

Darstellung phenylsubstituierter Derivate des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptans und des 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3-methenonaphthalins

Roland Stangl^[1], Hans Jelinek-Fink^[2] und Manfred Christl*

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Eingegangen am 21. September 1991

Key Words: Norcaranes, 7,7-dibromo- / 1*H*-Cyclopropa[*a*]naphthalenes, 1,1-dibromo-1a,2,3,7b-tetrahydro- / Carbene insertion / Bicyclo[1.1.0]butane derivatives / Bicyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptane derivatives

Preparation of Phenyl-Substituted Derivatives of Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane and 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3-methenonaphthalene

The phenyl derivatives **3**, **4**, and **13** of tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane (**1**) and **17**, **20**, and **22** of 1,2,3,4-tetrahydro-1,2,3-methenonaphthalene (**2**) have been prepared from the dibromocarbene adducts of 1-phenyl-1-cyclohexene, 3-phenyl-1-cyclohexene, 1,3-diphenyl-1-cyclohexene, 1,2-dihydro-2-phenylnaphthalene,

and 1,2-dihydro-2,3-diphenylnaphthalene, respectively, by treatment with methyllithium. The dibromocarbene adduct **10** of 1,6-diphenyl-1-cyclohexene reacts with methyllithium to give the bicyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptane **11**.

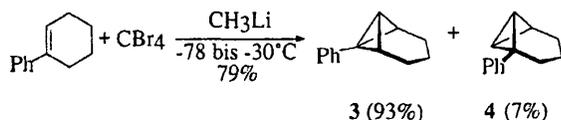
In einer kinetischen Studie haben wir den Mechanismus der Thermolyse des Bicyclobutan-Systems am Beispiel von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1**), 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3-methenonaphthalin (**2**) und einer Reihe ihrer Phenylderivate untersucht^[1-3]. Hier beschreiben wir die Synthese und Charakterisierung der Mehrzahl der Substrate.



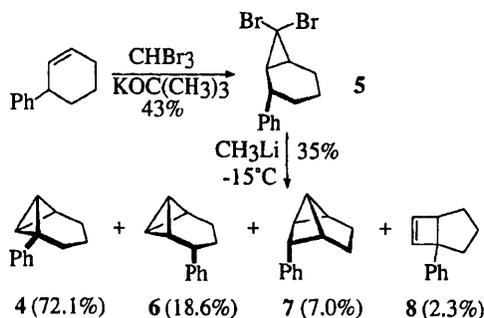
Von den verschiedenen Methoden zum Aufbau des Bicyclobutan-Gerüsts sind einige auch für die Darstellung von Verbindungen mit dem Skelett von **1** geeignet^[4]. Die Stammverbindung **1** wurde als erster Vertreter bereits 1961 erhalten, und zwar aus 7,7-Dibromnorcaran und Methyllithium^[5]. Dieses Verfahren, bei dem der zweite Dreiring durch Insertion des Cyclopropyl-Carbenoids in eine *endo*-2-CH-Bindung entsteht, ist recht allgemein zur Synthese von 1-Derivaten anwendbar^[6] und bietet den bisher einzigen Zugang zu **2**^[7a] und drei seiner Abkömmlinge^[7b]. Wir haben es daher zum Aufbau der Titelverbindungen genutzt.

A. Phenylderivate von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**1**)

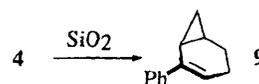
Das 1-Phenylderivat **3** wurde zuerst von Fujita et al.^[8] aus dem Dibromcarben-Addukt des 1-Phenyl-1-cyclohexens mit Methyllithium in 35proz. Ausbeute bereitet. In Analogie zur Darstellung eines Trimethylderivats von **1** aus dem entsprechenden Cyclohexen^[9] erhielten wir ein 13:1-Gemisch aus **3** und 2-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**4**) mit 79% Ausbeute im Eintopfverfahren aus 1-Phenyl-1-cyclohexen, Tetrabrommethan und Methyllithium.



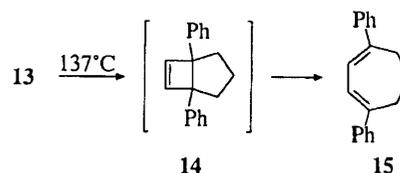
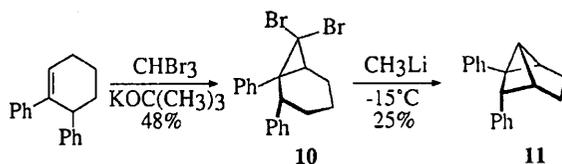
Weniger selektiv verlief die Reaktion des Dibromcarben-Addukts **5** von 3-Phenyl-1-cyclohexen mit Methyllithium. Mit 35% Ausbeute fiel ein 31:8:3:1-Gemisch der Isomeren **4** und **6-8** an.



Die Identifizierung von **4** und **6** als Bicyclobutan-Derivate erfolgte anhand der typischen ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten über eine Bindung. Da **4** im Gegensatz zu **6** eine Symmetrieebene aufweist, gelang die Zuordnung der Signalsätze schon aufgrund ihrer Bandenzahlen. Das Bicyclopentan-Derivat **7** wurde mit Hilfe der Schichtchromatographie abgetrennt und durch Vergleich mit der authentischen Substanz charakterisiert, die wir nach Gassman und Richmond^[10] aus **1** und Dehydrobenzol bereiteten. Ebenfalls bekannt ist 1-Phenylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (**8**), das sowohl bei der Photolyse von **3**^[8] als auch bei der Thermolyse von **4**^[1,3] entsteht. Als besonders empfindlich gegenüber Säurespuren erwies sich **4**, denn schon bei der Chromatographie an Kieselgel trat Umlagerung zum Phenylnorcaran **9** ein.



Für unsere kinetische Studie hielten wir den Einsatz von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Derivaten mit zwei Phenylgruppen am Bicyclobutan-System für besonders interessant. 1,2-, 1,6- und 1,3-Diphenyl-1-cyclohexen kamen als Ausgangsolefine in Frage und wurden Dibromcarben ausgesetzt. Im ersten Falle trat keine Reaktion ein, jedoch bildeten sich im zweiten und dritten die Dibromdiphenylnorcarane **10** bzw. **12** mit 48 bzw. 39% Ausbeute. Die Behandlung von **10** mit Methylolithium lieferte nicht das erhoffte 1,2-Diphenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan, sondern mit 25% Ausbeute das Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan-Derivat **11**. Seine Struktur folgt aus den NMR-Daten. In Tab. 1 sind die ¹H-NMR-Parameter denen von **7** gegenübergestellt.

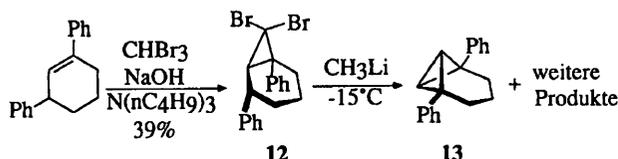


Tab. 1. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen (δ -Werte, Diagonalelemente, kursiv) und Kopplungskonstanten (Hz, Nichtdiagonalelemente) der Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan-Derivate **7** (jeweils oberer Wert) und **11** (jeweils unterer Wert) in CDCl₃ mit Tetramethylsilan als internem Standard. Die Zuordnung wurde durch Entkopplungsexperimente und die Größe der Parameter bei Effekten höherer Ordnung durch Simulation^[13a] ermittelt. Leere Felder bedeuten $J < 0.6$ Hz

	1-H	2-H	3-H _{exo}	3-H _{endo}	4-H _{exo}	4-H _{endo}	5-H	6-H	7-H
1-H	2.31 2.63	4.8 5.0					3.0 3.0		4.8 -
2-H		1.54 2.21	5.1 4.8						5.1 -
3-H _{exo}			1.67 1.85	-12.6 -13.1	11.9 11.5	1.3 1.4	0.8 1.5		
3-H _{endo}				1.36 1.64	7.6 7.6	7.6 8.0			
4-H _{exo}					1.56 1.56	-12.2 -12.2	3.6 3.7		
4-H _{endo}						1.23 1.25	0.9 0.9		
5-H							2.85 2.98	8.0 8.4	2.5 -
6-H								3.67 4.09	3.7 -
7-H									1.80 -

C₆H₅: 7.11 - 7.32 (**7**), 7.14 - 7.25 (**11**).

Zwar ergab **12** mit Methylolithium das gewünschte 2,6-Diphenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**13**) in erheblicher Menge, jedoch verhinderten die darüber hinaus gebildeten, nicht identifizierten Produkte die Isolierung von **13**.



Neben dem bandenarmen ¹H-NMR-Spektrum stützt die Thermolyse von **13** zu 1,4-Diphenyl-1,3-cycloheptadien (**15**)

die Struktur von **13**. Diese Umlagerung folgt möglicherweise dem üblichen Weg der Thermolyse von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Derivaten^[3]. Dementsprechend sollte daher zunächst das *E,Z*-Isomere von **15** auftreten und dann 1,5-Diphenylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (**14**), das ebenso wie **15** bekannt ist^[11] und wegen der Phenylgruppen an den Brückenköpfen die disrotatorische Öffnung des Cyclobutenrings unter Bildung von **15** besonders leicht erleiden sollte. Alternativ könnte **15** aus dem *E,Z*-**15** \rightleftharpoons **14**-Gleichgewicht durch sukzessive [1,5]-H-Verschiebungen oder durch direkte *E* \rightarrow *Z*-Doppelbindungsisomerisierung hervorgehen. Eine katalytische Umwandlung **13** \rightarrow **15** ist jedoch ebenfalls nicht ausgeschlossen.

Auch als das **13** enthaltende Rohprodukt durch Destillation und dann durch Chromatographie an Kieselgel aufgearbeitet wurde, fiel mit 29% Ausbeute bezogen auf **12** das Cycloheptadien **15** an. Hierbei dürfte die Umlagerung **13** \rightarrow **15** wohl durch Säurespuren katalysiert worden sein.

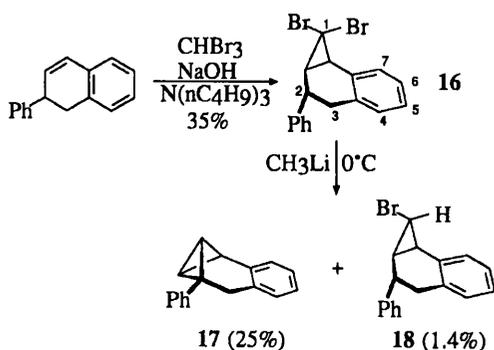
Unsere Versuche, ein reines Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Derivat mit zwei Phenylgruppen am Bicyclobutan-System zu gewinnen, scheiterten nicht zuletzt an den verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten der 7-Norcaranyl-Carbenoide. Das Produktspektrum wird durch **4** und **6–8** als Ergebnis der Umsetzung von **5** mit Methylolithium gut repräsentiert. Nur die Insertion des Carbenoids in eine *endo*-orientierte 2- oder 5-CH-Bindung führt zum Aufbau des zweiten Dreirings. Dagegen erzeugt die Insertion in eine *endo*-3- oder -4-CH-Bindung das Bicyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan-Gerüst, dessen Grundkörper in geringer Menge schon neben **1** aus 7,7-Dibromnorcaran und Methylolithium entsteht^[5]. Dieser Reaktionstyp dominiert beim Einsatz von **10** vollends. Wichtig für den Ablauf des einen oder des anderen Prozesses ist unter anderem die Nähe der betreffenden CH-Bindung zum Carbenoid, die durch die Konformation des Sechsrings im Bicyclus bestimmt wird. Die genaue Geometrie der betreffenden Halbsesselform wird durch Substituenten entscheidend beeinflusst. Paquette et al.^[6,12] haben das Verhältnis der Insertion in die 2-(5-) und 3-(4-)CH-Bindung sowie die Reaktivität verschiedener Typen von CH-Bindungen ausführlich studiert.

B. Phenylderivate von 1,2,3,4-Tetrahydro-1,2,3-methanonaphthalin (**2**)

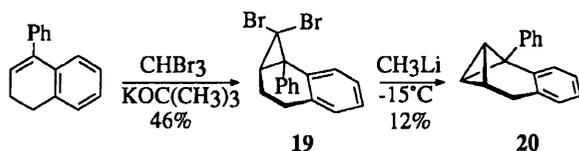
Nachdem wir mit den gewünschten Diphenylderivaten von **1** nicht zum Ziel gekommen waren, strebten wir Phenylabkömmlinge von **2** an. In **2** ist die Benzogruppe schon Substituent am Bicyclobutan-System. Darüber hinaus haben die beiden Benzonorcaranyl-Carbenoide, die als reaktive Zwischenstufen auf dem Weg zu **2** denkbar sind, wenn das Syntheseprinzip von Moore et al.^[5,6] angewandt werden

soll, wegen der Benzogruppe erheblich weniger konformative Möglichkeiten als einfache Norcaranyl-Carbenoide. Diese Konformationen begünstigen eindeutig die Insertion in die zum Dreiring α -ständige, *endo*-orientierte CH-Bindung.

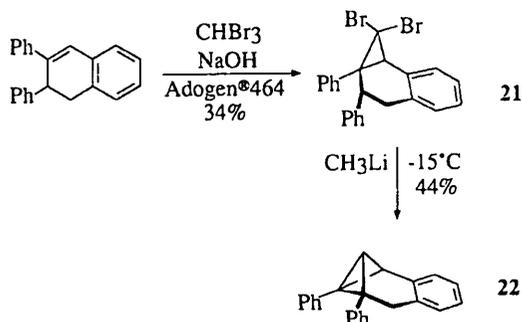
Zur Darstellung der drei möglichen Derivate von **2** mit einer Phenylgruppe an den verschiedenen Positionen der Bicyclobutan-Einheit standen 2-, 3- und 4-Phenyl-1,2-dihydronaphthalin als Ausgangsverbindungen zur Verfügung. Die Synthese von 1,2,3,4-Tetrahydro-2-phenyl-1,2,3-methenonaphthalin aus 1,2-Dihydro-3-phenylnaphthalin haben wir schon in anderem Zusammenhang beschrieben^[13].



Aus 1,2-Dihydro-2-phenylnaphthalin und Dibromcarben, das mit Hilfe von Tri-*n*-butylamin aus Bromoform und Natronlauge generiert wurde, ging mit 35% Ausbeute das Addukt **16** hervor. Die Freisetzung von Dibromcarben mit Kalium-*tert*-butoxid war nachteilig, da die starke Base das Dihydronaphthalin zum Teil isomerisierte, so daß ein Gemisch von **16** mit einem Isomeren anfiel. Die Behandlung von **16** mit Methylithium ergab ein 10:1-Gemisch aus dem Zielprodukt **17** und dem Monobromcyclopropan-Derivat **18**, das wohl aus dem aus **16** zunächst gebildeten Carbenoid durch Abstraktion eines Protons aus dem Lösungsmittel (*tert*-Butylmethylether) entstanden war. Reines **17** gewannen wir durch Chromatographie bei -10°C .



1,2-Dihydro-4-phenylnaphthalin nahm Dibromcarben glatt zum Dibromcyclopropan-Derivat **19** auf, dessen Um-



setzung mit Methylithium das Methenonaphthalin **20** hervorbrachte, wenn dieses auch nur mit 12% Ausbeute isoliert werden konnte.

Wie die Darstellung von **22** zeigt, behindern auch zwei Phenylgruppen den Aufbau des Gerüsts von **2** nicht. Wir erhielten **22** mit 44% Ausbeute aus der Reaktion von Methylithium mit **21**, das aus 1,2-Dihydro-2,3-diphenylnaphthalin durch Anlagerung von Dibromcarben synthetisiert wurde.

Die Zielmoleküle **17**, **20** und **22** sind vollständig charakterisiert. Insbesondere weisen ¹³C-NMR-Signale mit ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten über eine Bindung von 207–208 Hz auf die Gegenwart von Bicyclobutan-Einheiten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung.

Experimenteller Teil

Geräte: ¹H-NMR: Varian EM 390, Bruker AC 200, AC 250 und WM 400. — ¹³C-NMR: Bruker WH 90, AC 200, AC 250, WM 400. — MS: Varian MAT CH 7. — Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentatione Elemental Analyzer 1106. — Schmelzpunkte: Heitzmikroskop der Fa. Reichert, Wien.

Alle Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln wurden unter N₂ durchgeführt. Das für die Generierung der Carbenoide eingesetzte Methylithium war *bromidfrei* (Bezugsquelle: Chemetall).

1-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (3): Zu einer Lösung von 2.00 g (12.6 mmol) 1-Phenyl-1-cyclohexen und 8.42 g (25.4 mmol) Tetraeromethan in 80 ml Petrolether (30–50°C) und soviel Ether, daß das CBr₄ bei -75°C in Lösung blieb, tropfte man bei -75°C unter Rühren innerhalb von 50 min 28.8 mmol Methylithium (32 ml 0.9 M in Ether). Dann ließ man die Temp. auf -30°C kommen, tropfte weitere 27 mmol Methylithium in Ether innerhalb von 45 min zu, rührte weitere 30 min bei -30°C , hydrolysierte nach Aufwärmen auf 0°C, wusch die organische Phase bis zur neutralen Reaktion mit Wasser und trocknete sie mit Na₂SO₄. Nach Einengen bei 20°C/20 Torr destillierten 1.70 g (79%) einer gelblichen Flüssigkeit mit Sdp. 52–55°C/0.05 Torr aus dem Rückstand, die sich durch ihr ¹³C-NMR-Spektrum als 13:1-Gemisch aus **3** und 2-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**4**) erwies. Das ¹H-NMR-Spektrum von **3** stimmt mit dem in Lit.^[8] überein. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 20.6$ (t, 126 Hz; C-3,5), 21.1 (t, 126 Hz; C-4), 21.5 (d, 203 Hz; C-7), 22.6 (s; C-1), 41.4 (d, 153 Hz; C-2,6), 124.6 (*p*-C), 125.2 (*o*-C), 128.1 (*m*-C), 140.8 (*ipso*-C).

7,7-Dibrom-*exo*-2-phenylbicyclo[4.1.0]heptan (5): Zu einem Gemisch aus 90.0 g (569 mmol) 3-Phenyl-1-cyclohexen^[14] und 95.6 g (852 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 300 ml Petroleumbenzin (30–70°C) tropfte man bei 0°C unter Rühren innerhalb von 45 min 187.4 g (741 mmol) Bromoform. Danach ließ man aufwärmen, rührte noch 1 h bei 20°C und hydrolysierte. Nach der Phasentrennung extrahierte man die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Ether und die vereinigten organischen Phasen dreimal mit je 100 ml 2 N HCl und zweimal mit je 100 ml Wasser, trocknete sie mit Na₂SO₄ und engte sie bei 20°C/20 Torr ein. Aus dem schwarzen, öligen Rückstand destillierte bei 120°C (Bad)/10⁻⁴ Torr eine blaßgrüne Flüssigkeit, die nach Mischen mit einigen ml *n*-Hexan und Kühlen auf -20°C 81.05 g (43%) **5** als bräunliche Kristalle mit Schmp. 52–54°C lieferte. — MS (70 eV): m/z (%) = 332, 330, 328 (5, 10, 5) [M⁺], 251 (22), 249 (22), 169 (66), 141 (29), 129 (20), 128 (22), 118 (100), 117 (55), 115 (42), 91 (91), 65 (20). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.00$ –2.20 (m; 8H), 2.66 (m; 1H), 7.15–7.48 (m;

C_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 19.6, 19.9$ (jeweils t; C-4,5), 27.6 (d; C-6), 29.3 (t; C-3), 34.5 (d; C-1), 39.1 (s; C-7), 39.6 (d; C-2), 126.3 (p-C), 127.3 (o-C), 128.6 (m-C), 146.8 (ipso-C).

$C_{13}H_{14}Br_2$ (330.1) Ber. C 47.30 H 4.28 Gef. C 47.41 H 4.28

Umsetzung von 5 mit Methyllithium: Zur Lösung von 41.0 g (124 mmol) **5** in 200 ml Petroleumbenzin (30–50°C) tropfte man bei –15°C unter Rühren innerhalb von 45 min 187 mmol Methyllithium (170 ml 1.1 M in Ether), rührte weitere 30 min bei –15°C und dann 30 min bei 0°C, hydrolysierte, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung, trocknete sie mit Na_2SO_4 und engte sie bei 20°C/20 Torr ein. Aus dem gelben, öligen Rückstand destillierten bei 59–60°C/0.1 Torr 7.46 g (35%) einer farblosen Flüssigkeit, die aufgrund der Signalthöhen im ^{13}C -NMR-Spektrum aus 2-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**4**), 3-Phenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**6**), endo-6-Phenyltricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan (**7**) und 1-Phenylbicyclo[3.2.0]hept-6-en (**8**) in Verhältnis 31:8:3:1 bestand. — MS (70 eV): m/z (%) = 170 (100) [M^+], 155 (66), 142 (40), 141 (31), 129 (33), 128 (27), 115 (31), 92 (21), 91 (44), 79 (22), 77 (22).

$C_{13}H_{14}$ (170.3) Ber. C 91.71 H 8.29

4 + 6 + 7 + 8: Gef. C 91.81 H 8.50

9: Gef. C 91.74 H 8.32

4: 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.36$ (pseudo-tdm; 5- H_2), 1.50 (pseudo-quint, Linienabstand 6.4 Hz; 4- H_2), 1.75 (br. pseudo-t, Linienabstand 6.4 Hz; 3- H_2), 1.82 (br. d, $J_{1,6} = 2.9$ Hz; 1,7-H), 2.41 (quint, $J_{5,6} = 2.9$ Hz; 6-H), 7.12–7.31 (m; C_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 12.7$ (d, 200 Hz; C-1,7), 19.5 (t, 125 Hz; C-4), 21.6 (t, 128 Hz; C-5), 24.7 (t, 126 Hz; C-3), 37.8 (d, 154 Hz; C-6), 51.5 (s; C-2), 125.4 (o-C), 126.1 (p-C), 128.1 (m-C), 143.6 (ipso-C).

6: Die 1H -NMR-Banden ($CDCl_3$) sind wegen der Überlagerung durch die von **4** nicht genau lokalisierbar: $\delta = 1.1$ –1.9 (m; 6H), 2.43–2.57 (m; 3H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 4.5, 6.9$ (jeweils d, 200 Hz; C-1,7), 20.0 (t, 126 Hz; C-5), 30.7 (t; C-4), 36.8 (d, 130 Hz; C-3), 39.5 (d, 155 Hz; C-6), 46.2 (d, 155 Hz; C-2), 125.8 (p-C), 127.4 (o-C), 128.2 (m-C), 148.4 (ipso-C).

8: 1H -NMR in CCl_4 und $CDCl_3$: siehe Lit.^[8] bzw. Lit.^[1,3]. — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): siehe Lit.^[1,3].

Beim Versuch, das obige Gemisch durch Dickschichtchromatographie an Kieselgel mit *n*-Hexan als Laufmittel zu trennen, haben wir zwar reines **7** erhalten, jedoch lagerte **4** quantitativ in 2-Phenylbicyclo[4.1.0]hept-2-en (**9**) um, das nach vollständigem Einengen i. Vak. als farbloses Öl anfied. Die Charakterisierung von **7** erfolgte durch unabhängige Synthese auf bekanntem Weg^[10].

7: 1H -NMR: Tab. 1. — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 17.6$ (d; C-7), 22.6, 23.9 (jeweils d; C-1,2), 24.1, 30.9 (jeweils t; C-3,4), 40.2, 43.1 (jeweils d; C-5,6), 125.3 (p-C), 127.1 (o-C), 127.7 (m-C), 143.0 (ipso-C).

9: MS (70 eV): m/z (%) = 170 (100) [M^+], 155 (80), 142 (54), 141 (40), 129 (41), 128 (40), 115 (48), 92 (21), 91 (48), 77 (28), 43 (22), 39 (20). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 0.74$ (dt, $J_{6,7endo} = 5.5, J_{1,7endo} = J_{1,7} = 4.5$ Hz; endo-7-H), 0.95 (td, $J_{1,7exo} = J_{6,7exo} = 8.5$ Hz; exo-7-H), 1.43 (m; 6-H), 1.56 (td, $J_{1,6} = 8.5$ Hz; 1-H), 1.68 (m; 1H), 1.86–2.00 (m; 2H), 2.16 (m; 1H), 5.80 (dd, Linienabstand 6.6 und 2.3 Hz; 3-H), 7.22 (p-H), 7.32 (m-H), 7.48 (o-H). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 10.7$ (t; C-7), 12.4, 14.0 (jeweils d; C-1,6), 18.6, 21.2 (jeweils t; C-4,5), 120.0 (d; C-3), 125.5 (o-C), 126.6 (p-C), 128.2 (m-C), 140.0, 142.0 (jeweils s; C-2, ipso-C).

7,7-Dibrom-1,exo-2-diphenylbicyclo[4.1.0]heptan (10): 30.0 g (128 mmol) eines Gemischs, das laut Lit.^[16] aus 1,6- und 1,2-Diphenyl-1-cyclohexen im Verhältnis 3:1 bestand, wurden gemäß Vorschrift zur Bereitung von **5** mit 42.7 g (169 mmol) Bromoform und 21.8 g

(195 mmol) Kalium-*tert*-butoxid umgesetzt. Durch Umkristallisation des Rohprodukts aus Ethanol ergaben sich 25.0 g (48%, bezogen auf das Gemisch der Ausgangsverbindungen) **10** als farblose Kristalle mit Schmp. 116.5–117.5°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 408, 406, 404 (2, 4, 2) [M^+], 327 (12), 325 (12), 246 (34), 245 (100), 194 (57), 168 (33), 167 (31), 128 (36), 117 (40), 116 (53), 115 (67), 91 (87). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.53$ –2.45 (m; 3,4,5- H_2 , 6-H), 3.31 (m; 2-H), 6.64–7.22 (m; 2 C_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 20.1$ (t, besonders hohe Intensität; C-4,5), 24.8 (t; C-3), 35.1 (d; C-6), 42.6 (s; C-1), 44.1 (d; C-2), 47.7 (s; C-7), 126.1, 126.5 (jeweils p-C), 126.9, 127.5, 128.4, 130.7 (jeweils o,m-C), 139.4, 142.4 (jeweils ipso-C).

$C_{19}H_{18}Br_2$ (406.2) Ber. C 56.18 H 4.47

10: Gef. C 56.77 H 4.53

12: Gef. C 56.84 H 4.46

7,7-Dibrom-1,exo-5-diphenylbicyclo[4.1.0]heptan (12): 5.00 g (21.3 mmol) 1,3-Diphenyl-1-cyclohexen^[17], 3.8 ml (43 mmol) Bromoform, 8.6 ml 50proz. Natronlauge und 80 μ l Tri-*n*-butylamin wurden 1 h mit einem Ultra-Turrax[®] gerührt, wobei man die Temp. bei $0 \pm 5^\circ C$ hielt. Dann setzte man 20 ml Wasser und 20 ml Dichlormethan zu, um die Phasentrennung zu erleichtern. Die wäßrige Phase extrahierte man zweimal mit je 10 ml Dichlormethan und dann die vereinigten Dichlormethanphasen mit 20 ml 2 N HCl und zweimal mit je 50 ml Wasser. Man trocknete die Dichlormethanlösung, engte sie i. Vak. ein und reinigte den Rückstand durch Blitzchromatographie (SiO_2 , Säulendimension: 6 \times 30 cm, Petroleumbenzin/Ether, 95:5), woraus 3.60 g eines farblosen Feststoffs hervorgingen, der durch Umkristallisieren aus 250 ml Pentan 3.40 g (39%) **12** als farblose Kristalle mit Schmp. 107–109°C lieferte. — MS (70 eV): m/z (%) = 408, 406, 404 (0.03, 0.09, 0.05) [M^+], 327 (22), 325 (21), 141 (25), 128 (54), 117 (48), 115 (38), 91 (100). — 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.47$ (dddd, $J_{3endo,4exo} = 9.0, J_{3exo,4exo} = 6.5, J_{4,4} = 13.0, J_{4exo,5} = 11.7$ Hz; exo-4-H), 1.59–1.69 (m; 3- H_2), 1.89 (dq, $J_{3exo,4endo} = J_{3endo,4endo} = 4.2, J_{4endo,5} = 4.8$ Hz; endo-4-H), 2.07 (ddd, $J_{2,2} = 14.9, J_{2exo,3} \approx 8.0, 9.2$ Hz; exo-2-H), 2.36 (dt, $J_{2endo,3} \approx 5.2$ Hz; endo-2-H), 2.37 (d, $J_{5,6} = 3.9$ Hz; 6-H), 2.83 (ddd; 5-H), 7.23–7.48 (m; C_6H_5). — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 20.8$ (t; C-3), 29.3, 29.9 (jeweils t; C-2,4), 36.7 (s; C-1), 39.8, 40.0 (jeweils d; C-5,6), 45.5 (s; C-7), 126.5, 127.0 (jeweils p-C), 127.4, 127.9, 128.4, 128.9 (jeweils o,m-C), 145.5, 146.9 (jeweils ipso-C).

endo-6,7-Diphenylbicyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan (11): 21.5 g (52.9 mmol) **10** wurden gemäß Vorschrift zur Bereitung von **4** und **6**–**8** mit 80 mmol Methyllithium umgesetzt. Die Aufarbeitung lieferte ein gelbes Öl, dessen Lösung in einigen ml *n*-Hexan farblose Kristalle abschied. Die Umkristallisation aus Ethanol erbrachte 3.32 g (25%) **11** mit Schmp. 89–90°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 246 (67) [M^+], 218 (100), 217 (29), 178 (32), 167 (24), 155 (93), 153 (20), 115 (22), 91 (32). — 1H -NMR: Tab. 1. — ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 25.0, 29.8$ (jeweils t, ≈ 131 Hz; C-3,4), 30.8 (s; C-7), 33.3 (d, 160 Hz; C-2), 33.8 (d, 184 Hz; C-1), 42.4 (d, 147 Hz; C-5), 42.8 (d, 134 Hz; C-6), 124.9 (besonders hohe Intensität; o,p-C), 125.6 (p-C), 127.7 (besonders hohe Intensität), 128.0 (m,o-C), 141.3, 143.2 (jeweils ipso-C).

$C_{19}H_{18}$ (246.4) Ber. C 92.63 H 7.37 Gef. C 92.49 H 7.41

2,6-Diphenyltricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (13): Zu einer gerührten Lösung von 1.00 g (2.46 mmol) **12** in 50 ml *tert*-Butylmethylether tropfte man bei 0°C innerhalb von 15 min 4.97 mmol Methyllithium (7.10 ml 0.7 M in Ether), rührte weitere 40 min bei 0°C und hydrolysierte (Temp. $\leq 7^\circ C$). Nach Phasentrennung extrahierte man die wäßrige Phase mit 20 ml *tert*-Butylmethylether, die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 10 ml gesättigter Natriumchloridlösung, trocknete sie mit Natriumsulfat und engte sie bei 20°C/20 Torr ein. Den Rückstand (310 mg gelbes Öl) chro-

matographierte man an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) mit Pentan bei 0°C. Man erhielt 200 mg eines farblosen Öls, dessen ¹H-NMR-Banden die Anwesenheit von **13** bewiesen. Aufgrund der Integralstammte ca. ein Drittel der Aromatensignale von **13** (Ausb. ca. 10%). Weitere Bemühungen zur Reinigung scheiterten. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60 (≈ pseudo-quint., Linienabstand ≈ 6 Hz; 4-H₂), 1.74 (pseudo-t, Linienabstand ≈ 6 Hz; 3,5-H₂), 1.99 (s; 1,7-H), 6.95–7.12 (m; C₆H₅).

Zur weiteren Stützung der Struktur **13** wurde eine Probe der besten Fraktion des obigen Versuchs in C₆D₆ 7 h bei 137°C thermolysiert. Dabei ging **13** in 1,4-Diphenyl-1,3-cycloheptadien (**15**) über.

Die Umwandlung in **15** wurde auch dadurch erzielt, daß man das Rohprodukt der Reaktion von **12** mit Methylolithium bei 80–100°C (Bad)/10⁻⁴ Torr destillierte und das Destillat an Kieselgel mit Pentan chromatographierte. Der anfallende Festkörper wurde aus Ethanol umkristallisiert: 29% (bezogen auf **12**) farbloses **15** mit Schmp. 96–97°C (Lit.^[11] 97–98°C). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.22 (pseudo-quint, Linienabstand ≈ 6 Hz; 6-H₂), 2.81 (pseudo-t, Linienabstand ≈ 6 Hz; 5,7-H₂), 6.29 (s; 2,3-H), 7.12–7.50 (m; C₆H₅); diese Daten stimmen bis auf die Lage der Phenylsignale mit denen in Lit.^[11] überein. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.6 (t; C-6), 34.0 (t; C-5,7), 124.2, 126.8 (jeweils d; C-2,3, p-C), 125.9 (o-C), 128.3 (m-C), 144.3, 144.6 (jeweils s; C-1,4, ipso-C).

1,1-Dibrom-1a,2,3,7b-tetrahydro-exo-2-phenyl-1H-cyclopropa[a]naphthalin (16): 1,2-Dihydro-2-phenylnaphthalin wurde aus 3-Phenyl-1-tetralon^[18] durch Reduktion mit LiAlH₄ und Eliminierung von Wasser aus 3-Phenyl-1-tetralol^[19] bereitet. 2.20 g (10.7 mmol) 1,2-Dihydro-2-phenylnaphthalin, 2.7 ml Dichlormethan, 5.40 g (21.4 mmol) Bromoform, 2 Tropfen Tri-*n*-butylamin und 4.28 ml 50proz. Natronlauge wurden 7 h intensiv bei 40°C gerührt. Dann versetzte man das Gemisch mit Dichlormethan und Wasser, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 3 ml Dichlormethan, wusch die vereinigten organischen Phasen mit 2 N HCl, dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion, trocknete mit Magnesiumsulfat und engte i. Vak. ein. Den zurückbleibenden braunen Festkörper digerierte man mit wenig Ether, filtrierte und engte teilweise ein, wobei 1.40 g (35%) **16** als hellbraune Nadeln mit Schmp. 138°C ausfielen. Durch Sublimation bei 80°C/10⁻³ Torr erhielt man farblose Kristalle mit Schmp. 147–150°C. Die Reaktion von 1,2-Dihydro-2-phenylnaphthalin mit Bromoform und Kalium-*tert*-butoxid führte zu einem Gemisch zweier Dibromcarbenaddukte, offenbar weil das Dihydronephthalin unter dem Einfluß der starken Base isomerisierte. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 380, 378, 376 (0.5, 1.3, 0.6) [M⁺], 300 (20), 218 (25), 217 (52), 215 (26), 202 (24), 169 (15), 91 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.40 (dd, *J*_{1a,2} = 5.5, *J*_{1a,7b} = 10.5 Hz; 1a-H), 2.85 (dd, *J*_{2,3endo} = 5.1, *J*_{3,3} = 15.0 Hz; *exo*-3-H), 2.91 (d; 7b-H), 2.98 (dd, *J*_{2,3endo} = 10.6 Hz; *endo*-3-H), 3.12 (dt; 2-H), 7.09, 7.42 (jeweils br. d, *J* = 7.2 Hz; 4,7-H), 7.18–7.39 (m; 5,6-H, C₆H₅). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 35.3 (t; C-3), 32.7, 36.6, 41.3 (jeweils d; C-1a,2,7b), 38.1 (s; C-1), 126.8 (doppelte Intensität), 127.1 (doppelte Intensität), 127.6, 128.4, 128.8 (doppelte Intensität), 130.3 (jeweils d; C-4,5,6,7, *m,o,p*-C), 131.7, 137.4, 144.9 (jeweils s; C-3a,7a, *ipso*-C).

C₁₇H₁₄Br₂ (378.1) Ber. C 54.00 H 3.73

16: Gef. C 53.48 H 3.45

19: Gef. C 54.14 H 3.76

1,1-Dibrom-1a,2,3,7b-tetrahydro-7b-phenyl-1H-cyclopropa[a]naphthalin (19): Gemäß Vorschrift zur Darstellung von **5** wurden 50.0 g (243 mmol) 1,2-Dihydro-4-phenylnaphthalin^[20] mit 40.7 g (363 mmol) Kalium-*tert*-butoxid und 79.6 g (315 mmol) Bromoform umgesetzt. Als Rohprodukt fiel ein zähes, schwarzes Öl an, das in

wenig Ether aufgenommen und dessen Lösung über Kieselgel filtriert wurde. Das Filtrat wurde im Rotationsverdampfer eingedunstet und das zurückbleibende braune Öl mit wenig *n*-Hexan behandelt, wobei sich unter Kühlung im Eisbad Kristalle abschieden, die aus Ethanol umkristallisiert wurden: 42.3 g (46%) farbloses **19** mit Schmp. 95–97°C. — MS (70 eV): *m/z* (%) = 380, 378, 376 (0.5, 1.0, 0.5) [M⁺], 299 (97), 298 (98), 218 (98), 217 (100), 216 (20), 215 (43), 203 (29), 202 (50), 189 (22), 108 (40), 91 (30). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.85 (m; 1H), 2.33–3.47 (m; 4H), 6.90–7.75 (m; 9H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 24.3, 28.3 (jeweils t; C-2,3), 37.2 (d; C-1a), 39.2 (s; C-1), 46.0 (s; C-7b), 126.7, 126.9, 127.2, 128.2 (dreifache Intensität), 129.5, 129.7 (doppelte Intensität), (jeweils d; C-4,5,6,7, *m,o,p*-C), 136.1, 137.7, 142.9 (jeweils s; C-3a,7a, *ipso*-C).

1,2,3,4-Tetrahydro-3-phenyl-1,2,3-methenonaphthalin (17): Zu einer gerührten Lösung von 9.00 g (23.8 mmol) **16** in 800 ml *tert*-Butylmethylether tropfte man unter Kühlung 50 mmol Methylolithium (50 ml 1.0 M in Ether) so, daß die Temp. des Gemischs 5°C nicht überschritt (15 min). Man rührte weitere 45 min bei 0°C, hydrolysierte so, daß die Temp. unter 10°C blieb, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml *tert*-Butylmethylether und dann die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 50 ml gesättigter Natriumchloridlösung, trocknete mit Natriumsulfat und engte bei 20°C/20 Torr ein. Das zurückbleibende fast farblose Öl wurde in Pentan aufgenommen und die Lösung bei –10°C durch basisches Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) filtriert. Nach Einengen bei 20°C/20 Torr blieb ein farbloses Öl als Rückstand, dessen ¹H-NMR-Spektrum **17** und *exo*-1-Brom-1a,2,3,7b-tetrahydro-*exo*-2-phenyl-1H-cyclopropa[a]naphthalin (**18**) im Verhältnis 10:1 und daneben noch geringfügige Verunreinigungen anzeigte. Durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) bei –10°C mit Pentan als Solvens ließ sich zwar keine quantitative Trennung von **17** und **18** erreichen, jedoch wurde **17** schneller eluiert als **18**, so daß am Anfang eine reine Lösung von **17** anfiel (Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie). Sie wurde bei 20°C/20 Torr auf ca. 10 ml eingengt und auf –30°C gekühlt, wobei 1.30 g (25%) **17** mit Schmp. 70–72°C auskristallisierten. Am Ende wurden Fraktionen erhalten, die hauptsächlich **18** enthielten und die durch Einengen i. Vak. 98 mg (1.4%) **18** als noch verunreinigten Feststoff lieferten.

18: ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.90 (dddd, *J*_{1,1a} = 3.6, *J*_{1a,2} = 2.0, *J*_{1a,3} = 1.7, *J*_{1a,7b} = 9.3 Hz; 1a-H), 2.27 (m, *J*_{2,3} = +5.3, *J*_{3,3} = –17.0 Hz) und 2.29 (m, *J*_{2,3} = +2.4 Hz) (3-H₂), die Parameter wurden durch Simulation ermittelt^{[15b)}, 2.32 (dd, *J*_{1,7b} = 2.9 Hz; 7b-H), 2.76 (dd; 1-H), 3.05 (ddd; 2-H), 6.60 (d, *J* = 6.8 Hz; 1 arom. H), 6.85–7.19 (m; 8 arom. H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 22.3, 26.9, 31.2, 34.3 (jeweils d; C-1,1a,2,7b), 33.4 (t; C-3), 126.7, 126.8, 127.4, 128.0, 128.5, 129.0, 129.7 (jeweils d; C-4,5,6,7, *m,o,p*-C), 131.7, 135.3, 145.4 (jeweils s; C-3a,7a, *ipso*-C).

17: MS (70 eV): *m/z* (%) = 218 (100%) [M⁺], 217 (86), 216 (20), 215 (44), 203 (40), 202 (52), 141 (24), 115 (32), 91 (23). — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.95 (d, *J*_{1,2} = 2.8 Hz; 2,9-H), 2.69 (br. t; 1-H), 2.97 (br. s; 4-H₂), 6.88–7.20 (m; 9 arom. H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 11.8 (d, 207.7 Hz; C-2,9), 28.6 (td, 127.0, 4.5 Hz; C-4), 39.3 (d, 155.7 Hz; C-1), 47.9 (s; C-3), 125.8–128.6 (jeweils d; C-5,6,7,8, *m,o,p*-C), 132.4, 137.6, 142.1 (jeweils s; C-4a,8a, *ipso*-C).

C₁₇H₁₄ (218.3) Ber. C 93.54 H 6.46

17: Gef. C 93.61 H 6.25

20: Gef. C 93.34 H 6.44

1,2,3,4-Tetrahydro-1-phenyl-1,2,3-methenonaphthalin (20): Gemäß Vorschrift zur Darstellung von **4** (+ **6**–**8**) brachte man 12.0 g (31.7 mmol) **19** in 100 ml Petroleumbenzin mit 48 mmol Methylolithium zur Reaktion. Die Aufarbeitung erbrachte ein blaßgrünes, zähes Öl

als Rohprodukt, aus dem bei 80–100°C (Bad)/10⁻⁴ Torr 1.80 g eines farblosen Öls destillierten, das in der Vorlage kristallisierte. Erneute Destillation bei 70°C/10⁻⁴ Torr lieferte 820 mg (12%) reines **20** mit Schmp. 87–88°C. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 218 (100) [M⁺], 217 (63), 216 (14), 215 (39), 203 (57), 202 (61), 189 (13), 141 (13), 115 (20), 108 (12), 101 (18), 94 (10). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.95 (d, *J*_{2,3} = 3.0 Hz; 2,9-H), 2.37 (≈ quint; 3-H), 2.67 (br. d, *J*_{3,4} = 2.4 Hz; 4-H₂), 6.60–7.30 (m; 9 arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 8.3 (d, 208 Hz; C-2,9), 25.2 (t, 126 Hz; C-4), 36.7 (d, 156 Hz; C-3), 54.1 (s; C-1), 125.4, 125.8, 126.4, 127.4, 127.9 (jeweils d; C-5,6,7,8, *p*-C), 128.5, 130.1 (jeweils d, jeweils doppelte Intensität; *m,o*-C), 131.2, 139.5, 140.9 (jeweils s; C-4a,8a, *ipso*-C).

1,1-Dibrom-1a,2,3,7b-tetrahydro-1a,exo-2-diphenyl-1H-cyclopropa[fa]naphthalin (21): Ein Gemisch aus 2.60 g (9.20 mmol) 1,2-Dihydro-2,3-diphenyl-naphthalin^[21], 4.5 ml 50proz. Natronlauge, 4.65 g (18.4 mmol) Bromoform, 1.5 ml Dichlormethan, 0.1 g Adogen[®] 464 und 0.1 ml Ethanol wurde 4 d intensiv gerührt und weitere 3 d unter intensivem Rühren unter Rückfluß erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Darstellung von **16**, allerdings ohne Sublimation, und lieferte 1.40 g (34%) **21** als braunen Feststoff. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.70 (dd, *J*_{2,3} = 3.0, *J*_{3,3} = 14.4 Hz) und 3.33 (dd, *J*_{2,3} = 12.0 Hz) (3-H₂), 3.07 (s; 7b-H), 3.75 (dd; 2-H), 6.70–7.70 (m; 14 arom. H).

1,2,3,4-Tetrahydro-2,3-diphenyl-1,2,3-methanonaphthalin (22): Gemäß Vorschrift zur Darstellung von **4** (+ **6–8**) wurden 1.40 g (3.10 mmol) **21** im Gemisch aus 5 ml Ether und 20 ml Petroleumbenzin mit 3.20 mmol Methylolithium behandelt. Als Rohprodukt fielen gelbe Kristalle an, aus denen durch Umkristallisation aus Ethanol 403 mg (44%) farbloses **22** mit Schmp. 143–145°C erhalten wurden. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 294 (100) [M⁺], 293 (23), 279 (18), 278 (11), 217 (33), 216 (27), 215 (58), 203 (14), 202 (23), 191 (10), 189 (10), 115 (11), 91 (20). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.87 (d, *J*_{1,9} = 3.1 Hz; 9-H), 3.09 und 3.41 (jeweils d, *J*_{4,4} = 17.6 Hz; 4-H₂), 3.32 (d; 1-H), 6.89–7.40 (m; 14 arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.1 (d, 207 Hz; C-9), 26.3 (s; C-2), 29.7 (t, 127 Hz; C-4), 43.2 (d, 157 Hz; C-1), 50.5 (s; C-3), 125.8, 126.0 (doppelte Intensität), 126.1, 126.7, 127.2 (doppelte Intensität), 127.8, 127.9 (doppelte Intensität), 128.2 (doppelte Intensität), 129.1 (doppelte Intensität) (jeweils d; C-5,6,7,8,

m,o,p,m',o',p'-C), 132.0, 135.3, 136.7, 140.1 (jeweils s; C-4a,8a, *ipso,ipso'-C*).

C₂₃H₁₈ (294.4) Ber. C 94.84 H 6.16 Gef. C 93.94 H 5.96

- ^[1] Aus: R. Stangl, Dissertation, Univ. Würzburg, 1984.
^[2] Aus: H. Jelinek, Dissertation, Univ. Würzburg, 1991.
^[3] M. Christl, R. Stangl, H. Jelinek-Fink, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 485–497, nachstehend.
^[4] S. Hoz in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, S. 1121–1192 (Teil 2).
^[5] W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2019–2020.
^[6] J. Backes, U. H. Brinker *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* *4th Ed.* **1989**, Bd. E19b, S. 391–510 (Teil 1).
^[7] ^[7a] I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1647–1650. – ^[7b] M. Ueyegaki, S. Ito, Y. Sugihara, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4473–4476; T. Shono, I. Nishiguchi, T. Komamura, K. Fujita, *ibid.* **1977**, 4327–4330.
^[8] K. Fujita, T. Nakamura, K. Matsui, T. Shono, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 2441–2444, 4385–4388.
^[9] R. M. Cory, L. P. J. Burton, R. G. Pecherle, *Synth. Commun.* **1979**, *9*, 735–740.
^[10] P. G. Gassman, G. D. Richmond, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2090–2096.
^[11] P. Courtot, *Ann. Chim. (Paris)* [13] **1963**, *8*, 197–227.
^[12] L. A. Paquette, G. Zon, R. T. Taylor, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2677–2685; L. A. Paquette, E. Chamot, A. R. Browne, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 637–643.
^[13] H. Jelinek-Fink, M. Christl, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2569–2575.
^[14] A. Berlande, *Bull. Soc. Chim. Fr.* [5] **9** (1942) 642–644.
^[15] ^[15a] Programm LAOCOON: A. A. Bothner-By, S. Castellano in *Computer Programs for Chemistry* (Hrsg.: D. I. De Tar), Benjamin, New York, **1968**, Bd. 1. – ^[15b] Programm RACOON: P. F. Schatz, University of Wisconsin, Madison, Wisconsin, USA, **1983**.
^[16] P. Tomboulia, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2652–2656.
^[17] R. J. Bushby, A. S. Patterson, *J. Chem. Res. (M)* **1980**, 3801–3852.
^[18] M. Essiz, G. Guillaumet, P. Caubère, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1167–1171.
^[19] J. Vebrel, R. Carrié, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1982**, II, 161–166.
^[20] Autorenkollektiv, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1988**, S. 500.
^[21] H. M. Crawford, H. B. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 134–135.

[359/91]