

# Elektrophile Additionen an das Bicyclo[1.1.0]butan-System von 1-Phenyl- und 1-(4-Anisyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan: Säure-katalysierte Reaktionen mit Wasser und Methanol, Anlagerung von Essigsäure und Oxymercurierung<sup>☆</sup>

Manfred Christl<sup>a\*</sup>, Erwin Gerstner<sup>a||</sup>, Ralf Kemmer<sup>a</sup>, Gareth Llewellyn<sup>b</sup> und T. William Bentley<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg<sup>a</sup>,  
Am Hubland, D-97074 Würzburg, Bundesrepublik Deutschland

Department of Chemistry, University of Wales, Swansea<sup>b</sup>,  
Singleton Park, Swansea SA2 8PP, United Kingdom

Eingegangen am 2. August 1993

**Key Words:** 6-Norpinanols, 6-aryl-, preparation / 6-Norpinyll 3,5-dinitrobenzoates, hydrolysis / Carbocations, generation and rearrangement / 2-Norcaranols, 1-aryl- / Cyclohept-3-en-1-ols, 3-aryl-, conformation

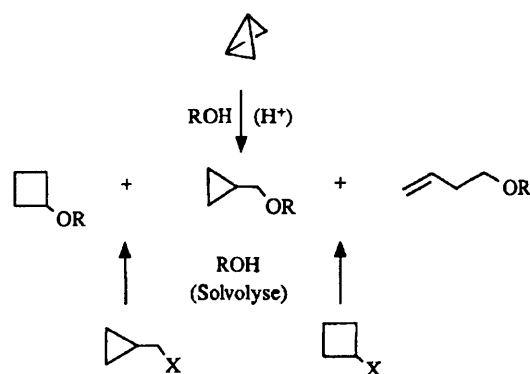
## Electrophilic Additions to the Bicyclo[1.1.0]butane System of 1-Phenyl- and 1-(4-Anisyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane: Acid-Catalyzed Reactions with Water and Methanol, Addition of Acetic Acid, and Oxymercuration

1-(4-Anisyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptane (**37**) was prepared from 1-(4-anisyl)cyclohexene, tetrabromomethane, and methyl lithium in a one-pot reaction. Starting from **37** and the analogous phenyl compound **19**, the oxymercuration/demercuration sequence provided the *exo*-6-aryl-*endo*-6-norpinanols **30a** and **20a**, respectively. By reaction with triphenylstannane, the bromo compound **27a** was converted into *endo*-6-phenyl-*exo*-6-norpinanol **28a**. Treatment of **19** with aqueous sulfuric acid led to a mixture of the alcohols **20a–25a**. Mixtures of a very similar composition were obtained on hydrolysis of the 3,5-dinitrobenzoates **20b** and **28b** of **20a** and **28a** in 80% aqueous acetone. Kinetic measurements revealed the same rate for the hydrolysis of **20b** and **28b**. The proof of the presence of **20a** among the products of the reactions of **19**, **20b**, and **28b** showed the intermediacy of an unrearranged cation, to which the classical structure **16** is

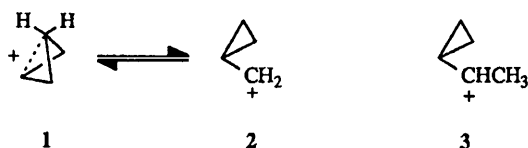
ascribed. That acetic acid is too weak a nucleophile to intercept **16** follows from the structure of the adducts to **19**. All of them (**21b**, **22b**, **25b**, **26b**) have rearranged skeletons. In contrast, the stronger nucleophile methanol trapped **16** more efficiently than water to give the diastereomeric 6-norpinyl methyl ethers **20d** and **28d**. The reaction of **37** with acetic acid and 10<sup>-4</sup> M hydrochloric acid as well as the hydrolysis of the 3,5-dinitrobenzoate **30c** of **30a** produced mainly the diastereomeric 6-norpinyl acetates **30b** and **31b** and 6-norpinanols **30a** and **31a**, respectively. Whereas the protonation of **19** and **37** gives the classical cations **16** and **17**, respectively, the oxymercuration of these substrates results in the generation of the nonclassical cations **44** and **46**. This was concluded from the configuration of the demercuration products **20a** and **30a** and the absence of the diastereomers **28a** and **31a**.

Die Reaktionen von Bicyclo[1.1.0]butan<sup>[2]</sup> mit Wasser<sup>[3]</sup> und Methanol<sup>[4]</sup> unter Säure-Katalyse sowie Essigsäure<sup>[3]</sup> liefern hauptsächlich Produkte mit Cyclopropylcarbinyll- und Cyclobutyl-Struktur und kleine Mengen an Homoallylverbindungen. Sehr ähnliche Produktverhältnisse ergeben sich bei der Solvolyse von Cyclopropylcarbinyll- und Cyclobutyl-Substraten<sup>[3,5]</sup>.

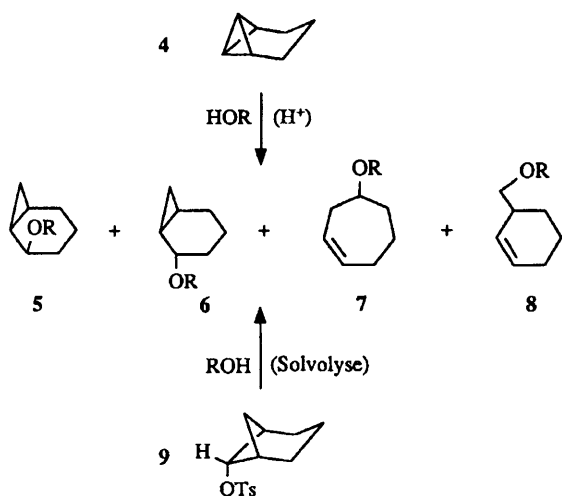
Dies legt nahe, daß bei diesen Reaktionen die Produktbestimmenden Zwischenstufen gleich sind. Dieses „Cyclopropylcarbinyll-Kation“ ist ein rasch äquilibrierendes Gemisch aus dem dreifach entarteten Bicyclobutonium-Ion (**1**) und dem dreifach entarteten klassischen Cyclopropylcarbinyll-Kation (**2**)<sup>[6–8]</sup>. Quantenchemische Rechnungen<sup>[8]</sup> schreiben **1** und **2** praktisch gleiche Energie zu. Das Cyclobutyl-Kation mit ebenem Vierring ist kein Energieminimum<sup>[8]</sup>; das bei der Protonierung von Bicyclobutan gebildete Teilchen weist einen gefalteten Vierring auf<sup>[9]</sup> und ist als **1** anzusprechen.



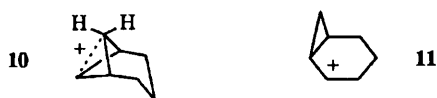
Das nichtklassische Kation **1** ist die Vorstufe der Vier-ring-Produkte bei obigen Reaktionen. Schon beim Ersatz eines Methylen-H-Atoms in **1/2** durch eine Methylgruppe geht laut <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3** der nichtklassische



Charakter des Kations verloren<sup>[10]</sup>. Dementsprechend resultieren keine Cyclobutan-Derivate, wenn Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**4**) mit Essigsäure<sup>[3,11]</sup> und acidifiziertem Methanol<sup>[3]</sup> behandelt wird, sondern nur Produkte mit Cyclopropylcarbinyl- (**5**, **6**) und Homoallyl-Struktur (**7**, **8**). Das Resultat der Addition von Essigsäure an **4** ähnelt dem der Acetolyse von *endo*-6-Norpinylosylat (**9**)<sup>[12]</sup>.



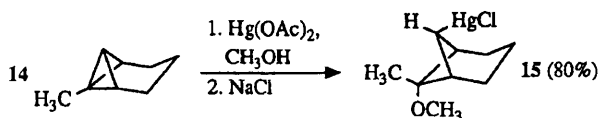
Offensichtlich entstehen die Produkte bei diesen Reaktionen über das 2-Norcaryl-Kation (**11**). Ob sich durch Protonierung von **4** und Dissoziation von **9** direkt **11** bildet oder zuerst das nichtklassische Kation **10** resultiert, das dann rasch in **11** übergeht, kann nicht entschieden werden.



Die Oxymercuration von **4** in Tetrachlormethan liefert zwar auch nur Norcaryl- und Cyclohexenylmethyl-Derivate, jedoch enthält das Produktgemisch der Reaktionen in Tetrahydrofuran/Wasser und Methanol nach Demercuration einen 30- bzw. 50proz. Anteil an Norpinanol **12** bzw. dessen Methylether<sup>[11]</sup>. Bei der Reaktion von 1-Methyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**14**) mit Quecksilberacetat in Methanol fällt nach Aufarbeitung mit NaCl das Norpinan-Derivat **15** gar mit 80% Ausbeute an<sup>[11]</sup>.

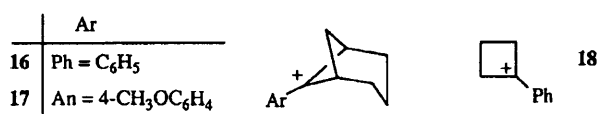
Als Vorstufe von **12** schlägt Müller<sup>[11]</sup> das Kation **13** vor. Seine Lebensdauer muß wohl so groß sein, daß die Addition von Wasser und Methanol unter Bildung von Norpinan-Derivaten erfolgreich mit der Umlagerung in das Norcaren-Gerüst konkurrieren kann. Wir halten die Struktur

M. Christl, E. Gerstner, R. Kemmer, G. Llewellyn, T. W. Bentley



von **13** für vollständig analog zu der von **1** und **10**, jedoch müßte **10** wesentlich kurzlebiger sein, so daß Abfangversuche erfolglos verlaufen. Aus **14** würde mit dem Quecksilber-Elektrophil das Methylderivat von **13** entstehen, für das die hohe Ausbeute an **15** eine weiter gesteigerte Lebensdauer andeutet.

Zur Prüfung dieser Hypothesen haben wir die Titelreaktionen ausgeführt. Phenyl- und 4-Anisylgruppe anstelle der Methylgruppe von **14** sollten zu **10** und **13** analoge nichtklassische Kationen stark stabilisieren. Dies sollte sich in den Produkten äußern. Auch klassische 6-Aryl-6-norpinyli-Kationen (**16**, **17**) als Zwischenstufen bei Additionen von Säuren an die Tricycloheptane **19** und **37** lagen im Bereich des Möglichen. Das 1-Phenylcyclobutyl-Kation (**18**) gilt als klassisch<sup>[10]</sup>.

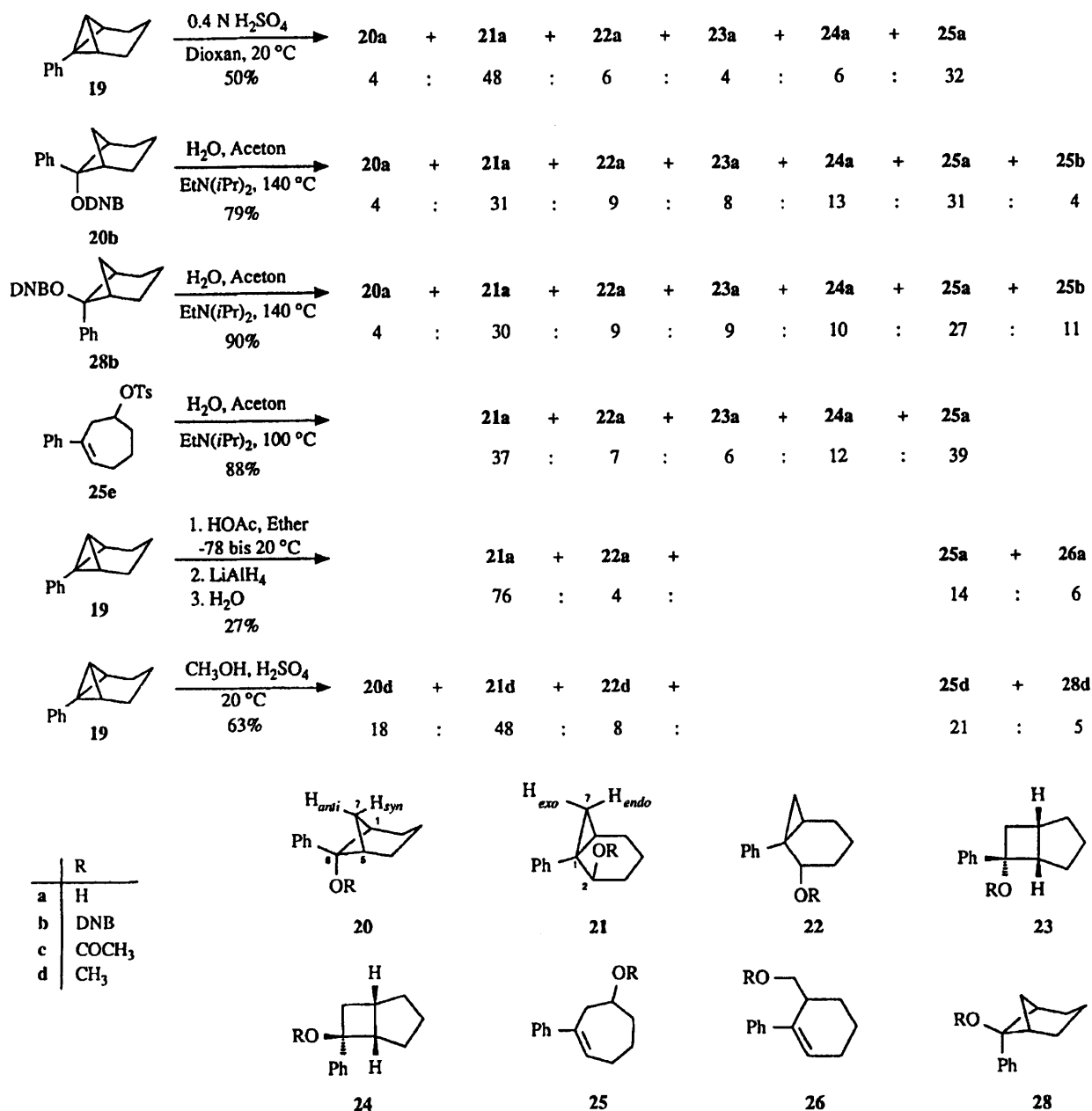


### Ergebnisse

Die Behandlung von 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**19**), das als 13:1-Gemisch mit 2-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan<sup>[13]</sup> eingesetzt wurde, mit wäßriger Schwefelsäure in Dioxan bei 20°C lieferte mit 50% Ausbeute ein 4:48:6:4:6:32-Gemisch der Alkohole **20a–25a** (Schema 1). Ein Gemisch der gleichen Alkohole mit Ausnahme von **20a** hatten Wiberg und Chen<sup>[14]</sup> bei der Hydrolyse des 3,5-Dinitrobenzoats (DNB) **20b** von **20a** in wäßrigem Aceton bei 140°C in Gegenwart von Ethyldiisopropylamin erhalten. Wegen gewisser Diskrepanzen in Lit.<sup>[14]</sup> haben wir den Versuch wiederholt und mit 79% Ausbeute ein 4:31:9:8:13:31:4-Gemisch von **20a–25a** sowie **25b** gefunden (Schema 1). Das Dinitrobenzoat **25b** ist ein Produkt der inneren Rückkehr, d.h. der Rekombination des bei der Dissoziation von **20b** entstehenden Ionenpaars nach Umlagerung des kationischen Teils. Wie wir unten zeigen, hydrolysiert **25b** wesentlich langsamer als **20b**. Angesichts der unterschiedlichen Lösungsmittel und Temperaturen sind die Produktverhältnisse der Reaktionen von **19** und **20b** sehr ähnlich.

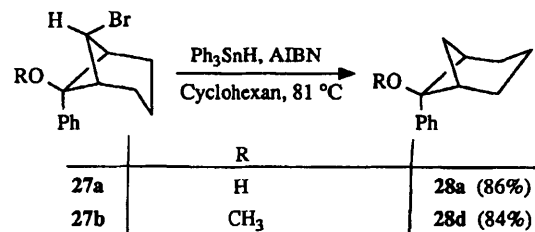
Durch Reaktion von **19** mit *N*-Bromsuccinimid in Gegenwart von Wasser ist das Bromphenylnorpinanol **27a** gut zugänglich<sup>[15,16]</sup>. Mit Triphenylstannan haben wir **27a** in *endo*-6-Phenyl-*exo*-6-norpinanol (**28a**), das Diastereomer von

Schema 1



**20a**, umgewandelt, daraus das Dinitrobenzoat **28b** hergestellt und dieses wie **20b** hydrolysiert. Das Produktverhältnis **20a–25a** und **25b** ist praktisch das gleiche wie bei **20b** (Schema 1). Die Kinetik der beiden Hydrolysen ergab sehr ähnliche Geschwindigkeitskonstanten, die vom Literaturwert für **20b**<sup>[14]</sup> nicht signifikant abweichen.

Um Einblick in die Beziehungen der Kationen zueinander zu bekommen, die die Vorstufen der Produkte **20a–25a** sind, haben wir versucht, das Dinitrobenzoat **25b** zu hydrolysieren. Es erwies sich aber als zu wenig reaktiv. Daher stellten wir das Tosylat **25e** her und hydrolysierten es im gleichen Medium wie **20b** und **28b** bei 100°C. Hierbei ent-



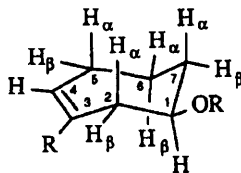
standen die Alkohole **21a–25a** in einem ähnlichen Verhältnis (Schema 1) wie bei den Versuchen mit **19**, **20b**, **28b**. Al-

Tab. 1. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen von Norpinan-Derivaten in CDCl<sub>3</sub>. Die angegebenen Multiplizitäten sind die von **20a** und **30a**; bei ersterem stützt sich die Zuordnung auf NOE-Messungen. Die Multiplizitäten der anderen Verbindungen sind die gleichen, sofern nicht Effekte höherer Ordnung auftreten. Kopplungskonstanten (Hz) von **20a** und **30a**:  $J_{1,7anti} = 5.7$ ,  $J_{2,2} = 13.2$ ,  $J_{2endo,3endo} = 8.8$ ,  $J_{2endo,3exo} = 9.3$ ,  $J_{2endo,7anti} = 1.0$ ,  $J_{2exo,3endo} = 1.7$ ,  $J_{2exo,3exo} = 9.3$ ,  $J_{3,3} = 13.9$ ,  $J_{7,7} = 9.9$

Formel-Nr.	1,5-H m	2,4-H <sub>endo</sub> br. dt	2,4-H <sub>exo</sub> ddm	3-H <sub>endo</sub> dqint	3-H <sub>exo</sub> dt	7-H <sub>anti</sub> dt	7-H <sub>syn</sub> d	O-R	o-H m	m-H m	p-H/OCH <sub>3</sub> tt/s
<b>20a</b> <sup>[a]</sup>	2.74	2.20	1.93	1.75	1.61	1.39	1.46	1.84	7.52	7.37	7.28
<b>20b</b> <sup>[b]</sup>	3.21	2.00 - 2.25				1.49 - 2.00		[c]	7.64	7.38	7.30
<b>20d</b> <sup>[a]</sup>	2.74	2.14	1.90		1.60 - 1.85		1.38 - 1.48	2.81	7.47	7.20 - 7.38	
<b>28a</b>	2.70	1.82 - 2.12		0.91	1.42	2.69	1.32	1.90	7.21	7.35	7.26
<b>28b</b>	3.37	1.95 - 2.26		1.02	1.54	2.54	1.49	[c]	7.53	7.37	7.32
<b>28d</b>	2.82	1.86 - 1.99		0.92	1.45	2.58	1.30	3.00	7.21	7.25 - 7.43	
<b>29</b>	3.03	2.29	2.29	1.62	1.79	1.96	1.63 <sup>[d]</sup>	-	-	-	-
<b>30a</b>	2.72	2.20	1.92	1.75	1.61	1.38	1.45	1.76	7.46	6.90	3.81
<b>30b</b>	2.95	2.38			1.20 - 2.10			1.93	7.46	6.85	3.75
<b>30c</b>	3.19	2.00 - 2.20			1.49 - 2.00			[c]	7.59	6.90	3.79
<b>31a</b>	2.70	1.80 - 2.08		0.96	1.44	2.69	1.34	1.72	7.16	6.90	3.80
<b>31b</b>	3.09	1.20 - 2.10		0.95	1.20 - 2.10	2.50	1.32	1.80	7.32	6.81	3.75
<b>39</b> <sup>[e]</sup>	2.94	2.19 (2 H)	1.84 - 2.09 (4 H)			1.62 <sup>[f]</sup>	-	1.78	7.54	7.37	7.28

<sup>[a]</sup> In Lit.<sup>[15]</sup> wurde in CCl<sub>4</sub> gemessen. - <sup>[b]</sup> In Lit.<sup>[15]</sup> wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gemessen; die Daten weichen erheblich von unseren ab. - <sup>[c]</sup> 9.08 (d,  $J = 2.1$  Hz, 2H), 9.18 (t, 1H). - <sup>[d]</sup> dt,  $J_{1,7syn} = 1.2$  Hz. - <sup>[e]</sup> In Lit.<sup>[15]</sup> sind  $\delta = 2.86$  und 1.55 für die 1,5- bzw. 6-H-Signale angegeben. - <sup>[f]</sup> br. t, gemäß dem systematischen Namen ist dies das 6-H-Signal.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) von 3-Phenylcyclohept-3-en-1-ol (**25a**) und Derivaten davon in CDCl<sub>3</sub>. Die Multiplizitäten sind die von **25a**; sie unterliegen in Abhängigkeit der relativen Größe der Kopplungskonstanten kleinen Variationen und sind bei Effekten höherer Ordnung verändert. Kopplungskonstanten (Hz):  $J_{1,2\alpha} = 9.2-10.6$ ,  $J_{1,2\beta} = 1.9-2.4$ ,  $J_{1,7\alpha} = 8.9-10.2$ ,  $J_{1,7\beta} = 3.4-3.8$ ,  $J_{2,2} = 14.0-14.5$ ,  $J_{2\alpha,4} = 0.8-1.0$ ,  $J_{2\beta,7\beta} = 1.4-1.7$ ,  $J_{4,5\alpha} = 6.0-6.8$ ,  $J_{4,5\beta} = 6.8-7.4$ ,  $J_{5,5} = 14.6-14.9$ ,  $J_{5\alpha,6\alpha} = 2.0-2.8$ ,  $J_{5\alpha,6\beta} = 8.4-11.3$ ,  $J_{5\beta,6\alpha} = 7.3-7.6$ ,  $J_{5\beta,6\beta} = 2.2-3.2$ ,  $J_{6,6} = 13.7-14.4$ ,  $J_{6\alpha,7\alpha} = 3.6$ ,  $J_{6\alpha,7\beta} = 5.9-7.0$ ,  $J_{6\beta,7\alpha} = 10.1-11.5$ ,  $J_{6\beta,7\beta} = 3.2-3.6$ ,  $J_{7,7} = 13.3-13.6$ . Die Zuordnung stützt sich auf Entkopplungsexperimente und NOE-Messungen



Formel-Nr.	1-H tdd	2 $\alpha$ -H br. dd	2 $\beta$ -H dt	4-H ddd	5 $\alpha$ -H ~ dtd	5 $\beta$ -H ~ dtd	6 $\alpha$ -H ~ dt	6 $\beta$ -H dddt	7 $\alpha$ -H dddd	7 $\beta$ -H ddtd	o-H m	m-H m	p-H/OCH <sub>3</sub> tt/s	OR
<b>25a</b>	3.85	2.91	2.82	6.21	2.24	2.28	1.71	1.49	1.83	2.13	7.35	7.30	7.21	1.82
<b>25b</b> <sup>[a]</sup>	5.24	3.14	2.98	6.31	2.32	2.42	1.87	1.61	2.14	2.35	7.41	7.31	7.22	9.14 (2H), 9.21 (1H)
<b>25d</b>	3.24	2.75	2.88	6.17	[b]	[b]	[c]	1.41	[c]	[b]		7.15-7.40		3.37
<b>25e</b>	4.50	2.94	2.75	6.18	2.17	2.26	1.76	1.39	1.95	2.20	7.06		7.17-7.25	2.45, 7.29, 7.79
<b>36a</b>	3.85	2.88	2.79	6.14	2.22	2.26	1.71	1.47	1.82	2.11	7.29	6.84	3.80	1.76

<sup>[a]</sup> In Lit.<sup>[17]</sup> sind die Werte um 0.14-0.21 kleiner und weniger detailliert. - <sup>[b]</sup> 2.12-2.37. - <sup>[c]</sup> 1.64-1.87.

lerdings konnte das Norpinanol **20a** nicht nachgewiesen werden.

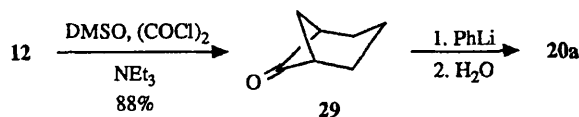
Aus der Umsetzung von **19** mit Essigsäure in Ether ging ein Gemisch der Acetate **21c**, **22c**, **25c** und **26c** hervor. Nach Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> erhielten wir ein Gemisch der Alkohole **21a**, **22a**, **25a** und **26a** (Schema 1), dessen Komponenten bis auf **26a** in reiner Form isoliert wurden. **20a** war nicht nachweisbar, was auch das Fehlen des Acetats **20c** anzeigt.

Die Behandlung von **19** mit durch Schwefelsäure acidifiziertem Methanol erbrachte die Methylether **20d-22d**, **25d** und **28d** im Verhältnis 18:48:8:21:5 bei 20°C (Schema 1) und 34:40:6:13:7 bei -78°C. Razin et al.<sup>[15]</sup> hatten bei dieser Reaktion vier Komponenten beobachtet, aber nur **21d** und **22d** identifiziert. Mit 23% liegt der Anteil des Produkts

mit Norpinan-Struktur (**20d**, **28d**) wesentlich höher als bei der Hydratisierung von **19** und den Hydrolysen von **20b**, **28b**. Der Bildung von **28d** kommt große mechanistische Bedeutung zu. Da seine Isolierung nicht gelang, mußte die Identifizierung anhand der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren verschiedener Gemische mit wenigstens zwei seiner Isomere erfolgen. Zur sicheren Charakterisierung der Signale synthetisierten wir reines **28d** durch Umsetzung des Bromderivats **27b**<sup>[15,16]</sup> mit Triphenylstannan.

In Ergänzung zu Lit.<sup>[14]</sup> geben wir in Tab. 1-3 die vollständigen NMR-Daten von **20a-25a**, **28a** und ihren Derivaten an. Am besten ist das Norpinanol **20a** durch Oxymercuration/Demercuration von **19** zugänglich (siehe unten und Lit.<sup>[15]</sup>). Um die Gleichheit dieses Alkohols mit dem zu beweisen, der früher aus 6-Norpinanon (**29**) und Phenyllithium dargestellt worden war<sup>[14]</sup>, wieder-

holten wir diese Reaktion. Die früher vielstufige Synthese von **29**<sup>[12]</sup> ist jetzt kurz. Wir wandelten das Tricycloheptan **4** nach Müller<sup>[11]</sup> in das Norpinan **12** um – eine andere Möglichkeit für diese Transformation stammt von Gassman et al.<sup>[18]</sup> – und gewannen daraus **29** durch Swern-Oxidation. Weiterhin wiederholten wir die Darstellung von **23a**<sup>[14]</sup>, um seine NMR-Daten als Kriterium für die Unterscheidung von **24a** nutzen zu können.



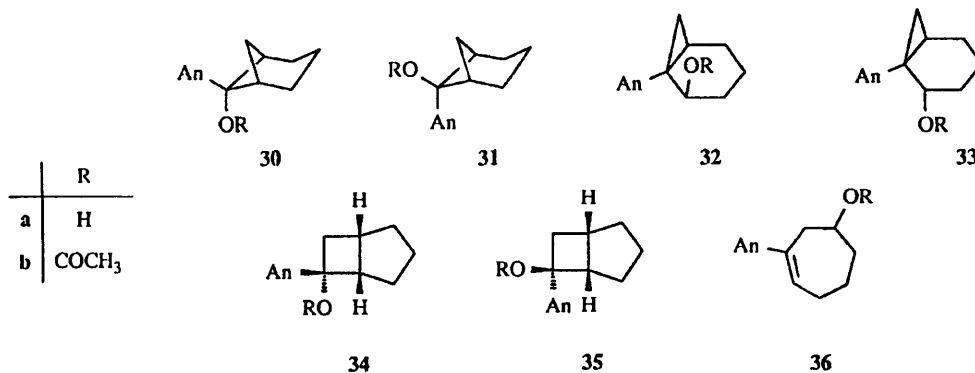
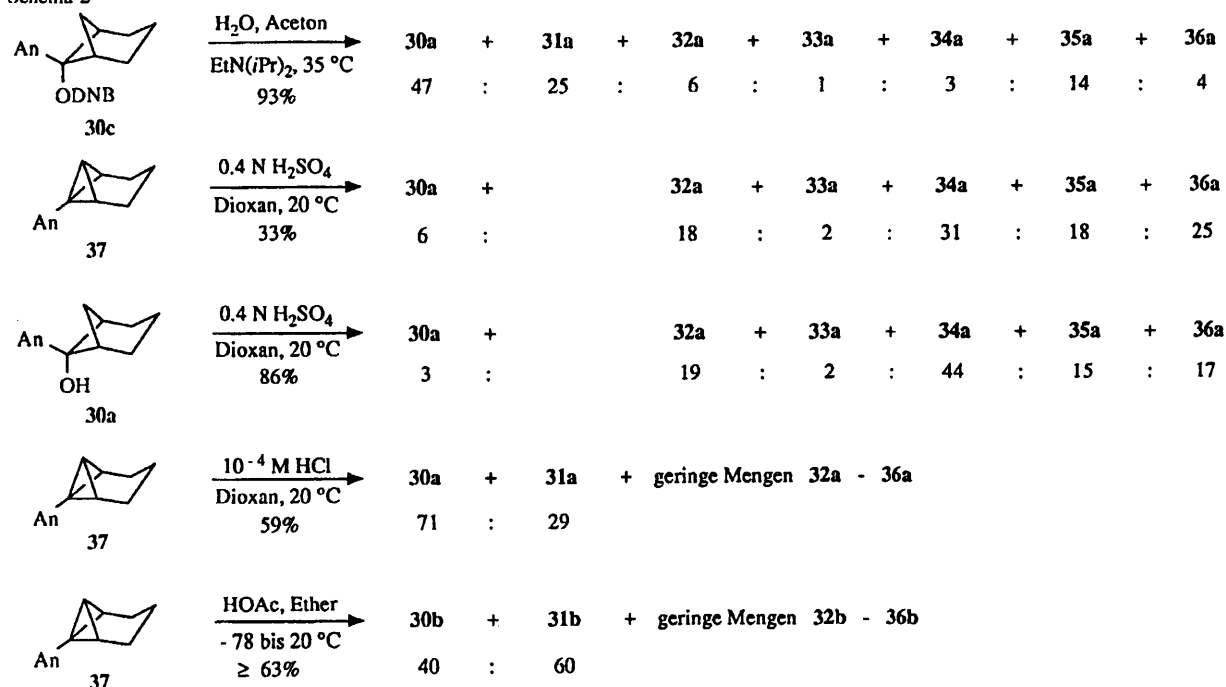
Zur Ermittlung der Konfiguration und zur Zuordnung der Signale in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren haben wir NOE-Messungen bei den Alkoholen **20a**, **21a** und **25a** ausgeführt. Dies erfolgte zur Festlegung des OH-Signals in einem von sonstigen Banden freien Bereich in [D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel. Bei **20a** führte die Sättigung des *o*-H-Signals unter anderem zur 3proz. Erhöhung der Intensität der *anti*-7-H-Bande und zu keinem Effekt auf die Banden der 2-, 3- und 4-CH<sub>2</sub>-Gruppen. Als das *anti*-7-H-Signal gesättigt wurde, wuchs die Intensität der *o*-H-Linien um 2%. Diese Effekte beweisen die *exo*-Anordnung der Phenylgruppe. Die *endo*-Position der OH-Gruppe folgt auch aus der Wirkung der Sättigung ihrer Bande, d.h. der 3proz. Intensitätserhöhung eines Zwei-Protonen-Signals der 2-, 4-CH<sub>2</sub>-Gruppen, das somit von *endo*-2,4-H stam-

Tab. 3. <sup>13</sup>C-NMR-Chemische Verschiebungen von Norpinan-, Norcaran- und Bicyclo[3.2.0]heptan-Derivaten sowie von 3-Phenylcyclohept-3-en-1-ol und einigen Derivaten davon in CDCl<sub>3</sub>. Die Zuordnungen beruhen auf DEPT-Spektren sowie bei **28a** und **28b** auch auf <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-COSY-Spektren

Nr.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	weitere C
<i>Norpinan-Derivate</i>												
<b>20a</b> <sup>[a]</sup>	42.0	23.6	13.9	23.6	42.0	75.7	21.3	145.6	126.2	128.3	127.2	-
<b>20b</b>	42.0	24.8	13.9	24.8	42.0	84.8	22.6	140.6	127.1	128.2	128.0	[b]
<b>20d</b> <sup>[a]</sup>	40.3	23.8	14.7	23.8	40.3	80.2	21.0	142.7	127.1	127.8	126.9	50.6
<b>28a</b>	42.6	28.1	13.8	28.1	42.6	82.1	30.0	142.7	125.8	128.7	127.2	-
<b>28b</b>	41.4	28.1	13.5	28.1	41.4	94.6	29.8	136.4	128.7	128.0	128.3	[b]
<b>28d</b>	39.5	27.9	14.0	27.9	39.5	86.7	30.5	138.5	127.5	127.9	127.0	49.9
<b>29</b>	57.3	33.7	17.3	33.7	57.3	212.5	24.8	-	-	-	-	-
<b>30a</b>	42.3	23.7	14.0	23.7	42.3	75.5	21.4	137.9	127.4	113.7	158.8	55.2
<b>30b</b>	41.7	24.4	13.9	24.4	41.7	81.4	22.6	138.9	128.1	113.2	158.4	21.8, 54.8, 170.0
<b>30c</b>	42.1	24.8	14.0	24.8	42.1	84.7	22.7	132.5	128.6	113.6	159.2	55.2, [b]
<b>31a</b>	42.8	28.2	13.8	28.2	42.8	81.9	29.9	135.2	127.1	114.1	158.7	55.2
<b>31b</b>	40.9	27.7	13.3	27.7	40.9	90.2	29.4	134.0	129.8	113.0	158.5	21.8, 54.8, 170.0
<b>39</b> <sup>[c]</sup>	49.2	25.7	14.4	25.7	49.2	81.2	57.7	146.0	126.3	128.3	127.2	-
<i>Norcaran-Derivate</i>												
<b>21a</b>	32.6	72.6	29.9	21.2	23.4	22.6	15.0	146.2	128.4, 128.7	126.2	-	-
<b>21d</b>	29.6	80.9	27.5	18.7	23.6	21.9	13.9	147.8	128.2, 128.4	125.8	-	56.5
<b>22a</b>	31.5	68.3	28.1	18.5	22.7	17.1	15.1	144.2	130.0	128.5	126.7	-
<b>22d</b>	[d]	78.7	27.8	18.7	22.2	17.5	15.3	145.5	129.4	127.7	125.7	57.2
<b>32a</b>	32.1	73.1	29.8	21.4	23.5	22.5	15.0	138.4	129.9	113.8	158.1	55.3
<b>33a</b>	30.7	68.5	28.1	18.5	22.8	17.3	15.2	136.2	131.1	114.0	158.4	55.3
<i>Bicyclo[3.2.0]heptan-Derivate</i>												
<b>23a</b>	31.2	25.9, 26.6, 32.7			50.9	72.7	41.6	148.9	124.3	128.3	126.6	-
<b>24a</b>	32.5	24.8, 28.3, 32.2			51.8	77.7	35.9	143.1	126.1	128.1	127.1	-
<b>34a</b>	31.0	25.9, 26.6, 32.7			50.8	72.4	41.5	141.2	125.7	113.6	158.3	55.3
<b>35a</b>	32.5	24.8, 28.5, 32.2			51.8	77.6	36.4	135.6	127.4	113.6	158.7	55.2
<i>3-Phenylcyclohept-3-en-1-ol und Derivate davon</i>												
<b>25a</b>	68.5	41.17 <sup>[e]</sup>	138.9	131.8	28.2	23.3	41.24 <sup>[e]</sup>	144.3	125.8	128.2	126.6	-
<b>25b</b> <sup>[f]</sup>	74.4	37.5 <sup>[e]</sup>	137.9	132.3	27.8	23.6	37.9 <sup>[e]</sup>	143.6	125.7	128.3	126.8	[b]
<b>25d</b>	78.1	37.8 <sup>[e]</sup>	139.1	131.6	28.1	24.1	37.9 <sup>[e]</sup>	144.5	125.7	128.2	126.5	56.2
<b>25e</b>	80.1	38.6 <sup>[e]</sup>	137.3	132.5	27.5	23.9	38.8 <sup>[e]</sup>	144.5	125.5	128.2	126.7	[g]
<b>36a</b>	68.4	41.16 <sup>[e]</sup>	138.2 <sup>[h]</sup>	130.3	28.1	23.4	41.22 <sup>[e]</sup>	136.3 <sup>[h]</sup>	126.9	113.6	158.5	55.3

<sup>[a]</sup> Diese Daten stimmen mit denen in Lit.<sup>[15]</sup> überein. – <sup>[b]</sup> DNB: 122.0–122.2 (C-4), 129.2–129.4 (C-2,6), 134.4–135.3 (C-1), 148.6 (C-3,5), 160.6–161.8 (C=O). – <sup>[c]</sup> Im Vergleich zum systematischen Namen sind C-6 und C-7 vertauscht. – <sup>[d]</sup> Wegen der Signale von Verunreinigungen nicht sicher lokalisierbar. – <sup>[e]</sup> Zuordnung austauschbar. – <sup>[f]</sup> Diese Daten stimmen mit denen in Lit.<sup>[17]</sup> überein. – <sup>[g]</sup> Ts: 21.6 (CH<sub>3</sub>), 127.8, 129.8 (C-2,6, C-3,5), 134.2, 143.1 (C-1, C-4). – <sup>[h]</sup> Zuordnung austauschbar.

Schema 2

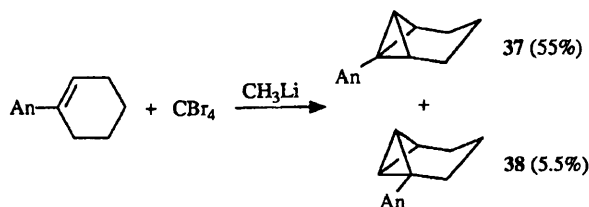


men muß. Bei **21a** hatte die Sättigung der 2-H-Bande die Intensitätserhöhung des *o*-H- und eines 3-H-Signals (wohl *exo*-3-H) zur Folge, aber keinen Effekt auf das Doppeldublett von *endo*-7-H. Dagegen ergab die Sättigung des letzteren eine 5proz. Intensitätserhöhung der Bande der OH-Gruppe, was deren *endo*-Anordnung belegt. Bei **25a** stützen die NOE-Messungen die in Tab. 2 angegebenen Zuordnungen. Dementsprechend liegen dieser Alkohol und seine Derivate in der in Tab. 2 dargestellten Sesselform mit der OH- bzw. OR-Gruppe in äquatorialer Position vor. Die sehr unterschiedlichen Größen der verschiedenen Vicinalkopplungen eines jeden der Protonen an C-1,2,5,6,7 bilden die Grundlage für diesen Konformationsvorschlag.

Im Vergleich zu seinem Diastereomer **20a** manifestiert sich die Stellung der Phenylgruppe des Norpinanols **28a** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum besonders augenfällig: Das Signal eines 3-H erscheint mit  $\delta = 0.91$  bei ungewöhnlich hohem Feld (**20a**: 1.61, 1.75). Offenbar handelt es sich um *endo*-3-H, das die abschirmende Wirkung des Ringstroms der *endo*-Phenylgruppe erfährt. *anti*-7-H absorbiert in **20a** verglichen mit **28a** bei relativ hohem Feld ( $\delta = 1.39$  bzw. 2.69).

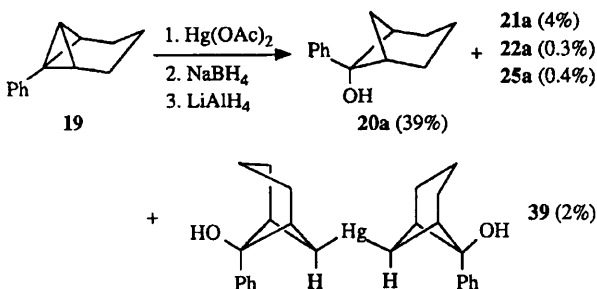
Wiberg und Chen<sup>[14]</sup> hatten außer **20b** auch die entsprechende 4-Anisylverbindung **30c** hydrolysiert und als Produkte **30a**, **31a**, **34a** und eine nicht identifizierte Komponente im Verhältnis 50:22:17:11 angegeben. Wir konnten die überwiegende Bildung der diastereomeren Norpinanole **30a** und **31a** bestätigen. Als dritte Komponente fanden wir allerdings nicht **34a**, sondern **35a** und darüber hinaus kleine Mengen **32a**, **33a**, **34a** und **36a** (Schema 2).

Aufgrund der Verwandtschaft der Produktverhältnisse bei der Hydrolyse von **20b** und der Hydratisierung von **19** erwarteten wir bei der Hydratisierung von 1-(4-Anisyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**37**) ebenfalls **30a** und **31a** als Hauptprodukte. Nach der Methodik von Moore et al.<sup>[19a]</sup> und analog der Synthese von **19**<sup>[13]</sup> stellten wir **37** aus 1-(4-Anisyl)cyclohexen im Eintopf-Verfahren dar. Mit 60% Ausbeute fiel dabei ein 10:1-Gemisch aus **37** und dem 2-(4-Anisyl)-Isomer **38** an, das bei allen Reaktionen als solches eingesetzt wurde.

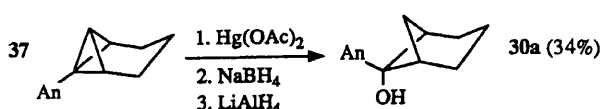


Die Umsetzung von 37 mit 0.4 N wäßriger Schwefelsäure lieferte die sechs Alkohole 30a und 32a–36a, wobei die Umlagerungsprodukte weit überwogen und das Norpinanol 30a nur einen Anteil von 6% hatte (Schema 2). Dann stellte sich aber heraus, daß 30a und wohl auch sein Diastereomer 31a bei pH 0–1 nicht stabil sind. So führte die Behandlung von 30a mit 0.4 N wäßriger Schwefelsäure zu einem Gemisch ähnlicher Zusammensetzung wie die Hydratisierung von 37.

Daraufhin ließen wir  $10^{-4}$  N Salzsäure auf 37 einwirken und erhielten ein Gemisch, das im wesentlichen aus 30a und 31a im Verhältnis 71:29 bestand und die umgelagerten Alkohole 32a–36a nur in untergeordneten Mengen enthielt (Schema 2). Auch bei der Addition von Essigsäure an 37 spielte die Gerüst-Umlagerung keine bedeutende Rolle. Die Acetate 30b und 31b bildeten sich im Verhältnis 40:60 und daneben geringe Mengen an 32b–36b. Zur Charakterisierung wandelten wir die Acetate mit  $\text{LiAlH}_4$  in Alkohole um und isolierten durch Blitzchromatographie reines 30a und reines 31a mit 25 bzw. 38% Ausbeute.



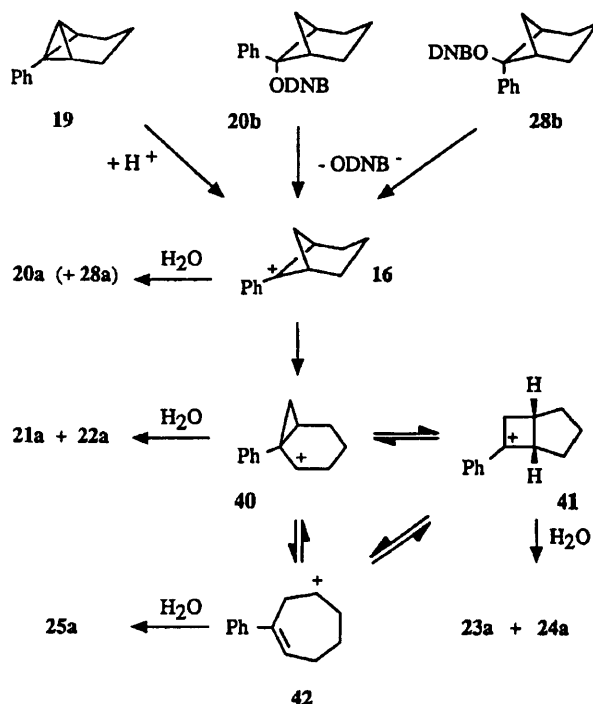
Die Umsetzung des Phenyltricycloheptans 19 mit Quecksilber(II)-acetat in Wasser/Tetrahydrofuran und die Behandlung des Produktgemisches zuerst mit  $\text{NaBH}_4$  und dann mit  $\text{LiAlH}_4$  führten zu 39% 20a und 2% Bisnorpinylquecksilber 39 sowie zu geringen Mengen an 21a, 22a und 25a. Dies ist der beste Weg zu 20a (vgl. Lit.<sup>[14]</sup>), das so aus 1-Phenylcyclohexen in nur zwei Stufen mit 29% Gesamtausbeute zugänglich ist. Nach Abschluß unserer Arbeiten wurde die Darstellung von 20a und 39 aus 19 von Razin et al.<sup>[15]</sup> publiziert. Konstitution und Konfiguration von 39 ergeben sich eindeutig aus den NMR-Spektren. Insbesondere belegt die Triplett-Feinstruktur des 6-H-Signals die *endo*-Anordnung des Quecksilber-Atoms.



Analog zu 19 wurde auch das Anisyltricycloheptan 37 oxymycuriert, was mit 34% Ausbeute das Norpinanol 30a erbrachte. Sein Diastereomer 31a war nicht nachweisbar.

### Diskussion

Durch die Charakterisierung der Norpinan-Derivate 20a, 20d und 28d als Produkte der Säure-katalysierten Additionen an 19 wird ein Kation mit nicht umgelagertem Gerüst nachgewiesen. Die Bildung der diastereomeren Ether 20d und 28d spricht für die klassische Struktur 16 dieses Kations. Das Diastereomere 28a von 20a entging wohl aufgrund seiner kleinen Menge der Beobachtung. Überträgt man das *endo/exo*-Verhältnis der entsprechenden Alkohole der Anisylreihe (30a:31a = 71:29) auf 20a/28a, so sollte der Anteil des letzteren am Alkoholgemisch 1.6% sein. Die nichtklassische Alternative zu 16 analog zu 1, 10 und 13 scheidet aus, da ein Nucleophil nur rückseitig zur noch partiell vorhandenen zentralen Bicyclobutan-Bindung angreifen sollte. Methanol dürfte also nur 20d, aber nicht 28d hervorbringen.



Im Sinne der Wagner-Meerwein-Umlagerung geht 16 offenbar sehr leicht in das Norcaryl-Kation 40 über, das die Alkohole 21a, 22a direkt und 23a–25a indirekt liefert. Sowohl 16 als auch 40 sind vorzüglich elektronisch stabilisiert, 16 als Benzyl- und 40 als Cyclopropylcarbinyll-Kation. Als Triebkraft für die Umlagerung wirkt wohl in erster Linie der Unterschied der Spannungsenergien von Norpinan (35.9 kcal mol<sup>-1</sup> [20]) und Norcaran (27.2 kcal mol<sup>-1</sup> [21]).

Weitere Wege zu 16 gehen von den Dinitrobenzoaten 20b und 28b aus, deren Hydrolysen die gleichen Alkohole ergeben wie die Hydratisierung von 19. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Hydrolysen sind praktisch gleich groß.

Wiberg et al. hatten **20b** und **28b** entsprechende Substrate mit einem Wasserstoffatom und einer Methylgruppe anstelle der Phenylgruppe solvolysiert und Geschwindigkeitsverhältnisse von  $4 \cdot 10^6$ <sup>[12]</sup> bzw.  $160$ <sup>[14]</sup> jeweils zugunsten der *endo*-Verbindung gefunden. Daraus folgt, daß die *exo*-Substrate energiereiche klassische Cyclobutyl-Kationen liefern, während die *endo*-Substrate entweder in Bicyclobutonium-Ionen (**1** bzw. sein 1-Methylderivat) oder durch Dissoziation verbunden mit [1,2]-C-Wanderung unmittelbar in 2-Norcaryl-Kationen übergehen. Bei **20b** und **28b** bringen die Phenylgruppen diese Unterschiede zum Verschwinden, was mit der Bildung des gleichen Kations **16** sehr gut in Einklang steht.

Im Sinne einer Wagner-Meerwein-Umlagerung steht das 2-Norcaryl-Kation **40** in Beziehung mit dem 6-Bicyclo-[3.2.0]heptyl-Kation **41**, das als Vorstufe der Alkohole **23a** und **24a** zu betrachten ist. Eine Cyclopropylcarbinyl- und eine Cyclobutyl-Homoallyl-Umlagerung wandelt **40** bzw. **41** in das 3-Cycloheptenyl-Kation **42** um, das formal die Vorstufe von **25a** ist.

Wiberg und Chen<sup>[14]</sup> hatten auch die Dinitrobenzoate **21b** und **23b** hydrolysiert und als Produkte die Alkohole **21a–24a** im praktisch gleichen Verhältnis beobachtet wie bei der Hydrolyse von **20b**. Daß **25b** bei den Reaktionen von **20b** und **28b** anfällt, beweist die geringe Reaktivität dieses sekundären, nicht aktivierten Substrats bei der Hydrolyse. Da es nicht gelang, **25b** zu hydrolysieren, setzten wir das Tosylat **25e** ein und erhielten die Alkohole **21a–25a** in einem Verhältnis, das dem bei der Hydrolyse von **20b** und **28b** sehr ähnlich ist. Das Norpinanol **20a** wurde aber nicht beobachtet. Diese Befunde legen nahe, daß S<sub>N</sub>1-Reaktionen von Substraten mit den Gerüsten von **21–25** die gleichen kationischen Zwischenstufen im gleichen Verhältnis, wahrscheinlich dem Gleichgewichtsverhältnis, hervorbringen. Wie das Fehlen von **20a** beweist, führt von diesen Kationen kein Weg zu **16**. Offenbar ist im Einklang mit den Spannungsenergien von Norpinan<sup>[20]</sup> und Norcaran<sup>[21]</sup> die Umlagerung von **16** in **40** in beträchtlichem Maße exergonisch und damit irreversibel.

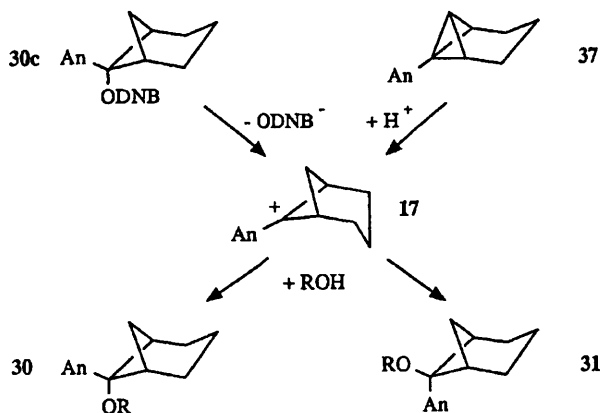
Die geringe Hydrolysegeschwindigkeit von **25b** spricht für die hohe Energie des klassischen sekundären Kations **42**. Möglicherweise ist **42** kein Energieminimum. An seiner Stelle ist das nichtklassische Kation **43** formulierbar, das zwischen **40** und **41** steht. Es müßte Zwischenstufe und nicht Übergangszustand sein, wenn es als Vorstufe für **25a** fungiert. An **43** lassen sich auch nucleophile Additionen an die Zwei-Elektronen-drei-Zentren-Bindung formulieren, deren Resultate **21a** und **23a** sind. Da aber auch **22a** und **24a** auftreten, macht **43** die klassischen Kationen **40** und **41** nicht überflüssig. Eine Überprüfung der Existenz von **43** als Zwischenstufe erscheint durch Hydrolyse von nicht racemischem **25e** als möglich, wobei **25a** unter Retention entstehen müßte.



Essigsäure ist ein schwächeres Nucleophil als Wasser. Bei ihrer Einwirkung auf **19** sollte das entstehende Kation **16** länger unbehelligt bleiben als in Gegenwart von Wasser und vollständig in **40** umlagern. Dies trifft zu, da als Folgeprodukte der zunächst gebildeten Acetate nur die Alkohole **21a**, **22a**, **25a** und **26a** gefunden wurden; **20a** trat nicht auf. Das Homoallylacetat **26c** dürfte durch Angriff von Essigsäure auf die Cyclopropan-CH<sub>2</sub>-Gruppe von **40** resultieren.

Als stärkeres Nucleophil lagert sich Methanol schneller als Wasser an das Kation **16**, dem somit weniger Zeit zur Umlagerung bleibt. Dies folgt aus dem mit 23% erheblich größeren Anteil an Produkten mit Norpinan-Struktur (**20d**, **28d**) bei der Säure-katalysierten Addition von Methanol bei 20°C im Vergleich zu der von Wasser. Daß bei -78°C der Anteil der Umlagerungsprodukte **21d**, **22d**, **25d** (59%) zugunsten von **20d**, **28d** (41%) stärker zurückgedrängt ist, wird durch die Kationenfolge **16** → **40** → **43**, **41** zwanglos erklärt.

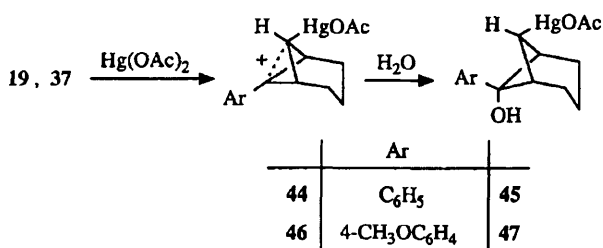
Eine 4-Anisylgruppe stabilisiert die positive Ladung eines kationischen Zentrums wesentlich besser als eine Phenylgruppe. Dies manifestiert sich in der um ca. 100°C niedrigeren Temperatur bei der Hydrolyse des 6-(4-Anisyl)-6-norpinyldinitrobenzoats **30c** im Vergleich zur entsprechenden Phenylverbindung **20b** und in der hauptsächlichen Bildung der nicht umgelagerten Alkohole **30a** und **31a**. Diese Alkohole entstehen auch weit überwiegend und in ähnlichem Verhältnis bei der Säure-katalysierten Addition von Wasser an das Anisyltricycloheptan **37**. Offenbar geht aus der Dissoziation von **30c** und aus der Protonierung von **37** das klassische Kation **17** hervor, das durch Wasser sowohl von der *endo*- als auch von der *exo*-Seite her angegriffen wird und so die diastereomeren Norpinanole **30a** und **31a** liefert. Im Falle von Essigsäure als Nucleophil ist das *exo*-Acetat **31b** sogar das Hauptprodukt.



Wegen der besseren Donor-Eigenschaft der Anisylgruppe ist **17** stabiler als **16**. Bei der Umlagerung in die 2-Norcaryl-Kationen geht die Wirkung der Arylgruppen auf das kationische Zentrum verloren, weshalb 1-Anisyl- und 1-Phenyl-2-norcaryl-Kation praktisch die gleiche Energie aufweisen dürften. Dies erklärt die höhere Aktivierungsbarriere der Umlagerung von **17** relativ zu der von **16**. Daß aber wie in der Phenylreihe eine Triebkraft für die Umlagerung besteht,



zeigt die weitgehende Umwandlung von **30a** in **32a–36a** bei  $\text{pH} \leq 1$ . Weil unter diesen Bedingungen die thermodynamische Stabilität entscheidet, werden bei der Hydratisierung von **37** mit 0.4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die Norpinanole **30a** und **31a** nur in geringer Menge bzw. nicht beobachtet. Die starke Säure sorgt für die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den tertiären Alkoholen **30a**, **31a**, **34a**, **35a**, während die Wege zu den sekundären **32a**, **33a**, **36a** wohl irreversibel sind. Erst bei pH 4 im wäßrigen Medium und im Fall von Essigsäure herrscht kinetische Kontrolle. Dies kommt auch durch das Verhältnis **34a**:**35a** zum Ausdruck. Bei der Hydrolyse von **30c** ( $\text{pH} > 7$ ) überwiegt **35a** klar, weil der Angriff von Wasser auf C-6 des 6-Anisylbicyclo[3.2.0]hept-6-yl-Kations von der *exo*-Seite her sterisch weniger behindert ist. Unter Gleichgewichtsbedingungen (**37** und **30a** bei  $\text{pH} \leq 1$  in Wasser) ist **34a** das Hauptprodukt, weil die Anisylgruppe aufgrund ihres größeren Raumanpruchs die sterisch freiere *exo*-Position stärker bevorzugt als die Hydroxylgruppe.



Die Solvoxymercurierung/Demercurierung von **19** liefert praktisch nur Produkte mit Norpinan-Struktur, d.h. das Norpinanol **20a** in Gegenwart von Wasser und dessen Methylether **20d** mit Methanol als Nucleophil<sup>[15]</sup>. Völlig analog verhält sich das Anisyltricycloheptan **37**. Die intermediären Kationen neigen also nicht zur Umlagerung. Den üblichen sterischen Verlauf des elektrophilen Angriffs auf das Bicyclobutan-System<sup>[2,3,11]</sup> belegt die Konfiguration des Nebenprodukts **39**. Es entsteht durch Reaktion des Mercurierungsprodukts **45**, das bei der Demercurierung **20a** erbringt, mit **19** unter Abspaltung des Acetat-Ions und Anlagerung von Wasser an das resultierende Kation.

Weil die Diastereomere **28a** und **31a** von **20a** bzw. **30a** nicht als Produkte beobachtet wurden, folgen für die kationischen Zwischenstufen die nichtklassischen Strukturen **44** bzw. **46**, die ein Nucleophil nur von der *endo*-Seite her aufnehmen können, d.h. am aryltragenden C-Atom rückseitig zur noch partiell vorhandenen zentralen Bicyclobutan-Bindung unter Verdrängung des mercurierten C-Atoms und Bildung von **45** bzw. **47**. Diese Schlußfolgerung entspricht der von Müller<sup>[11]</sup> bezüglich der Bildung von **12** und **15** beim Einsatz von unsubstituiertem Tricycloheptan **4** und seinem Methylderivat **14** und wurde auch von Razin et al.<sup>[15]</sup> gezogen.

Den Grund für die unterschiedlichen Strukturtypen von **16** und **17** auf der einen Seite und **44** und **46** auf der anderen sehen wir in der unterschiedlichen Elektronegativität von Wasserstoff und Quecksilber. Das Proton beansprucht aufgrund seiner höheren Elektronegativität bei der Bindung

an **19** und **37** das Elektronenpaar der zentralen Bicyclobutan-Bindung vollständig, das Quecksilber-Elektrophil nur teilweise. Durch letzteres wird das Bicyclobutan-Gerüst aufgrund der Donor-Fähigkeit der Arylgruppen in **44** und **46** nur so wenig gestört, daß die Umlagerung praktisch vollständig unterbleibt. Ist aber wie in **13** kein Donor-Substituent vorhanden, so tritt trotz des Quecksilber-Elektrophils die Umlagerung in das entsprechende 2-Norcaryl-Kation in den Vordergrund.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung und der CHEMETALL GmbH für Chemikalienspenden. The British Council und der Deutsche Akademische Austauschdienst ermöglichten die Zusammenarbeit der Gruppen in Swansea und Würzburg im Rahmen des ARC-Programms.

### Experimenteller Teil

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 200, AC 250 und WM 400. – MS: Varian MAT CH7 und Finnigan MAT 8200. – Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentatione Elemental Analyzer 1106. – Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop der Fa. Optische Werke C. Reichert AG, Wien. – GC: Carlo Erba Strumentatione GC 6000, Vega Series 2. – Das Kieselgel zur Blitzchromatographie hatte die Korngröße 0.032–0.063 mm. – IR-Spektren wurden von allen reinen Verbindungen mit einem Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spectrophotometer aufgenommen; sie zeigen die für die funktionellen Gruppen typischen Banden, Daten einzelner Verbindungen sind unten nicht angegeben.

Reaktion von 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**19**) mit wäßriger Schwefelsäure: Zu 1.25 g eines 13:1-Gemisches aus **19** (6.82 mmol) und 2-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan<sup>[13]</sup> in 60 ml Dioxan gab man 30 ml 0.4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und rührte 24 h bei 20°C. Dann neutralisierte man mit gesättigter  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und extrahierte mit Ether (4 × 70 ml). Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit  $\text{MgSO}_4$  und Einengen i. Vak. blieben 1.15 g gelbes Öl zurück, mit dem man eine Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/Essigester 3:1) ausführte. In der Reihenfolge der Elution ergaben sich: 2-Phenylbicyclo[4.1.0]hept-2-en (stammt aus 2-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan<sup>[13]</sup>), 56 mg 1:1-Gemisch aus *exo*-6-Phenylbicyclo[3.1.1]-**20a**, 2%) und *exo*-6-Phenylbicyclo[3.2.0]heptan-*endo*-6-ol (**23a**, 2%), 88 mg 1:1-Gemisch aus 1-Phenylbicyclo[4.1.0]heptan-*exo*-2-ol (**22a**, 3%) und *endo*-6-Phenylbicyclo[3.2.0]heptan-*exo*-6-ol (**24a**, 3%), 303 mg (24%) 1-Phenylbicyclo[4.1.0]heptan-*endo*-2-ol (**21a**), 210 mg (16%) 3-Phenylcyclohept-3-en-1-ol (**25a**). Durch erneute Blitzchromatographie (Bedingungen wie oben) des **22a/24a**-Gemisches wurde auch **22a** rein erhalten. Die in Schema 1 angegebene Produktzusammensetzung stützt sich auf die isolierten Ausbeuten sowie auf Intensitätsverhältnisse im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts.

**21a**: Farblose Kristalle, Schmp. 57°C. – MS (70 eV), *m/z* (%): 188 (11) [ $\text{M}^+$ ], 170 (100), 155 (37), 142 (63), 129 (64), 128 (33), 117 (45), 115 (49), 105 (41), 91 (98), 77 (42). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.83 (dd,  $J_{6,7} = 5.9$ ,  $J_{7,7} = 4.9$  Hz; *endo*-7-H), 1.03 (dd,  $J_{6,7} = 9.3$  Hz; *exo*-7-H), 1.08 (tdd,  $J = 12.7$ , 9.8, 2.2 Hz; 1-H), 1.26–1.38 (m, 2H), 1.46–1.60 (m, 2H), 1.76 (s; OH), 1.79 (m; *exo*-3-H), 2.03 (m, 1H), 4.18 (dd,  $J_{2,3endo} = 9.7$ ,  $J_{2,3exo} = 5.7$  Hz; 2-H), 7.19 (tt; *p*-H), 7.29 (m; *m*-H), 7.32 (m; *o*-H); die Zuordnung beruht auf NOE-Messungen. – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3.

**22a**: farbloses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.61 (dd,  $J_{6,7} = 5.5$ ,  $J_{7,7} = 4.6$  Hz; *endo*-7-H), 0.83 (dd,  $J_{6,7} = 9.3$  Hz; *exo*-7-H), 1.13–1.85 (m, 7H), 2.18 (m, 1H), 4.33 (t, Linienabstand 3.0 Hz; 2-H), 7.17–7.42 (m;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3.

**24a**, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.15–1.80 (m, 5H), 1.93 (m, 2H), 2.20 (ddd, *J*<sub>7,7</sub> = 13.3, *J*<sub>1,7</sub> = 8.8, *J*<sub>5,7</sub> = 3.4 Hz; *exo*-7-H), 2.31 (dd, *J*<sub>1,7</sub> = 6.6 Hz; *endo*-7-H), 2.97 (m), 3.03 (m) (1,5-H), 7.15–7.40 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3.

**25a**: farblose Kristalle, Schmp. 79°C. – MS (70 eV), *m/z* (%): 188 (34) [M<sup>+</sup>], 170 (94), 155 (71), 142 (100), 141 (32), 131 (36), 129 (100), 128 (50), 118 (39), 117 (32), 115 (56), 91 (81), 77 (36). – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 2, 3.

Charakterisierung von **20a** und **23a**: siehe unten.

**Hydrolyse von *exo*-6-Phenylbicyclo[3.1.1]hept-endo-6-yl-3,5-dinitrobenzoat (20b)**: Aus **20a** (siehe unten) wurde unter den üblichen Bedingungen mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin **20b** hergestellt, farblose Kristalle, Schmp. 128°C (aus *n*-Hexan, Lit.<sup>[14]</sup> 145–147°C). – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 3. – In einem Laborautoklaven wurden 400 mg (1.05 mmol) **20b** und 270 mg (2.09 mmol) Ethyldiisopropylamin in 32 ml Aceton und 8 ml Wasser 2 h auf 140°C erhitzt. Aus der resultierenden violetten Lösung entfernte man das Aceton i. Vak., sättigte den Rückstand mit NaCl und extrahierte mit Ether (4 × 40 ml). Die vereinigten Etherphasen wusch man mit 20 ml eiskalter 10proz. Salzsäure, 20 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 20 ml gesättigter NaCl-Lösung. Nach Trocknen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Einengen i. Vak. blieben 194 mg gelbes Öl zurück. Die Blitzchromatographie (Bedingungen wie oben) ergab in der Reihenfolge der Elution: 27 mg 1:2:1-Gemisch aus **20a** (3%), **23a** (6%) und 3-Phenylcyclohept-3-en-1-yl-3,5-dinitrobenzoat (**25b**, 3%), 33 mg 1.0:1.5-Gemisch aus **22a** (7%) und **24a** (10%), 48 mg (25%) **21a** und 49 mg (25%) **25a**. Die aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Rohprodukts ermittelte Zusammensetzung ist sehr ähnlich. – Charakterisierung von **25b**: siehe unten.

**endo-6-Phenylbicyclo[3.1.1]heptan-*exo*-6-ol (28a)**: Zur Lösung von 1.00 g (3.74 mmol) *syn*-7-Brom-endo-6-phenylbicyclo[3.1.1]heptan-*exo*-6-ol (**27a**)<sup>[15,16]</sup> in 20 ml wasserfreiem Cyclohexan gab man unter Stickstoff 1.40 g (3.99 mmol) Triphenylzinnhydrid und 20 mg Azobisisobutyronitril (AIBN) und erhitzte 4 h unter Rückfluß, wobei nach 2 h weitere 20 mg AIBN zugegeben wurden. Dann engte man i. Vak. ein und unterwarf den Rückstand der Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Essigester 10:1). Das anfallende feste **28a** wurde aus *n*-Hexan umgelöst: 603 mg (86%) farblose Kristalle, Schmp. 93–95°C. – MS (70 eV), *m/z* (%): 188 (2) [M<sup>+</sup>], 133 (18), 105 (30), 77 (10), 69 (12), 68 (47), 55 (21), 42 (17), 41 (100), 39 (16). – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 3. – C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O (188.3): ber. C 82.94, H 8.57; gef. C 82.74, H 8.25.

**endo-6-Phenylbicyclo[3.1.1]hept-*exo*-6-yl-3,5-dinitrobenzoat (28b)**: Herstellung aus **28a** und 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin unter den üblichen Bedingungen, Ausb. 40%, farblose Kristalle, Schmp. 121–122°C (aus *n*-Hexan). – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 3. – C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (382.4): ber. C 62.82, H 4.75, N 7.33; gef. C 63.10, H 4.76, N 7.40.

**Hydrolyse von 28b**: Ausführung der Reaktion und Aufarbeitung wie bei der Hydrolyse von **20b**. Das Ergebnis zeigt Schema 1.

**Kinetische Messungen zur Hydrolyse von 20b und 28b**: Die Substrate wurden in wäßrigem Aceton (80 Vol.-% Aceton) in Gegenwart von 2,6-Lutidin oder Ethyldiisopropylamin bei 75.0°C zur Reaktion gebracht; folgende *k*-Werte wurden ermittelt: **20b**: (2.45 ± 0.15) · 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>; **28b**: (1.6 ± 0.4) · 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup>.

Die Meßdaten wurden mit Hilfe der Konduktometrie und HPLC-analytisch, wie früher beschrieben<sup>[22]</sup>, gewonnen. Der Literaturwert für **20b** bei 75.0°C beträgt 4.2 · 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup><sup>[14]</sup>.

**3-Phenylcyclohept-3-en-1-yl-3,5-dinitrobenzoat (25b)**: Herstellung aus **25a**, dessen Isolierung als Produkt der Säure-katalysierten Anlagerung von Wasser an **19** oben beschrieben ist, und 3,5-Dinitro-

M. Christl, E. Gerstner, R. Kemmer, G. Llewellyn, T. W. Bentley

benzoylchlorid in Pyridin unter den üblichen Bedingungen; Ausb. 65%, farblose Kristalle, Schmp. 115–116°C (aus CCl<sub>4</sub>) (Lit.<sup>[17]</sup> 93–95°C; Bildung als Nebenprodukt der Acetolyse von **23b**). Die spektroskopischen Daten sind in Einklang mit den Angaben in Lit.<sup>[17]</sup> – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 2, 3.

**3-Phenylcyclohept-3-en-1-yl-*p*-toluolsulfonat (25e)**: Herstellung aus **25a** und *p*-Toluolsulfonylchlorid unter Routine-Bedingungen, Ausb. 58%, farblose Nadeln, Schmp. 114–115°C (Zers.) (aus *n*-Hexan). – MS (70 eV), *m/z* (%): 342 (2) [M<sup>+</sup>], 171 (16), 170 (100), 169 (10), 155 (36), 143 (12), 142 (51), 141 (17), 129 (24), 128 (16), 115 (14), 92 (11), 91 (55), 65 (10). – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 2, 3. – C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>S (342.5): ber. C 70.15, H 6.48; gef. C 70.23, H 6.66.

**Hydrolyse von 25e**: Ausführung der Reaktion wie bei der Hydrolyse von **20b**, jedoch wurde 2 h auf 100 statt 140°C erhitzt. Die Aufarbeitung durch Blitzchromatographie erfolgte wie dort beschrieben; das Resultat zeigt Schema 1.

**Reaktion von 19 mit Essigsäure**: Zu 1.00 g eines 13:1-Gemisches aus **19** (5.45 mmol) und seinem 2-Phenylisomer in 5 ml wasserfreiem Ether gab man bei –75°C unter Rühren 900 mg (15.0 mmol) wasserfreie Essigsäure in 5 ml wasserfreiem Ether und ließ die Lösung innerhalb von 2 h auf 20°C erwärmen. Nach 1 h bei 20°C neutralisierte man mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, wusch die Etherphase mit Wasser und trocknete sie mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Einengen i. Vak. lieferte 984 mg eines gelblichen Öls, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein komplexes Gemisch anzeigte, dessen chromatographische Trennung an SiO<sub>2</sub> mit verschiedenen Laufmitteln jedoch nicht möglich war. Man tropfte daher 491 mg dieses Gemisches unter Rühren und Kühlung mit Eis zu 76 mg (2.00 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 5 ml wasserfreiem Ether unter Stickstoff. Man rührte noch 1 h unter Kühlung, erhitze dann 30 min unter Rückfluß, hydrolysierte vorsichtig, trennte die Phasen, extrahierte die Wasserphase mit Ether (3 × 20 ml), trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte i. Vak. ein. Das resultierende gelbliche Öl (353 mg) wurde durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Essigester 3:1) getrennt. In der Reihenfolge der Elution ergaben sich: 5 mg (1%) **22a**, 114 mg 13:1-Gemisch aus **21a** (21%) und (2-Phenylcyclohex-2-en-1-yl)methanol (**26a**, 2%), 20 mg (4%) **25a**. Diese Produktverteilung zeigt Schema 1.

**26a**, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.22–2.10 (m, 5H), 2.10–2.23 (m; 4-H<sub>2</sub>), 2.88 (m; 1-H), 3.41 (<sup>2</sup>*J* = 11.0, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz), 3.44 (<sup>3</sup>*J* = 3.5 Hz) (AB-Teil eines ABX-Spektrums; OCH<sub>2</sub>), 6.00 (td, *J*<sub>3,4</sub> = 3.9, *J*<sub>1,3</sub> = 1.3 Hz; 3-H), 7.12–7.37 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.5 (t; C-5), 25.0, 25.9 (2 t; C-4,6), 38.7 (d; C-1), 64.2 (t; OCH<sub>2</sub>), 126.0, 126.6 (2 d; 2 der 3 Signale von C-3, *o*- und *p*-C), 137.9 (s; C-2), 142.1 (s; *i*-C); die Signale der weiteren C-Atome konnten wegen der Banden von **21a** nicht sicher lokalisiert werden.

**Reaktion von 19 mit angesäuertem Methanol**: Man löste 1 Tropfen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 20 ml wasserfreiem Methanol, tropfte bei 20°C unter Rühren langsam eine Lösung von 2.00 g eines 13:1-Gemisches aus **19** (10.9 mmol) und seinem 2-Phenylisomer in 5 ml wasserfreiem Methanol zu, rührte noch 1 h bei 20°C, neutralisierte mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, extrahierte das Gemisch mit Ether (4 × 50 ml), trocknete die vereinigten Etherphasen mit MgSO<sub>4</sub> und engte i. Vak. ein. Die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit (1.50 g, 63%) bestand laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im wesentlichen aus den Methylethern **20d**–**22d**, **25d** und **28d** sowie 2-Phenylbicyclo[4.1.0]hept-2-en (stammt aus 2-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan) im Verhältnis 16:43:7:19:5:10. Weitere, in geringer Menge vorhandene Methylether konnten nicht identifiziert werden. Ein bei –78°C ausgeführtes Experiment lieferte **20d**–**22d**, **25d** und **28d** im Verhältnis 34:40:6:13:7. Durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Essigester 3:1) wurde das Gemisch in zwei Fraktionen getrennt: **21d**,

**25d** (kleinerer  $R_f$ -Wert) und **20d**, **22d**, **28d**, 2-Phenyltricyclo[4.1.0]-hept-2-en (größerer  $R_f$ -Wert). Die präparative Gaschromatographie (Säulenlänge: 3 m, 20% Carbowax auf Trägermaterial, 180°C) führte zur Isolierung geringer Mengen eines **20d/22d/28d**-Gemisches sowie von **21d** und **25d** als praktisch reine Isomere in Form farbloser Flüssigkeiten. –  $C_{14}H_{18}O$  (202.3): ber. C 83.12, H 8.97; gef. **20d/22d/28d**: C 83.34, H 9.19; **21d**: C 82.39, H 9.13; **25d**: C 81.74, H 9.13.

**20d**,  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR: Tab. 1, 3. – In Lit.<sup>[15]</sup> ist die Darstellung von reinem **20d** aus **19** durch Methoxymercurierung/Demercurierung beschrieben.

**21d**, MS (70 eV),  $m/z$  (%): 202 (6%) [ $M^+$ ], 170 (100), 155 (34), 142 (54), 141 (23), 129 (41), 128 (24), 117 (20), 115 (33), 91 (48), 77 (21), 71 (27). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.92 (dd,  $J_{6,7}$  = 5.9,  $J_{7,7}$  = 4.5 Hz; *endo*-7-H), 1.12 (dd,  $J_{6,7}$  = 9.1 Hz; *exo*-7-H), 1.17–1.85 (m, 6H), 1.96 (m, 1H), 3.26 (s;  $OCH_3$ ), 3.83 (t, Linienabstand 6.1 Hz; 2-H), 7.11–7.35 (m;  $C_6H_5$ ). –  $^{13}C$ -NMR: Tab. 3.

**22d**,  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.59 (dd,  $J_{6,7}$  = 5.5,  $J_{7,7}$  = 4.7 Hz; *endo*-7-H), 0.78 (dd,  $J_{6,7}$  = 9.3 Hz; *exo*-7-H), 1.15–1.97 (m, 6H), 2.14 (m, 1H), 3.02 (s;  $OCH_3$ ), 3.78 (t, Linienabstand 3.3 Hz; 2-H), 7.10–7.40 (m;  $C_6H_5$ ). –  $^{13}C$ -NMR: Tab. 3. – In Lit.<sup>[15]</sup> sind die  $^1H$ -NMR-Daten eines **21d/22d**-Gemisches nur sehr pauschal angegeben.

**25d**, MS (70 eV),  $m/z$  (%): 202 (19) [ $M^+$ ], 170 (100), 155 (49), 142 (71), 141 (27), 129 (57), 128 (33), 115 (36), 91 (47), 84 (37), 77 (25), 71 (51), 41 (26). –  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR: Tab. 2, 3.

Charakterisierung von **28d**: siehe nächster Versuch.

*exo*-6-Methoxy-*endo*-6-phenylbicyclo[3.1.1]heptan (**28d**): Wie bei der Synthese von **28a** aus **27a** wurde *syn*-7-Brom-*exo*-6-methoxy-*endo*-6-phenylbicyclo[3.1.1]heptan (**27b**)<sup>[15,16]</sup>, 100 mg, 0.36 mmol mit Triphenylzinnhydrid reduziert. Die destillative Aufarbeitung lieferte 60 mg (84%) **28d**, Sdp. 70–90°C (Kugelrohr)/0.005 Torr. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 202 (23) [ $M^+$ ], 201 (32), 170 (32), 155 (15), 147 (100), 142 (20), 129 (19), 117 (15), 115 (29), 91 (18), 77 (16). –  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR: Tab. 1, 3.

Darstellung von **20a** aus 6-Norpinanon (**29**): Aus 4.00 g (42.5 mmol) Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan<sup>[19]</sup> (**4**) wurde durch Oxymmercurierung/Demercurierung nach Müller<sup>[11]</sup> ein Gemisch von Alkoholen der Summenformel  $C_7H_{12}O$  (2.20 g, 46%) dargestellt, aus dem man durch Blitzchromatographie ( $SiO_2$ , Pentan/Essigester 3:1) 310 mg (7%,  $R_f$  = 0.41) *endo*-6-Norpinanol (**12**) abtrennte. Die folgende Oxidation wurde gemäß den Bedingungen in Lit.<sup>[23]</sup> ausgeführt: Unter Stickstoff gab man zu 0.15 ml (1.7 mmol) Oxalylchlorid in 3.5 ml wasserfreiem Dichlormethan bei –60°C 0.25 ml (3.2 mmol) wasserfreies Dimethylsulfoxid (DMSO) in 0.7 ml wasserfreiem Dichlormethan, rührte 2 min, tropfte dann langsam eine Lösung von 86 mg (0.77 mmol) **12** in 1.5 ml wasserfreiem Dichlormethan zu, worauf ein farbloser Niederschlag ausfiel, rührte 20 min, versetzte die Mischung noch bei tiefer Temperatur mit 1 ml wasserfreiem Triethylamin, rührte 5 min und ließ auf 20°C kommen. Man gab 7 ml Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die Wasserphase mit Dichlormethan (2  $\times$  7 ml), wusch die vereinigten organischen Phasen mit 2 N HCl (2  $\times$  15 ml), dann mit 10 ml gesättigter NaCl-Lösung und trocknete die organische Phase mit  $MgSO_4$ . Das Einengen erfolgte zunächst durch Destillation unter Normaldruck und dann bei 15 Torr. Es blieben 74 mg (88%) **29** als farblose Flüssigkeit zurück, das zwar bekannt ist<sup>[12]</sup>, von dem aber keine NMR-Daten publiziert sind. –  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR: Tab. 1, 3.

Wie beschrieben<sup>[14]</sup>, wurde **29** mit Phenyllithium zu einem 6-Phenyl-6-norpinanol umgesetzt, das sich als identisch mit dem aus **19** durch Oxymmercurierung/Demercurierung gewonnenen Produkt (**20a**, siehe unten) erwies.

*exo*-6-Phenylbicyclo[3.2.0]heptan-*endo*-6-ol (**23a**): Aus 7,7-Dichlorbicyclo[3.2.0]heptan-6-on<sup>[24]</sup> wurde nach einer allgemeinen Enthalo-genierungsmethode (Zn-Pulver, Essigsäure)<sup>[25]</sup> Bicyclo[3.2.0]heptan-6-on (33% Ausb.) hergestellt und dann nach Lit.<sup>[14]</sup> mit Phenylmagnesiumbromid zu **23a** umgesetzt, Schmp. 42–43°C. –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.40–1.70 (m, 3H), 1.82 (s; OH), 1.75–2.15 (m, 4H), 2.50–2.75 (m, 2H), 2.96 (m, 1H), 7.24 (tt; *p*-H), 7.35 (m; *m*-H), 7.53 (m; *o*-H). –  $^{13}C$ -NMR: Tab. 3.

Hydrolyse von *exo*-6-(4-Anisyl)bicyclo[3.1.1]hept-*endo*-6-yl-3,5-dinitrobenzoat (**30c**): Aus **30a** (siehe unten) wurde unter Routine-Bedingungen mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid in Pyridin **30c** hergestellt, gelbliche Kristalle, Schmp. 94°C (aus *n*-Hexan, Lit.<sup>[14]</sup> 94–95°C). –  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR: Tab. 1, 3. – 400 mg (0.970 mmol) **30c** wurden wie **20b** hydrolysiert, jedoch 12 h bei 35°C anstelle von 2 h bei 140°C. Man erhielt 216 mg eines gelben Öls, das laut  $^{13}C$ -NMR-Spektrum die Alkohole **30a**–**36a** in dem in Schema 2 angegebenen Verhältnis enthielt. Bei der Blitzchromatographie ( $SiO_2$ , Pentan/Essigester 3:1) fielen in der Reihenfolge der Elution an: 36 mg unverändertes **30c**, 101 mg 5:1-Gemisch aus *exo*-6-(4-Anisyl)bicyclo[3.1.1]- (**30a**, 43%) und *exo*-6-(4-Anisyl)bicyclo[3.2.0]heptan-*endo*-6-ol (**34a**, 9%), 3 mg (2%) 1-(4-Anisyl)bicyclo[4.1.0]heptan-*exo*-2-ol (**33a**), 49 mg 3:4-Gemisch aus *endo*-6-(4-Anisyl)bicyclo[3.1.1]- (**31a**, 11%) und *endo*-6-(4-Anisyl)bicyclo[3.2.0]heptan-*exo*-6-ol (**35a**, 14%), 13 mg (7%) 1-(4-Anisyl)bicyclo[4.1.0]heptan-*endo*-2-ol (**32a**) und 13 mg (7%) 3-(4-Anisyl)cyclohept-3-en-1-ol (**36a**). – Charakterisierung der Substanzen: siehe unten.

1-(4-Anisyl)- (**37**) und 2-(4-Anisyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**38**): Unter Stickstoff kühlte man eine Lösung von 2.00 g (10.6 mmol) 1-(4-Anisyl)cyclohexen<sup>[26]</sup> und 7.10 g (21.4 mmol) Tetrabrommethan in 80 ml wasserfreiem Petrolether (Sdp. 30–50°C) auf –75°C. Das in geringer Menge ausfallende Tetrabrommethan wurde mit möglichst wenig wasserfreiem Ether wieder in Lösung gebracht. Innerhalb von 50 min tropfte man unter Rühren 25.2 mmol Methylolithium (28.0 ml 0.9 N in Ether) zu, wobei sich die Lösung orangerot färbte. Dann ließ man auf –30°C erwärmen, tropfte weitere 25.2 mmol Methylolithium innerhalb von 40 min zu der inzwischen braunen Lösung, rührte weitere 30 min bei –30°C, ließ auf 0°C kommen und hydrolysierte. Man trennte die organische Phase ab, wusch sie bis zur neutralen Reaktion mit Wasser und trocknete sie mit  $Na_2SO_4$ . Nach Einengen i. Vak. destillierten bei 71°C/0.005 Torr 1.27 g (60%) einer farblosen Flüssigkeit, die in der Vorlage zu Kristallen mit Schmp. 32–33°C erstarrte. Die NMR-Spektren zeigten, daß **37** und **38** im Verhältnis 10:1 vorliegen. Das **37/38**-Gemisch war auch bei –18°C unter Stickstoff nur wenige Wochen haltbar. – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 200 (61) [ $M^+$ ], 185 (35), 172 (100), 169 (22), 157 (25), 141 (21), 128 (28), 121 (34), 115 (28), 91 (29), 77 (21). –  $C_{14}H_{16}O$  (200.3): ber. C 83.95, H 8.05; gef. C 83.57, H 8.14.

**37**,  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.30–1.55 (m, 6H), 1.72 (br. t,  $J_{2,7}$   $\approx$  3 Hz; 7-H), 2.93 (m; 2,6-H), 3.78 (s;  $OCH_3$ ), 6.82, 7.15 (2 m;  $C_6H_4$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 19.9 (d; C-7), 20.5 (t; C-3,5), 21.0 (t; C-4), 22.1 (s; C-1), 41.4 (d; C-2,6), 55.3 (q;  $OCH_3$ ), 113.8, 126.4 (2 d), 132.7, 157.2 (2 s) ( $C_6H_4$ ).

**38**,  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.30–1.55 (m, 4H), 1.70 (m; 3-H<sub>2</sub>), 1.77 (br. d,  $J_{1,6}$  = 2.9 Hz; 1,7-H), 2.41 (quint,  $J_{5,6}$  = 2.9 Hz; 6-H), 3.80 (s;  $OCH_3$ ), 6.82, 7.18 (2 m;  $C_6H_4$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 12.5 (d; C-1,7), 19.4 (t; C-4), 21.5 (t; C-5), 24.7 (t; C-3), 37.7 (d; C-6), 49.4 (s; C-2), 55.3 (q;  $OCH_3$ ), 113.4, 126.4 (2 d) ( $C_6H_4$ ); die Signale der quartären C-Atome von  $C_6H_4$  konnten wegen der Banden von **37** und Verunreinigungen nicht sicher lokalisiert werden.

Umsetzung von 1-(4-Anisyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (37) mit wäßriger Säure

a) 0.4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Zu 1.11 g eines 10:1-Gemisches aus 37 (5.04 mmol) und 38 in 60 ml Dioxan gab man 30 ml 0.4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und rührte 24 h bei 20°C. Dann neutralisierte man das Gemisch mit gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und extrahierte es mit Ether (3 × 80 ml). Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Einengen i.Vak. erhielt man 1.14 g gelbes Öl, mit dem eine Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Pentan/Essigester 4:1) ausgeführt wurde. In der Reihenfolge der Elution ergaben sich: 131 mg 1:6-Gemisch aus 30a (2%) und 34a (10%), 8 mg (1%) noch mit einer unbekannt Substanz verunreinigtes 33a, 66 mg (6%) 35a, 65 mg (6%) 32a und 88 mg (8%) 36a. Aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Rohprodukts leitete sich in etwa das gleiche Produktverhältnis ab. Vor diesen Alkoholen wurde ein Gemisch unpolarer Substanzen eluiert, in dem sich aufgrund des Vergleichs der NMR-Spektren mit denen von 2-Phenylbicyclo[4.1.0]hept-2-en<sup>[13]</sup> 2-(4-Anisyl)bicyclo[4.1.0]hept-2-en befand, das aus 38 entstanden war. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.71 (td, J<sub>1,7</sub> = J<sub>6,7</sub> = 5.7, J<sub>7,7</sub> = 4.2 Hz; endo-7-H), 0.93 (td, J<sub>1,7</sub> = J<sub>6,7</sub> = 8.2 Hz; exo-7-H), 5.71 (m; 3-H), die weiteren Signale konnten wegen der Banden der anderen Komponenten nicht sicher lokalisiert werden. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.2, 12.1, 13.8, 18.3, 21.0, 55.1, 113.4, 117.9, 126.2; die Signale der quartären C-Atome konnten nicht sicher lokalisiert werden.

32a: farblose Kristalle, Schmp. 62–63°C. – MS (70 eV), m/z (%): 218 (47) [M<sup>+</sup>], 200 (39), 172 (46), 159 (25), 147 (35), 135 (17), 134 (19), 133 (15), 121 (100), 115 (17), 108 (15), 91 (25), 77 (19). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.88 (≈ t, J<sub>6,7</sub> = 5.3 Hz; endo-7-H), 0.99 (dd, J<sub>6,7</sub> = 9.2, J<sub>7,7</sub> = 5.0 Hz; exo-7-H), 1.11 (m, 1H), 1.24–1.64 (m, 4H), 1.59 (s; OH), 1.80 (m, 1H), 2.05 (m, 1H), 3.79 (s; OCH<sub>3</sub>), 4.15 (ddm, J<sub>2,3endo</sub> = 9.0, J<sub>2,3exo</sub> = 5.5 Hz; 2-H), 6.85, 7.27 (2 m; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3. – C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (218.3); ber. C 77.03, H 8.31; gef. C 76.81, H 8.50.

33a, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.57 (dd, J<sub>6,7</sub> = 5.5 Hz, endo-7-H), 0.80 (dd, J<sub>6,7</sub> = 9.3, J<sub>7,7</sub> = 4.5 Hz; exo-7-H), 1.17–1.79 (m, 7H), 2.17 (m, 1H), 3.79 (s; OCH<sub>3</sub>), 4.27 (td, Linienabstände 3.2, 0.6 Hz; 2-H), 6.86, 7.29 (2 m; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3.

34a, <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.43–1.58 (m, 2H), 1.60 (br. dd, J<sub>2,2</sub> = 12.5, J<sub>2,3endo</sub> = 6.2 Hz; endo-2-H), 1.75–1.88 (m, 2H), 1.80 (ddd, J<sub>7,7</sub> = 12.9, J<sub>1,7</sub> = 6.4, J<sub>5,7</sub> = 1.0 Hz; endo-7-H), 1.94 (qt, J<sub>2exo,3</sub> ≈ J<sub>3,3</sub> ≈ J<sub>3,4exo</sub> ≈ 12.3, J<sub>2endo,3</sub> = J<sub>3,4endo</sub> = 6.5 Hz; endo-3-H), 2.08 (br. dd, J<sub>4,4</sub> = 12.5 Hz; endo-4-H), 2.54 (dq, J<sub>1,7exo</sub> = 8.9, J<sub>1,2exo</sub> ≈ J<sub>1,5</sub> ≈ 6.5 Hz; 1-H), 2.65 (ddd, J<sub>5,7</sub> = 3.0 Hz; exo-7-H), 2.95 (br. ddd, J<sub>4exo,5</sub> = 9.3 Hz; 5-H), 3.79 (s; OCH<sub>3</sub>), 6.88, 7.44 (2 m; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3.

35a: farblose Kristalle, Schmp. 70–71°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.19–1.60 (m, 6H), 1.99 (s; OH), 2.21 (ddd, J<sub>7,7</sub> = 13.2, J<sub>1,7</sub> = 8.7, J<sub>5,7</sub> = 2.9 Hz; exo-7-H), 2.29 (dd, J<sub>1,7</sub> = 6.7 Hz; endo-7-H), 2.86, 3.03 (2 m; 1,5-H), 3.80 (s; OCH<sub>3</sub>), 6.87, 7.22 (2 m; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 3.

36a: farblose Kristalle, Schmp. 76–77°C. – MS (70 eV), m/z (%): 218 (75) [M<sup>+</sup>], 200 (40), 199 (22), 185 (30), 173 (23), 172 (100), 169 (25), 159 (31), 148 (34), 133 (27), 121 (69), 115 (26), 91 (28), 77 (22). – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 2, 3. – C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (218.3); ber. C 77.03, H 8.31; gef. C 76.67, H 8.29.

b) 10<sup>-4</sup> M HCl: Zu 300 mg eines 10:1-Gemisches aus 37 (1.36 mmol) und 38 in 12 ml Dioxan gab man 6.1 ml 10<sup>-5</sup> M HCl und rührte 20 h bei 20°C. Die Analyse anhand eines Dünnschichtchromatogramms zeigte im wesentlichen unverändertes 37. Man gab daher ein Gemisch aus 0.64 ml 10<sup>-3</sup> M HCl und 0.9 ml Wasser zu, rührte weitere 24 h bei 20°C, neutralisierte dann mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, extrahierte das Gemisch mit Ether (4 × 30 ml),

trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO<sub>4</sub> und engte i.Vak. ein. Es blieben 176 mg (59%) eines farblosen Öls zurück, dessen NMR-Spektren 30a und 31a als weit überwiegende Hauptprodukte anzeigten. Die Auswertung der Signalhöhen im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum lieferte das in Schema 2 angegebene Produktverhältnis, wobei die Anteile von 32a–36a jeweils 5% nicht überstiegen. – Charakterisierung von 30a und 31a: siehe unten.

Behandlung von exo-6-(4-Anisyl)bicyclo[3.1.1]heptan-endo-6-ol (30a) mit 0.4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Zu 100 mg 30a (siehe unten) in 5 ml Dioxan gab man 2.5 ml 0.4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und rührte 24 h bei 20°C. Dann neutralisierte man das Gemisch mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, extrahierte es mit Ether (3 × 20 ml), trocknete die Extrakte mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und engte sie i.Vak. ein. Es blieben 86 mg eines gelblichen Öls zurück, das laut <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ein kaum verunreinigtes Gemisch der Alkohole 30a und 32a–36a in dem in Schema 2 angegebenen Verhältnis war.

Reaktion von 37 mit Essigsäure und Umwandlung der resultierenden Acetate in die entsprechenden Alkohole: Zu 400 mg eines 10:1-Gemisches aus 37 (1.82 mmol) und 38 in 5 ml wasserfreiem Ether gab man bei –75°C unter Rühren 120 mg (2.00 mmol) wasserfreie Essigsäure in 5 ml wasserfreiem Ether und ließ dann das Gemisch innerhalb von 2 h auf 20°C kommen. Nach 1 h bei 20°C engte man i.Vak. ein. Als Rückstand blieben 473 mg eines gelben Öls, das laut <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum im wesentlichen aus endo-6-(4-Anisyl)bicyclo[3.1.1]hept-exo-6-yl-acetat (31b), exo-6-(4-Anisyl)bicyclo[3.1.1]hept-endo-6-yl-acetat (30b) und 2-(4-Anisyl)bicyclo[4.1.0]hept-2-en im Verhältnis 3:2:1 bestand. Zahlreiche weitere Komponenten, wohl auch die Acetate 32b–36b, hatten höchstens einen Anteil von jeweils 5%. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR von 30b und 31b: Tab. 1, 3. – Das gelbe Öl wurde, wie oben bei den aus 19 und Essigsäure erhaltenen Acetaten beschrieben, mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert, wobei 380 mg eines farblosen Öls anfielen, das hauptsächlich aus 31a, 30a und 2-(4-Anisyl)bicyclo[4.1.0]hept-2-en im Verhältnis 5:3:1 und weiteren Komponenten, darunter wahrscheinlich 32a–36a, in geringen Mengen bestand. Durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Essigester 10:1) wurden 150 mg (38%) reines 31a und 99 mg (25%) reines 30a, jeweils nach Umlösen aus n-Hexan, erhalten. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 3.

31a: farblose Kristalle, Schmp. 85–86°C. – MS (70 eV), m/z (%): 218 (10) [M<sup>+</sup>], 200 (22), 185 (11), 172 (33), 163 (30), 150 (25), 136 (10), 135 (100), 132 (10), 121 (11), 77 (16), 55 (35). – C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (218.3); ber. C 77.03, H 8.31; gef. C 77.48, H 8.54.

Oxymercuration/Demercurierung von 1-Phenyltricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (19): 850 mg eines 13:1-Gemisches aus 19 (4.63 mmol) und seinem 2-Phenylisomer wurden in 10 ml Tetrahydrofuran/Wasser (1:1) mit 1.59 g (4.99 mmol) Hg(OAcOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> versetzt und 1 h bei 20°C gerührt. Dann gab man unter Kühlung mit Eis eine Lösung von 430 mg (11.4 mmol) NaBH<sub>4</sub> in 10 ml 1.5 M NaOH zu, rührte 20 min bei 0°C und 20 min bei 20°C, extrahierte danach das Gemisch mit Ether (2 × 20 ml), trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, versetzte sie unter Stickstoff und Kühlung mit Eis portionsweise mit 280 mg (7.38 mmol) LiAlH<sub>4</sub> und erhitze 80 min unter Rückfluß. Nach vorsichtiger Hydrolyse, Trennung der Phasen, Extraktion der wäßrigen Phase mit Ether (2 × 20 ml), Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Einengen i.Vak. blieben 670 mg gelbes Öl als Rückstand. Durch Zusatz von wenig Petrolether kristallisierten 65 mg (2%) Bis(syn-7-hydroxy-anti-7-phenylbicyclo[3.1.1]hept-endo-6-yl)quecksilber (39). Mit dem eingengten Filtrat wurde eine Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Gradientenelution mit Petrolether/Essigester 10:1 bis 3:1) ausgeführt. Dabei fielen zuerst 343 mg (39%) 20a an und dann verunreinigte Fraktionen, die 3 mg (0.3%) 22a, 40 mg (4%) 21a und 4 mg (0.4%) 25a enthielten.

**20a:** farblose Kristalle, Schmp. 36–37°C. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 3.

**39:** farblose Kristalle, Schmp. 165°C (Lit.<sup>[15]</sup> 185–186°C). – MS (CI mit Isobutan als Reaktantgas), *m/z* (%): 576, 575, 574, 573, 572, 571 (1.1, 1.6, 1.0, 1.2, 1.0, 0.5), 561, 560, 559, 558, 557, 556, 555 (1.5, 1.3, 5.1, 2.8, 3.9, 2.4, 1.6) [M<sup>+</sup> – OH], 373 (2), 188 (16), 187 (100), 171 (63), 105 (18), 89 (100). – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 3.

Razin et al.<sup>[15]</sup> erhielten aus 1.7 g **19** ohne Behandlung des Produkts der Oxymercurierung/Demercurierung mit LiAlH<sub>4</sub> 1.6 g (81%) eines Öls, das bei –5°C erstarrt und das sie aufgrund der Spektren als **20a** ansprachen. Das Bisnorpinanylquecksilber **39** stellten sie in einem separaten Versuch mit 11% Ausbeute her.

*Oxymercurierung/Demercurierung von 1-(4-Anisyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (37):* Man behandelte 1.00 g eines 10:1-Gemisches aus **37** (4.54 mmol) und **38** mit Hg(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, demercurierte das Produkt und arbeitete auf, wie für **19** beschrieben. Nach Einengen i. Vak. lagen 993 mg gelbes Öl vor, aus dem man durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Gradientenelution mit Pentan/Essigester 10:1 bis 2:1) 335 mg (34%) **30a** als farblose Kristalle, Schmp. 61–62°C, gewann. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Tab. 1, 3.

In einem zweiten Versuch (100 mg **37**) wurde die Mercurierung durch Zusatz von NaOH bei pH 7 vollzogen und auf die Behandlung des Demercurierungsprodukts mit LiAlH<sub>4</sub> verzichtet. Die NMR-Spektren des Rohprodukts zeigten als weit überwiegende Komponente **30a** und die Abwesenheit des Diastereomers **31a**. Ob **32a–36a** zu den Nebenprodukten gehörten, wurde nicht geklärt. Durch Blitzchromatographie gelang die Isolierung von **30a** mit 68% Ausbeute.

\* Herrn Professor Helmut Quast zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] Aus: E. Gerstner, Diplomarbeit und Dissertation, Univ. Würzburg, 1989 bzw. 1992.  
 [2] S. Hoz in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, 1987, S. 1121–1192 (Teil 2).  
 [3] K. B. Wiberg, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 571–579.  
 [4] W. G. Dauben, J. H. Smith, J. Saltiel, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 261–266.  
 [5] H. G. Richey, Jr. (S. 1201–1294), K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr., A. J. Ashe III (S. 1295–1345) in *Carbonium Ions* (Hrsg.: G. A. Olah, P. v. R. Schleyer), Vol. III, Wiley-Interscience, New York,

- 1972; H. C. Brown, P. v. R. Schleyer, *The Nonclassical Ion Problem*, Plenum Press, New York, 1977, S. 69–82.  
 [6] H.-U. Siehl, D. Lenoir, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* **4. Aufl.** **1990**, Bd. E19c, S. 409–439; M. Saunders, H. A. Jiménez-Vázquez, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 375–397.  
 [7] M. Saunders, H.-U. Siehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6868–6869, und zitierte Literatur; W. J. Brittain, M. E. Squillacote, J. D. Roberts, *ibid.* **1984**, *106*, 7280–7282. – [7c] P. C. Myhre, G. G. Webb, C. S. Yannoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8992–8994.  
 [8] W. Koch, B. Liu, D. J. DeFrees, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7325–7328; M. Saunders, K. E. Laidig, K. B. Wiberg, P. v. R. Schleyer, *ibid.* **1988**, *110*, 7652–7659.  
 [9] S. Hoz, M. Livneh, D. Cohen, *J. Org. Chem.* **1988**, *51*, 4537–4544.  
 [10] G. A. Olah, C. L. Jeuell, D. P. Kelly, R. D. Porter, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 146–156.  
 [11] E. Müller, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 1401–1412.  
 [12] K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3015–3019.  
 [13] R. Stangl, H. Jelinek-Fink, M. Christl, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 479–484.  
 [14] K. B. Wiberg, W.-f. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 3900–3905.  
 [15] V. V. Razin, N. Yu. Zadonskaya, Kh. T. Shamurzaev, *Zh. Org. Khim.* **1991**, *27*, 1253–1262; *Chem. Abstr.* **1992**, *116*, 128227k.  
 [16] E. Gerstner, R. Kemmer, M. Christl, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 381–391; nachstehend.  
 [17] C.-S. Hwang, W. Reusch, *Synthesis* **1989**, 428–434.  
 [18] P. G. Gassman, K. D. Olson, L. Walter, R. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4977–4979.  
 [19] [19a] W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2019–2020. – [19b] P. G. Gassman, G. D. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2090–2096.  
 [20] A. Greenberg, J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, 1978, S. 72.  
 [21] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312–322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312.  
 [22] T. W. Bentley, C. T. Bowen, D. H. Morten, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5466–5475, und zitierte Literatur; T. W. Bentley, G. E. Gream, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1776–1778.  
 [23] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165–185.  
 [24] L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde, P. Mollet, *Tetrahedron* **1971**, *27*, 615–633.  
 [25] E. Boerhorst, G. W. Klumpp, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1976**, *95*, 50–51; A. E. Greene, J.-P. Lansard, J.-L. Luche, C. Petrier, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 931–932.  
 [26] M. T. Davies, D. F. Dobson, D. F. Hayman, G. B. Jackman, M. G. Lester, V. Petrow, O. Stephenson, A. A. Webb, *Tetrahedron* **1962**, *18*, 751–761; D. J. Collins, T. F. Molinski, J. Sjövall, *Aust. J. Chem.* **1983**, *36*, 361–370.

[25/93]