

Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 55¹⁾

Zur Cope-Umlagerung an 1,3-Diphospha-1,5-hexadienen

Rolf Appel*, Joachim Kochta und Falk Knoch

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn,
Gerhard-Domagk-Str. 1, D-5300 Bonn 1

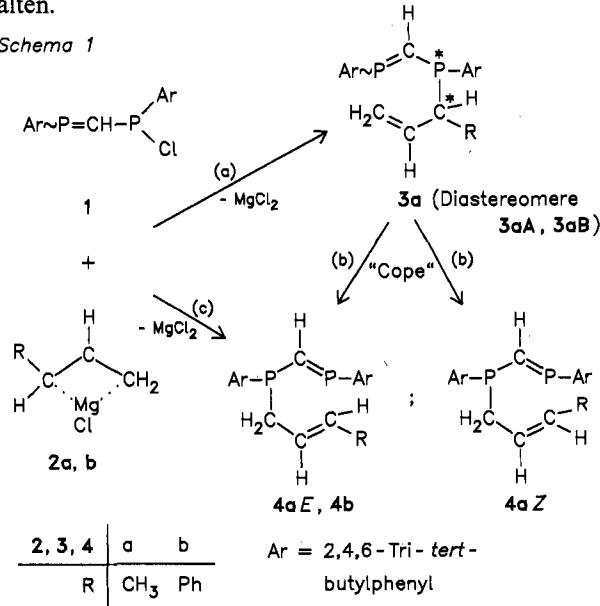
Eingegangen am 22. August 1986

Das Chlorphosphan 1 reagiert mit den substituierten Allyl-Grignard-Reagenzien 2a, b zu 1,3-Diphospha-1,5-hexadienen 3a, 4b. Bei 3a lassen sich ³¹P-NMR-spektroskopisch temperaturabhängige dynamische Phänomene beobachten, die auf Inversion am Phosphan-Phosphor zurückgeführt werden. Oberhalb von 40°C unterliegt 3a einer [3,3']-Phospha-Kohlenstoff-Cope-Umlagerung zum thermodynamisch stabileren Produkt 4a. Die Molekülstrukturen von 3a und 4a wurden röntgenographisch bestimmt.

Bei unseren Untersuchungen über pericyclische Reaktionen von Verbindungen mit Phosphahexadien-Gerüsten konnten bisher Cope-Umlagerungen bei den 1,3,4,6-Tetraphospha²⁾- und 1,6³⁾- sowie 3,4-Diphosphahexadienen⁴⁾ beobachtet werden. Ziel dieser Studie war es nun, Verbindungen mit dem 1,3-Diphospha-1,5-hexadien-Gerüst zu synthetisieren und diese auf eine mögliche Cope-Umlagerung⁵⁾ zu untersuchen.

Das für diese Untersuchungen geeignete 1,3-Diphospha-1,5-hexadien 3a wurde durch Umsetzung des Chlorphosphans 1 mit 2-Butenylmagnesiumchlorid nach Gl. (a) erhalten.

Schema 1



Es besitzt in den Positionen P2 und C2 zwei Chiralitätszentren und fällt daher bei der Synthese als Diastereomergemisch (RR/SS und RS/SR) an. Sie geben sich erwartungsgemäß im ³¹P-NMR-Spektrum unterhalb 15°C durch

Low Coordinated Phosphorus Compounds, 55¹⁾. —
Cope Rearrangement of 1,3-Diphospha-1,5-hexadienes

Chlorophosphane 1 reagiert mit substituierten allyl-Grignard reagenten 2a, b zu yield the 1,3-diphospha-1,5-hexadienes 3a, 4b. ³¹P-NMR temperature run of 3a shows dynamic processes, which can be explained by inversion of the trivalent P-atom. Above 40°C 3a undergoes a [3,3']-phospha-carbon Cope rearrangement to give the thermodynamically stable product 4a. The structures of 3a and 4a are confirmed by X-ray structure analysis.

zwei AX-Systeme bei 0.4 und 258.7 ppm (²J = 161.5 Hz) bzw. 1.0 und 263.5 ppm (²J = 187.3 Hz) im Integrationsverhältnis 3:2 zu erkennen (Abb. 1a). Welches Diastereomer überwiegt, lässt sich nicht entscheiden.

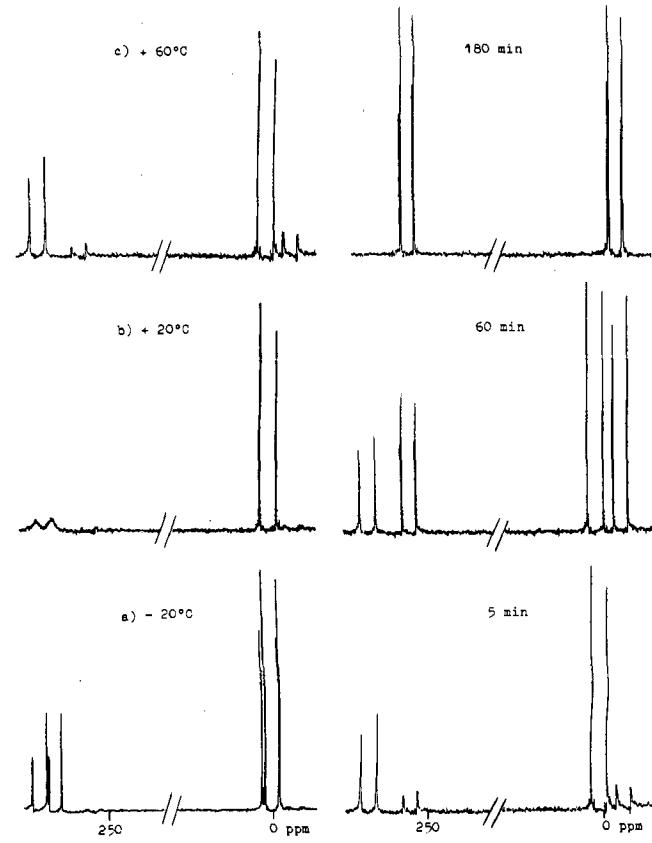


Abb. 1

Abb. 2

Abb. 1. Temperaturabhängiges ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von 3a

Abb. 2. Zeitabhängiges ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von 3a bei 60°C

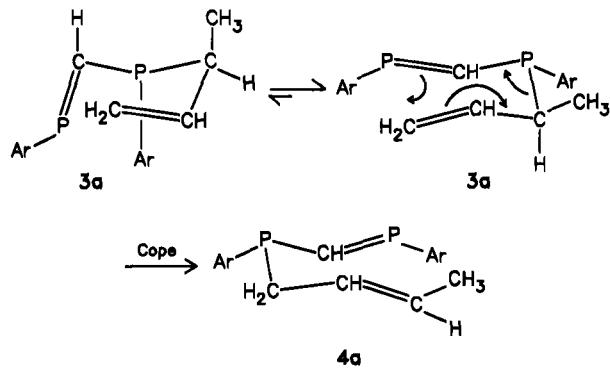
Bei Temperaturerhöhung lassen sich NMR-spektroskopisch dynamische Phänomene beobachten. Während sich die Signale des zweifach koordinierten Phosphors bei 20°C zunächst verbreitern (Abb. 1b), zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum bei Temperaturen oberhalb 30°C nur noch ein AX-System bei 0.9 und 271.2 ppm ($^2J = 179.3$ Hz) (Abb. 1c).

Wir führen diesen Befund auf schnelle Inversion am dreifach koordinierten Phosphoratom zurück. Als Grund für die niedrige Inversionstemperatur nehmen wir sowohl sterische Effekte des voluminösen 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylrestes und der α -Methylgruppe als auch elektronische Einflüsse durch die an das Phosphoratom gebundenen ungesättigten Systeme an⁶. Da die Konfiguration am benachbarten C-Atom unverändert bleibt, resultiert für die bei einem Chiralitäts-Zentrum existierenden enantiomeren Verbindungen im ^{31}P -NMR-Spektrum nur noch ein AX-System. Dieses Koaleszenz-Phänomen ist völlig reversibel. Wird die Lösung von 3a drei Stunden auf 60°C erwärmt, so wird im ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektrum eine charakteristische Veränderung beobachtet (Abb. 2). Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt nun die AX-Systeme von zwei isomeren Verbindungen bei -7.3 und 253.2 ppm ($^2J = 156.2$ Hz) (Isomer A) und bei -7.8 und 252.8 ppm ($^2J = 157.3$ Hz) (Isomer B) im Integrationsverhältnis 2:3, die wir auf das Vorliegen von E/Z-Isomeren an der durch Cope-Umlagerung neu gebildeten CC-Doppelbindung zurückführen (Gl. b).

Für diese Auffassung spricht auch das ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem die Signale für die CH_3 -Gruppe an der CC-Doppelbindung bei 7.78 bzw. 18.03 ppm im gleichen Integrationsverhältnis von 2:3 erscheinen. In Analogie zu den Verschiebungswerten bei *cis*-Buten ordnen wir dem Isomer A versuchsweise die Z-Konfiguration (4aZ) und entsprechend dem Isomer B die E-Konfiguration (4aE) zu.

Der Mechanismus der Cope-Umlagerung von 3a sei am Beispiel des Stereoisomeren mit der SS-Konfiguration erläutert (Schema 2).

Schema 2. Cope-Umlagerung von 3a (SS-Stereoisomer) zu 4a (EE-Stereoisomer)



In Analogie zu den Untersuchungen von Winstein et al.⁷ an *tert*-Butyl-substituierten Cyclohexanen sollte der sterisch anspruchsvolle 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Rest die äquatoriale Position im sesselförmigen Übergangszustand der Cope-Umlagerung einnehmen. Da nach der Umlagerung äquatoriale Reste oder Atome „E“ zur neu gebildeten Dop-

pelbindung stehen, hat die PC-Doppelbindung in 4a zwangsläufig die E-Konfiguration. Tab. 1 zeigt, welche E/Z-Isomere 4a bei der Umlagerung aus dem jeweiligen Stereoisomeren 3a gebildet werden.

Tab. 1. E/Z-Isomere 4a bei der Umlagerung der Stereoisomeren 3a

P	3a		4a	
	C	P=C	C=C	P=C
R	R			E
R	S			Z
S	R			Z
S	S			E

Da aus sterischen Überlegungen die Konformation begünstigt ist, bei der die CH_3 -Gruppe und der 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-Rest die äquatoriale Position besetzt, wird der Übergangszustand der Cope-Umlagerung bevorzugt diese Konformation gegenüber der mit axial stehender Methylgruppe einnehmen.

Daraus folgt, daß bei der Produktbildung mehr Moleküle mit E-konfigurierter CC-Doppelbindung entstehen. Dieser Befund steht mit den spektroskopischen Ergebnissen im Einklang.

Die aus den spektroskopischen Befunden abgeleiteten Strukturen von 3a und 4a sind durch Röntgenbeugungsanalyse gesichert (Abb. 3, Tab. 2, 3).

Die Umsetzung des Chlorphosphans 1 mit Cinnamylmagnesiumchlorid (2b) liefert das 1,3-Diphospha-1,5-hexa-

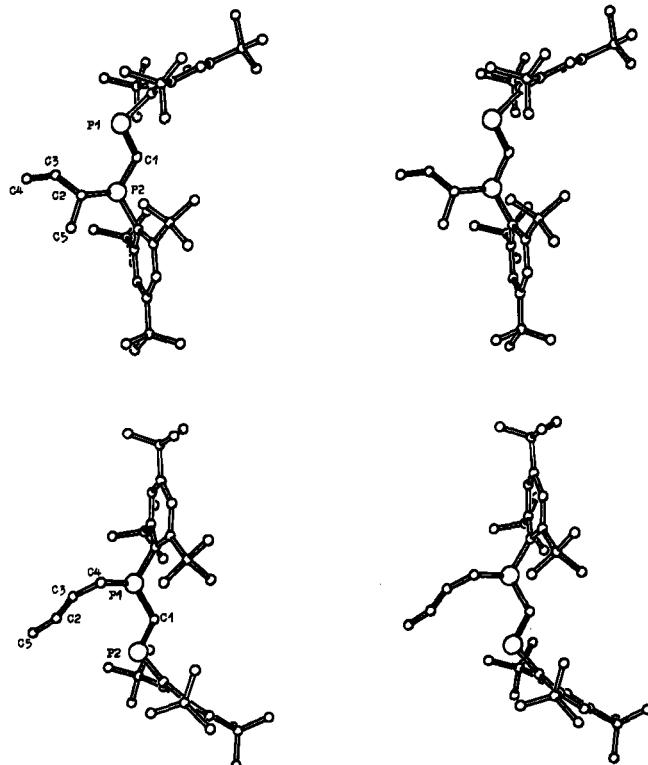


Abb. 3. Stereobilder der Molekülstruktur von 3a (oben) und 4aE (unten) im Kristall

Tab. 2. Signifikante Abstände und Winkel in 3a.
Standardabweichungen in Klammern

Abstände			
pm		pm	
P1—C1	166.7(8)	P2—C2	187.1(8)
C1—P2	178.7(8)	C2—C3	152.7(15)
P1—C10	185.7(7)	C3—C4	123.9(33)
P2—C20	184.5(8)	C2—C5	144.9(14)

Winkel			
Grad		Grad	
C1P1C10	101.8(3)	P2C2C5	113.5(7)
P1C1P2	127.5(5)	P2C2C3	108.6(6)
C1P2C2	105.6(4)	C2C3C4	130.7(15)
C1P2C20	117.2(3)	C3C2C5	112.0(9)

Tab. 3. Signifikante Abstände und Winkel in 4aE.
Standardabweichungen in Klammern

Abstände			
pm		pm	
P1—C1	178.6(10)	P1—C4	185.5(9)
C1—P2	168.2(6)	C4—C3	150.0(14)
P1—C10	185.5(7)	C3—C2	120.1(17)
P2—C20	182.7(9)	C2—C5	137.2(20)

Winkel			
Grad		Grad	
C1P1C10	117.6(4)	P1C4C3	110.6(7)
P1C1P2	124.6(5)	C4C3C2	135.2(14)
C1P2C20	101.0(4)	C3C2C5	136.0(18)
C1P1C4	107.4(4)		

dien **4b** (Gl. c). Auch nach Tieftemperaturmessungen bei -78°C entsteht hierbei nur ein Isomer. **4b** erscheint im ^{31}P -NMR-Spektrum als AX-System bei -8.2 und 253.2 ppm ($^2J = 154.1$ Hz). Nach der Analyse der NMR-Spektren und einer nicht verfeinerten Röntgenbeugungsanalyse liegt **4b** sowohl an der PC- als auch der CC-Doppelbindung in der E-Konfiguration vor.

Im Gegensatz zu **2a** erfolgt der Angriff des Allyl-Restes von **2b** am Phosphoratom mit der endständigen, sterisch am wenigsten abgeschirmten CH_2 -Gruppe. Wir erklären diesen Befund mit dem voluminösen 2,4,6-Tri-tert-butylphenyl-Rest, der die Chlorsubstitution durch das α -Phenyl-C-Atom aus sterischen Gründen verhindert und ebenfalls zur E-Konfiguration an der CC-Doppelbindung führt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

Experimenteller Teil

Sämtliche Umsetzungen wurden unter Argon in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. **1⁸**, **2a⁹**, **2b¹⁰** wurden nach Literaturangaben dargestellt. — NMR-Spektren: ^{31}P -NMR: Varian CFT 20, FT 80 A, 85% H_3PO_4 ext.; ^1H -NMR: Varian EM 390, Tetramethylsilan int.; ^{13}C -NMR: Varian FT 80 A (in CDCl_3 als interner Standard, $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.00$). Für Hochfeld (Tieffeld)-Verschiebungen bezüglich des jeweiligen Standards gelten einheitlich negative (positive) Vorzeichen. — Massenspektren: VG 12—250 GC/MS-Spektrometer. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Labor Dr. F. Pascher, Bonn.

(1-Methyl-2-propenyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)/(2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphiniden)methylphosphoran = 4-Methyl-1,3-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1,3-diphospho-1,5-hexadien (**3a**): Zu einer Lösung von 6.0 g (10 mmol) **1** in 50 ml Tetrahydrofuran wird bei -78°C die Lösung von 15 mmol 2-Butenylmagnesiumchlorid (**2a**) getropft. Nach 30 min Rühren bei -10°C wird das Lösungsmittel bei dieser Temp. abgezogen und der Rückstand mit n -Pentan unter Zugabe von 5 ml Toluol aufgenommen. Magnesiumchlorid und unumgesetztes Grignard-Reagenz werden abfiltriert, das Lösungsmittel wird erneut abgezogen und der Rückstand aus Toluol/Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (73%), Schmp. 117°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 20°C): $\delta = 0.5$ (d, $^2J_{\text{PCP}} = 180.6$ Hz), 268.6 (d, breit, $^2J_{\text{PCP}} = 182$); (CDCl_3 , -20°C): $\delta = 0.4$ (d, $^2J_{\text{PCP}} = 161.5$ Hz), 258.7 (d, $^2J_{\text{PCP}} = 161.5$) Diastereomer A; 1.0 (d, $^2J_{\text{PCP}} = 187.3$), 263.5 (d, $^2J_{\text{PCP}} = 187.3$) Diastereomer B; (C_6D_6 , 60°C): $\delta = 0.9$ (d, $^2J_{\text{PCP}} = 179.3$ Hz), 271.2 (d, $^2J_{\text{PCP}} = 179.3$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.29$ (s, p -tBu), 1.36 (s, p -tBu), 1.51 (s, breit, CH_3), 1.54 (s, o -tBu), 3.11 (m, breit, CH), 4.65 — 5.50 (m, olefin. H), 7.40 (s, Aromaten-H), 8.29 (dd, $^2J_{\text{PCH}} = 22.2$ Hz, $^2J_{\text{PCH}} = 14.4$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 17.50$ (d, $^2J_{\text{PCC}} = 25.6$ Hz, CH_3), 31.26 (s, CH_3 -p-tBu), 31.44 (s, CH_3 -p-tBu), 33.95 (s, CH_3 -o-tBu), 34.53 (s, CH_3 -o-tBu), 34.88 (s, C-o-tBu), 38.35 (s, C-o-tBu), 39.04 (s, C-p-tBu), 39.27 (s, C-p-tBu), 39.98 (m, CH), 114.36 (m, CH_2), 140.42 (m, CH), 121.75 — 159.51 (m, Aromaten-C), 173.16 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 64.4$, $^1J_{\text{PC}} = 55.4$, $\text{P}=\text{C}=\text{P}$). — MS (140°C , 50 eV): $m/z = 620$ (M^+).

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{P}_2$ (620.9) Ber. C 79.31 H 10.72 P 9.97
Gef. C 79.51 H 10.70 P 9.43

2-Butenyl(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)/(2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphiniden)methylphosphoran = 1,3-Bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1,3-diphospho-1,5-heptadien (**4a**): 3.1 g (5.0 mmol) **3a** werden in Lösung (Toluol, Tetrahydrofuran etc.) bei 60°C 3 h getempert. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand aus Toluol/Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 2.5 g (81%), Schmp. 73°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -7.3$ (d, $^2J_{\text{PCP}} = 156.2$ Hz), 253.2 (d, $^2J_{\text{PCP}} = 156.2$), Z-Isomer; -7.8 (d, $^2J_{\text{PCP}} = 157.3$), 252.8 (d, $^2J_{\text{PCP}} = 157.3$), E-Isomer. — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.32$ (s, p -tBu), 1.37 (s, p -tBu), 1.52 (m, breit, CH_3), 1.54 (s, o -tBu), 1.57 (s, o -tBu), 3.09 (m, breit, CH_2), 5.32 (m, breit, olefin. H), 7.41 (s, Aromaten-H), 8.22 (dd, $^2J_{\text{PCH}} = 21.6$ Hz, $^2J_{\text{PCH}} = 19.8$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 7.78$ (s, Z-CH₃), 18.03 (d, breit, E-CH₃), 31.22 (s, CH_3 -p-tBu), 31.38 (s, CH_3 -p-tBu), 33.91 (s, CH_3 -o-tBu), 34.26 (s, CH_3 -o-tBu), 33.50 (m, breit, CH_2), 34.85 (s, C-o-tBu), 38.39 (s, C-o-tBu), 38.97 (s, C-p-tBu), 39.19 (s, C-p-tBu), 121.72 — 122.64 (m, Aromaten-C), 124.64 — 127.43 (m, olefin. C), 128.22 — 158.70 (m, Aromaten-C), 175.82 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 67.4$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 52.7$, $\text{P}=\text{C}=\text{P}$, E-Isomer), 176.19 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 67.6$, $^1J_{\text{PC}} = 53.2$, $\text{P}=\text{C}=\text{P}$, Z-Isomer). — MS (130°C , 50 eV): $m/z = 620$ (M^+).

(3-Phenyl-2-propenyl)(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)/(2,4,6-tri-tert-butylphenylphosphiniden)methylphosphoran = 6-Phenyl-1,3-bis(2,4,6-tri-tert-butylphenyl)-1,3-diphospho-1,5-hexadien (**4b**): Zu einer Lösung von 6.0 g (10 mmol) **1** in 50 ml Ether wird die Lösung von 15 mmol Cinnamylmagnesiumchlorid (**2b**) getropft. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit n -Pentan aufgenommen. Magnesiumchlorid und nicht umgesetztes Grignard-Reagenz werden abfiltriert, das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus Toluol/Acetonitril umkristallisiert. Ausb. 4.9 g (71%), Schmp. 150°C . — $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = -8.2$ (d, $^2J_{\text{PCP}} = 154.1$ Hz), 253.2 (d, $^2J_{\text{PCP}} = 154.1$). — ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (s, p -tBu), 1.34 (s, p -tBu), 1.51 (s, o -tBu), 1.53 (s,

o-tBu), 3.25 (m, CH_2), 6.18 (d, $^3J_{\text{HCCH}} = 4.6$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$), 6.34 (d, $^3J_{\text{HCCH}} = 4.6$, $\text{CH}=\text{CH}$), 7.17 (s, Aromaten-H, Phenylpropenyl), 7.37 (s, Aromaten-H), 8.25 (pt, $^2J_{\text{PC}} = 21.4$, $\text{P}=\text{CH}-\text{P}$). — $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3): $\delta = 31.16$ (s, $\text{CH}_3\text{-p-tBu}$), 31.37 (s, $\text{CH}_3\text{-p-tBu}$), 33.95 (s, $\text{CH}_3\text{-o-tBu}$), 34.20 (s, $\text{CH}_3\text{-o-tBu}$), 34.82 (s, C-*o-tBu*), 38.41 (s, C-*o-tBu*), 39.05 (s, C-*p-tBu*), 39.28 (s, C-*p-tBu*), 119.44–158.90 (m, olefin. und Aromaten-C), 175.40 (dd, $^2J_{\text{PC}} = 74.1$ Hz, $^2J_{\text{PC}} = 53.9$, $\text{P}=\text{CH}-\text{P}$). — MS (170°C , 70 eV): $m/z = 682$ (M^+).

$\text{C}_{46}\text{H}_{68}\text{P}_2$ (683.0) Ber. C 80.89 H 10.04 P 9.07
Gef. C 81.19 H 10.14 P 9.25

Röntgenstrukturanalysen: Die Analysen wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Nicolet R 3 m) durchgeführt. Mo- K_α -Strahlung, Graphitmonochromator, Elementarzelle mit 16 Reflexen ermittelt, ω -Scan mit 2.0 bis $29.3^\circ/\text{min}$, Reflexbreite 1.2° . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXTL), anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, die Lagen der Phenylwasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten, die Wasserstoffatome der Methyl- und Methylengruppen wurden für ideale Tetraeder berechnet und als starre Gruppe verfeinert. Isotrope Wasserstoffatome, Wichtung der letzten Verfeinerung mit $1/\sigma^2$.

Röntgenstrukturdaten von **3a ($\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{P}_2$)¹¹⁾:** Quader aus Toluol/Acetonitril, Einkristall mit den Maßen $0.5 \times 0.3 \times 0.15$ mm³. Winkelbereich $3^\circ < 2\Theta < 52^\circ$, 9100 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz mit 8009 Reflexen, davon 2817 mit $F > 6\sigma(F)$ „beobachtet“. Monokline Symmetrie, $a = 2192.0(7)$, $b = 1013.6(3)$, $c = 1869.3(5)$ pm, $\beta = 99.10^\circ(2)$, Raumgruppe $P 2_1/c$. $V = 4100.8(21) \cdot 10^6$ pm³, $d = 1.01$ g/cm³ ($Z = 4$), $R = 0.077$, $R_w = 0.060$, 432 verfeinerte Parameter.

Röntgenstrukturdaten von **4aE ($\text{C}_{41}\text{H}_{66}\text{P}_2$)¹¹⁾:** Prismen aus Toluol/Acetonitril, Einkristall mit den Maßen $0.5 \times 0.2 \times 0.2$ mm³. Winkelbereich $3^\circ < 2\Theta < 52^\circ$, 13178 Reflexe gemessen. Asymmetrischer Datensatz mit 8568 Reflexen, davon 4774 mit $F > 6\sigma(F)$ „beobachtet“. Trikline Symmetrie, $a = 1019.3(3)$, $b = 1586.8(8)$, $c = 1614.2(5)$ pm, $\alpha = 118.75^\circ(4)$, $\beta = 92.58^\circ(3)$, $\gamma = 103.90^\circ(4)$, Raum-

gruppe $P\bar{1}$. $V = 2182.1(19) \cdot 10^6$ pm³, $d = 0.94$ g/cm³ ($Z = 2$), $R = 0.101$, $R_w = 0.091$, 486 verfeinerte Parameter.

Eine Verfeinerung über die erreichten R -Werte hinaus war nicht möglich, da in beiden Verbindungen die *p-tert*-Butylgruppen stark fehlgeordnet sind. Der Fehlordnung wurde bei der Verfeinerung dadurch Rechnung getragen, daß zwei verschiedene Lagen der *p-tert*-Butyl-Gruppen verfeinert wurden. Für **3a** ergab sich dabei für $\text{C}27\text{C}28\text{C}29$ zu $\text{C}27'\text{C}28'\text{C}29'$ ein Fehlordnungsverhältnis von $60:40 \pm 1\%$. Für **4aE** betrugen die Werte für $\text{C}17\text{C}18\text{C}19$ zu $\text{C}17'\text{C}18'\text{C}19'$ $70:30 \pm 1\%$ und für $\text{C}27\text{C}28\text{C}29$ zu $\text{C}27'\text{C}28'\text{C}29'$ $59:41 \pm 1\%$. Das Reflex-Parameter-Verhältnis ist wegen der schwach reflektierenden Kristalle recht klein.

CAS-Registry-Nummern

1: 96164-77-1 / **3a** (Isomer 1): 105787-74-4 / **3a** (Isomer 2): 105787-70-0 / (*E*)-**4a**: 105781-71-1 / (*Z*)-**4a**: 105787-72-2 / **4b**: 105787-73-3 / 2-Butenylchlorid: 591-97-9 / Cinnamylchlorid: 2687-12-9

- ¹⁾ 54. Mitteilung: R. Appel, V. Winkhaus, F. Knoch, *Chem. Ber.* **120** (1987) 125, vorstehend.
- ²⁾ R. Appel, V. Barth, F. Knoch, I. Ruppert, *Angew. Chem.* **91** (1979) 936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 873.
- ³⁾ R. Appel, J. Hünerbein, F. Knoch, *Angew. Chem.* **95** (1983) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 61.
- ⁴⁾ 54. Mitteilung¹⁾.
- ⁵⁾ A. C. Cope, E. M. Hardy, *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 441.
- ⁶⁾ A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, *Angew. Chem.* **82** (1970) 453; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **9** (1970) 400.
- ⁷⁾ S. Winstein, N. J. Holnes, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 5562.
- ⁸⁾ H. H. Karsch, F. H. Köhler, H. U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3687.
- ⁹⁾ *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. 13/2a, Thieme, Stuttgart 1973, S. 89.
- ¹⁰⁾ R. H. De Wolfe, D. E. Johnson, R. I. Wagner, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 4798.
- ¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51995, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[199/86]