle des Isomerengemisches **3a, b** in einer Gesamtausbeute von 37.6 g (0.103 mol, 83%). Schmp. 112 °C.



Die Probe für die Röntgenstrukturanalyse (**3b**) wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Ether erhalten und besitzt folgende Daten: Schmp. 128°C. – IR: 2980, 2950, 2840, 1850, 1820, 1740, 1430, 1370, 1350, 1280 – 1250, 780, 750 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (DMSO/TMS): δ = 3.54 – 3.56 (8 H, m), 3.26 (2 H, m), 3.05 (2 H, m), 1.70, 1.30 (ABq, J = 12.7 Hz).

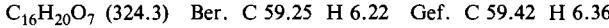


(2α,5α,7α,8α)-3,4-Dioxotricyclo[4.2.1.0<sup>2,5</sup>]nonan-7,8-dicarbonsäure-dimethylester (**4**) und das Acetonaddukt **5**: In einem 250-ml-Kolben werden in einem Gemisch von 50 ml dest. Wasser und 50 ml Aceton 27 g (74 mol) Photoaddukt **3a, b** 48 h bei Raumtemp. gerührt. Es entsteht eine orangegelbe Lösung, die nach Abziehen des Acetons im Rotationsverdampfer mit Chloroform extrahiert wird. Die organische Phase wird mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und über CaCl<sub>2</sub> getrocknet. Nach vollständigem Einengen trennt man durch Säulenchromatographie über Kieselgel (Woelm 0.05 – 0.2 mm) mit Toluol/Essigester (1:1), wobei das Diketon **4** als erste und das Acetonaddukt **5** als zweite Fraktion erscheint. Nach vollständigem Einengen erhält man aus Tetrachlormethan 7.8 g (40%) **4** in Form von orangegelben Kristallen vom Schmp. 139 – 140°C und aus Ether 5.2 g (22%) **5** als farblose Kristalle vom Schmp. 97°C.

**4:** IR: 2960, 2900, 2860, 1800, 1770, 1730, 1450, 1380, 1350, 1180 – 1230, 1050, 920 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.74 (2 H, s, J<sub>1,2</sub> = J<sub>5,6</sub> ≈ 0 Hz), 3.67 (6 H, s), 3.29 (2 H, m), 3.08 (2 H, m), 1.46 (2 H, m).



**5:** IR: 3380 – 3420, 2950, 2840, 1780, 1730, 1705, 1430, 1360, 1340, 1200, 1170, 1050, 1040 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (270 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.31 (1 H, s), 3.65 (6 H, s), 3.53 (1 H, m), 3.09 (2 H, m), 2.96 (1 H, m), 2.88 (1 H, m), 2.84 (1 H, m und 2 H, s), 2.22 (3 H, s), 1.96 (1 H, d), 1.46 (1 H, d).



1) W. Ried und O. Bellinger, Synthesis **1982**, 729.

2) H.-D. Scharf, W. Droste und R. Liebig, Angew. Chem. **80**, 194 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 215 (1968).

3) P. Lechtinger und G. Hesse, Liebigs Ann. Chem. **754**, 1 (1971).

4) H.-D. Scharf, W. Pinske, M. H. Feilen und W. Droste, Chem. Ber. **105**, 554 (1972).

5) H.-D. Scharf, Angew. Chem. **86**, 567 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 520 (1974).

6) H.-D. Scharf, W. Erb, H. W. Borsdorf und D. Wendisch, Chem. Ber. **106**, 1695 (1973).

7) W. Ried, H. Schinzel, A. H. Schmidt, W. Schuckmann und H. Fuess, Chem. Ber. **113**, 255 (1980).

8) P. Main, S. E. Hull, L. Lessinger, G. Germain, J. P. Declercq und M. M. Woolfson, MUL-TAN 78 Program System.

9) G. Chapuis, A. Zalkin und D. H. Templeton, Acta Crystallogr., Sect. B **33**, 1290 (1977).

10) H.-G. Heine, Chem. Ber. **104**, 2869 (1971).

11) I. M. Conia und J. M. Denis, Tetrahedron Lett. **1971**, 2845.

12) H.-G. Heine und D. Wendisch, Liebigs Ann. Chem. **759**, 463 (1976).