

## 194. Beitrag zum Reaktionsmechanismus der Synthese von Seychellen [1]

von György Fráter

Socar AG, Überlandstrasse 138, CH-8600 Dübendorf ZH

(14. V. 79)

### New Mechanistical Details Concerning the Synthesis of Seychellen [1]

#### Summary

In the last step of our synthesis of Seychellen (**2**) [1], the solvolysis of **1**, only one side-product was formed, namely **3** (*Scheme 1*). Now the structure of **3** has been elucidated, mainly by spectroscopic studies of its derivatives **7** and **9** (*Scheme 2*). In order to differentiate between two different solvolytic pathways from **1** to **3** (see *Scheme 1* and *3*)  $d_3$ -**1** was prepared. Solvolysis of  $d_3$ -**1** proved the mechanism shown in *Scheme 1*. Solvolysis of **1** and of 2-epi-**1**, respectively, furnished the same product distribution, which makes a common intermediate a very probable. In both cases **10** is an intermediate, which is slowly converted into **2** and **3**. 2-epi-**1** was prepared from **1** (*Scheme 5*).

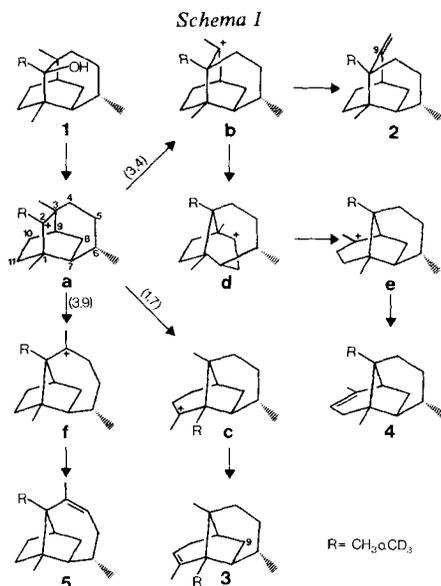
Kinetic measurements with **1**,  $d_3$ -**1** and 2-epi-**1** are also in agreement with the mechanism drawn in *Scheme 4*:  $k_1(72^\circ) = (5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ ,  $k_1(\text{H})/k_1(\text{D})(72^\circ) = 1,4 \pm 0,15$ ;  $k_2(\text{H})/k_4(\text{H}) = 0,66$  and  $k_2(\text{H})/k_2(\text{D}) = 2,2$  if  $k_4(\text{H}) \approx k_4(\text{D})$  is assumed.

In unserer präparativ ausgerichteten Mitteilung [1] über die Synthese von Seychellen sind ein paar Fragen offengeblieben. Auf einige davon versuchen wir hier Antwort zu geben.

**1. Struktur des Nebenproduktes bei der Solvolyse von 1 zu 2.** - In der letzten Stufe der Synthese von Seychellen (**2**) wurde der Alkohol **1** in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat auf  $118^\circ$  erwärmt. Dabei wurden nach 15 Stunden in 98proz. Ausbeute zwei Kohlenwasserstoffe erhalten, nämlich **2** (58%) und **3** (40%). Zur Abklärung von reaktionsmechanistischen Fragen dieser Solvolyse war es notwendig die Struktur dieses Nebenproduktes aufzuklären.

In *Schema 1* sind diejenigen Carbeniumionen-Umlagerungen schematisch dargestellt, durch welche die bei der Solvolyse isolierten Verbindungen bzw. diejenigen, die wir aufgrund der Spektren des Nebenproduktes in Betracht gezogen haben, entstehen<sup>1)</sup>. Durch Wanderung der C(3),C(4)-Bindung in a (*syn* zu der

<sup>1)</sup> Dass sehr viel mehr Produkte möglich sind, zeigte sich beim Erwärmen von **1** oder **3** (je 50 mg) in 1 ml 0,02M Perchlorsäure in Ameisensäure während 2 Std. auf  $40^\circ$ . Nach GC. (*Ucon* und *Emulphor*-Glaskapillarkolonnen) und GC./MS.-Kopplung ergaben **1** und **3** gleiche Produktgemische von je ca. 20 Verbindungen, alle mit dem Molekulargewicht von 204.



austretenden Gruppe bei der Solvolyse) entsteht **b**, welches durch Protonenabspaltung in Seychellen (**2**) übergeht. Die Wanderung der C(1),C(7)-Bindung (*syn* zu der austretenden Gruppe bei der Solvolyse) in **a** führt über **c** zu **3**, diejenige der C(9),C(3)-Bindung über **f** zu **5**<sup>2)</sup>. Unter der Annahme, dass **b** durch Wanderung der C(9),C(10)-Bindung eine weitere *Wagner-Meerwein*-Umlagerung zu **d** eingeht, lässt sich über **e** die Bildung von **4** formulieren.

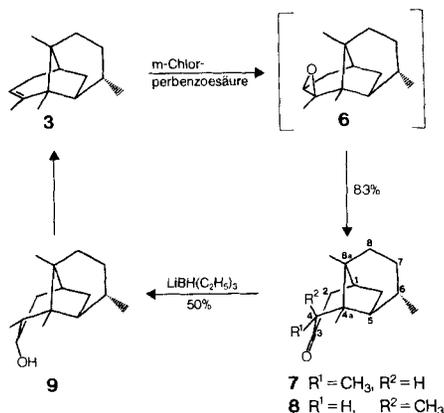
In der Fussnote 3 in [1] wurden zwei Strukturen für das in 40% Ausbeute isolierte Nebenprodukt vorgeschlagen, nämlich **3** und **5**. Struktur **5**<sup>2)</sup> wurde nun mit Hilfe eines 360-MHz-Spektrums<sup>3)</sup> ausgeschlossen, wo das Fehlen der Teilstruktur (CH<sub>3</sub>)C=CH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>) durch Doppelresonanzexperimente bewiesen wurde. Struktur **4** wurde ebenfalls ausgeschlossen, da Erhitzen von **2** in Tetradeuterioessigsäure ausschliesslich in der *exo*-Methylidengruppe dideutertes **2** lieferte (vgl. Kap. 3, f)).

Zu Sicherung der Struktur **3** wurde das Nebenprodukt in der in *Schema 2* angegebenen Weise umgewandelt. Epoxydierung von **3** mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Methylenchlorid bei 0-5° führte direkt in 83% Ausbeute zu einem Gemisch der beiden Ketone **7** und **8**. Die Zusammensetzung des Gemisches war von der Reaktionsdauer abhängig; nach 2 Stunden betrug sie *ca.* 75% **7** und *ca.* 25% **8**. Behandlung des Gemisches **7/8** mit katalytischen Mengen Natriummethylat in Methanol bei Raumtemperatur während 30 Min. führte zu **7** in über 95proz. Reinheit (vgl. exper. Teil). Modellbetrachtungen lassen erkennen, dass in **3** sowohl die *exo*- wie die *endo*-Seite der Doppelbindung für die Epoxydierung sterisch stark gehindert ist. Die spontane Umlagerung des Epoxyds **6** in die Ketone **7**

<sup>2)</sup> Die Entstehung von **5** über **f** ist unwahrscheinlich, da die C(3),C(9)-Bindung in **a** beinahe orthogonal zum Carbeniumion-Orbital ist.

<sup>3)</sup> Wir danken der *Spektrospin AG*, Fällanden, für dieses Spektrum.

Schema 2

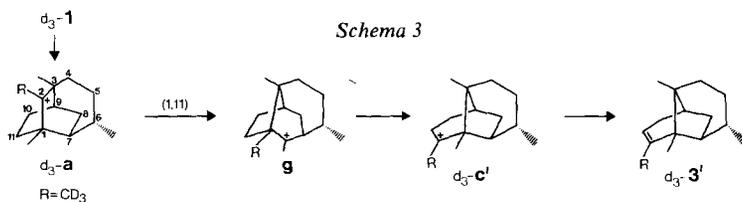


und **8** unter den milden Reaktionsbedingungen widerspiegelt ebenfalls seine grosse sterische Behinderung. Da es nicht gelang, **6** durch schonende, in Gegenwart von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ausgeführte Epoxydierung herzustellen, haben wir nur indirekte Beweise für die Konfiguration des Epoxydringes. Da nach ca. 50proz. Umsatz von **3** ein ca. (1:1)-Gemisch der beiden Ketone **7** und **8** vorliegt, **7** jedoch offensichtlich das thermodynamisch stabilere Keton ist, nehmen wir an, dass in **6** der Epoxydring die *exo*-Lage einnimmt. Dieser lagert sich primär in **8** um, welcher säurekatalysiert langsam, basenkatalysiert rasch in **7** umgewandelt wird. Die Doppelresonanzexperimente in dem mit Eu(fod)<sub>3</sub> aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum von **7** sind sehr aufschlussreich (vgl. exper. Teil). Insbesondere sind die Kopplungskonstanten  $J(1,2\text{endo}) \approx J(1,2\text{exo}) \approx 2$  Hz,  $J(1,9\text{exo}) = 7$  Hz,  $J(9\text{exo}, 9\text{endo}) = 14$  Hz und  $J(9\text{endo}, 5) = 7$  Hz sowie das *qa* von H-C(4) erkennbar.

Die Reduktion des Ketons **7** mit LiB(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>H gab zwei Alkohole im Verhältnis von ca. 7:3 in 70% Ausbeute, wobei zur Hauptsache das *endo*-Produkt **9** entsteht [2]. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR.-Spektren in Gegenwart von Eu(fod)<sub>3</sub> (vgl. exper. Teil) zeigen, dass im Gegensatz zum Keton **7** die Komplexierung von **9** von der *endo*-Seite her erfolgt. Aus dem <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum ist ersichtlich, dass H-C(3) äquatorial ( $J_{\text{max}} \approx 6$  Hz), und die OH-Gruppe, demzufolge, axial liegen muss. Um zu zeigen, dass es sich bei **9** nicht um eine z. B. bei der Reaktion **6** → **7/8** entstehende, umgelagerte Struktur handelt, wurde es mit Thionylchlorid in Pyridin bei 0° in **3** übergeführt (Kapillar-GC., NMR.).

**2. Herstellung und präparative Umlagerung von d<sub>3</sub>-1.** - Eine kritische Betrachtung der Entstehungsweise von **3** lässt noch einen anderen als den in *Schema 1* dargestellten Mechanismus als möglich erscheinen (s. *Schema 3*): Wanderung der C(1),C(11)-Bindung in **a** führt über zwei konsekutive *Wagner-Meerwein*-Umlagerungen ebenfalls zu **3**. Eine Unterscheidung zwischen den Wegen **1** → **a** → **c** → **3** und **1** → **a** → **g** → **c** → **3**<sup>4)</sup> ist durch die Umsetzung des an der

<sup>4)</sup> Eine analoge, zwar wegen der Bildung von **f** (vgl. <sup>2)</sup>) unwahrscheinliche «C-Atom-Verschmierung» ist auch für die Bildung von **2** vorstellbar. Dabei würde CH<sub>3</sub>-C(1) von **1** entweder als CH<sub>3</sub>-C(1) (**1** → **a** → **b** → **2**) oder als Methylidengruppe (**1** → **a** → **f** → **b'** → **2**) in **2** erscheinen.



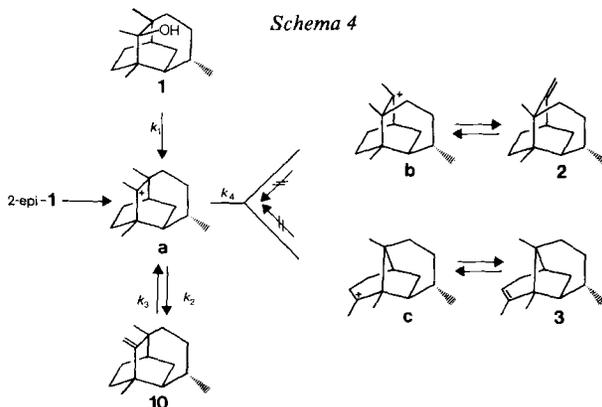
$[CH_3-C(2)]$ -Gruppe voll deuterierten Alkohols  $d_3-1$  möglich. Letzterer wurde durch Reaktion des entsprechenden Ketongemisches [1] mit Trideuteriomethylithium hergestellt. Das Fehlen des  $s$  bei 1,17 (vgl.  $^1H$ -NMR. von **1**) bzw. das MS. zeigten an, dass die  $[CH_3-C(2)]$ -Gruppe von  $d_3-1$  praktisch zu 100% deuteriert war. Die Lage der Markierung im Laufe der Umlagerung gemäss *Schema 3* zeigt, dass im Endprodukt  $d_3-3'$  die  $[CH_3-C(4)]$ -Gruppe markiert sein würde, während dies in **3** aus der Umlagerung gemäss *Schema 1* für die  $[CH_3-C(4a)]$ -Gruppe zutreffen würde.

Experimentell wurde  $d_3-1$  durch Solvolyse in Essigsäure bei  $118^\circ$  während 1,25 Std. in drei Kohlenwasserstoffe umgewandelt, nämlich in  $d_3-1$ ,  $d_3-3$  und  $d_2-10$ , die wie üblich auf mit  $AgNO_3$ -imprägniertem Kieselgel aufgetrennt wurden. Das  $^1H$ -NMR.-Spektrum des isolierten  $d_3-3$  zeigte das Fehlen des  $[CH_3-C(4a)]$ -Signals bei 0,93 ppm, wodurch der in *Schema 3* diskutierte Weg für die Bildung von **3** auszuschliessen ist<sup>5</sup>).

**3. Die Kinetik der Solvolyse von **1** und  $d_3-1$ .** - Die vollständige Analyse der Produkte (Kap. 1) und die Abklärung ihrer formellen Bildung (Kap. 2) erst erlaubten die kinetische Untersuchung der Solvolyse von **1**. Dabei war zu berücksichtigen, dass die Bildung von **2** und **3** teilweise über das Zwischenprodukt **10** abläuft. Bei kurzer Reaktionsdauer (HOAc/NaOAc,  $118^\circ$ , 0,25–3 Std.) entstand nämlich aus **1** ein Gemisch von **2**, **3** und **10**. Letzteres ist das direkte Protonenabspaltungsprodukt des Carbeniumions **a** (*Schema 4*; vgl. Kap. 4).

Die kinetischen Daten lassen sich wie folgt zusammenfassen (s. *Schema 4*): a) Die Produkte **2** und **3** sind unter den Reaktionsbedingungen (HOAc, NaOAc,  $118^\circ$ ) stabil; b) Das Verhältnis **2/3** ist während der Umlagerung konstant und beträgt 1,5; c) Das Verhältnis **10/(2+3)** beträgt, auf die Zeit  $t=0$  extrapoliert, 4:6, d. h.  $k_2(H)/k_4(H)=0,66$ ; d) Die Reaktion  $1 \rightarrow 2+3+10$  ist erster Ordnung:  $k_1(72^\circ)=(5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} s^{-1}$ , d. h.  $t_{1/2}(1, 72^\circ)=3,7$  Std.; e) Die Reaktion  $10 \rightarrow 2+3$  ist erster Ordnung:  $k(118^\circ, 10 \rightarrow 2+3)=(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5} s^{-1}$ ,  $t_{1/2}=5,7$  Std., d. h.  $k_3=(5,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-5} s^{-1}$ , d. h.  $k_3 \ll k_1$ ; f) Wird eine 0,25 M-Lösung von **2** in Tetra-deuterioessigsäure 16 Std. auf  $118^\circ$  erhitzt, so werden quantitativ (NMR., MS.) 2 D-Atome in die *exo*-Methylidengruppe unter Bildung von  $d_2-2$  eingebaut. Damit ist die Reversibilität der Stufe  $b \rightleftharpoons 2$  bewiesen und gleichzeitig die Tatsache, dass das Carbeniumion **b** keine weiteren Umlagerungen eingeht. Eine analog mit **3** ausgeführte Deuterierung zeigt, dass **3** wesentlich langsamer Deuterium einbaut. Nach 71 Std. Erhitzen sind erst 1,8 Atom-% D im Produkt festzustellen, wobei 4,16 Atom-% D einem D-Atom entsprechen. Ausserdem zeigt das MS. der deuterier-

<sup>5</sup>) Auch das  $^1H$ -NMR.-Spektrum von  $d_3-2$  bestätigte den in *Schema 1* diskutierten Weg für die Bildung von Seychellen (**2**), da die Methylgruppe an C(1) (0,98 ppm) voll deuteriert war.



ten Probe das Molekularion mit 70%  $d_0$ , 13%  $d_1$ , 9%  $d_2$ , 5%  $d_3$  und 3%  $d_4$  an. Offensichtlich wird durch das Carbeniumion **c** auch die  $[\text{CH}_3-\text{C}(4)]$ -Gruppe deuteriert. Aus diesem Experiment lässt sich analog schliessen, dass unter den Reaktionsbedingungen  $\text{c} \rightleftharpoons \mathbf{3}$  reversibel ist und dass das Carbeniumion **c** nicht zu anderen Produkten weiterreagiert;

g) Die Solvolyse von  $d_3$ -**1** (HOAc/NaOAc,  $118^\circ$ ) gab die folgenden Resultate:

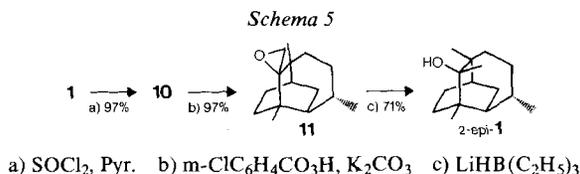
$k_1(\text{H})/k_1(\text{D})$  bei  $72^\circ$  beträgt  $1,4 \pm 0,15$ . Dieser Wert ist im Bereich der üblichen solvolytischen  $\beta$ -Isotopieeffekte einer  $\text{CD}_3$ -Gruppe [3];

Das Verhältnis der Produkte  $d_2$ -**10** zu  $d_3$ -**2** +  $d_3$ -**3** beträgt, auf die Zeit  $t=0$  extrapoliert, 23:77, d.h.  $k_2(\text{D})/k_4(\text{D})=0,3$ . Dies bedeutet, wenn  $k_4(\text{H}) \approx k_4(\text{D})$  angenommen wird<sup>6)</sup>, dass  $k_2(\text{H})/k_2(\text{D})=2,2$  ist. Dabei handelt es sich um einen primären Produktverteilungsisotopieeffekt [4] bezüglich der Reaktion  $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{10}$  (vgl. [5]).

Die Solvolyse von  $d_3$ -**1** während 75 Minuten in siedender Essigsäure ( $118^\circ$ ) in Gegenwart von Natriumacetat führt zu den drei deuterierten Kohlenwasserstoffen  $d_3$ -**2**,  $d_3$ -**3** und  $d_2$ -**10**. Wie aus dem MS. ersichtlich, sind in  $d_3$ -**2** bzw.  $d_3$ -**3** bereits ca. 10% der  $d_2$ -Verbindung enthalten, während  $d_2$ -**10** mit ca. 10% der  $d_1$ -Verbindung verunreinigt ist (vgl. exper. Teil). Wird die Reaktion weitergeführt, so dass **10** vollständig in **2** und **3** umgewandelt wird, dann werden **2** bzw. **3**, entsprechend *Schema 4*, als Gemische isoliert, bestehend aus je ca. 75%  $d_3$ -, 20%  $d_2$ - und ca. 5%  $d_1$ -Verbindung. Dies ist im Einklang mit *Schema 4*, indem das aus  $d_3$ -**a** primär entstandene  $d_2$ -**10** (23% extrapoliert auf  $t=0$ ) zu  $d_2$ -**a** protoniert wird, welches seinerseits in  $d_2$ -**2** bzw.  $d_2$ -**3** und  $d_2$ -**10** bzw.  $d_1$ -**10** übergeht.  $d_1$ -**10** wird wiederum zu  $d_1$ -**a** protoniert, aus dem  $d_1$ -**2**,  $d_1$ -**3**,  $d_1$ -**10** bzw.  $d_0$ -**10** resultieren.

**4. Herstellung und Solvolyse von 2-epi-1.** - Zur Untersuchung der Frage, welchen Einfluss die Konfiguration an C(2) von **1** auf die Produktverteilung bzw. auf die Solvolysen-Geschwindigkeit hat, wurde 2-epi-**1** hergestellt (*Schema 5*). Behandlung von **1** mit Thionylchlorid in Pyridin bei  $0^\circ$  gab praktisch quantitativ **10**. Epoxydierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure in Gegenwart von Kaliumcarbonat lieferte ein einheitliches Epoxyd, dem wir an Hand von Modellbetrachtungen bzw. an Hand

<sup>6)</sup>  $k_4$  könnte einen kleinen inversen Isotopieeffekt zeigen.



von Reaktionen der tricyclischen Ketone mit Nucleophilen [6] die Struktur **11**<sup>7)</sup> zuschreiben. Reduktion von **11** mit  $\text{LiBH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  [7] gab den gewünschten Alkohol 2-epi-**1** in 71proz. Ausbeute.

Die Solvolyse von 2-epi-**1** ergab die folgenden Resultate: a) Die Produktverteilung ist dieselbe wie diejenige, die mit **1** erhalten worden ist, d.h. die Solvolyse von 2-epi-**1** bei 118 und bei 45° führte zu 2/3/10 im Verhältnis von 36:24:40 (vgl. Kap. 3c); b) Die Solvolysengeschwindigkeit ( $k_1$ ) von 2-epi-**1** ist 130mal grösser als diejenige von **1**:  $k_1(45^\circ, 2\text{-epi-1}) = 3,7 \pm 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $t_{1/2} = 31 \text{ Min}$ ) und  $k_1(45^\circ, \mathbf{1}) = 2,8 \pm 0,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ( $t_{1/2} = 67,2 \text{ Std.}$ ). Diese Zunahme der Solvolysengeschwindigkeit führen wir auf eine durch die Bildung des Carbeniumions eintretende Abnahme der sterischen Hinderung [8] in 2-epi-**1** zurück. Die  $[\text{CH}_3\text{-C}(2)]$ -Gruppe in 2-epi-**1** ist stärker raumbeanspruchend als die OH-Gruppe in **1**. Die A-Faktoren betragen für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe 1,5-2,1 kcal/mol [9], für die OH-Gruppe 0,25-1,25 kcal/mol [9].

**Schlussfolgerung.** - Die in den Kap. 3 und 4 aufgeführten Daten werden mit dem in Schema 4 aufgeführten Reaktionsmechanismus adäquat beschrieben. Danach wird **1** bzw.  $d_3$ -**1** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zum Carbeniumion **a** solvolysiert ( $k_1$ ). Das Zwischenprodukt **a** wird seinerseits schnell ( $k_2, k_4 \gg k_1$ ) in **2**, **3** und **10** umgewandelt. Die gleiche Produktverteilung aus **1** bzw. aus 2-epi-**1** legt nahe, dass die Reaktionen über dasselbe Zwischenprodukt **a** verlaufen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass sich bei der Solvolyse von **1** das Carbeniumion **a** zum Acetat von 2-epi-**1** umwandelt, dessen vermutlich schnelle Solvolyse kinetisch nicht in Erscheinung getreten wäre.

Ich danke den Herren *W. Günther* und *U. Müller* für experimentelle Hilfe, den Herren *Dres. W. Arnold, E. Billeter* (NMR.), *M. Hrivnac* (GC.) und *H.-K. Wipf* (Kinetik) für ihre Hilfe und Herrn Prof. *D. Arigoni* für Diskussionen.

#### Experimenteller Teil

*Allgemeine Bemerkungen.* Vgl. [6] und [10].

*Herstellung von 4,4a,6,8a-Tetramethyl-1,5-methano-1,2,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (3).* Herstellung und Isolierung in [1]: Sdp. 120°/12 Torr (Kugelrohr). - IR. (Film): 1470, 1450, 1435, 1380, 1375, 1125, 1105, 1088, 1060, 1045, 1010, 833, 808, 784. - NMR. (100 MHz): 5,26-5,12 (m, H-C(3)); 2,4-2,07 ( $d \times m$ , Hendo-C(2)); 2,0-1,0 (m, 13 H); 1,7-1,6 (m,  $\text{H}_3\text{C-C}(4)$ ); 0,93 (s,  $\text{H}_3\text{C-C}(4a)$ ); 0,8 (s,  $\text{H}_3\text{C-C}(8a)$ ); 0,75 (d,  $\text{H}_3\text{C-C}(6)$ ). - <sup>1</sup>H-NMR. (360 MHz): 5,2-5,07 (m, H-C(3)); 2,28-2,16 ( $d \times m$ ,  $J(\text{gem}) \approx 16$ , Hendo-C(2)); 1,87-1,77 (m, H-C(6)); 1,74 (d,  $J(5,9\text{endo}) \approx 7,5$ , H-C(5)); 1,72-1,5 (m, 6 H,  $\text{H}_3\text{C-C}(4)$ , Hexo-C(2), Hendo-C(9), H-C(?)); 1,42-1,32 (m, 1 H-C(7)); 1,28-1,03 (m, 3 H); 0,94 und 0,79 (je ein s,  $\text{H}_3\text{C-C}(4a)$  bzw.  $\text{H}_3\text{C-C}(8a)$ ); 0,90-0,82 (m, 1 H-C(8) oder 1 H-C(7)); 0,73 (d,  $J(\text{H}_3\text{C-C}(6), 6) = 7$ ,  $\text{H}_3\text{C-C}(6)$ ). - Doppelresonanzexperimente: 5,2-5,07 (H-C(3)) → 2,28-2,16 (Veränderung, Hendo-C(2)) und 1,72-1,5 (Veränderung); 0,73 ( $\text{H}_3\text{C-C}(6)$ ) → 1,77  $d \times d$ ,  $J(6,7) \approx 11$ ,

<sup>7)</sup> Das Epoxyd **11** ist in Gegenwart von Spuren Säure (z. B. NMR.-Lösung in  $\text{CDCl}_3$ ) instabil.

$J(6,7) \approx 4,5$ , H-C(6)); 1,72-1,5  $\rightarrow$  5,07 (scharf, H-C(3)); 2,28-2,16 (br. s, Hendo-C(2)) und 1,28-1,03 (Veränderung); 1,77 (H-C(6))  $\rightarrow$  1,42-1,32 (Vereinfachung H-C(7)) und 0,73 (s, H<sub>3</sub>C-C(6)); 2,28-2,16 (Hendo-C(2))  $\rightarrow$  5,2-5,07 (schärfer, H-C(3)) und 1,72-1,5 (Veränderung). - MS.: 204 (100), 189 (70), 175 (13), 161 (25), 147 (25), 134 (45), 133 (41), 121 (87), 119 (87), 109 (53), 91 (50), 79 (34).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> (204,34) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,36 H 12,09%

*Herstellung von 4endo, 4a, 6endo, 8a-Tetramethyl-1, 5-methano-1, 4, 4a, 5, 6, 7, 8, 8a-octahydronaphthalin-3(2H)-on (7).* Eine Lösung von 204 mg (1 mmol) **3** in 4 ml Methylenchlorid wurde innert 20 Min. bei 0° mit 192 mg (ca. 1 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure (ca. 90proz.) versetzt. Nach 2 Std. bei RT. war **3** zu über 95% oxydiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 220 mg Rohprodukt isoliert, welches über 10 g Kieselgel mit Hexan/Äther 1:1 chromatographiert wurde: 183 mg (83%), laut GC. und NMR. ein Gemisch von **7** und wahrscheinlich **8** im Verhältnis von 3:1. Das Gemisch wurde daraufhin in 17 ml 0,1proz. Natriummethylatlösung in CH<sub>3</sub>OH bei RT. 20 Min. gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 175 mg über 98% reines **7** vom Smp. 55-56° (Pentan) isoliert. - IR. (Film): 1710. - <sup>1</sup>H-NMR. (100 MHz): 2,75-0,7 (24 H); 1,0 und 0,96 (je s, H<sub>3</sub>C-C(4a) bzw. H<sub>3</sub>C-C(8a)); 1,07 und 0,78 (je *d*, H<sub>3</sub>C-C(4) bzw. H<sub>3</sub>C-C(6)). - <sup>1</sup>H-NMR. (Zugabe von Eu(fod)<sub>3</sub>). 11,4 (*qa*, *J*(4, H<sub>3</sub>C-C(4))=7, H-C(4)); 10,75 (*d* × *d* × *d*, *AB*-Teil von *ABX*-System, *J*(*gem*)=16, *J*(2', 1) ≈ *J*(2, 1) ≈ 2, 2 H-C(2)); 7,05 (*d*, *J*(H<sub>3</sub>C-C(4), 4)=7, H<sub>3</sub>C-C(4)); 6,11 (*d* × *d*, *J*(9', 9) ≈ 14, *J*(9', 5)=7, H'-C(9)); 4,9 (*d* × *d*, *J*(5, 9')=7, *J*(5, 6) ≈ 1, *J*(5, 9) ≈ 0, H-C(5)); 4,3 (*d* × *m*, *J*(1, 9)=7, *J*(1, 2) ≈ *J*(1, 2') ≈ 2, *J*(1, 5') ≈ 2, H-C(1)); 3,95 (*d* × *d*, *J*(9, 9') ≈ 14, *J*(9, 1)=7, H-C(9)); 3,4 bzw. 3,05 (je s, H<sub>3</sub>C-C(4a) bzw. H<sub>3</sub>C-C(8a)); ca. 3,4-3,1 (*m*, H-C(6)); 2,8-2,2 (*m*, 2 H-C(7) und 2 H-C(8)); 1,65 (*d*, *J*(H<sub>3</sub>C-C(6), 6)=7, H<sub>3</sub>C-C(6)). - Doppelresonanzexperimente: 10,75 (2 H-C(2))  $\rightarrow$  4,3 (*d*, H-C(1)); 4,3 (H-C(1))  $\rightarrow$  10,75 (*d* × *d*, 2 H-C(2)); 6,11 (H'-C(9))  $\rightarrow$  4,9 (br. s, H-C(5)) und 3,95 (*d*, H-C(9)); 3,2 (H-C(6))  $\rightarrow$  4,9 (schmales *d*, H-C(5)) und 1,65 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(6)). - MS.: 220 (60), 205 (7), 191 (30), 163 (100), 150 (23), 149 (23), 135 (14), 121 (38), 107 (47), 95 (18).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,83 H 11,07%

*Herstellung von 4endo, 4a, 6endo, 8a-Tetramethyl-1, 5-methano-perhydronaphthalin-3-ol (9).* Eine Lösung von 250 mg (1,14 mmol) Keton **7** in 4 ml abs. THF wurde bei 0° mit 1,71 ml 1M Lithiumtriäthylborhydrid in THF versetzt. Nach 45 Min. bei 0° wurde mit Wasser, Äther und gesättigter Ammoniumchloridlösung aufgearbeitet: 260 mg Gemisch aus **9** und einer isomeren Verbindung im Verhältnis von ca. 7:3. Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Essigester 7:3 ergab 120 mg (48%) **9** nebst Mischfraktionen und dem langsamer wandernden Nebenprodukt **9'**: Smp. 73-74° (Pentan). - IR.: 3610 (scharf), 3450 (breit). - <sup>1</sup>H-NMR.: 3,9 (*d* × *d*, *J*(3, 4) ≈ *J*(3, 2) ≈ 6, *J*(3, 2') ≈ 0, H-C(3)); 2,2-0,7 (*m*, 25H); 0,95 und 0,73 (je *d*, H<sub>3</sub>C-C(4) bzw. H<sub>3</sub>C-C(6)); 0,98 und 0,78 (je s, H<sub>3</sub>C-C(4a) bzw. H<sub>3</sub>C-C(8a)). - <sup>1</sup>H-NMR. (Zugabe von Eu(fod)<sub>3</sub>): 8,8-8,4 (*m*, H'-C(9)); 8,0-7,65 (*d* × *m*, *J*(2, 2')=14, H'-C(2)); 6,35-6,1 (*d*, *J*(H<sub>3</sub>C-C(4), 4)=7, H<sub>3</sub>C-C(4)); 6,0-5,8 (*d*, *J*(5, 9) ≈ 7, *J*(5, 6) ≈ *J*(5, 9) ≈ 0, H-C(5)); 5,0-4,5 (*m*, H-C(2) und H-C(4)); 4,0-3,75 (*m*, *J*(9, 9') ≈ 10, *J*(1, 2) ≈ 0, *J*(1, 2') ≈ 2, H-C(9) und H-C(1)); 3,5-3,2 (*m*, *J*(H<sub>3</sub>C-C(6), 6)=6,5, *J*(6, 5) ≈ 0, *J*(6, 7) ≈ *J*(6, 7') ≈ 7, H-C(6)); 3,1-2,8 (*m*, 1 H-C(7) oder <sup>1</sup>H-C(8)); 2,65 und 2,35 (je s, H<sub>3</sub>C-C(8a) bzw. H<sub>3</sub>C-C(4a)); 2,5-2,2 (*m*, 1 H-C(7) und 2 H-C(8) oder 1 H-C(8) und 2 H-C(7)); 1,55 (*d*, *J*(H<sub>3</sub>C-C(6), 6)=6,5, H<sub>3</sub>C-C(6)). - Doppelresonanzexperimente: 4,0-3,75 (H-C(1), H-C(9))  $\rightarrow$  8,8-8,4 (schmalere, H'-C(9)); 5,0-4,5 (H-C(2), H-C(4))  $\rightarrow$  8,0-7,65 (*m*, H'-C(2)) und 6,31-6,1 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(4)); 8,8-8,4 (H'-C(9))  $\rightarrow$  6,0-5,8 (br. s, H-C(5)) und 4,0-3,75 (br. s, H-C(1)); 8,0-7,65 (H'-C(2))  $\rightarrow$  5,0-4,5 (H-C(2)); 1,55 (H<sub>3</sub>C-C(6))  $\rightarrow$  3,5-3,2 (*t*-artiges *m*, H-C(6)). - <sup>13</sup>C-NMR.: 69,5 (*d*), 45,9 (*d*), 42,6 (*s* und *d*), 41,8 (*d*), 41,25 (*d*), 37,2 (*t*), 36,05 (*t*), 29,5 (*d*), 26,9 (*t*), 25,45 (*t*), 20,4 (*qa*), 18,3 (*qa*), 16,9 (*qa*), 11,25 (*qa*). Bei 2maliger Zugabe von gewogenen Mengen Eu(fod)<sub>3</sub> wurde festgestellt, dass das *qa* bei 11,25, die *t* bei 25,45 bzw. 37,2 und die *d* bei 42,6, 41,8 bzw. 69,5 ppm relativ zu den anderen Signalen stärker verschoben wurden.

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O (222,36) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 81,23 H 11,87%

*Herstellung von 1, 3, 6-Trimethyl-2-trideuteriomethyltricyclo[5.4.0.0<sup>3,9</sup>]undecan-2-ol(d<sub>3</sub>-1).* Ein Gemisch von 194 mg (27,6 mmol) Lithium (1% Natrium enthaltend) und 7 ml Äther wurde tropfenweise mit einer Lösung von 2 g (13,8 mmol) Trideuteriomethyljodid (über 99proz., *Fluka*) in 7 ml Äther versetzt. Nach 1 Std. bei RT. war alles Lithium aufgelöst. Diese Lösung wurde bei -20 bis -10° zu der Lösung von 4,1 g (19,9 mmol) 1, 3, 6-Trimethyltricyclo[5.4.0.0<sup>3,9</sup>]undecan-2-on [1] (Ketongemisch, bestehend aus 65,5% der Verbindung mit *syn*-ständiger [CH<sub>3</sub>-C(6)]-Gruppe und 34,5% der Verbind-

ung mit *anti*-ständiger [CH<sub>3</sub>-C(6)]-Gruppe) in 50 ml Äther getropft. Nach 4 Std. bei -10° war das Keton mit *anti*-ständiger [CH<sub>3</sub>-C(6)]-Gruppe zu 80% umgesetzt (GC.) und das Gemisch wurde wie üblich aufgearbeitet: 3,9 g Rohprodukt. Davon wurden 1,8 g auf Kieselgel mit Hexan/Äther 4:1 chromatographiert. Es wurden 420 mg reines d<sub>3</sub>-1 isoliert und bei 105°/0,1 Torr destilliert. - IR. (Film): 3620 (scharf), 3500 (breit), 2250, 2225. - <sup>1</sup>H-NMR.: 2,75-2,2 (m, H-C(6)); 2,1-1,0 (m, 13 H); 0,89 und 0,84 (je s, H<sub>3</sub>C-C(1) bzw. H<sub>3</sub>C-C(3)); 0,81 (d, H<sub>3</sub>C-C(6)). - MS.: 225 (7), 207 (100), 192 (24), 189 (14), 179 (31), 161 (20), 150 (24), 123 (52), 119 (76), 109 (56), 95 (44), 93 (47), 88 (32), 81 (33).

C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>D<sub>3</sub>O (225,36) Ber. C 79,94 H 10,28 D 2,67% Gef. C 80,15 H 9,58 D 2,23%

*Herstellung von 4,8a-Dimethyl-9-methyliden-1-trideuteriomethyl-1,6-methano-perhydronaphthalin (d<sub>3</sub>-2), 4,6,8a-Trimethyl-4a-trideuteriomethyl-1,5-methano-1,2,4a,5,6,7,8,8a-octahydronaphthalin (d<sub>3</sub>-3) und 2-Dideuteriomethyliden-1,3,6-trimethyltricyclo[5.4.0.0<sup>3,9</sup>]undecan (d<sub>2</sub>-10).* Ein Gemisch von 2 g des oben gewonnenen, nicht durch Chromatographie aufgetrennten Rohproduktes (bestehend aus 0,5 g d<sub>3</sub>-1 und 1,5 g der Ketone) und 3,4 g Natriumacetat wurde 1¼ Std. in 23 ml Eisessig auf 118° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden auf Kieselgel mit Pentan die Kohlenwasserstoffe (420 mg) von den unverändert isolierbaren Ketonen abgetrennt. Dann wurden die drei Kohlenwasserstoffe, 52,3% d<sub>3</sub>-2, 33,1% d<sub>3</sub>-3 und 14,6% d<sub>2</sub>-10, auf mit AgNO<sub>3</sub>-imprägniertem Kieselgel chromatographiert. Es wurden die folgenden reinen Fraktionen in dieser Reihenfolge isoliert: 125 mg d<sub>3</sub>-3, 190 mg d<sub>3</sub>-2 und 40 mg d<sub>2</sub>-10. Daten von d<sub>3</sub>-3: IR. (Film): 2240 (schwach), 1645 (schwach), 1476, 1455, 1440, 1378, 805, 795. - <sup>1</sup>H-NMR.: 5,25-5,1 (m, H-C(3)); 2,4-2,1 (d×m, Hendo-C(2)); 2,0-0,7 (m, 13 H); ca. 1,7-1,6 (m, H<sub>3</sub>C-C(4)); 0,8 (s, H<sub>3</sub>C-C(8a)); 0,75 (d, H<sub>3</sub>C-C(6)); bei 0,93 fehlt das s von H<sub>3</sub>C-C(4a) (vgl. <sup>1</sup>H-NMR. von 3) vollständig. - MS.: 207 (100), 206 (10), 192 (56), 178 (13), 164 (14), 150 (21), 137 (28), 137 (27), 124 (58), 122 (55), 112 (26), 93 (26).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>D<sub>3</sub> (207,34) Ber. C 86,89 H 10,02 D 2,89% Gef. C 87,05 H 9,85 D 2,50%

d<sub>3</sub>-2: IR. (Film): 2220, 1645, 882. - <sup>1</sup>H-NMR.: 4,8 und 4,6 (je d, J≈2, 2 H-C(9)); 2,3-2,1 (m, H-C(6)); 2,0-1,0 (m, 12 H); 0,83 (s, H<sub>3</sub>C-C(8a)); 0,75 (d, H<sub>3</sub>C-C(4)); das s von H<sub>3</sub>C-C(1) fehlt bei 0,98 vollständig. - MS.: 207 (48), 206 (5), 192 (7), 189 (12), 152 (9), 125 (100), 124 (24).

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>D<sub>3</sub> (207,34) Ber. C 86,89 H 10,02 D 2,89% Gef. C 87,11 H 10,04 D 2,30%

d<sub>2</sub>-10: IR. (Film): 2325, 2225, 1605, 682. - <sup>1</sup>H-NMR.: keine Vinylsignale; 2,1-1,1 (m, 13 H); 1,05 und 1,00 (je s, H<sub>3</sub>C-C(1) bzw. H<sub>3</sub>C-C(3)); 0,82 (d, H<sub>3</sub>C-C(6)). - MS.: 206 (86), 205 (11), 191 (79), 177 (20), 163 (20), 149 (48), 135 (61), 124 (100), 111 (79), 110 (75), 109 (77), 95 (77), 81 (30), 67 (13), 55 (22).

*Isolierung von reinem 1,2,3,6-Tetramethyltricyclo[5.4.0.0<sup>3,9</sup>]undecan-2-syn-ol (1)<sup>8</sup>.* Diese Substanz wurde bereits hergestellt [1], aber nicht rein isoliert. Die Isolierung erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Äther 4:1, wobei der reine Alkohol 1 gewonnen wurde, Sdp. 95-100°/0,08 Torr (Kugelrohr). - IR. (Film): 3620 (scharf), 3500 (breit). - <sup>1</sup>H-NMR.: 2,7-2,3 (m, H-C(6)); 2,05-1,0 (m, 16 H); 1,17 (s, H<sub>3</sub>C-C(2)); 0,91 und 0,84 (je s, H<sub>3</sub>C-C(1) bzw. H<sub>3</sub>C-C(3)); 0,78 (d, H<sub>3</sub>C-C(6)). - MS.: 222 (2), 204 (51), 189 (7), 135 (14), 123 (44), 119 (53), 109 (100), 95 (52), 85 (35), 81 (39).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O (222,36) Ber. C 81,02 H 11,78% Gef. C 81,21 H 11,83%

*Herstellung von 1,3,6-Trimethyl-2-methylidentricyclo[5.4.0.0<sup>3,9</sup>]undecan (10).* Eine Lösung von 919,5 mg (4,13 mmol) des obigen Alkohols 1 in 20 ml Benzol/Pyridin 1:1 wurde bei 0-5° zu einer Lösung von 700 mg (5,93 mmol) Thionylchlorid in 10 ml Benzol getropft. Nach ca. 30 Min. war der Alkohol vollständig umgesetzt. Das Gemisch wurde mit Wasser und Pentan ausgeschüttelt, die Pentanphase getrocknet und eingedampft. Um kleine Verunreinigungen zu entfernen, wurde das Öl auf Kieselgel mit Pentan/Äther 4:1 chromatographiert und bei 112-119°/12 Torr (Kugelrohr) destilliert: 820 mg (97%) 10. - IR. (Film): 3075, 1640, 880. - NMR.: 4,8 (s, H<sub>2</sub>C=C(2)); 2,2-0,8 (m, 22 H); 1,1 bzw. 1,05 (je s, H<sub>3</sub>C-C(1) bzw. H<sub>3</sub>C-C(3)); 0,85 (d, H<sub>3</sub>C-C(6)). - MS.: 204 (80), 189 (72), 175 (22), 161 (29), 147 (53), 133 (42), 122 (89), 119 (55), 108 (100), 105 (75), 95 (55), 91 (59), 79 (36).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub> (204,35) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,29 H 11,82%

*Herstellung von 1',3',6'-Trimethyl-spiro[oxiran-2,2'-tricyclo[5.4.0.0<sup>3,9</sup>]undecan] (11).* Zu einer Lösung von 650 mg (3,18 mmol) 10 in 20 ml Methylenchlorid, worin zuvor 720 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> auf-

<sup>8</sup>) *syn* und *anti* beziehen sich auf die Lage der OH-Gruppe bezüglich der [C(4)-C(5)-C(6)]-Brücke.

geschlämmt worden waren, wurden portionenweise bei 0° 660 mg (ca. 3,4 mmol) ca. 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure gegeben. Das Gemisch wurde bei RT. über Nacht gerührt und mit Äther, Wasser und 1*N* NaOH aufgearbeitet. Es resultierten 685 mg (97%) einheitliches (GC.) Epoxyd **11**. - IR.: kein OH, kein Carbonyl. - <sup>1</sup>H-NMR.: 2,62 (*AB*-System, *J* = 5, 2 H-C(3)); 2,5-0,6 (*m*, 22 H); 0,85 (*d*, *J* = 7, H<sub>3</sub>C-C(6')); 0,6 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(1') und H<sub>3</sub>C-C(3')). - MS.: 220 (4), 205 (2), 202 (2), 189 (25), 175 (4), 161 (11), 148 (16), 135 (19), 133 (21), 121 (50), 108 (81), 105 (47), 95 (100), 81 (63), 67 (33), 55 (58).

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O (220,34) Ber. C 81,76 H 10,98% Gef. C 81,88 H 11,12%

*Herstellung von 1,2,3,6-Tetramethyltricyclo[5.4.0.0<sup>3,9</sup>]undecan-2-anti-ol-(2-epi-1)<sup>8</sup>*. Eine Lösung von 550 mg (2,5 mmol) **11** in 15 ml über LiAlH<sub>4</sub> destilliertem THF wurde bei RT. mit 3,75 ml 1*M* Lithiumtriäthylborhydrid in THF versetzt. Nach 1 Std. bei 22° und 2,5 Std. bei 50° wurde das Gemisch mit Wasser, Äther und ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung aufgearbeitet. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Hexan/Äther 4:1 wurde das Öl bei 90-95°/0,08 Torr destilliert: 396,6 mg (71,5%) 2-epi-1. - IR. (Film): 3630 (scharf), 3520 (breit). - <sup>1</sup>H-NMR.: 2,4-0,78 (*m*, 26 H); 1,2 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(2)); 0,88 bzw. 0,86 (je *s*, H<sub>3</sub>C-C(1) bzw. H<sub>3</sub>C-C(3)); 0,82 (*d*, *J* = 7, H<sub>3</sub>C-C(6)). - MS.: 222 (7), 207 (7), 204 (78), 189 (19), 179 (21), 161 (22), 123 (63), 119 (86), 109 (100), 95 (3), 93 (63), 85 (48), 81 (55), 67 (37).

C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O (222,36) Ber. C 81,02 H 11,79% Gef. C 81,23 H 11,85%

*Herstellung von 9-Dideuteriomethyliden-1,4,8a-Trimethyl-1,6-methano-perhydronaphthalin (d<sub>2</sub>-2)*. Eine Lösung von 50 mg **2** in 1 ml Tetradeuterioessigsäure (99proz.) wurde 16 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung mit Wasser und Pentan wurde das Öl bei 130°/12 Torr destilliert: 49 mg d<sub>2</sub>-**2**; im GC. war nur Reaktand festzustellen. - IR. (Film): 2290, 2210 (=CD<sub>2</sub>, «stretch»), 1605, 662. - <sup>1</sup>H-NMR.: keine Vinylprotonen; 2,3-2,1 (*m*, H-C(6)); 2,0-1,0 (*m*, 12 H); 0,98 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(1)); 0,83 (*s*, H<sub>3</sub>C-C(8a)); 0,76 (*d*, H<sub>3</sub>C-C(4)). - MS.: 206 (8), 191 (5), 149 (6), 135 (7), 124 (100), 123 (30).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>D<sub>2</sub> (206,34) Ber. C 87,31 H 10,74 D 1,93% Gef. C 87,52 H 10,55 D 1,61%

*Deuterierungsversuch mit 3*. Je 50 mg **3** wurden in je 1 ml Tetradeuterioessigsäure (99%) während a) 16 Std. und b) 71 Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 48 mg bzw. 42 mg **3** zurückisoliert. Im NMR. wurde lediglich eine leichte Abnahme des Integrals des Vinylprotons festgestellt. MS. (nach Korrektur bezüglich der natürlichen Isotopenverteilung): a) 204 (d<sub>0</sub>, 76%), 205 (d<sub>1</sub>, 9%), 206 (d<sub>2</sub>, 5%), 207 (d<sub>3</sub>, 7%), 208 (d<sub>4</sub>, 2%); b) 204 (d<sub>0</sub>, 70%), 205 (d<sub>1</sub>, 13%), 206 (d<sub>2</sub>, 9%), 207 (d<sub>3</sub>, 5%), 208 (d<sub>4</sub>, 3%). Die massenspektroskopische Analyse entspricht einer Summenformel C<sub>15</sub>H<sub>23,5</sub>D<sub>0,5</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>23,5</sub>D<sub>0,5</sub> (204,853) Ber. C 87,94 H 11,56 D 0,48% Gef. C 88,12 H 10,29 D 0,37%

*Kinetische Versuche*: Essigsäurelösungen, 0,14*M* an **1**, d<sub>3</sub>-**1** bzw. an 2-epi-**1**, 1,76*M* an Natriumacetat und 0,08*M* an internem Standard, (= 1,3,6-Trimethyltricyclo[5.4.0.0<sup>3,9</sup>]undecan-2-on, d.h. das Isomere mit CH<sub>3</sub>-C(6) *anti* zur Carbonylgruppe [1]), wurden im Thermostaten auf 72±0,5° bzw. auf 45±0,5° erhitzt. Die entnommenen Proben wurden in Äther aufgenommen, mit 1*N* NaOH ausgeschüttelt und 2mal gas-chromatographisch analysiert. Jede Kinetik wurde 2mal wiederholt.

Die Kinetik **10**→**2**+**3** wurde analog aber ohne internen Standard in siedender Essigsäure (118°) ausgeführt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Gy. Fráter*, *Helv.* 56, 172 (1974).
- [2] Zur Reduktion von Bicyclo[3.2.1]octan-3-on vgl. *Ch. Arnaud, A. Accary & J. Huet*, C.r. hébd. Séances Acad. Sc. Paris, Série C 285, 325 (1977).
- [3] *C.J. Collins & N.S. Bowman*, 'Isotope Effects in chemical reactions', von Nostrand Reinhold Company, New York 1970, S.90.
- [4] *R.W. Hoffmann*, «Aufklärung von Reaktionsmechanismen», Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976, S.180.
- [5] *R.J. Crawford & A. Mishra*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 3963 (1966).
- [6] *H. Greuter, Gy. Fráter & H. Schmid*, *Helv.* 60, 1701 (1977).
- [7] *S. Krishnamurthy, R.M. Schubert & H.C. Brown*, *J. Amer. chem. Soc.* 95, 8486 (1973).
- [8] *H.C. Brown*, *Tetrahedron* 32, 179 (1976) und die dort zit. Lit.
- [9] *A. Hirsch*, in 'Topics in Stereochemistry', Vol. 1, Herausgeber N.H. Allinger & E.L. Eliel, Interscience, New York 1967, S. 199.
- [10] *Gy. Fráter*, *Helv.* 59, 164 (1976).