

Desaminierungsreaktionen, 42<sup>1)</sup>**Addition von Diazocyclopropanen an Carbonylverbindungen**

Wolfgang Kirmse\*, Georg Hellwig und Pham van Chiem

Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Eingegangen am 25. September 1985

Diazocyclopropane (**6**, **38**, **57**) wurden im Gleichgewicht mit Cyclopropandiazonium-Ionen durch baseninduzierte Spaltung entsprechender Nitrosoharnstoffe in Methanol erzeugt. Die Diazocyclopropane wurden in verdünnter Lösung durch einen geringen Überschuß an Carbonylverbindungen wirksam abgesfangen. Die Reaktionsweise der hierbei entstehenden 1-( $\alpha$ -Hydroxyalkyl)cyclopropandiazonium-Ionen (**10**) war stark von den  $\alpha$ -Substituenten abhängig. Die Aldehyd-Addukte zeigten vorwiegend Pinakol-Umlagerung, mit der Wanderungstendenz H > Ph > CH<sub>3</sub>. Für diese 1,2-Verschiebungen wird Inversion am Endpunkt angenommen – der bevorzugte *exo*-Angriff von Acetaldehyd an 7-Diazonorcaran (**38**) führte zum *endo*-Keton **40**. Aus dem Aceton-Addukt **22** entstand als Hauptprodukt das Epoxid **26**, dessen Reaktion(en) mit Methanol ebenfalls untersucht wurden. Die intramolekulare Addition von 8-Diazobicyclo[5.1.0]octan-4-on (**57**) ergab 6-Methoxybicyclo[3.3.0]oct-4-en-1-ol (**60**). Wegen sterischer Einschränkungen zeigte die Zwischenstufe **58** ausschließlich Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung (eine sonst unbedeutende Reaktion).

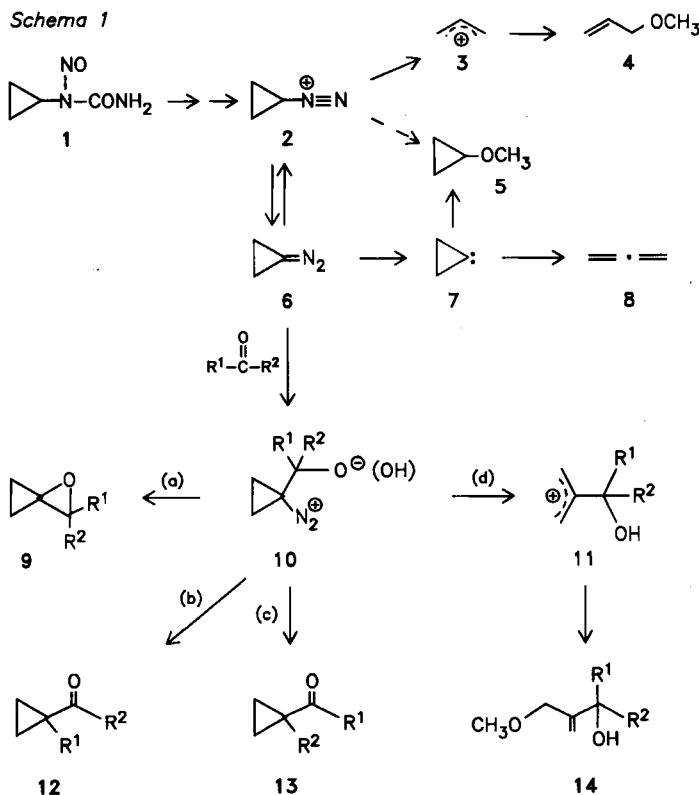
**Deamination Reactions, 42<sup>1)</sup>****Addition of Diazocyclopropanes to Carbonyl Compounds**

Diazocyclopropanes (**6**, **38**, **57**) were generated in equilibrium with cyclopropandiazonium ions by base-induced cleavage of the analogous nitrosoureas in methanol. Efficient trapping of the diazocyclopropanes occurred in dilute solution with a slight excess of carbonyl compounds. The reactivity of the resulting 1-( $\alpha$ -hydroxyalkyl)cyclopropandiazonium ions (**10**) depended strongly on the  $\alpha$ -substituents. Pinacol rearrangements predominated with aldehyde adducts, the migratory aptitudes being H > Ph > CH<sub>3</sub>. These 1,2-shifts are thought to proceed with inversion at the terminus – the preferred *exo*-attack of acetaldehyde at 7-diazonorcarane (**38**) led to the *endo*-ketone **40**. The major product derived from the acetone adduct **22** was the epoxide **26** whose reaction(s) with methanol were also examined. The intramolecular addition of 8-diazobicyclo[5.1.0]octan-4-one (**57**) gave rise to 6-methoxybicyclo[3.3.0]oct-4-en-1-ol (**60**). Due to steric constraints, the intermediate **58** underwent exclusive cyclopropyl-allyl transformations (otherwise a minor reaction).

Umsetzungen von Diazoalkanen mit Carbonylverbindungen gehören zum Standard-Repertoire der präparativen organischen Chemie und sind mechanistisch gut untersucht<sup>2)</sup>. Auch Diazocyclopropan wurde gelegentlich zur Ringerweiterung cyclischer Ketone eingesetzt<sup>3–5)</sup>. Wir ließen einfache Carbonylverbindungen auf Di-

azocyclopropane einwirken, um Näheres über die Reaktionen der intermediären 1-( $\alpha$ -Hydroxyalkyl)cyclopropandiazonium-Ionen (**10**) zu erfahren. Mit den üblichen Wegen (a)–(c)<sup>2)</sup> könnte bei **10** die bekannte Ringöffnung von Cyclopropandiazonium-Ionen<sup>6,7)</sup> (d), vgl. **2** → **3**, konkurrieren (Schema 1). Diese Konkurrenz wird stark von der Wanderungstendenz der Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> abhängen. Wir benutzten Cyclopropylnitrosoharnstoffe (z. B. **1**) als Ausgangsmaterial und arbeiteten in Methanol. Der Alkohol dient als Protonenquelle bei der Umwandlung **1** → **2**<sup>6)</sup> und als Reaktionspartner der kationischen Zwischenstufen. Im Gegensatz zu aprotischen Medien<sup>3–5)</sup> sollte in Methanol vorwiegend die protonierte (OH-)Form von **10** auftreten. Je nach Basenkonzentration und Effizienz der Carbonyladdition **6** → **10** ist neben den Reaktionen von **10** mit der bekannten Chemie des Diazodiazonium-Gleichgewichts **2** ↔ **6** (Produkte **4**, **5**, **8**)<sup>6,8)</sup> zu rechnen.

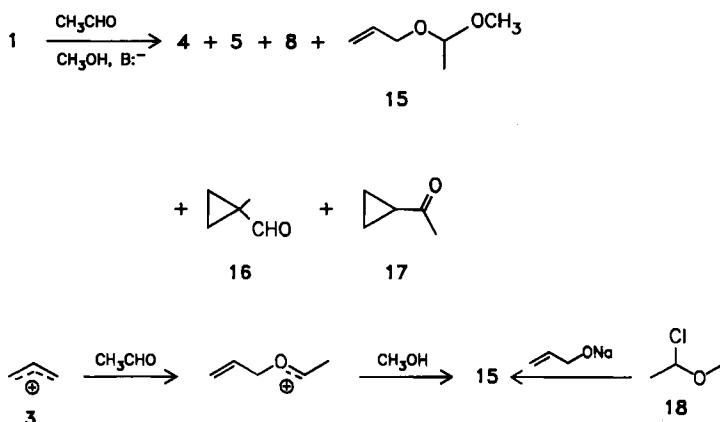
Schema 1



### Diazocyclopropan und Acetaldehyd

Die alkalische Spaltung von **1** in Gegenwart von Acetaldehyd ergab neben **4**, **5** und **8** Acetaldehyd-allylmethylacetal (**15**), 1-Methylcyclopropancarboxaldehyd (**16**) und Cyclopropylmethylketon (**17**). Das Acetal **15** entstand nur mit NaHCO<sub>3</sub> als Base in kleiner Menge, es entstammt einer Reaktion des Allylkations (**3**) mit

Acetaldehyd und wurde unabhängig aus (1-Chlorethyl)methylether (**18**) dargestellt. Unter schwach basischen Bedingungen ist **3** die dominierende Zwischenstufe und **4** Hauptprodukt; die Deprotonierung des Cyclopropandiazonium-Ions **2** konkurriert nicht wirksam mit seinem Zerfall zu **3**<sup>6,8</sup>. Entsprechend gering sind die Anteile an **16** und **17**. Bereits mit Kaliumcarbonat als Base wurde **17** zum Hauptprodukt (Tab. 1). Eine Erhöhung der Acetaldehyd-Konzentration über das Molverhältnis 1:1 hinaus hatte nur geringen Einfluß auf Produktverteilung und Ausbeute. Demnach muß Diazocyclopropan (**6**) eine beträchtliche Lebensdauer aufweisen und durch Acetaldehyd sehr effektiv abgefangen werden. Erst mit Natriummethylat als Base weist die vermehrte Bildung von Allen **8** und Cyclopropylmethylether (**5**) auf den Zerfall **6**→**7** hin.



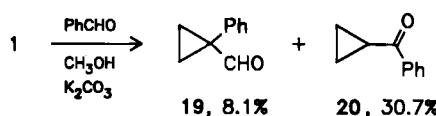
Tab. 1. Alkalische Spaltung von *N*-Cyclopropyl-*N*-nitrosoharnstoff (**1**, 0.2 M) in Methanol/  
Acetaldehyd (20°C)

Base	Molver- hältnis 1:CH <sub>3</sub> CHO: Base							Ge- samtaus- b. (%)
		8	4	5	15	16	17	
NaHCO <sub>3</sub>	1:1:3	—	86.0	8.8	1.2	Spur	3.9	79
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:1:3	—	21.5	2.6	—	1.5	74.4	65
	1:2:3	—	21.0	2.5	—	2.5	74.0	75
	1:3:3	—	11.6	1.0	—	2.2	84.1	86
	1:4:3	—	15.1	1.0	—	3.7	80.2	80
0.5 M NaOCH <sub>3</sub>	1:1:1	2.3	10.6	4.5	—	1.0	81.6	
1.0 M NaOCH <sub>3</sub>	1:1:2	3.5	12.2	12.7	—	1.5	70.1	

Die aus Diazocyclopropan und Acetaldehyd primär entstehende Zwischenstufe **10** ( $R^1 = H$ ,  $R^2 = CH_3$ ) reagiert stark überwiegend unter Wasserstoffverschiebung zu **17**; Methylwanderung zu **16** erfolgt nur in geringem Umfang. Produkte, die aus der Ringöffnung **10**→**11** oder der Epoxid-Bildung **10**→**9** hervorgehen könnten, wurden nicht beobachtet.

## Diazocyclopropan und Benzaldehyd

Bei kationischen Umlagerungen ist die Wanderungstendenz von Phenyl in der Regel höher als die von Methyl. Dies gilt auch für Zwischenstufen des Typs **10**, wie die Umsetzung von **1** mit Benzaldehyd und Kaliumcarbonat (Molverhältnis 1:2:3) in Methanol zeigte. Phenylwanderung zu 1-Phenylcyclopropancarboxaldehyd (**19**) hatte hier einen Anteil von 21%, doch war die Wasserstoffverschiebung zu Cyclopropylphenylketon (**20**) nach wie vor Hauptreaktion (79%). Die Gesamtausbeute war mit ca. 40% etwas niedriger als bei der Umsetzung von **1** mit Acetaldehyd (unter entsprechenden Bedingungen ca. 60% **16 + 17**, Tab. 1). Die niedrig siedenden Reaktionsprodukte **4**, **5** und **8** wurden nicht quantitativ erfaßt.



## Diazocyclopropan und Aceton

Bei der Umsetzung von **1** mit Aceton und Kaliumcarbonat (Molverhältnis 1:2:3) in Methanol entstanden neben **4** und **5** fünf weitere Verbindungen (Schema 2 und Tab. 2). Davon erwiesen sich zwei als Folgeprodukte einer labilen Substanz, die durch GC-Vergleich als 2,2-Dimethyl-1-oxaspiro[2.2]pentan (**26**) identifiziert wurde. Authentisches **26** erhielten wir nach *Trost*<sup>9)</sup> aus Diphenylsulfonium-cyclopropylid und Aceton. Säurekatalysiert geht **26** bekanntlich<sup>9)</sup> in 2,2-Dimethylcyclobutanon (**25**) über, das jedoch unter unseren Reaktionsbedingungen nicht auf-

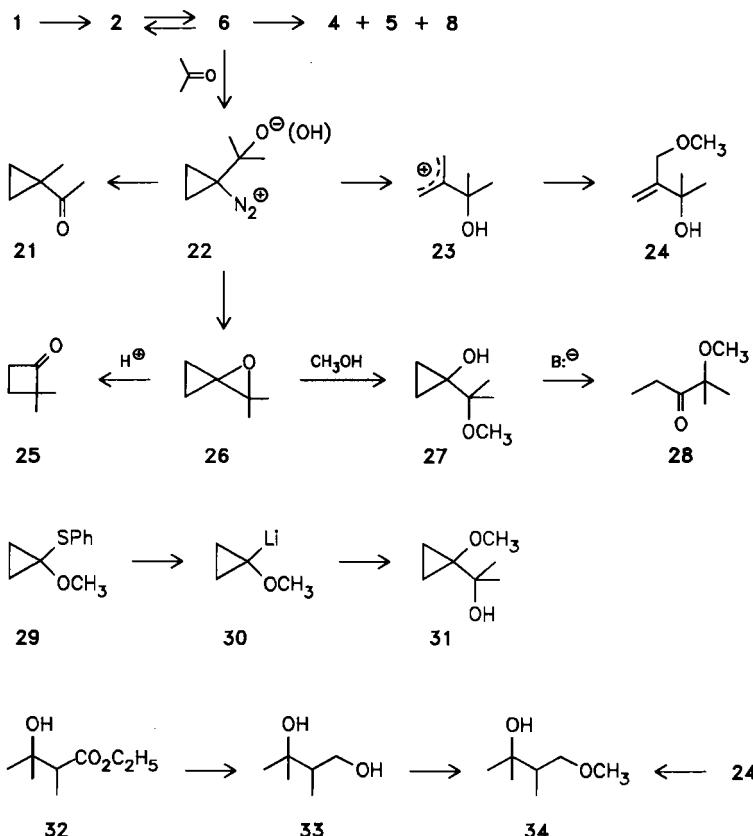
Tab. 2. Alkalische Spaltung von **1** in Methanol/Aceton und Folgereaktionen

	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>21</b>	<b>24</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>X<sup>a)</sup></b>	Ge-samt-ausb. (%)
<b>1/Aceton/K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b> (1:2:3) in CH <sub>3</sub> OH, 10°C,									
40 min	30.1	4.5	19.2	6.6	38.3	1.3	—	—	66
2.5 h	31.8	4.0	19.1	6.1	32.5	2.7	2.9	0.9	65
4.5 h	31.2	4.0	20.3	6.7	24.9	7.4	3.1	2.3	67
<b>26</b> , CH <sub>3</sub> OH, 20°C, 1 h	—	—	—	—	73.5	13.0	2.5	11.0 <sup>b)</sup>	
5 h	—	—	—	—	32.0	46.7	8.1	13.2 <sup>b)</sup>	
24 h	—	—	—	—	—	79.8	8.4	11.8 <sup>b)</sup>	84
<b>27</b> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OH, 20°C	—	—	—	—	—	24.3	67.3	8.4 <sup>b)</sup>	79

<sup>a)</sup> Weitere Produkte (nicht identifiziert). — <sup>b)</sup> Davon ca. 8% **25**, die im eingesetzten **26** enthalten waren.

trat. Ließ man **26** in Methanol stehen, so bildete sich vorwiegend 1-(1-Methoxy-1-methylethyl)cyclopropanol (**27**), das aus solchen Ansätzen durch préparative GC abgetrennt werden konnte. Die Spektren erlaubten keine eindeutige Unterscheidung zwischen der Konstitution **27** und dem (weniger wahrscheinlichen) Isomeren **31**. Wir synthetisierten daher **31** aus Aceton und 1-Methoxycyclopropyllithium (**30**), das nach Cohen<sup>10)</sup> durch Spaltung von 1-Methoxy-1-(phenylthio)cyclopropan (**29**)<sup>11)</sup> mit Lithium-naphthalinid erzeugt wurde. Versetzte man die methanolische Lösung von **27** mit Kaliumcarbonat, so entstand durch basenkatalysierte Ringöffnung des Cyclopropanols 2-Methoxy-2-methyl-3-pentanon (**28**).

Schema 2



Aus diesen Versuchen und der zeitlichen Verfolgung der Reaktion (Tab. 2) darf man schließen, daß aus Diazocyclopropan und Aceton primär Methyl(1-methylcyclopropyl)keton (**21**), 3-(Methoxymethyl)-2-methyl-3-butene-2,2-diol (**24**) und **26** gebildet werden. **21** konnte durch préparative GC isoliert und anhand seiner Spektren identifiziert werden. Dagegen ließ sich **24** nur gemeinsam mit **27** abtrennen. Neben dem NMR-Spektrum des Gemisches diente die katalytische Hydrierung zur

Sicherung der Konstitution. Das hierbei aus **24** entstehende 4-Methoxy-2,3-dimethyl-2-butanol (**34**) wurde unabhängig durch die Reaktionsfolge **32**→**33**→**34** dargestellt.

Aceton ist als Reaktionspartner des Diazocyclopropan $\ddagger$  fast ebenso wirksam wie Acetaldehyd. Die geringe Wanderungstendenz der Methylgruppen führt jedoch zu Konkurrenzreaktionen der Zwischenstufe **22**, die mit Acetaldehyd nicht beobachtet werden. Im Vordergrund steht die intramolekulare nucleophile Substitution des Diazonium-Stickstoffs unter Epoxid-Bildung (**26**). In geringerem Umfang tritt Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung auf, die über **23** zu **24** führt (Schema 2).

### 7-Diazonorcaran (**38**) und Acetaldehyd

Als Beispiel eines Diazocyclopropan $\ddagger$ , das einer Carbonylverbindung sterisch unterschiedliche Angriffsrichtungen bietet, wählten wir 7-Diazonorcaran (7-Diazobicyclo[4.1.0]heptan, **38**). Die Chemie des Diazonium-Diazo-Gleichgewichts **36**↔**38** wurde bereits gründlich untersucht<sup>12)</sup>. Vorwiegend zerfällt das *exo*-Diazonium-Ion **36** unter Bildung eines „halbgeöffneten“ 7-Norcaranyl-Kations<sup>12–14)</sup>, aus dem 3-Methoxy-*trans*-1-cyclohepten (*trans*-**37**) und *exo*-7-Methoxynorcaran (**39**) hervorgehen. Wenn *trans*-**37** nicht durch Diene abgefangen wird, isomerisiert es zum stabileren *cis*-**37**. Mit zunehmender Basenkonzentration steigt das Verhältnis **39**:**37** an, da **39** zusätzlich aus **38** über 7-Norcaranylidene entsteht (vgl. **6**→**7**→**5**, Schema 1).

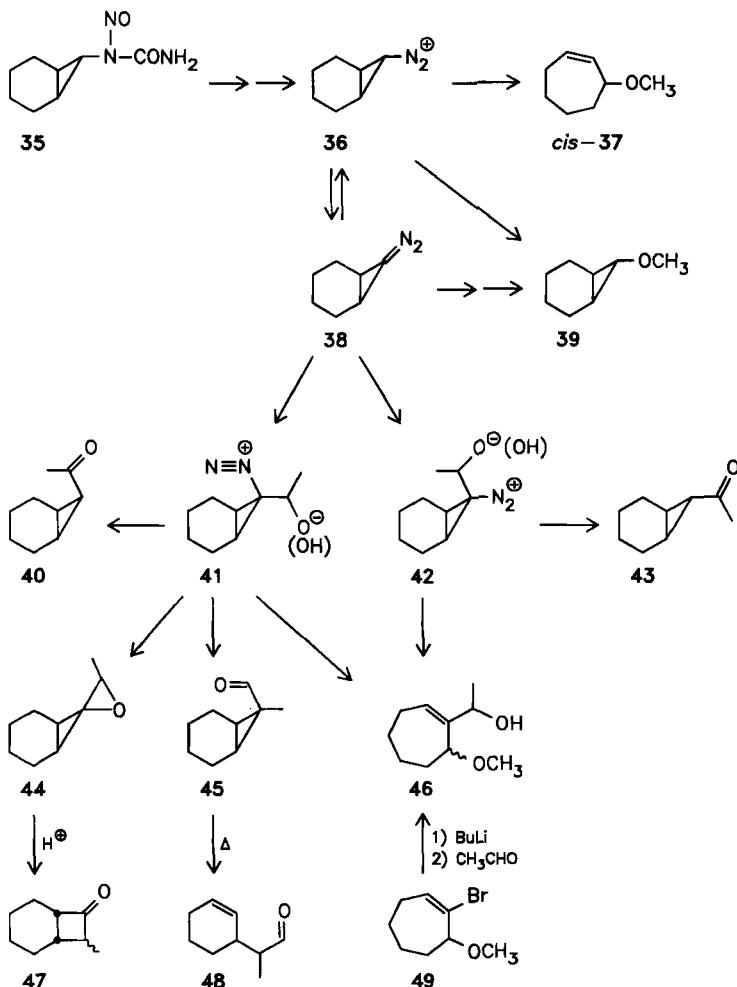
In Gegenwart von je 2 Äquivalenten Acetaldehyd und Kaliumcarbonat wurde der Zerfall von **36** auf ca. 50% reduziert, durch Natriummethylat wurde er nahezu vollständig unterdrückt (Tab. 3). Die Reaktion von **38** mit Acetaldehyd führte zu fünf Produkten. Nach präparativer Abtrennung wurden Methyl-*endo*- und -*exo*-7-norcaranylketon (**40**, **43**) anhand ihrer Spektren<sup>15)</sup> identifiziert und zum Vergleich aus den entsprechenden Norcaran-7-carbonsäuren<sup>12)</sup> hergestellt. Die basenkatalysierte Isomerisierung **40**→**43** konnte durch rasche Aufarbeitung zurückgedrängt werden, doch sind die Verhältnisse **40**:**43** in Tab. 3 als Mindestwerte anzusehen. Bei dem Versuch, das Epoxid **44** zu isolieren, erhielten wir 8-Methylbicyclo[4.2.0]octan-7-on (**47**)<sup>16)</sup>, das ursprünglich nicht in der Reaktionsmischung

Tab. 3. Alkalische Spaltung von *N*-(Bicyclo[4.1.0]hept-*exo*-7-yl)-*N*-nitrosoharnstoff (**35**) in Methanol/Acetaldehyd

Bedingungen	<b>37</b>	<b>39</b>	<b>40</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	% Ausb.
2 Äq. NaHCO <sub>3</sub> , 20°C	65.2	34.8	—	—	—	—	—	98
2 Äq. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 2 Äq. CH <sub>3</sub> CHO, 20°C	33.8	19.7	33.9	4.3	2.0	1.7	4.6	87
2 Äq. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 2 Äq. CH <sub>3</sub> CHO, 0°C	14.1	10.0	54.0	5.2	1.8	1.7	13.2	75
2 Äq. NaOCH <sub>3</sub> , 2 Äq. CH <sub>3</sub> CHO, 20°C	0.2	0.7	78.6	7.0	4.0	3.4	6.1	80

vorhanden war. Bei der gaschromatographischen Abtrennung lagerte sich **45** teilweise in **48** um (Homo-1,5-H-Verschiebung). **40** reagierte in gleicher Weise erst bei höherer Temperatur (vollständige Umlagerung nach 60 h bei 140°C). Zur Identifizierung von **46** (nicht trennbares Diastereomeren-Gemisch) diente ein Vergleichspräparat, das wir aus 2-Brom-3-methoxy-1-cyclohepten (**49**) durch Brom-Lithium-Austausch und anschließende Umsetzung mit Acetaldehyd erhielten. **49** ist durch Ag<sup>+</sup>-katalysierte Solvolyse von 7,7-Dibromnorcaran zugänglich<sup>17)</sup>.

Schema 3



Substitutionsreaktionen in der 7-Position des Norcaran-Systems erfolgen mit hoher *exo*-Selektivität. Wir nehmen daher an, daß die vorwiegende Bildung von **40** aus **38** und Acetaldehyd durch eine Folge zweier stereoselektiver Prozesse zu erklären ist: *exo*-Angriff der Carbonylverbindung zu **41**, gefolgt von H-Verschie-

bung mit Inversion am Endpunkt zu **40** (Schema 3). Das Verhältnis von Wasserstoff- und Methylwanderung ist bei **41** ähnlich hoch wie bei der Umsetzung von Diazocyclopropan mit Acetaldehyd. Da **41** und **42** im Verhältnis > 10:1 auftreten, wurde kein von **42** abgeleiteter Aldehyd gefunden. Im Gegensatz zur Reaktion des Diazocyclopropans mit Acetaldehyd bilden sich aus **38** geringe Mengen an Epoxid (**44**) und Ringöffnungsprodukten (**46**). Die Pinakol-Umlagerung **41** → **40** + **45** könnte dadurch erschwert sein, daß die Carbonylgruppe in die sterisch ungünstige *endo*-7-Position gelangt.

### **8-Diazobicyclo[5.1.0]octan-4-on (57)**

Die bisher beschriebenen Umsetzungen von Diazocyclopropanen mit Carbonylverbindungen führen zu vorwiegender Pinakol-Umlagerung der ( $\alpha$ -Hydroxyalkyl)cyclopropan diazonium-Ionen (**10**, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, bzw. Ph, R<sup>2</sup> = H; **41**) oder – falls diese erschwert wurde – zu Epoxid-Bildung (**22**). Die nachstehende intramolekulare Variante schließt diese Reaktionen aus, da sie zu extrem gespannten Produkten führen würden.

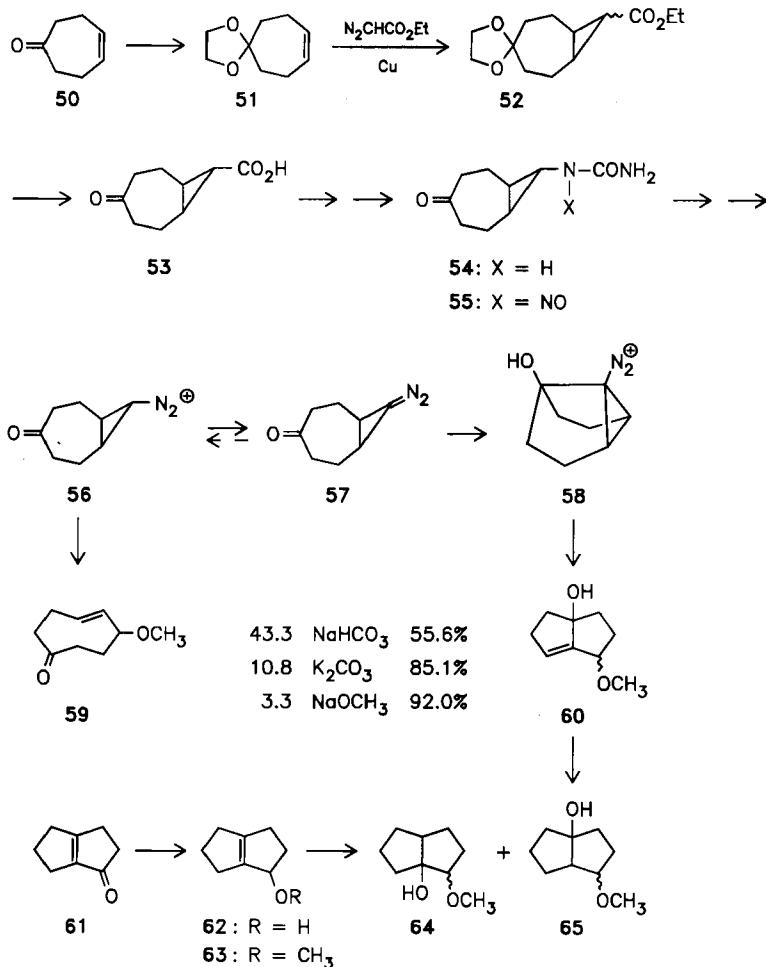
Aus 4-Cyclohepten-1-on-ethylenacetal (**51**) erhielten wir durch kupferkatalysierte Reaktion mit Diazoessigester **52** als *exo/endo*-Gemisch (4.4:1, Ausb. 52%; die analoge Cyclopropanierung von 4-Cyclohepten-1-on (**50**) gelang nicht). Nach Verseifen des Esters und Acetalspaltung konnte durch Umkristallisieren die reine *exo*-Säure **53** erhalten werden (47%). Curtius-Abbau führte zum Harnstoff **54** (63%) und anschließende Nitrosierung (NaNO<sub>2</sub>, Eisessig) zum Nitrosoharnstoff **55** (56%) (Schema 4).

Die alkalische Spaltung von **55** in Methanol ergab neben einer kleinen, nicht identifizierten Komponente (< 5%) drei Hauptprodukte, die sich gaschromatographisch trennen ließen. Nur eines enthielt eine Carbonylgruppe. Aus der Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung des Diazonium-Ions **56** erwartet man 6-Methoxy-(*E*)-4-cycloocten-1-on (**59**). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **59** zeigten 4,5,6-H das gleiche Kopplungsmuster wie die analogen Protonen in 3-Methoxy-(*E*)-cycloocten<sup>18)</sup> oder -cyclononen<sup>19,20)</sup> (J<sub>4,5</sub> = 16 Hz). Zwei weitere Hauptprodukte enthielten eine HO-Gruppe und nur ein olefinisches Proton; sie wurden daher als *exo*- (6-H δ = 3.81) und *endo*-Isomere (6-H δ = 4.24) des 6-Methoxybicyclo[3.3.0]oct-4-en-1-ols (**60**) zugeordnet. Zur Konstitutionssicherung stellten wir aus Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-2-on (**61**)<sup>21)</sup> durch Reduktion (NaBH<sub>4</sub>, CeCl<sub>3</sub>)<sup>22)</sup> und Methylierung den Allylether **63** her. Oxymercurierung von **63** ergab vier Methoxybicyclo[3.3.0]octan-1-ole (**64**, **65**), von denen zwei mit den Hydrierungsprodukten von **60** übereinstimmten.

Wie Verteilung (Schema 4) und Ausbeute (70–72%) der Reaktionsprodukte zeigen, verläuft die intramolekulare Diazocyclopropan-Carbonyl-Addition von **57** glatt. Bereits mit NaHCO<sub>3</sub> als Base erhielten wir 56% **60**, während die oben diskutierten intermolekularen Reaktionen erst mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> deutlich einsetzen. Die Beschleunigung intramolekularer Reaktionen<sup>23)</sup> kann durch eine hohe „effektive Molarität“ der beteiligten Funktionen beschrieben werden<sup>24)</sup>. In unserem Fall wird deshalb die Addition **57** → **58** schon bei einer sehr ungünstigen Gleichgewichtslage **56** ⇌ **57** konkurrenzfähig. Das tricyclische Diazonium-Ion **58** kann nicht unter Pinakol-Umlagerung oder Epoxid-Bildung reagieren. Es bleibt die Öffnung des

Cyclopropanrings zu einem Allylkation, in dem das Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst stark eingebettet ist. Daher entsteht **60** mit nur geringer *exo*-Selektivität.

Schema 4

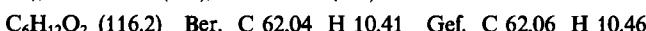


Zusammenfassend ist zu sagen, daß Diazocyclopropane durch Aldehyde und Ketone auch in protischen Lösungsmitteln wirksam abgefangen werden. Alle in Schema 1 genannten Reaktionswege der 1-( $\alpha$ -Hydroxyalkyl)cyclopropandi-azonium-Ionen (**10**) wurden nachgewiesen. Ihr Anteil ließ sich in vorhersehbarer Weise durch die Wahl der Carbonylkomponente beeinflussen.

## Experimenteller Teil

*Alkalische Spaltung von N-Cyclopropyl-N-nitrosoharnstoff (1) in Gegenwart von Acetaldehyd:* 0.10 g (0.78 mmol) **1<sup>8</sup>** und 1–4 Äquivv. Acetaldehyd (43–172 µl) in 4 ml Methanol wurden in einer Druckbirne vorgelegt. Hierzu gab man die Base (Tab. 1) in einem offenen Präparateglas, so daß unmittelbarer Kontakt mit der Lösung vermieden wurde. Nach Schließen der Druckbirne setzte man die Reaktion durch Umschütteln in Gang. Nach 3 h bei 20°C wurde die Druckbirne bei –70°C geöffnet; die flüchtigen Bestandteile der Mischung wurden in einer geschlossenen Apparatur umkondensiert und gaschromatographisch analysiert: 84 m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax 20 M, 40°C. Retentionszeiten (s): **8** 593, **4<sup>8</sup>** 682, **5<sup>9</sup>** 701, **15** 1386, **16<sup>25</sup>** 1713, **17** 2085. Als interner Standard zur Ausbeute-Bestimmung diente 3-Pentanon.

Zu einer Lösung von 1.5 g (65 mmol) Natrium in 17.4 g (0.30 mol) Allylalkohol tropfte man 14.4 g (81 mmol) 60proz. (1-Chlorethyl)methylether (**18**; Rest vorwiegend Acetaldehyd-dimethylacetal), rührte 1 h bei Raumtemp. und verteilte zwischen Ether und Wasser. Nach Trocknen ( $MgSO_4$ ) und Einengen der Etherphase isolierte man *Acetaldehyd-allylmethylacetal* (**15**) durch präp. GC (4.5 m-Säule, 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 80°C). –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 1.25 d ( $J$  = 6 Hz, 3H), 3.2 s (3H), 3.95 d, br (2H), 4.6 q ( $J$  = 6 Hz, 1H), 4.9–5.4 m (2H), 5.6–6.2 m (1H).



*Alkalische Spaltung von 1 in Gegenwart von Benzaldehyd:* Zu 0.10 g (0.78 mmol) **1** in 4 ml Methanol gab man 0.16 g (1.55 mmol) Benzaldehyd und 0.32 g (2.3 mmol) Kaliumcarbonat. Nach 30 min bei 20°C verdünnte man mit 4 ml Wasser, schüttelte dreimal mit je 2 ml Pentan aus, trocknete die Pentanauszüge über Magnesiumsulfat und analysierte gaschromatographisch: 27.5 m-Kapillarsäule, belegt mit Carbowax + KOH, 100°C; interner Standard 1-Methoxy-2-phenylethan; Retentionszeiten (min): **19<sup>25</sup>** 49.2, **20<sup>26</sup>** 76.3. Aus einem fünf-fachen Ansatz trennte man **19** und **20** durch präp. GC ab (2 m-Säule, 20% Carbowax auf Chromosorb P, 140°C) und identifizierte sie durch Spektrenvergleich mit authentischen Proben.

*Alkalische Spaltung von 1 in Gegenwart von Aceton:* Zu 0.32 g (2.3 mmol) Kaliumcarbonat und 119 µl (1.56 mmol) Aceton tropfte man bei 10°C 0.10 g (0.78 mmol) **1** in 4 ml Methanol. Nach 40 min war die Stickstoffentwicklung beendet. Bei weiterem Rühren änderte sich die Produktverteilung, wie in Tab. 2 angegeben. GC-Analyse: 158 m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen (Chem. Werke Hüls), 100°C. Retentionszeiten (s): **4** 962, **5** 970, **26<sup>9</sup>** 1101, **21<sup>27</sup>** 1193, **28<sup>28</sup>** 1555, **27** 2761, **24** 2831. Aus einem zehnfachen Ansatz (3 h, 20°C) wurden durch präp. GC (4 m-Säule, 20% Carbowax auf Chromosorb P, 95°C) **21** [ $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 0.5–0.75 m (2H), 1.05–1.30 m (2H), 1.35 s (3H), 2.0 s (3H)] und ein Gemisch von **24** (20%) und **27** (80%) isoliert. Durch Vergleich mit einer authentischen Probe (s. u.) konnten **27** folgende Signale zugeordnet werden:  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.67 m (4H), 1.17 s (6H), 2.2 s (OH), 3.3 s ( $OCH_3$ ). **24** entsprachen folgende Signale ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.4 s (6H), 2.2 s (OH), 3.37 s ( $OCH_3$ ), 4.1 dd ( $J$  = 1.1 und 0.2 Hz, 2H), 5.05 q ( $J$  = 1.1 Hz, 1H), 5.15 d ( $J$  = 1.1 Hz, 1H). Bei katalytischer Hydrierung des Gemisches (Adams-Katalysator, Raumtemp., Normaldruck) entstand aus **24** 4-Methoxy-2,3-dimethyl-2-butanol (**34**), das durch GC-Vergleich mit einer unabhängig dargestellten Probe (s. u.) identifiziert wurde.

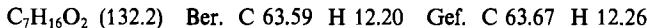
Nach Lit.<sup>9</sup> erhaltenes 2,2-Dimethyl-1-oxaspiro[2.2]pentan (**26**) (verunreinigt mit 6–8% **25**) veränderte sich beim Stehenlassen in Methanol wie in Tab. 2 angegeben. Nach 24 h wurde zwischen Wasser und Pentan verteilt, die Pentanphase über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt (20-cm-Vigreux-Kolonne). Aus dem Rückstand isolierte man *1-(1-*

*Methoxy-1-methylethyl)cyclopropanol (27)* durch präp. GC (1.5 m-Säule, 20% Carbowax auf Chromosorb P, 100°C); NMR s. o.



Zur Synthese des Isomeren **31** versetzte man 0.64 g (5.0 mmol) Naphthalin in 10 ml wasserfreiem THF unter Argon mit 34 mg (5.0 mmol) fein geschnittenem Lithium und rührte 6 h bei Raumtemp. Zum Lithium-naphthalinid gab man bei -78°C langsam 0.16 g (1.0 mmol) 1-Methoxy-1-(phenylthio)cyclopropan (**29**)<sup>11</sup>, rührte 45 min und tropfte dann 2 ml Aceton zu. Nach 5 min bei -78°C und weiteren 3 h bei Raumtemp. wurde hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) wurden die organischen Phasen eingeengt und *1-(1-Methoxycyclopropyl)-1-methylethanol* (**31**) durch präp. GC (3 m-Carbowax + KOH, 120°C) gereinigt. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.77$  m (4H), 1.25 s (6H), 1.7 s (OH), 3.35 s (3H). — Die GC-Analyse (wie oben) zeigte, daß **31** nicht aus 1 und Methanol/Aceton bzw. aus **26** und Methanol gebildet wurde.

Durch Reformatsky-Reaktion aus 2-Brompropionsäure-ethylester und Aceton dargestellter 3-Hydroxy-2,3-dimethylbuttersäure-ethylester (**32**)<sup>29</sup> wurde mit Lithiumalanat zu 2,3-Dimethyl-1,3-butandiol (**33**)<sup>30</sup> reduziert (94% Ausb.). 0.16 g (5.5 mmol) Natriumhydrid (20proz. Dispersion in Paraffinöl), 0.60 g (5.1 mmol) **33** und 4 ml Ether rührte man 4 h bei Raumtemp., gab dann 2 ml Methyljodid zu und erhitzte 3 h unter Rückfluß. Man verteilte zwischen Ether und gesätt. Natriumchlorid-Lösung, trocknete die Etherphase über Magnesiumsulfat, engte ein und isolierte 0.60 g (89%) *4-Methoxy-2,3-dimethyl-2-butanol* (**34**) durch präp. GC (4.5 m-Carbowax + KOH, 100°C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.9$  d ( $J = 7$  Hz, 3H), 1.15 s (3H), 1.2 s (3H), 1.85 sext ( $J = 7$  Hz, 1H), 3.3 s ( $\text{OCH}_3 + \text{OH}$ ), 3.4 d ( $J = 7$  Hz, 2H).

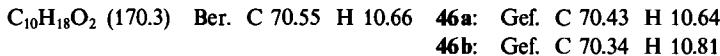


*Alkalische Spaltung von N-(Bicyclo[4.1.0]hept-exo-7-yl)-N-nitrosoharnstoff (35) in Gegenwart von Acetaldehyd:* 92 mg (0.50 mmol) **35**<sup>12</sup> und 44 mg (56 µl, 1.0 mmol) Acetaldehyd in 3 ml Methanol versetzte man mit 1.0 mmol Base (138 mg  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bzw. 0.5 ml 2 M  $\text{NaOCH}_3$ ). Nach 30 min ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) bzw. 5 min ( $\text{NaOCH}_3$ ) Rühren bei 20°C goß man in 10 ml Eiswasser und extrahierte sechsmal mit je 5 ml *n*-Pantan. Die vereinigten Pentanphasen trocknete man über Magnesiumsulfat, engte durch Destillation über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne ein und analysierte gaschromatographisch (Anisol als interner Standard, 22 m-Kapillarsäule, belegt mit Marlophen, 110°C). Ret.-Zeiten (min): **39**<sup>12</sup> 1.8, **37**<sup>12</sup> 1.9, **44** (?) 5.3, **40**<sup>31</sup> 7.2, **45** 9.2, **43**<sup>31</sup> 10.3, **46a** 32.3, **46b** 36.0.

Aus einem analog durchgeföhrten 10-mmol-Ansatz wurde durch HPLC (Säule 25 × 1.5 cm, Polygosil 60-5, *n*-Pantan/Ether = 7:3) (*Bicyclo[4.1.0]hept-exo-7-yl)methylketon* (**43**) abgetrennt und durch Spektrenvergleich<sup>15,31</sup> identifiziert. Eine zweite Fraktion enthielt **40**, **44** und **45**. Nach erneuter Chromatographie (*n*-Pantan/Ether = 97:3) wurde hieraus *8-Methylbicyclo[4.2.0]octan-7-on* (**47**)<sup>16</sup> isoliert, das ursprünglich nicht vorhanden und wahrscheinlich durch Isomerisierung des Epoxids **44** entstanden war. Eine weitere Fraktion enthielt **40** und **45**. Durch „Schneiden“ konnte **45** auf 80% angereichert werden; charakteristische  $^1\text{H-NMR}$ -Signale ( $\text{CDCl}_3$ ) waren  $\delta = 1.05$  s ( $\text{CH}_3$ ) und 9.7 s (CHO). Bei versuchter GC-Abtrennung (1 m-Siliconöl OV 101, 80°C) lagerte sich **45** in *2-(2-Cyclohexen-1-yl)propionaldehyd* (**48**) um,  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15$  d ( $\text{CH}_3$ ), 5.5 dd und 5.8 ddd ( $\text{CH}=\text{CH}$ ), 9.7 d (CHO). (*Bicyclo[4.1.0]hept-endo-7-yl)methylketon* (**40**) ließ sich unter diesen Bedingungen in reiner Form isolieren und durch Spektrenvergleich<sup>15,31</sup> identifizieren. Nach Zugabe von Eu(fod), wurden in den NMR-Spektren von **40** und **43** die Signale von

<sup>7</sup>H sichtbar; die Kopplungskonstanten von 8.1 Hz (**40**) und 4.1 Hz (**43**) bestätigten die Konfiguration.

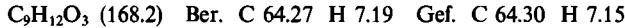
Zu 2.57 g (11.6 mmol) 2-Brom-3-methoxy-1-cyclohepten<sup>17)</sup> (**49**, 93proz.) in 150 ml Ether tropfte man bei -40°C 10.4 ml 1.25 M (13 mmol) *n*-Butyllithium in Ether. Nach 30 min wurden langsam 2.5 ml (45 mmol) Acetaldehyd in 10 ml Ether zugegeben. Man rührte 1 h bei -40°C, ließ auf Raumtemp. erwärmen und versetzte vorsichtig mit 100 ml Eiswasser. Die wäßrige Phase wurde abgetrennt und mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten Etherphasen ( $MgSO_4$ ) und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer erhielt man 1.68 g (85%) *1-(7-Methoxy-1-cyclohepten-1-yl)ethanol* (**46a, b**) (1.7:1). Die Diastereomeren konnten durch HPLC (Lichrosorb Si 60, 7  $\mu$ , *n*-Hexan/Ether = 1:1) getrennt werden, doch erlaubten ihre NMR-Spektren keine eindeutige Konfigurationszuordnung. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ): **46a**  $\delta$  = 1.30 d ( $J$  = 6.4 Hz, 3H), 1.4–2.5 m (9H), 3.38 s (3H), 3.98 d, br ( $J$  = 7 Hz, 1H), 4.1–4.5 m (1H), 5.87 t ( $J$  = 6.8 Hz, 1H). **46b**:  $\delta$  = 1.28 d ( $J$  = 6.6 Hz, 3H), 1.4–2.5 m (9H), 3.35 s (3H), 4.03 d, br ( $J$  = 7 Hz, 1H), 4.28 q, br ( $J$  = 6 Hz, 1H), 5.83 t ( $J$  = 6.6 Hz, 1H).



*N-Nitroso-N-(4-oxobicyclo[5.1.0]oct-exo-8-yl)harnstoff* (**55**): 30.3 g (0.28 mol) 4-Cyclohepten-1-on (**50**)<sup>32)</sup> und 22 g (0.35 mol) Ethylenglycol wurden mit 80 ml Benzol und 0.05 g *p*-Toluolsulfinsäure 12 h unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt. Man wusch zweimal mit je 20 ml 2 N NaOH und mit Wasser, trocknete über Kaliumcarbonat, entfernte das Benzol im Rotationsverdampfer und destillierte i. Vak., Ausb. 40.7 g *4-Cyclohepten-1-on-ethylenacetal* (**51**), Reinheit 90%, Ausb. 86%, Sdp. 75°C/10 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta$  = 1.45–1.8 m (4H), 1.9–2.3 m (4H), 3.85 s (4H), 5.68 m (2H).

Zu 42.1 g (0.27 mol) **51** und 2.5 g Kupferpulver tropfte man unter starkem Rühren bei 110°C innerhalb von 2.5 h 35 g (0.31 mol) Diazoessigsäure-ethylester. Nach weiteren 30 min filtrierte man den Katalysator ab und fraktionierte i. Vak., Sdp. 125°C/0.05 Torr, Ausb. 37.8 g (52%) *Spiro/bicyclo[5.1.0]octan-4,2'-(1,3)dioxolan]-8-carbonsäure-ethylester* (**52**), nach GC zwei Komponenten 1:4.4, Reinheit 90%.

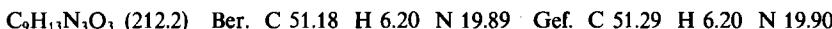
51.6 g (0.20 mol) **52** wurden mit 78 g Kaliumhydroxid in 800 ml Ethanol 6 h unter Rückfluß erhitzt. Der Alkohol wurde im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die Lösung mit 10proz. Schwefelsäure neutralisiert. Man gab 200 ml Ether und 200 ml 10proz. Schwefelsäure zu, rührte 12 h bei Raumtemp., trennte die Phasen und schüttelte die wäßrige Phase fünfmal mit je 200 ml Ether aus. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesätt. Natriumchloridlösung neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels ergab 13.1 g rohe Carbonsäure; nach Verestern mit Diazomethan zeigte GC eine Reinheit von 83% und ein Isomerenverhältnis 1:1.7. Die wäßrige Phase wurde daraufhin noch 2 d kontinuierlich mit Ether extrahiert. Diese Etherauszüge ergaben 18.1 g Carbonsäure, Reinheit 93%, Isomerenverhältnis 1:25. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol/Wasser wurden aus der 1. Fraktion 4.8 g Carbonsäure, Reinheit 97%, Isomerenverhältnis 1:42, erhalten. Diese wurde zusammen mit der 2. Fraktion noch zweimal aus *n*-Hexan/Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 13.4 g (47%) *4-Oxobicyclo[5.1.0]octan-exo-8-carbonsäure* (**53**), Schmp. 161°C, Reinheit > 99%. — <sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.05–1.6 m (3H), 1.6–2.1 m (2H), 2.1–2.75 m (6H), 10.1 s, br (1H).



Analog der Vorschrift in Lit.<sup>33)</sup> erhielten wir durch Curtius-Abbau von **53 4-Oxobicyclo[5.1.0]oct-exo-8-ylharnstoff** (**54**), Ausb. 63%, Schmp. 194°C (aus Ethylacetat).



Zu 1.5 g (8.2 mmol) **54** in 15 ml Eisessig gab man bei Raumtemp. unter Röhren 0.62 g (9.0 mmol) Natriumnitrit. Nach 15 min wurde die Essigsäure i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgeschlämmt, abgesaugt, mit kaltem Wasser und mit *n*-Hexan gewaschen und aus Ethylacetat umkristallisiert. Ausb. 0.98 g (56%) **55**, Schmp. (Zers.) 132°C.



*Alkalische Spaltung von 55:* Zu 36 mg (0.17 mmol) **55** in 6 ml Methanol (unter Erwärmen auf 40°C gelöst) gab man bei 20°C 0.50 mmol Base (42 mg NaHCO<sub>3</sub>, 70 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und rührte 4 h (NaHCO<sub>3</sub>) bzw. 5 min (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Nach Zugabe von Cyclooctanon als Standard wurde die Lösung filtriert. GC auf Kapillarsäulen (101 m-Marlophen, 128 m-Polypropylen-glycol, 84 m-Carbowax, jeweils 150°C) zeigte – in der Reihenfolge der Elution – eine nicht identifizierte Komponente (1.1–4.7%), *exo*-**60**, **59** und *endo*-**60** (Ausb. 70–72%). Ferner tropfte man zu 36 mg (0.17 mmol) **55** in 6 ml Methanol 1 ml 1 M NaOCH<sub>3</sub>, gab nach 2 min 5 ml Wasser zu und schüttelte viermal mit je 5 ml Ether aus. Die vereinigten Etherphasen wurden mit gesätt. Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), durch Destillation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonne eingeengt und wie oben analysiert; Ausb. 72%, Produktverteilung in Schema 4.

Die Isolierung der Hauptprodukte (aus 0.60 g **55**) erfolgte durch präp. GC: 4.5 m-Säule mit 20% Carbowax + KOH auf Chromosorb P, 135°C. *exo*-*6-Methoxybicyclo[3.3.0]oct-4-en-1-ol* (*exo*-**60**, Reinheit 95%), <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.32–1.47 m (1H), 1.58–1.73 m (1H), 1.85–2.25 m (6H), 2.81 dt, br (J = 15.8 und 7.5 Hz, 1H), 3.05 s (3H), 3.81 dd (J = 5.7 und 2.7 Hz, 1H), 5.42 ddd (J = 3.2, 2.1 und 0.5 Hz, 1H). *endo*-**60** (Reinheit 95%), <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.50–1.65 m (2H), 1.7–1.95 m (4H), 2.12–2.46 m (2H), 2.55–2.7 m (1H), 3.16 s (3H), 4.25 m (1H), 5.64 dt (J = 3.1 und 1.8 Hz, 1H). *6-Methoxy-(E)-4-cycloocten-1-on* (**59**, Reinheit 96%), <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.7–2.2 m (4H), 2.2–3.0 m (4H), 3.30 s (3H), 3.82 ddd (J = 9.4, 9.1 und 4.7 Hz, 1H), 5.27 dd (J = 16.0 und 9.4 Hz, 1H), 6.08 ddd (J = 16.0, 7.9 und 6.0 Hz, 1H).

0.61 g (5.0 mmol) Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-2-on (**61**)<sup>21)</sup> in 12.5 ml einer 0.4 M methanol. Lösung von CeCl<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O wurden bei 0°C innerhalb von 15–20 min portionsweise mit 0.19 g (5.0 mmol) Natriumboranat versetzt. Nach 30 min verteilte man zwischen Wasser und Ether, wusch die Etherphase mit verd. Ammoniak und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und engte ein, zuletzt i. Vak. Ausb. 0.50 g (80%) rohes Bicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en-2-ol (**62**), das sich bei versuchter Reinigung durch präp. GC teilweise zersetzte.

0.25 g (10.4 mmol) Natriumhydrid und 0.5 g (4 mmol) **62** in 5 ml trockenem Ether wurden 3 h bei Raumtemp. gerührt. Man entfernte den Ether i. Vak. und erhitzte den Rückstand mit 25 ml Methyliodid 20 h unter Rückfluß. Man goß auf Eiswasser, schüttelte mehrfach mit Ether aus und trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat. Nach Abdestillieren von Ether und Methyliodid über eine 50-cm-Vigreux-Kolonne wurde der Rückstand kurzwegdestilliert (Ausb. ca. 0.35 g, 63%) und ein Teil durch präp. GC (3 m-Carbowax + KOH) weiter gereinigt: 2-*Methoxybicyclo[3.3.0]oct-1(5)-en* (**63**). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.9–2.7 m (10H), 3.33 s (3H), 4.30 m (1H).



Zu 0.60 g (1.9 mmol) Quecksilber(II)-acetat in 2 ml Wasser und 2 ml THF gab man 0.25 g (1.8 mmol) **63**. Nach 3 d Röhren bei Raumtemp. versetzte man mit 3 ml 3 M NaOH und

anschließend mit 38 mg (1.0 mmol) Natriumboranat in 3 ml 3 M NaOH. Nach 10 min sättigte man mit Natriumchlorid, schüttelte mehrfach mit Ether aus, trocknete die Etherauszüge über Magnesiumsulfat und destillierte die Hauptmenge des Lösungsmittels über eine Vigreux-Kolonne ab. GC des Rückstands zeigte (in der Reihenfolge der Elution) neben Ausgangsmaterial **63** (59%) vier Substanzen (15.2, 3.6, 18.3, 3.8%). Die Retentionszeiten der beiden ersten stimmten auf drei verschiedenen Säulen (s. o.) mit denen der Hydrierungsprodukte von *exo*- und *endo*-**60** (Pt/Kohle in Ether, Raumtemp., Normaldruck) überein.

- <sup>1)</sup> 41. Mitteil.: *W. Kirmse* und *U. Jansen*, Chem. Ber. **118**, 2607 (1985).
- <sup>2)</sup> Zusammenfassungen: *C. D. Gutsche*, Org. Reactions **8**, 365 (1954); *C. D. Gutsche* und *D. Redmore* in Carbocyclic Ring Expansion Reactions, Advances in Alicyclic Chemistry, Supplement 1, S. 81, Academic Press, New York 1968; *B. Eistert*, *M. Regitz*, *G. Heck* und *H. Schwall* in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), Bd. X/4 (Hrsg. *E. Müller*), S. 712, Thieme, Stuttgart 1968; *D. S. Wulffman*, *G. Linstrumelle* und *C. F. Cooper* in The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups (Hrsg. *S. Patai*), S. 859, Wiley, Chichester 1978.
- <sup>3)</sup> *C. D. Gutsche* und *T. D. Smith*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 4067 (1960); *J. R. Wiseman* und *H.-F. Chan*, ebenda **92**, 4749 (1970) (mit korrekter Konstitution der Produkte).
- <sup>4)</sup> *P. Bladon* und *D. R. Rae*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1974**, 2240.
- <sup>5)</sup> *L. Fitjer* und *D. Wehle*, Chem. Ber. **115**, 1061 (1982).
- <sup>6)</sup> Zusammenfassung: *W. Kirmse*, Angew. Chem. **88**, 273 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 251 (1976).
- <sup>7)</sup> *W. Kirmse* und *T. Engbert*, Angew. Chem. **91**, 240 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 228 (1979).
- <sup>8)</sup> *W. Kirmse* und *H. Schütte*, Chem. Ber. **101**, 1674 (1968); *W. Kirmse*, *O. Schnurr* und *H. Jendralla*, ebenda **112**, 2120 (1979).
- <sup>9)</sup> *B. M. Trost* und *M. J. Bogdanowicz*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5321 (1973).
- <sup>10)</sup> *T. Cohen* und *J. R. Matz*, Tetrahedron Lett. **1981**, 2455.
- <sup>11)</sup> *T. Cohen* und *J. R. Matz*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6900 (1980).
- <sup>12)</sup> *W. Kirmse* und *H. Jendralla*, Chem. Ber. **111**, 1857 (1978).
- <sup>13)</sup> *U. Schöllkopf*, *K. Fellenberger*, *M. Patsch*, *P. v. R. Schleyer*, *T. Su* und *G. W. van Dine*, Tetrahedron Lett. **1967**, 3639; s. auch *U. Schöllkopf*, Angew. Chem. **80**, 603 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 588 (1968).
- <sup>14)</sup> *W. Kutzelnigg*, Tetrahedron Lett. **1967**, 4965.
- <sup>15)</sup> *T. Shirafuji*, *K. Oshima*, *Y. Yamamoto* und *H. Nozaki*, Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 3161 (1971).
- <sup>16)</sup> *W. Schumacher* und *M. Hanack*, Synthesis **1981**, 490.
- <sup>17)</sup> *J. Arct*, *A. Prawda* und *V. Kozyriew*, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. **26**, 523 (1978) [Chem. Abstr. **90**, 38247 (1979)].
- <sup>18)</sup> *W. Kirmse* und *U. Richarz*, Chem. Ber. **111**, 1883 (1978).
- <sup>19)</sup> *C. B. Reese* und *A. Shaw*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2566 (1970).
- <sup>20)</sup> *W. Kirmse* und *G. Hellwig*, Chem. Ber. **115**, 2744 (1982).
- <sup>21)</sup> *S. Dev* und *C. Rai*, J. Indian Chem. Soc. **34**, 266 (1957).
- <sup>22)</sup> *J. L. Luche*, J. Am. Chem. Soc. **100**, 2226 (1978).
- <sup>23)</sup> *B. Capon*, Q. Rev. Chem. Soc. **18**, 45 (1964).
- <sup>24)</sup> *A. J. Kirby*, Adv. Phys. Org. Chem. **17**, 183 (1980).
- <sup>25)</sup> *D. I. Schuster* und *J. D. Roberts*, J. Org. Chem. **27**, 51 (1962).
- <sup>26)</sup> *G. W. Cannon*, *A. A. Santilli* und *P. Schenian*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 1660 (1959).
- <sup>27)</sup> *J. L. Pierre*, Ann. Chim. (Paris) **1966**, 383; *M. Julia*, *S. Julia* und *Y. Noel*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1960**, 1708.
- <sup>28)</sup> *H. M. R. Hoffmann*, *T. A. Nour* und *R. H. Smithers*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1972**, 963.
- <sup>29)</sup> *W. H. Perkin* und *J. F. Thorpe*, J. Chem. Soc. **69**, 1457 (1896), dort S. 1482.
- <sup>30)</sup> *L. F. Hatch* und *G. E. Journeyay*, J. Am. Chem. Soc. **75**, 3712 (1953).
- <sup>31)</sup> *X. Creary*, J. Org. Chem. **41**, 3740 (1976).
- <sup>32)</sup> *R. Wilson* und *D. P. Wiesler*, Synth. Commun. **10**, 339 (1980); *Y. Bahurel*, *F. Collonges*, *A. Menet*, *F. Patet*, *A. Poncet* und *G. Descotes*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 2203.
- <sup>33)</sup> *W. Kirmse* und *T. Olbricht*, Chem. Ber. **108**, 2606 (1975).

[216/85]