

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

118. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

W. BECK · H. A. BRUNE · H. BUDZIKIEWICZ · W. LÜTTKE

REDAKTION: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND

**VCH**
Verlagsgesellschaft

1985
HEFT 2

INHALT VON HEFT 2

118. Jahrgang 1985

ANORGANISCHE CHEMIE

<i>Diercks</i> Rainer und <i>Dieck tom</i> Heindirk: Diazadiene als Steuerliganden in der homogenen Katalyse, IX: Katalytische Cyclotetramerisierung von Propiolsäureestern	428
<i>Beck</i> Wolfgang, <i>Ambach</i> Eberhard und <i>Nagel</i> Ulrich: Palladium- und Platin(II)-Komplexe mit den Anionen von 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3 <i>H</i>)-on-2,2-dioxid und <i>N</i> -2-Pyrimidinylsulfanilamid	444
<i>Huppmann</i> Peter und <i>Seppelt</i> Konrad: Übergangsmetallverbindungen mit der Gruppe = N – TeF ₅	457
<i>Kumpfmüller</i> Fritz, <i>Nölle</i> Dieter, <i>Nöth</i> Heinrich, <i>Pommerening</i> Hans und <i>Staudigl</i> Rudolf: Beiträge zur Chemie des Bors, 146: Über die Reaktion von Tetrazadiborinanen mit Heterokumulenen: Pseudodipolare [2 + 3]-Cycloadditionen	483
<i>Weber</i> Lothar und <i>Wewers</i> Dietmar: Übergangsmetallkomplexe instabiler Ylide, V: Neuartige Doppelylide des Phosphors als Chelatliganden in Chromkomplexen	541
<i>Lentz</i> Dieter: Tetrakis(trifluormethylisocyanid)nickel, Ni(CNCF ₃) ₄ , und Bis[μ-(trifluormethylisocyanid)-(η-cyclopentadienyl)nickel], [Ni(μ-CNCF ₃)(η-C ₅ H ₅) ₂]	560
<i>Brink</i> Klaus und <i>Mattes</i> Rainer: Mesylhydroxylamine, VI: Oxidation von <i>N</i> -Mesylhydroxylaminen – Schwingungsspektren und Kristallstruktur von 1,2-Dimesyl-1,2-dimethoxyhydrazin	564
<i>Lang</i> Heinrich, <i>Mohr</i> Gerhard, <i>Scheidsteger</i> Olaf und <i>Huttner</i> Gottfried: Halogen-Metall-Austausch an komplex gebundenen Halogenphosphanen: Darstellung von „Phosphiniden“-Komplexen	574
<i>Boese</i> Roland, <i>Köster</i> Roland und <i>Yalpani</i> Mohamed: Die Farbe von Bor-Chelaten. Röntgenstruktur-Untersuchung von Bis(4-methylphenyl)boryl- und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl-acetylacetonaten	670
<i>Wadepohl</i> Hubert, <i>Pritzkow</i> Hans und <i>Siebert</i> Walter: Synthese und Struktur Platinhaltiger Tripeldecker- und Tetradecker-Komplexe	729
<i>Appel</i> Rolf, <i>Knoch</i> Falk und <i>Zimmermann</i> Rolf: Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 29: Diels-Alder-Reaktion von 2,3-Dimethylbutadien mit stabilen Phosphalkenen als Dienophilen	814

ORGANISCHE CHEMIE

<i>Lösel</i> Walter und <i>Daniel</i> Helmut: 3,4-Dihydroisochinoline, I: 5,6-Dihydropyrrolo[2,1- <i>a</i>]isochinoline durch Umlagerung von 1-(3-Furyl)-3,4-dihydroisochinolin	413
<i>Diercks</i> Rainer und <i>Dieck tom</i> Heindirk: Diazadiene als Steuerliganden in der homogenen Katalyse, IX: Katalytische Cyclotetramerisierung von Propiolsäureestern	428
<i>Wamhoff</i> Heinrich, <i>Wald</i> Klemens, <i>Kirfel</i> Armin, <i>Farkas</i> Lajos, <i>Samimi</i> Nabi und <i>Will</i> Georg: Reaktionen von Uracilen, 5: Verbrückte 1,2,5,6-Tetrazocane mit Uracil- und Urazolbrücken durch Dimerisierung von 5-(1,2,4-Triazolidin-1-yl)uracilen	436

<i>Zarkadis Antonios K., Neumann Wilhelm P., Marx Rainer und Uzick Wolfram: Über sterisch gehinderte freie Radikale, XII: Das Radikal tert-Butyldiphenylmethyl, sein Dimeres sowie deren Autoxidation. Eine Neuuntersuchung</i>	450
<i>Kaupp Gerd und Knichala Bernd: Quantitative [1,3,2,3]-Eliminierung von Wasser aus Oxazepam</i>	462
<i>Effenberger Franz und Brodt Werner: 2(1H)-Pyridon als Austrittsgruppe bei Acylierungsreaktionen – Anwendungen in der Peptidchemie</i>	468
<i>Weiske Thomas, Halim Hermann und Schwarz Helmut: C – C-Spaltungen bei ionisierten Carbonsäuren als Umkehrung der [1,4]Addition von Alkyl-Radikalen an protonierte α,β-ungesättigte Carbonsäuren: Zur Rolle von Enol-Radikalkationen als reaktive Zwischenstufen bei Isomerisierungs-/Dissoziationsprozessen in der Gasphase</i>	495
<i>Döpp Dietrich, Krüger Carl, Makedakis George und Nour-el-Din Ahmed Moukhtar: Indoleninoxide, IX: Neuartige polycyclische linear konjugierte Cyclohexadienimine durch Umlagerung instabiler Tetrahydroisoxazolo[2,3-a]indole</i>	510
<i>Quast Helmut und Nahr Uwe: Photochemische Stickstoff-Eliminierung aus 1,4-Dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-onen und -thionen. Benzimidazolone und Carbodiimide</i>	526
<i>Sohár Pál, Lázár János und Bernáth Gábor: Isolierung und Strukturaufklärung eines bei der Aminomethylierungsreaktion von α-Methylstyrol entstehenden Nebenproduktes</i>	551
<i>Siegel Herbert, Eisenhuth Ludwig und Hopf Henning: Alkine und Cumulene, XVII: Photoadditionen von Vinylacetylen an andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe</i>	597
<i>Anke Lutz und Weyerstahl Peter: Inter- versus intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion von phenylsubstituierten Dichlorcyclopropanen</i>	613
<i>Daub Jörg, Lüdemann Hans-Dietrich, Michna Martin und Strobl Reinhard M.: Über das korrespondierende Verhalten von heteroatom-stabilisierten Carbokationen und dem Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht</i>	620
<i>Hoffmann Reinhard W. und Barth Wolfgang: Carben-Reaktionen, XVII: Nitrilylide durch 1,1-Eliminierung</i>	634
<i>Kupfer Rainer, Würthwein Ernst-Ulrich, Nagel Michael und Allmann Rudolf: 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salze: Röntgenographische und quantenmechanische Strukturuntersuchungen</i>	643
<i>Verkoyen Carl und Rademacher Paul: Reduktion von β-Lactamen, III: Darstellung von β-Thiolactamen und Reduktion mit Raney-Nickel</i>	653
<i>Yalpani Mohamed und Wilke Günther: Hydratisierte Oxokohlenwasserstoffe, IV: Silylierung von 1,1-Dihydroxy-Verbindungen</i>	661
<i>Boese Roland, Köster Roland und Yalpani Mohamed: Die Farbe von Bor-Chelaten. Röntgenstruktur-Untersuchung von Bis(4-methylphenyl)boryl- und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl-acetylacetonaten</i>	670
<i>Horner Leopold und Lindel Hans: Phosphororganische Verbindungen, 111: Phosphin- und Thiophosphinsäure-cyanide als fluoreszierende SH-selektive Reagenzien</i>	676
<i>Bäuml Englbert und Mayr Herbert: Silbertrifluoracetat-initiierte Reaktionen von Chlortriphenylallen mit Cyclopentadien – Vinylkation-analoge Cycloadditionen von Allenylkationen</i>	683

<i>Bäumel</i> Englbert und <i>Mayr</i> Herbert: Cycloadditionen des Triphenylallenyl-Kations mit Cyclopentadien – Studium des Reaktionsmechanismus unter stabilen Ionen-Bedingungen	694
<i>Maier</i> Günther, <i>Roth</i> Cornelia und <i>Schmitt</i> Reinhart K.: Diastereoselektivität bei der Hydridreduktion acyclischer Diketone (1,2-, 1,3-, 1,4- und 1,5-Induktion)	704
<i>Maier</i> Günther, <i>Schmitt</i> Reinhart K. und <i>Seipp</i> Ulrich: Umkehrung der Diastereoselektivität bei der Hydridreduktion acyclischer Diketone	722
<i>Effenberger</i> Franz, <i>Ziegler</i> Thomas und <i>Schönwälder</i> Karl-Heinz: Enolether, XVI: Synthese von 4-Hydroxy-2 <i>H</i> -pyran-2-onen	741
<i>Lenoir</i> Dieter und <i>Frank</i> Robert M.: Polare Effekte von 4-Substituenten bei der Solvolyse von Tetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodecan-11-yl-triflaten. Through-space-Effekt im Vergleich zum induktiven Effekt	753
<i>Bauer</i> Walter, <i>Laube</i> Thomas und <i>Seebach</i> Dieter: Kristall- und Molekülstruktur eines mit THF solvatisierten dimeren Lithiumenolats eines Carbonsäureamids	764
<i>Gotthardt</i> Hans, <i>Feist</i> † Ulrich und <i>Schoy-Tribbensee</i> Sabine: Synthese und Eigenschaften stabiler neuer mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one	774
<i>Gotthardt</i> Hans und <i>Feist</i> † Ulrich: Ein neuer Zugang zu Alkylthio(trifluoracetyl)furanen durch thermische [3 + 2]-Cycloadditionen neuer mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one an Alkine	785
<i>Staab</i> Heinz A., <i>Jörns</i> Manfred, <i>Krieger</i> Claus und <i>Rentzea</i> Marina: Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XXXVI: Chinone und Chinhydrone der [2.2]- und [3.3]-Metaparacyclophan-Reihen	796
<i>Eilbracht</i> Peter, <i>Balß</i> Erika und <i>Acker</i> Michael: Zur Regio- und Stereoselektivität der hydrocarbonylierenden Cyclisierung von 1,4-Dienen mit Kohlenmonoxid: Synthese des (±)-(α)-Cuparenons	825
<i>Hashem</i> Md. Abul, <i>Hülskämper</i> Ludwig und <i>Weyerstahl</i> Peter: Thermolyse und Photolyse von Hexachlor-tris-σ-homotropon und verwandten Verbindungen	840
<i>Griesbaum</i> Karl und <i>Meister</i> Martin: Beweise gegen postulierte ungewöhnlich stabile Primärozonide von 1,4-Dichlor-2-butenen	845

CONTENTS OF No. 2

INORGANIC CHEMISTRY

<i>Diercks</i> Rainer and <i>Dieck tom</i> Heindirk: Diazadienes as Controlling Ligands in Homogeneous Catalysis, IX: Catalytic Cyclotetramerization of Propynoic Esters	428
<i>Beck</i> Wolfgang, <i>Ambach</i> Eberhard, and <i>Nagel</i> Ulrich: Palladium and Platinum(II) Complexes with the Anions of 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3 <i>H</i>)-one 2,2-Dioxide and <i>N</i> -2-Pyrimidinylsulfanilamide	444
<i>Huppmann</i> Peter and <i>Seppelt</i> Konrad: Transition Metal Compounds with the Ligand = N - TeF ₅	457
<i>Kumpfmüller</i> Fritz, <i>Nölle</i> Dieter, <i>Nöth</i> Heinrich, <i>Pommerening</i> Hans, and <i>Staudigl</i> Rudolf: Contributions to the Chemistry of Boron, 146: Reactions of Tetrazadiboranes with Heterocumulenes: Pseudodipolar [2 + 3]-Cycloadditions	483
<i>Weber</i> Lothar and <i>Wewers</i> Dietmar: Transition Metal Complexes of Instable Ylides, V: Novel Double Ylides of Phosphorus as Chelating Ligands in Chromium Complexes ..	541
<i>Lentz</i> Dieter: Tetrakis(trifluoromethyl isocyanide)nickel, Ni(CNCF ₃) ₄ , and Bis[μ-(trifluoromethyl isocyanide)-(η-cyclopentadienyl)nickel], [Ni(μ-CNCF ₃)(η-C ₅ H ₅)] ₂ ...	560
<i>Brink</i> Klaus and <i>Mattes</i> Rainer: Mesitylhydroxylamines, VI: Oxidation of <i>N</i> -Mesitylhydroxylamines - Vibrational Spectra and Structure of 1,2-Dimesyl-1,2-dimethoxyhydrazine	564
<i>Lang</i> Heinrich, <i>Mohr</i> Gerhard, <i>Scheidsteger</i> Olaf, and <i>Huttner</i> Gottfried: Halogen-Metal Exchange in Coordinated Halophosphanes: Synthesis of "Phosphinidene" Complexes	574
<i>Boese</i> Roland, <i>Köster</i> Roland, and <i>Yalpani</i> Mohamed: The Colour of Chelates of Boron. An X-Ray Structural Investigation of Bis(4-methylphenyl)boryl and 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl Acetylacetonates	670
<i>Wadepohl</i> Hubert, <i>Pritzkow</i> Hans, and <i>Siebert</i> Walter: Synthesis and Structure of Platinum-Containing Triple-Decker and Tetra-Decker Complexes	729
<i>Appel</i> Rolf, <i>Knoch</i> Falk, and <i>Zimmermann</i> Rolf: Low Coordinated Phosphorus Compounds, 29: Diels-Alder Reactions of 2,3-Dimethylbutadiene with Stable Phosphalkenes as Dienophiles	814

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Lösel</i> Walter and <i>Daniel</i> Helmut: 3,4-Dihydroisoquinolines, I: 5,6-Dihydropyrrolo[2,1- <i>a</i>]isoquinolines via Rearrangement of 1-(3-Furyl)-3,4-dihydroisoquinolines ...	413
<i>Diercks</i> Rainer and <i>Dieck tom</i> Heindirk: Diazadienes as Controlling Ligands in Homogeneous Catalysis, IX: Catalytic Cyclotetramerization of Propynoic Esters	428
<i>Wamhoff</i> Heinrich, <i>Wald</i> Klemens, <i>Kirfel</i> Armin, <i>Farkas</i> Lajos, <i>Samimi</i> Nabi, and <i>Will</i> Georg: Reactions of Uracils, 5: Bridged 1,2,5,6-Tetrazocanes with Uracil and Urazole Bridges by Dimerization of 5-(1,2,4-Triazolidin-1-yl)uracils	436
<i>Zarkadis</i> Antonios K., <i>Neumann</i> Wilhelm P., <i>Marx</i> Rainer, and <i>Uzick</i> Wolfram: Sterically Hindered Free Radicals, XII: The Radical <i>tert</i> -Butyldiphenylmethyl, Its Dimer, and Their Autoxidation. A Reinvestigation	450

<i>Kaupp</i> Gerd and <i>Knichala</i> Bernd: Quantitative [1,3,2,3]-Elimination of Water from Oxazepam	462
<i>Effenberger</i> Franz and <i>Brodt</i> Werner: 2(1 <i>H</i>)-Pyridone as Leaving Group in Acylation Reactions – Applications in Peptide Synthesis	468
<i>Weiske</i> Thomas, <i>Halim</i> Hermann, and <i>Schwarz</i> Helmut: C–C Cleavage of Ionized Carboxylic Acids as Reversal of [1,4] Additions of Alkyl Radicals to Protonated α,β -Unsaturated Acids. – On the Role of Enol Cation Radicals as Reactive Intermediates in Isomerization/Dissociation Reactions in the Gas Phase	495
<i>Döpp</i> Dietrich, <i>Krüger</i> Carl, <i>Makedakis</i> George, and <i>Nour-el-Din</i> Ahmed Moukhtar: Indolenine Oxides, IX: Novel Polycyclic Linearly Conjugated Cyclohexadiene Imines from Rearrangement of Unstable Tetrahydroisoxazolo[2,3- <i>a</i>]indoles	510
<i>Quast</i> Helmut and <i>Nahr</i> Uwe: Photoextrusion of Nitrogen from 1,4-Dihydro-1-phenyl-5 <i>H</i> -tetrazol-5-ones and -thiones. Benzimidazolones and Carbodiimides	526
<i>Sohár</i> Pál, <i>Lázár</i> János, and <i>Bernáth</i> Gábor: Isolation and Structure Elucidation of the By-Product Formed in the Aminomethylation of α -Methylstyrene	551
<i>Siegel</i> Herbert, <i>Eisenhuth</i> Ludwig, and <i>Hopf</i> Henning: Alkynes and Cumulenes, XVII: Photoaddition of Vinylacetylene to other Unsaturated Hydrocarbons	597
<i>Anke</i> Lutz and <i>Weyerstahl</i> Peter: Inter- versus Intramolecular Friedel-Crafts Reaction of Phenyl-substituted Dichlorocyclopropanes	613
<i>Daub</i> Jörg, <i>Lüdemann</i> Hans-Dietrich, <i>Michna</i> Martin, and <i>Strobl</i> Reinhard M.: On the Correspondence of Heteroatom-stabilized Carbocations and the Cycloheptatriene-Norcaradiene Equilibrium	620
<i>Hoffmann</i> Reinhard W. and <i>Barth</i> Wolfgang: Carbene Reactions, XVII: Nitrile Ylides via 1,1-Elimination	634
<i>Kupfer</i> Rainer, <i>Würthwein</i> Ernst-Ulrich, <i>Nagel</i> Michael, and <i>Allmann</i> Rudolf: 1-Alkoxy-2-azaallenium Salts: X-Ray Crystallographic and Quantum Mechanical Structure Studies	643
<i>Verkoyen</i> Carl and <i>Rademacher</i> Paul: Reduction of β -Lactams, III: Synthesis of β -Thiolactams and Reduction with Raney Nickel	653
<i>Yalpani</i> Mohamed and <i>Wilke</i> Günther: Hydrated Oxocarbons, IV: Silylation of 1,1-Dihydroxy Compounds	661
<i>Boese</i> Roland, <i>Köster</i> Roland, and <i>Yalpani</i> Mohamed: The Colour of Chelates of Boron. An X-Ray Structural Investigation of Bis(4-methylphenyl)boryl and 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl Acetylacetonates	670
<i>Horner</i> Leopold and <i>Lindel</i> Hans: Organophosphorus Compounds, 111: Phosphinic and Thiophosphinic Cyanides as Fluorescent SH-selective Reagents	676
<i>Bäumli</i> Engibert and <i>Mayr</i> Herbert: Silver Trifluoroacetate Initiated Reactions of Chlorotriphenylallene with Cyclopentadiene – Vinyl Cation Type Cycloadditions of Allenyl Cations	683
<i>Bäumli</i> Engibert and <i>Mayr</i> Herbert: Cycloadditions of the Triphenylallenyl Cation with Cyclopentadiene – Investigation of the Reaction Mechanism under Stable Ion Conditions	694
<i>Maier</i> Günther, <i>Roth</i> Cornelia, and <i>Schmitt</i> Reinhart K.: Stereoselectivity in the Hydride Reduction of Acyclic Diketones (1,2-, 1,3-, 1,4-, and 1,5-Induction)	704

<i>Maier</i> Günther, <i>Schmitt</i> Reinhart K., and <i>Seipp</i> Ulrich: Reversal of the Diastereoselectivity in the Hydride Reduction of Acyclic Diketones	722
<i>Effenberger</i> Franz, <i>Ziegler</i> Thomas, and <i>Schönwälder</i> Karl-Heinz: Enol Ethers, XVI: Synthesis of 4-Hydroxy-2 <i>H</i> -pyran-2-ones	741
<i>Lenoir</i> Dieter and <i>Frank</i> Robert M.: Polar Effects of 4-Substituents in the Solvolysis of Tetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodecan-11-yl Triflates. Through-Space vs. Inductive Model	753
<i>Bauer</i> Walter, <i>Laube</i> Thomas, and <i>Seebach</i> Dieter: Crystal and Molecular Structure of a THF-solvated Lithium Amide Enolate Dimer	764
<i>Gotthardt</i> Hans, <i>Feist</i> † Ulrich, and <i>Schoy-Tribensee</i> Sabine: Synthesis and Properties of Stable New Mesoionic 1,3-Oxathiol-4-ones	774
<i>Gotthardt</i> Hans and <i>Feist</i> † Ulrich: A New Entry to Alkylthio(trifluoroacetyl)furans by Way of Thermal [3 + 2]Cycloaddition Reactions of New Mesoionic 1,3-Oxathiol-4-ones to Alkynes	785
<i>Staab</i> Heinz A., <i>Jörns</i> Manfred, <i>Krieger</i> Claus, and <i>Rentzea</i> Marina: Electron Donor-Acceptor Compounds, XXXVI: Quinones and Quinhydrones of the [2.2]- and [3.3]-Metaparacyclophane Series	796
<i>Eilbracht</i> Peter, <i>Balß</i> Erika, and <i>Acker</i> Michael: Regio- and Stereoselectivity of the Hydrocarbonylating Cyclization of 1,4-Dienes with Carbon Monoxide: Synthesis of (±)-(α)-Cuparenone	825
<i>Hashem</i> Md. Abul, <i>Hülskämper</i> Ludwig, and <i>Weyerstahl</i> Peter: Thermolysis and Photolysis of Hexachloro-tris-σ-homotropone and Related Compounds	840
<i>Griesbaum</i> Karl and <i>Meister</i> Martin: Disproof of Claimed Unusually Stable Primary Ozonides of 1,4-Dichloro-2-butenes	845

AUTORENREGISTER

<i>Acker, M. s. Eilbracht, P.</i>	825	<i>Huppmann, P. und Seppelt, K.</i>	457
<i>Allmann, R. s. Kupfer, R.</i>	643	<i>Huttner, G. s. Lang, H.</i>	574
<i>Ambach, E. s. Beck, W.</i>	444	<i>Jörns, M. s. Staab, H. A.</i>	796
<i>Anke, L. und Weyerstahl, P.</i>	613	<i>Kaupp, G. und Knichala, B.</i>	462
<i>Appel, R., Knoch, F. und</i>		<i>Kirfel, A. s. Wamhoff, H.</i>	436
<i>Zimmermann, R.</i>	814	<i>Knichala, B. s. Kaupp, G.</i>	462
<i>Bäuml, E. und Mayr, H.</i>	683, 694	<i>Knoch, F. s. Appel, R.</i>	814
<i>Balß, E. s. Eilbracht, P.</i>	825	<i>Köster, R. s. Boese, R.</i>	670
<i>Barth, W. s. Hoffmann, R. W.</i>	634	<i>Krieger, C. s. Staab, H. A.</i>	796
<i>Bauer, W., Laube, T. und Seebach, D.</i> ..	764	<i>Krüger, C. s. Döpp, D.</i>	510
<i>Beck, W., Ambach, E. und Nagel, U.</i> ...	444	<i>Kumpfmüller, F., Nölle, D., Nöth, H.,</i>	
<i>Bernáth, G. s. Sohár, P.</i>	551	<i>Pommerening, H. und Staudigl, R.</i> .	483
<i>Boese, R., Köster, R. und Yalpani, M.</i> ..	670	<i>Kupfer, R., Würthwein, E.-U.,</i>	
<i>Brink, K. und Mattes, R.</i>	564	<i>Nagel, M. und Allmann, R.</i>	643
<i>Brodts, W. s. Effenberger, F.</i>	468	<i>Lang, H., Mohr, G., Scheidsteger, O.</i>	
<i>Daniel, H. s. Lösel, W.</i>	413	<i>und Huttner, G.</i>	574
<i>Daub, J., Lüdemann, H.-D.,</i>		<i>Laube, T. s. Bauer, W.</i>	764
<i>Michna, M. und Strobl, R. M.</i>	620	<i>Lázár, J. s. Sohár, P.</i>	551
<i>Dieck, tom, H. s. Diercks, R.</i>	428	<i>Lenoir, D. und Frank, R. M.</i>	753
<i>Diercks, R. und Dieck, tom, H.</i>	428	<i>Lentz, D.</i>	560
<i>Döpp, D., Krüger, C., Makedakis, G.</i>		<i>Lindel, H. s. Horner, L.</i>	676
<i>und Nour-el-Din, A. M.</i>	510	<i>Lösel, W. und Daniel, H.</i>	413
<i>Effenberger, F. und Brodts, W.</i>	468	<i>Lüdemann, H.-D. s. Daub, J.</i>	620
–, <i>Ziegler, T. und Schönwälder, K.-H.</i> .	741	<i>Maier, G., Roth, C. und Schmitt, R. K.</i> .	704
<i>Eilbracht, P., Balß, E. und</i>		–, <i>Schmitt, R. K. und Seipp, U.</i>	722
<i>Acker, M.</i>	825	<i>Makedakis, G. s. Döpp, D.</i>	510
<i>Eisenhuth, L. s. Siegel, H.</i>	597	<i>Marx, R. s. Zarkadis, A. K.</i>	450
<i>Farkas, L. s. Wamhoff, H.</i>	436	<i>Mattes, R. s. Brink, K.</i>	564
<i>Feist †, U. s. Gotthardt, H.</i>	774, 785	<i>Mayr, H. s. Bäuml, E.</i>	683, 694
<i>Frank, R. M. s. Lenoir, D.</i>	753	<i>Meister, M. s. Griesbaum, K.</i>	845
<i>Gotthardt, H. und Feist †, U.</i>	785	<i>Michna, M. s. Daub, J.</i>	620
–, <i>Feist †, U. und Schoy-Tribbensee, S.</i> .	774	<i>Mohr, G. s. Lang, H.</i>	574
<i>Griesbaum, K. und Meister, M.</i>	845	<i>Nagel, M. s. Kupfer, R.</i>	643
<i>Halim, H. s. Weiske, T.</i>	495	<i>Nagel, U. s. Beck, W.</i>	444
<i>Hashem, M. A., Hülskämper, L. und</i>		<i>Nahr, U. s. Quast, H.</i>	526
<i>Weyerstahl, P.</i>	840	<i>Neumann, W. P. s. Zarkadis, A. K.</i>	450
<i>Hoffmann, R. W. und Barth, W.</i>	634	<i>Nölle, D. s. Kumpfmüller, F.</i>	483
<i>Hopf, H. s. Siegel, H.</i>	597	<i>Nöth, H. s. Kumpfmüller, F.</i>	483
<i>Horner, L. und Lindel, H.</i>	676	<i>Nour-el-Din, A. M. s. Döpp, D.</i>	510
<i>Hülskämper, L. s. Hashem, M. A.</i>	840	<i>Pommerening, H. s. Kumpfmüller, F.</i> ...	483

<i>Pritzkow, H. s. Wadepohl, H.</i>	729	<i>Uzick, W. s. Zarkadis, A. K.</i>	450
<i>Quast, H. und Nahr, U.</i>	526	<i>Verkoyen, C. und Rademacher, P.</i>	653
<i>Rademacher, P. s. Verkoyen, C.</i>	653	<i>Wadepohl, H., Pritzkow, H. und</i>	
<i>Rentzea, M. s. Staab, H. A.</i>	796	<i>Siebert, W.</i>	729
<i>Roth, C. s. Maier, G.</i>	704	<i>Wald, K. s. Wamhoff, H.</i>	436
<i>Samimi, N. s. Wamhoff, H.</i>	436	<i>Wamhoff, H., Wald, K., Kirfel, A.,</i>	
<i>Scheidsteger, O. s. Lang, H.</i>	574	<i>Farkas, L., Samimi, N. und Will, G.</i>	436
<i>Schmitt, R. K. s. Maier, G.</i>	704, 722	<i>Weber, L. und Wewers, D.</i>	541
<i>Schönwälder, K.-H. s. Effenberger, F.</i> ..	741	<i>Weiske, T., Halim, H. und Schwarz, H.</i> ..	495
<i>Schoy-Tribbensee, S. s. Gotthardt, H.</i> ...	774	<i>Wewers, D. s. Weber, L.</i>	541
<i>Schwarz, H. s. Weiske, T.</i>	495	<i>Weyerstahl, P. s. Anke, L.</i>	613
<i>Seebach, D. s. Bauer, W.</i>	764	– s. <i>Hashem, M. A.</i>	840
<i>Seipp, U. s. Maier, G.</i>	722	<i>Wilke, G. s. Yalpani, M.</i>	661
<i>Seppelt, K. s. Huppmann, P.</i>	457	<i>Will, G. s. Wamhoff, H.</i>	436
<i>Siebert, W. s. Wadepohl, H.</i>	729	<i>Würthwein, E.-U. s. Kupfer, R.</i>	643
<i>Siegel, H., Eisenhuth, L. und Hopf, H.</i> ..	597	<i>Yalpani, M. und Wilke, G.</i>	661
<i>Sohár, P., Lázár, J. und Bernáth, G.</i>	551	– s. <i>Boese, R.</i>	670
<i>Staab, H. A., Jörns, M., Krieger, C. und</i>		<i>Zarkadis, A. K., Neumann, W. P.,</i>	
<i>Rentzea, M.</i>	796	<i>Marx, R. und Uzick, W.</i>	450
<i>Staudigl, R. s. Kumpfmüller, F.</i>	483	<i>Ziegler, T. s. Effenberger, F.</i>	741
<i>Strobl, R. M. s. Daub, J.</i>	620	<i>Zimmermann, R. s. Appel, R.</i>	814

Silbertrifluoracetat-initiierte Reaktionen von Chlortriphenyllallen mit Cyclopentadien – Vinylkation-analoge Cycloadditionen von Allenylkationen

Englbert Bäuml^{*)} und Herbert Mayr^{*,*)}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 6. Februar 1984

Chlortriphenyllallen (**8**) reagiert mit Cyclopentadien in Gegenwart äquimolarer Mengen Silbertrifluoracetat zu einem Gemisch von Trifluoressigsäureestern, deren Hydrolyse die Alkohole **16–21** ergibt. Das intermediär gebildete Triphenyllallenyl-Kation (**9**) wird hierbei ausschließlich am sp^2 -Terminus angegriffen und geht mit Cyclopentadien Additions- sowie [2 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionsreaktionen ein. Die experimentell beobachteten Lanthaniden-induzierten chemischen Verschiebungen der Protonen der Alkohole **17–21** stimmen gut mit den nach der McConnell-Gleichung berechneten Werten überein.

Silver Trifluoroacetate Initiated Reactions of Chlorotriphenyllallene with Cyclopentadiene – Vinyl Cation Type Cycloadditions of Allenyl Cations

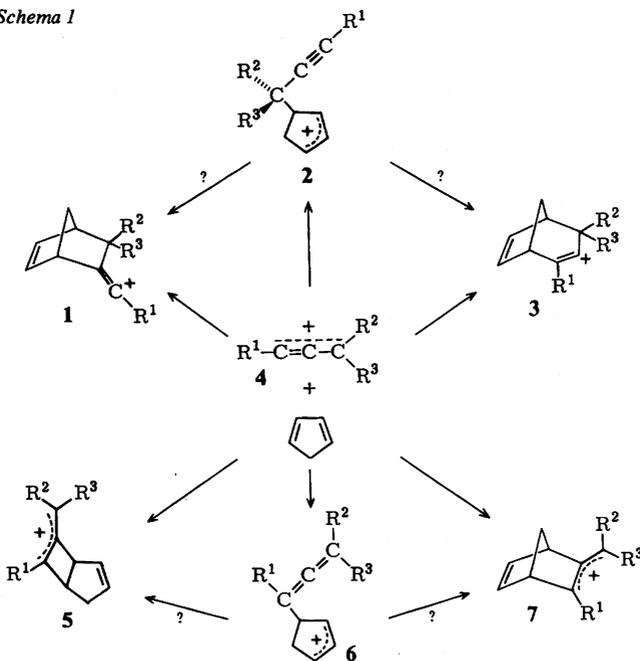
Chlorotriphenyllallene (**8**) and cyclopentadiene react in the presence of equimolar amounts of silver trifluoroacetate to give a mixture of trifluoroacetates which hydrolyse to the alcohols **16–21**. The intermediate triphenyllallenyl cation (**9**) is exclusively attacked at the sp^2 -terminus and undergoes addition as well as [2 + 2] and [4 + 2] cycloaddition reactions with cyclopentadiene. The experimentally observed lanthanide-induced chemical shifts of the protons of **17–21** agree well with values calculated on the basis of the McConnell equation.

Wir berichteten kürzlich, daß Allenylkationen mit Cyclopentadien in zwei grundsätzlich verschiedenen Weisen reagieren können (Schema 1)¹⁾. Greift Cyclopentadien den sp^2 -Kohlenstoff des Allenylkations an, erhält man das Propargylcyclopentenyl-Kation **2** und als Folgeprodukte die Vinylkationen **1** und **3**. Kommt es dagegen zum Angriff auf den sp -Terminus, entstehen das Allenylcyclopentenyl-Kation **6** oder dessen potentielle Cyclisierungsprodukte, die Allylkationen **5** und **7**.

Fast ausschließlich Abfangprodukte der Kationen **1–3** erhielten wir für $R^2 = R^3 = CH_3$, C_2H_5 oder $R^2 = C_6H_5$, $R^3 = H$. Nur in einigen Fällen wurden in geringen Ausbeuten Substanzen isoliert, die sich von **5–7** ableiten. Mit dem Triphenyllallenyl-Kation ($R^1 - R^3 = C_6H_5$) werden dagegen ausschließlich die Reaktionswege der unteren Hälfte von Schema 1 beschritten, so daß nun die Vinylkation-analogen Reaktionsweisen von Allenylkationen ebenfalls einer systematischen Untersuchung zugänglich geworden sind²⁾.

^{*)} Neue Anschrift: Institut für Chemie, Medizinische Hochschule Lübeck, Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1.

Schema 1



1. Reaktionsbedingungen und Strukturaufklärung

Beim Versuch, Chlortriphenyllallen (**8**) in gleicher Weise¹⁾ wie andere Allenylkation-Vorstufen unter Zinkchlorid-Ether-Katalyse mit Cyclopentadien umzusetzen, erhielten wir ein komplexes Produktgemisch, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt wurde. Der unübersichtliche Verlauf dieser Reaktion überrascht nicht, da in Gegenwart von Zinkchlorid die Allylkationen **5**–**7** nicht irreversibel vom Anion abgefangen werden und somit die Möglichkeit zu Folgereaktionen haben³⁾.

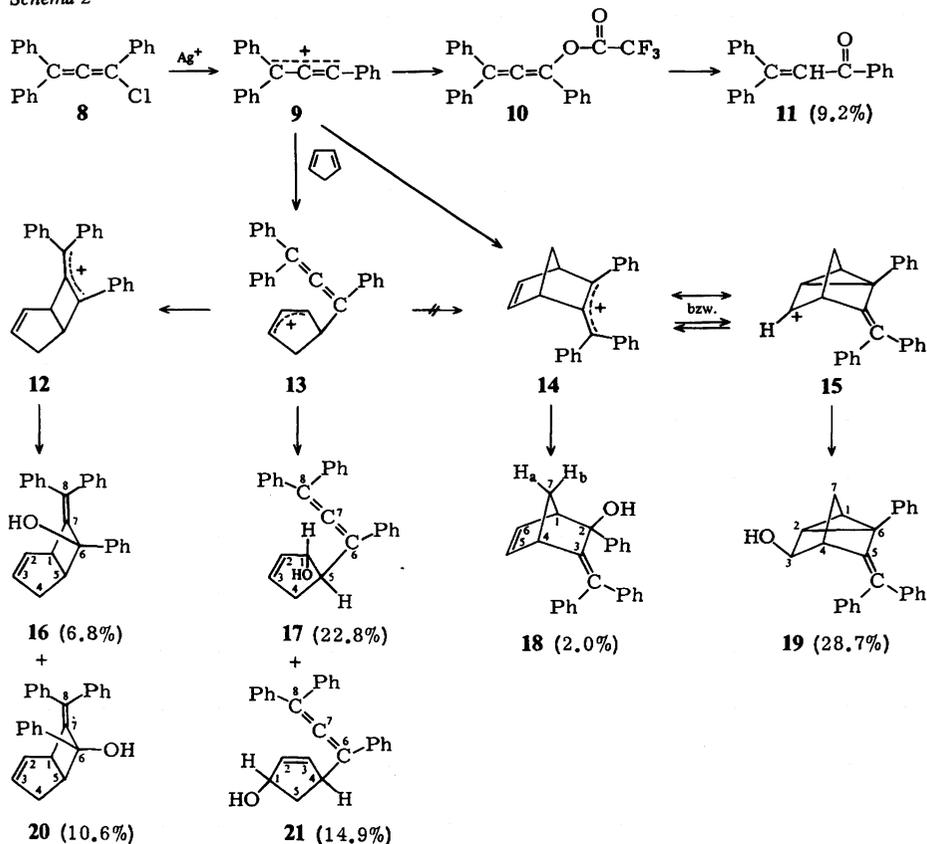
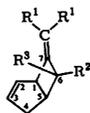
Behandelt man dagegen **8** und Cyclopentadien mit Silbertrifluoracetat in Pentan⁴⁾, so gehen die durch Addition von **9** an Cyclopentadien entstehenden Carbenium-Ionen **12**–**15** irreversible Kombinationsreaktionen mit dem Trifluoracetat-Anion ein. Nach alkalischer Aufarbeitung isoliert man das Keton **11** und die Alkohole **16**–**21** mit insgesamt 95% Ausbeute.

Das Keton **11** wurde durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert, die nach Meyer und Schuster durch Säure-katalysierte Umlagerung von Triphenylpropargylalkohol gewonnen wurde⁵⁾.

Die Alkohole **16** und **20** konnten durch die Übereinstimmung der ¹³C-NMR-Signale der Gerüstkohlenstoffe mit den entsprechenden Daten von 7-Isopropyliden-6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol (**22**) als 6-Phenyl-7-ylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ol identifiziert werden (Tab. 1). Die relative Konfiguration an C-6 folgt aus den ¹H-NMR-Spektren. In **20** befinden sich 3-H sowie 4-H_{a,b} im positiven Abschirmbereich der Phenylgruppe und sind daher gegenüber **16** um 0.4 bzw. etwa 0.6 ppm nach hohem Feld verschoben. Mit dieser Zuordnung steht im Einklang, daß die sterisch abgeschirmte

endo-OH-Gruppe in **16** wenig zur Komplexierung neigt, so daß in **16** bei Zusatz von Lanthaniden-Shift-Reagenzien nur geringe Verschiebungen auftreten (Tab. 4).

Schema 2


 Tab. 1. ^{13}C -NMR-Spektren einiger 7-Ylidenbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-ole


R^1	R^2	R^3	Formel	C-1,5	C-2,3	C-4	C-6
CH_3	Ph	OH	22 ^{a)}	48.4 49.5	131.6 132.4	31.7	79.8
Ph	Ph	OH	16	49.0 51.9	131.9 132.7	32.4	80.7
Ph	OH	Ph	20	48.7 51.7	130.4 132.8	35.3	84.9

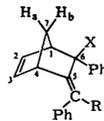
^{a)} Lit. 1).

Die Alkohole **17** und **21** (IR: 3400 cm^{-1}) zeigen im IR-Spektrum keine Allenbanade, geben sich aber durch ihre ^{13}C -NMR-Spektren (**17**: 3 s bei $\delta = 112.2, 114.3, 205.5$; **21**: 3 s bei $\delta = 112.8, 114.0, 205.5$) als tetrasubstituierte Allene zu erkennen. Außer **17** und **21** sind somit noch die entsprechenden *cis*-disubstituierten Cyclopenten-Derivate denkbar. Im ^1H -NMR-Spektrum unterscheiden sich **17** und **21** vor allem durch die chemische Verschiebung des zur Allengruppe geminalen Methinprotons. Wegen der doppelten Allylstellung ist es in **21** um 0.94 ppm stärker entschirmt als in **17**. Die damit mögliche Konstitutionszuordnung wird durch Entkoppeln des 1-Protons (*CHOH*) erhärtet: 1-H koppelt in **17** mit einem, in **21** hingegen mit zwei aliphatischen Protonen.

Durch Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ kann 5-H in **17** soweit von den anderen Protonen isoliert werden, daß es als Doppeltriplett mit einer großen (*cis*!) und zwei kleineren (*trans*!) Kopplungen absorbiert; daraus ergibt sich die für **17** formulierte *trans*-Konfiguration. Die *trans*-Konfiguration von **21** folgt aus dem Befund, daß bei Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ das Proton 4 stärker verschoben wird als das zur OH-Gruppierung *trans*-ständige vicinale 5-H. Eine relativ gute Übereinstimmung der nach der McConnell-Gleichung⁶⁾ berechneten Verschiebungen mit den experimentellen Werten (Tab. 4) stützt die vorgeschlagenen Strukturen.

18 besitzt ähnliche Strukturelemente wie das früher identifizierte 5-[(*Z*)- α -Chlorbenzyliden]-*endo*-6-phenylbicyclo[2.2.1]hept-2-en (**23**), wie sich aus dem Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren ergibt (Tab. 2). Seine Konstitution folgt weiterhin aus dem Befund, daß es sich durch Säure-katalysierte Umlagerung von **27** erzeugen läßt (vgl. unten).

Tab. 2. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zweier 5-Ylidennorbornene



R	X	Formel	1-H	2-H	3-H	4-H	7a-H	7b-H
Ph	OH	18	2.83	5.83	6.53	3.67	1.82	2.435
Cl	H	23 ^{a)}	3.12	5.85	6.31	3.56	1.67	1.677
			C-1	C-2	C-3	C-4	C-6	C-7
Ph	OH	18	57.0	136.7 ^{b)}	137.0 ^{b)}	50.0	82.2	49.7
Cl	H	23 ^{a)}	51.2	132.8 ^{b)}	137.0 ^{b)}	49.6	52.5	50.6

a) Verb. **15m** in Lit.¹⁾. – b) Eindeutige Zuordnung nicht möglich.

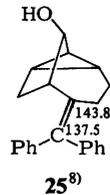
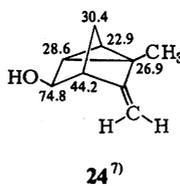
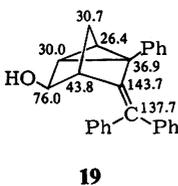


Abb. 1. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen einiger tricyclischer Alkohole

Die Struktur von **19** folgt schließlich durch Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums mit den Signalen entsprechender Fragmente in den Tetracyclen **24** und **25**. Wiederum wird die Konstitution von **19** durch die Bildung aus **27** bestätigt.

2. Bildungsweise

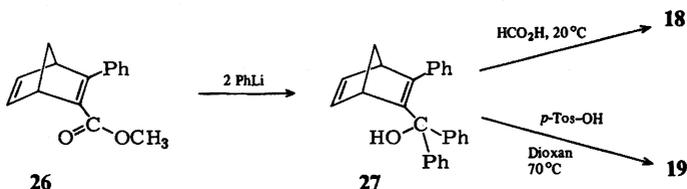
Die Entstehung der Additionsprodukte **16**–**21** läßt sich durch die in Schema 2 skizzierten Reaktionswege erklären. Durch Silber-Ionen-unterstützte Heterolyse von **8** entsteht zunächst das Triphenylallenyl-Kation **9**, das außer mit Cyclopentadien in untergeordnetem Maß auch mit dem Trifluoracetat-Ion reagiert (9%). Dabei bildet sich der Allenylester **10**, dessen Hydrolyse das ungesättigte Keton **11** ergibt.

Mit Cyclopentadien kann das Allenylkation entweder unter Bildung des monocyclischen Carbenium-Ions **13** reagieren oder eine $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ - bzw. $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -Cycloaddition eingehen, wobei die Bicyclen **12** und **14** entstehen. Da wir hier nicht entscheiden können, ob **12** und **14** stufenweise durch Cyclisierung von **13** oder durch konzertierte Cycloaddition entstehen, haben wir in Schema 2 die Formulierung gewählt, die sich aus den Versuchen unter stabilen Ionen-Bedingungen ergibt (**12** stufenweise, **14** konzertiert)⁹⁾.

Vermutlich sind sterische Gründe dafür verantwortlich, daß das Allylkation **12** ausschließlich am endocyclischen Allylende angegriffen wird, so daß lediglich die beiden diastereomeren Alkohole **16** und **20** isoliert werden. Der höhere Anteil an **20** reflektiert den leichteren Zugang zur *exo*-Seite des bicyclischen Allylkations **12**. Durch sterische Effekte ist es auch zu erklären, daß von den vier möglichen Abfangprodukten des Cyclopentenyl-Kations **13** nur zwei (**17** und **21**) gefunden werden. Die voluminöse Triphenylallenyl-Gruppe schirmt die Oberseite des Fünfrings so stark ab, daß CF_3CO_2^- nur von unten an den Allylteil von **13** herankommt.

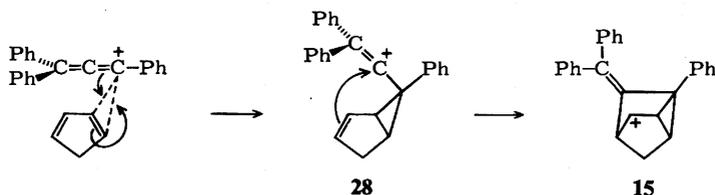
18 ist das erwartete *exo*-Additionsprodukt des Norbornadienylcarbinyl-Kations **14**. Da **18** aber nur mit 2% Ausbeute isoliert wird, kann aus diesen Ergebnissen nicht auf eine Selektivität des *exo*-Angriffs geschlossen werden.

Formal stellt **19** ein Abfangprodukt von **15** dar. Es ist jedoch nicht klar, ob **14** und **15** im Gleichgewicht miteinander stehen oder ob sie lediglich Resonanzstrukturen derselben Spezies (Homopentadienyl-Kation) darstellen. In letzterem Fall wären **18** und **19** als Derivate einer gemeinsamen Vorstufe aufzufassen.



Unabhängig synthetisiertes **27** lagert sich unter Protonenkatalyse zunächst in **18**, unter schärferen Bedingungen aber in **19** um. Dieser Befund weist auf die höhere thermodynamische Stabilität von **19** hin, erlaubt jedoch keinen Rückschluß auf die Struktur von **14** oder **15**. Die Beobachtung, daß das durch Ionisation von **27** entstehende Car-

benium-Ion **14/15** eine Vorstufe von **18** und **19** darstellt, schließt den nachstehend skizzierten alternativen Bildungsweg¹⁰⁾ von **15** über das Vinylkation **28** nicht rigoros aus; sie macht ihn jedoch unwahrscheinlich, zumal Abfangprodukte des Vinylkations **28** nicht beobachtet wurden.



Der in Schema 2 vorgeschlagene Bildungsweg ist somit in der Lage, die Entstehung aller aufgefundenen Reaktionsprodukte zu deuten. Da in Pentan, dem hier verwendeten unpolaren Lösungsmittel, selbst relativ gut stabilisierte Carbenium-Ionen stark mit einem Gegenion assoziiert sein sollten, erschien uns eine detailliertere mechanistische Studie unter diesen Bedingungen wenig aussichtsreich. Zu diesem Zweck scheinen in der folgenden Arbeit gewählten stabilen Ionen-Bedingungen geeigneter zu sein.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman Acculab 1 und 3; innerhalb einer Gruppe sind die IR-Banden nach fallender Intensität geordnet. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol JNM-C-60-HL und Jeol PMX-60). – ¹³C-NMR-Spektren: Jeol JNM-PS-100. – Massenspektren: Varian MAT CH 4 und Varian MAT 311 A. – Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1-Chlor-1,3,3-triphenylpropadien (**8**) wurde nach Lit.¹¹⁾ mit 65% Ausb. aus Triphenylpropinon¹²⁾ und Thionylchlorid/Pyridin synthetisiert. Farblose Prismen mit Schmp. 68–69°C aus Ether (Lit.¹¹⁾ 68–69°C).

1. Silbertrifluoracetat-initiierte Umsetzung von *1-Chlor-1,3,3-triphenylallen* (**8**) mit *Cyclopentadien*

Eine Lösung von 10.0 g (33.1 mmol) **8** und 6.6 g (100 mmol) Cyclopentadien in 500 ml *n*-Pentan wurde bei 0°C unter Rühren portionsweise mit 7.3 g (33 mmol) fein gepulvertem Silbertrifluoracetat versetzt. Nach 6stdg. Rühren unter Lichtausschluß wurde das abgeschiedene Silberchlorid abfiltriert und mit 50 ml *n*-Pentan nachgewaschen. Zur Verseifung des Esters wurde das Filtrat langsam in eine Lösung von 15 g (268 mmol) KOH in 200 ml Ethanol gegossen und 45 min intensiv gerührt. Nach Zusatz von 400 ml Wasser kristallisierten noch vor der Abtrennung der wäßrigen Phase 2.34 g **19** aus, das filtriert wurde. Nach Entfernung der wäßrigen Phase wurde die Pentanlösung auf 5°C gekühlt (Kühlschrank), wobei sich 2.31 g eines 2:1-Gemisches aus **21** und **19** kristallin abschieden. Nach Eindampfen der Mutterlauge im Rotationsverdampfer verblieben 7.0 g eines Produktgemisches, das durch Säulenchromatographie getrennt wurde (500 g Kieselgel Merck, Korngröße 0.063–0.200 mm; Laufmittelgradient: 2.5 l Petrolether/CH₂Cl₂ 2:1, 2.5 l Petrolether/CH₂Cl₂ 1:1, 2.5 l Petrolether/CH₂Cl₂ 1:2, 5 l CH₂Cl₂, 1 l Ether).

Fraktion 1: 539 mg nicht identifizierte Produkte; *Fraktion 2*: 760 mg **16**; *Fraktion 3*: 48 mg **16** und **18** (1:1); *Fraktion 4*: 164 mg **18**; *Fraktion 5*: 294 mg **18** und **11** (15:85); *Fraktion 6*: 1365 mg

11 und **20** (45: 55); *Fraktion 7*: 480 mg **20**; *Fraktion 8*: 1580 mg **17**; *Fraktion 9*: 1608 mg eines Gemischtes aus **17**, **19** und **21**.

Fraktion 9 wurde mit dem vor der chromatographischen Trennung isolierten Kristallgemisch von **21** und **19** vereinigt und an Kieselgel (CH₂Cl₂/Petrolether/Essigester 20:1:1) getrennt. Mit zunehmender Retentionszeit wurden isoliert: 1062 mg **17**, 986 mg **19** und 1728 mg **21**.

Summiert man die aus den einzelnen Arbeitsgängen gewonnenen Ausbeuten, so ergeben sich 864 mg (9.2%) **11**, 784 mg (6.8%) **16**, 2.64 g (22.8%) **17**, 232 mg (2.0%) **18**, 3.33 g (28.7%) **19**, 1.23 g (10.6%) **20**, 1.73 g (14.9%) **21**.

7-((Diphenylmethyl)-6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-endo-6-ol (16): Farblose Prismen mit Schmp. 102.5–104°C (Ether). – IR (KBr): 3540 (OH), 2910, 3040, 3010 (CH), 1490, 1595 (Aromatengerüst), 690, 1440, 740, 720, 770, 1180, 1170, 1055 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.42 (s; 1 H, OH), 2.33–3.00 (m; 2 H, 4a-H, 4b-H), 3.22 (td, $J_{5,1} = J_{5,4-cis} = 8.0$ Hz, $J_{5,4-trans} = 2.0$ Hz; 1 H, 5-H), 4.24 (mc; 1 H, 1-H), 5.60–6.00 (m; 2 H, 2-H, 3-H), 7.14, 7.33 (2 mc; 15 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 32.4 (t; C-4), 49.0, 51.9 (2 d; C-1, C-5), 80.7 (s; C-6), 124.7, 126.3, 126.7, 127.5, 127.7, 128.2, 128.7, 129.4 (Phenyl-C), 131.9, 132.7 (2 d; C-2, C-3), 137.4, 138.3, 140.2, 145.2, 147.7 (5 s; 3 C_{ipso}, C-7, C-8). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (100%, M⁺), 284 (18), 273 (11), 245 (51), 206 (34), 178 (33), 167 (37), 111 (43), 105 (73), 77 (53), 69 (71), 67 (61), 55 (69).

trans-5-(Triphenylpropadienyl)-2-cyclopenten-1-ol (17): Farbloses, mikrokristallines Material vom Schmp. 132.0–132.5°C (Ether). – IR (KBr): 3520, 3400 (OH), 3030, 2890 (CH), 1490, 1595 (Aromatengerüst), 695, 770, 1020, 1445 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.92 (br. s; 1 H, OH), 2.12–3.05 (m; 2 H, 4a-H, 4b-H), 3.33 (mc; 1 H, 5-H), 4.95 (br. s; 1 H, 1-H), 5.67–6.08 (m; 2 H, 2-H, 3-H), 7.17–7.77 mit Maximum bei 7.37 (m; 15 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 38.2 (t; C-4), 47.4 (d; C-5), 82.7 (d; C-1), 112.2, 114.3 (2 s; C-6, C-8), 126.6, 127.3, 128.2, 128.4, 128.6 (Aromaten-C), 132.4, 133.9 (2 d; C-2, C-3), 135.7 (s; C_{ipso}), 136.4 (s; 2 C_{ipso}), 205.5 (s; C-7). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (40%, M⁺), 269 (92), 268 (82), 267 (90), 191 (90), 167 (100), 165 (77).

3-(Diphenylmethyl)-2-phenylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-exo-2-ol (18): Farblose Rhomboeder vom Schmp. 107.5–108.5°C (Ether). – IR (KBr): 3420, 3550 (OH), 2970, 3040, 3000, 2920 (CH), 1630, 1640 (C=C), 1490, 1595 (Aromatengerüst), 695, 725, 1020, 750, 1030, 1440 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.82 (d, $J = 8.8$ Hz; 1 H, 7a-H), 2.45 (d, $J = 8.8$ Hz; 1 H, 7b-H), 2.53 (br. s; 1 H, OH), 2.83 (br. s; 1 H, 1-H), 3.67 (br. s; 1 H, 4-H), 5.83 (dd, $J_{5,6} = 5.6$ Hz, $J_{1,6} = 2.8$ Hz; 1 H, 6-H), 6.53 (dd, $J_{5,6} = 5.6$ Hz, $J_{5,4} = 2.8$ Hz; 1 H, 5-H), 7.02, 7.31 (2 mc; 15 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 49.7 (t; C-7), 50.0 (d; C-4), 57.0 (d; C-1), 82.2 (s; C-2), 126.2, 126.5, 126.7, 126.9, 127.8, 128.0, 128.7, 129.5 (Aromaten-C), 136.7, 137.0 (2 d; C-5, C-6), 136.0, 141.1, 142.6, 145.7, 146.9 (5 s; 3 C_{ipso}, C-3, C-8). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (100%, M⁺), 285 (16), 284 (72), 283 (36), 245 (17), 207 (27), 206 (37), 178 (32), 167 (18), 115 (48), 105 (67).

5-(Diphenylmethyl)-6-phenyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-exo-3-ol (19): Watteartige Kristalle vom Schmp. 172–173°C (CCl₄/Pentan). – IR (KBr): 3300 (OH), 3040, 3010, 2920, 2900, 2860 (CH), 1640 (C=C), 1485, 1590 (Aromatengerüst), 1060, 1030, 885, 760, 710, 1435, 800 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.72 (br. s; 1 H, OH), 2.05 (br. s; 4 H, 1-H, 2-H, 7a-H, 7b-H), 2.70 (br. s; 1 H, 4-H), 4.32 (br. s; 1 H, 3-H), 6.78 (s; 5 H, Aromaten-H), 6.91 (s; 5 H, Aromaten-H), 7.23 (mc; 5 H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.4 (d; C-1), 30.0 (d; C-2), 30.7 (t; C-7), 36.9 (s; C-6), 43.8 (d; C-4), 76.0 (d; C-3), 125.5, 125.6, 126.3, 126.6, 127.1, 127.7, 129.7, 129.9, 130.2 (Phenyl), 132.0, 139.4, 143.3 (3 s; C_{ipso}), 137.7 (s; C-8), 143.7 (s; C-5). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (100%, M⁺), 332 (6), 167 (53), 165 (20), 91 (22).

7-(Diphenylmethyl)-6-phenylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-*exo*-6-ol (**20**): Gelbes Harz, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. – IR (KBr): 3400 (OH), 3030, 2900 (CH), 1650 (C=C), 1595, 1490 (Aromatengerüst), 695, 760, 1440, 1065, 1030, 1185 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43\text{--}2.67$ (m; 3 H, 4a-H, 4b-H, OH), 3.20 (td, $J_{5,1} = J_{5,4\text{-cis}} = 8.0$ Hz; $J_{5,4\text{-trans}} = 1.6$ Hz; 1 H, 5-H), 4.25 (mc; 1 H, 1-H), 5.36–5.60 und 5.67–5.93 (2 m; 2 H, Vinyl-H), 6.93–7.63 mit Maxima bei 7.11 und 7.35 (m; 15 H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 35.3$ (t; C-4), 48.7, 51.7 (2 d; C-1, C-5), 84.9 (s; C-6), 126.9, 127.1, 127.3, 127.0, 128.2, 129.2 (Phenyl-C), 130.4, 132.8 (2 d; C-2, C-3), 136.5, 138.6, 140.0, 142.3, 146.3 (5 s; 3 C_{ipso} , C-7, C-8). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (51%, M^+), 349 (24), 332 (6), 284 (41), 283 (62), 245 (77), 231 (54), 206 (66), 178 (100), 167 (73), 165 (62), 152 (42), 105 (56).

trans-4-(Triphenylpropadienyl)-2-cyclopenten-1-ol (**21**): Farbloses, mikrokristallines Material mit Schmp. 132.5–133.5 °C (Ether). – IR (KBr): 3400 (OH), 3050, 3020, 2930, 2960, 2860 (CH), 1480, 1590 (Aromatengerüst), 685, 760, 1040, 1440, 730, 1020, 1110 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.78$ (s; 1 H, OH), 2.28 (br. t, AB-Teil eines ABXY-Spektrums, scheinbare Kopplung = 5 Hz; 2 H, 5a-H, 5b-H), 4.27 (mc; 1 H, 4-H), 5.00 (mc; 1 H, 1-H), 6.05 (mc; 2 H, 2-H, 3-H), 7.33 (mc; 15 H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 41.2$ (t; C-5), 44.7 (d; C-4), 77.0 (d; C-1), 112.8, 114.0 (2 s; C-6, C-8), 126.3, 127.2, 127.3, 128.0, 128.2, 128.4, 128.6 (Aromaten-C), 133.9, 137.4 (2 d; C-2, C-3), 135.6 (s; C_{ipso}), 136.5 (s; 2 C_{ipso}), 205.5 (s; C-7). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (33%, M^+), 268 (26), 267 (100), 265 (16), 167 (22), 165 (20).

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}$ (350.5) Ber. C 89.11 H 6.33

16: Gef. C 88.95 H 6.11 17: Gef. C 89.04 H 6.17

18: Gef. C 89.11 H 6.34 19: Gef. C 89.09 H 6.33

20: Gef. C 86.13 H 6.01 21: Gef. C 89.04 H 6.04

2. Lanthaniden-Verschiebungsexperimente an den Alkoholen 16–21

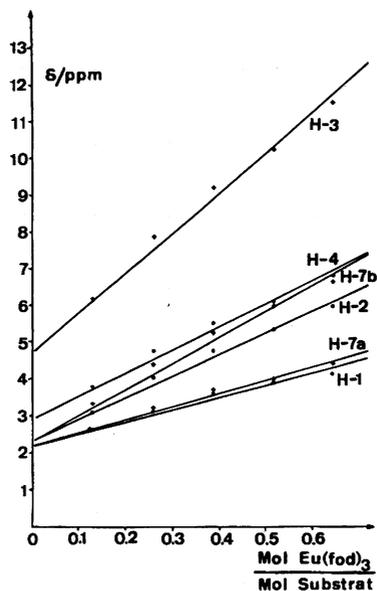
Käufliches Europium(III)-1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionat = $\text{Eu}(\text{fod})_3$ wurde vor den Messungen 6 h bei 80 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet, in CDCl_3 gelöst und mit Hilfe einer Mikroliterspritze zur Lösung des Substrats in CDCl_3 gegeben. Tab. 3 verdeutlicht am Beispiel von **19**, wie sich die chemischen Verschiebungen der einzelnen Protonen dabei ändern. Die graphische Darstellung in Abb. 2 zeigt eine lineare Abhängigkeit der induzierten chemischen Verschiebung von der Konzentration an Verschiebungsreagenz. Der Verschiebungsgradient $\Delta = \Delta\delta/\Delta(\text{mol Eu}(\text{fod})_3/\text{mol Alkohol})$ wurde als Steigung dieser Geraden durch lineare Regressionsanalyse ermittelt und findet sich mit den entsprechenden Daten für die anderen Alkohole in Tab. 4.

Nach *McConnell* und *Robertson*⁶⁾ läßt sich der Verschiebungsgradient Δ_i nach Gl. (1) berechnen:

$$\Delta_i = \frac{K(3 \cos^2 \Theta - 1)}{r_i^3} \quad (1)$$

r_i bedeutet hierin den Abstand zwischen dem betrachteten Proton H_i und dem Europium-Ion, Θ den Winkel zwischen dem Abstandsvektor r_i und der Bindung funktionelle Gruppe – Eu^{3+} . K ist eine molekülspezifische, von der Geometrie und der Art der funktionellen Gruppe abhängige Konstante.

Um r_i und Θ durch Ausmessen an Dreiding-Molekülmodellen bestimmen zu können, wählten wir in Analogie zu den Arbeiten von *Crumrine*¹³⁾ und *Wilt*⁸⁾ den O– Eu^{3+} -Abstand zu 3.0 Å und den Winkel C–O–Eu zu 130°. Weitere geometrische Annahmen sind bei den einzelnen Molekülen in Tab. 4 vermerkt. Mit Hilfe von r_i und Θ berechneten wir für alle nichtaromatischen Protonen eines Moleküls die Größe Δ_i/K und bestimmten schließlich K in der Weise, daß sich eine optimale Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Werten Δ ergab. Die aus

Tab. 4 hervorgehende weitgehende Korrelation von Δ_{exp} und Δ_{ber} bestätigt die oben getroffenen Strukturzuordnungen.Abb. 2. ^1H -Chemische Verschiebungen der Protonen des 5-(Diphenylmethyl)-6-phenyltricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-*exo*-3-ols (**19**) in Abhängigkeit von zugegebenem $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -VerschiebungsreagenzTab. 3. ^1H -Chemische Verschiebungen von **19** in Abhängigkeit von zugesetztem $\text{Eu}(\text{fod})_3$ -Verschiebungsreagenz

$\frac{\text{Eu}(\text{fod})_3}{\text{Substrat}}$	1-H	2-H	3-H	4-H	7a-H	7b-H
0	2.05	2.05	4.32	2.70	2.05	2.05
0.13	2.62	3.12	6.20	3.78	2.62	3.35
0.26	3.13	4.03	7.88	4.75	3.23	4.42
0.39	3.57	4.75	9.19	5.50	3.66	5.26
0.52	3.89	5.32	10.25	6.08	4.00	5.97
0.65	4.23	5.96	11.45	6.78	4.39	6.68

3. Umlagerungsreaktionen von **27**

$\alpha,\alpha,3$ -Triphenyl-2,5-norbornadien-2-methanol (**27**): In einem 500-ml-Dreihalskolben wurden unter Stickstoffschutz 2.28 g (0.328 mol) Lithium in 40 ml absol. Ether vorgelegt. Innerhalb 1 h wurden 23.3 g (0.148 mol) Brombenzol in 50 ml absol. Ether unter Rühren so zutropft, daß die Reaktionsmischung mäßig siedete. Nach dem Zutropfen wurde noch 1 h unter Rückfluß gekocht und dann das überschüssige Lithium mit einer Pinzette entfernt. Dann tropfte man 14.0 g (0.0619 mol) **26**¹⁴⁾ in 50 ml absol. Ether innerhalb von 2 h zu und rührte noch weitere 2 h bei Raumtemp. Es wurde mit 200 ml Eiswasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit 50 ml Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers blieb ein kristalliner Rückstand, aus dem nach Umkristallisieren aus Ether 13.4 g (61%) blaßgelbe Prismen vom Schmp. 99°C er-

Tab. 4. Eu(fod)₃-induzierte chemische Verschiebungen

16			17			
$\delta_0^a)$	$\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^c)$	$\delta_0^a)$	$\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^d, e)$	
1-H	4.27	0.26	1-H	4.90	11.10	10.66
2-H	5.85	0.04	2-H	5.99	2.50	2.24
3-H	5.85	0.04	3-H	5.93	2.57	2.27
4a-H	3.09	0.26	4a-H	2.43	2.43	2.94
4b-H	2.47	0.07	4b-H	2.92	3.34	4.44
5-H	3.28	0.41	5-H	3.36	7.55	7.13
18			19			
$\delta_0^a)$	$\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^d, f)$	$\delta_0^a)$	$\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^d, g)$	
1-H	3.30	2.19	1-H	2.17	3.36	3.64
4-H	3.73	0.62	2-H	2.37	5.80	5.73
5-H	6.56	0.54	3-H	4.71	10.88	14.82
6-H	5.89	0.65	4-H	2.92	6.21	6.03
7a-H	1.87	0.58	7a-H	2.16	3.60	3.72
7b-H	2.62	1.97	7b-H	2.26	7.21	6.39
20			21			
$\delta_0^a)$	$\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^d, h)$	$\delta_0^a)$	$\Delta_{\text{exp}}^b)$	$\Delta_{\text{ber}}^d, i)$	
1-H	4.16	1.87	1-H	5.08	17.01	17.91
2-H	5.69	1.27	2-H	6.08	8.88	9.20
3-H	5.40	1.02	3-H	6.08	6.53	4.21
4a-H	1.65	2.03	4-H	4.03	6.05	5.49
4b-H	2.23	0.97	5a-H	2.38	5.45	6.58
5-H	2.83	5.75	5b-H	2.28	11.33	11.52

a) Auf (mol Verschiebungsreagens/mol Alkohol) = 0 extrapolierte chemische Verschiebungen. – b) $\Delta_{\text{exp}} = \Delta\delta/\Delta$ (mol Verschiebungsreagens/mol Alkohol). – c) Wegen der geringen Verschiebung ist eine Korrelation zwischen Δ_{exp} und Δ_{ber} nicht aussagekräftig. – d) $K(3 \cos^2\theta - 1)/r^3$ (McConnell, Lit.⁶⁾. – e) $K = 637$; Interplanarwinkel C-5, C-1, O, Eu = 180°. – f) $K = 195$; Interplanarwinkel C-3, C-2, O, Eu = 180°. – g) $K = 534$; Interplanarwinkel 3-H, C-3, O, Eu = 0°. – h) $K = 727$; Interplanarwinkel C-5, C-6, O, Eu = 0°. – i) $K = 843$; Interplanarwinkel 1-H, C-1, O, Eu = 0°.

halten wurden. – IR (KBr): 3560 (OH), 2960, 3020, 2930, 3050, 2860 (CH), 1590 (C=C), 1440, 1480, 1550 (Aromatengerüst), 695, 765, 1000, 990 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.87, 2.37$ (2 br. d, $J_{7a,7b} = 6.0$ Hz; 2H, 7a-H, 7b-H), 2.73 (br. s; 1H, OH), 3.32, 3.65 (2 mc; 2H, 1-H, 4-H), 6.42 (dd, $J_{5,6} = 4.8$ Hz, $J_{1,6} = 1.6$ Hz; 1H, 6-H), 6.85 (dd, $J_{5,6} = 4.8$ Hz, $J_{4,5} = 2.4$ Hz; 1H, 5-H), 7.09, 7.23 (2 mc; 15H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 55.5, 58.6$ (2 d; C-1, C-4), 69.3 (t; C-7), 81.5 (s; C-OH), 126.6, 127.0, 127.3, 127.6, 127.9 (Aromaten-C), 141.0, 142.9 (2 d; C-5, C-6), 138.1, 144.4, 146.0, 148.5, 152.9 (5 s; C-5, C-6, 3 C_{ipso}). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (58%, M⁺), 332 (5), 284 (24), 245 (12), 207 (26), 183 (35), 167 (11), 133 (49), 105 (100).

C₂₆H₂₂O (350.5) Ber. C 89.11 H 6.33 Gef. C 89.07 H 6.39

Umlagerung von 27 zu 18: 200 mg (0.57 mmol) **27** in 1 ml THF wurden mit 20 ml 50proz. Ameisensäure versetzt. Nach 24 h bei Raumtemp. wurden 30 ml Ether zugesetzt, die Ameisensäure mit dest. Wasser (viermal 50 ml) ausgewaschen und die organische Phase über K₂CO₃/CaCl₂ getrocknet. Nach Abziehen des Ethers erhielt man 195 mg (97.5%) gelbes Öl, das als spektroskopisch reines **18** identifiziert werden konnte. Durch Zugabe von wenig Ethanol kristallisierte das Öl, es wurden 150 mg **18** isoliert. Bei 60°C war die Umlagerung von **27** zu **18** schon nach 2 h beendet.

Umlagerung von 27 zu 19: 200 mg (0.57 mmol) **27** in 5 ml Dioxan wurden mit einer Lösung von 1 g *p*-Toluolsulfonsäure in 1.5 ml dest. Wasser versetzt und 3 h auf 70°C erwärmt. Dann wurden 40 ml Ether zugegeben und die *p*-Toluolsulfonsäure mit Na₂CO₃-Lösung ausgewaschen. Die Etherphase wurde nochmals mit dest. Wasser (dreimal 10 ml) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Ethers blieben 190 mg (95%) kristalliner Rückstand, der als spektroskopisch reines **19** identifiziert wurde.

- 1) *H. Mayr und I. K. Halberstadt-Kausch*, Chem. Ber. **115**, 3479 (1982).
- 2) *H. Mayr und E. Bäuml*, Tetrahedron Lett. **24**, 357 (1983).
- 3) Vgl. hierzu ^{3a)} *H. Mayr*, Angew. Chem. **93**, 202 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 184 (1981), und ^{3b)} *H. Mayr und W. Striepe*, J. Org. Chem. **48**, 1159 (1983).
- 4) Zur Rolle des Silber-Gegenions vgl. *H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan und G. Greenwood*, J. Chem. Soc. B **1971**, 2257.
- 5) *K. H. Meyer und K. Schuster*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 819 (1922).
- 6) *H. M. McConnell und R. E. Robertson*, J. Chem. Phys. **29**, 1361 (1958).
- 7) *A. Chollet und P. Vogel*, Helv. Chim. Acta **61**, 732 (1978).
- 8) *J. W. Wilt und R. Niinimäe*, J. Org. Chem. **45**, 5402 (1980).
- 9) *E. Bäuml und H. Mayr*, Chem. Ber. **118**, 694 (1985), nachstehend.
- 10) Der erste Schritt dieser Reaktionssequenz entspricht einem für Vinylkation-Cycloadditionen vorgeschlagenen Mechanismus: *H. U. Wagner und R. Gompper*, Tetrahedron Lett. **1971**, 4061.
- 11) *T. L. Jacobs und D. M. Fenton*, J. Org. Chem. **30**, 1808 (1965).
- 12) *K. Heß und W. Weltzien*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2511 (1921).
- 13) *D. S. Crumrine und H.-H. B. Yen*, J. Org. Chem. **41**, 1273 (1976).
- 14) *E. Bäuml und H. Mayr*, J. Org. Chem. **48**, 2600 (1983).

[39/84]