

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

116. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

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

UNTER MITWIRKUNG VON

H. A. BRUNE · W. LÜTTKE · G. SPITELLER

REDAKTION: H. ZAHN

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



D-6940 WEINHEIM

1983
HEFT 11

BEMERKUNGEN DER REDAKTION

1. Die Chemischen Berichte (zu zitieren als Chem. Ber.) setzen die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (zu zitieren als Ber. Dtsch. Chem. Ges.) fort.
2. Die „Berichte“ enthalten Originalmitteilungen aus allen Gebieten der Chemie.
3. Die „Berichte“ erscheinen monatlich; ein Registerheft beschließt jeden Jahrgang.
4. Die Verantwortung für ihre Mitteilungen tragen die Verfasser selbst. – Der Korrespondenzautor ist durch einen hochgestellten Stern hervorgehoben. Die Zugehörigkeit der Autoren zu den Instituten ist durch hochgestellte Kleinbuchstaben markiert.
5. Es werden grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind.
6. Eine Anweisung zur Abfassung von Manuskripten für die „Berichte“ wird auf Wunsch zugestellt.
7. Manuskripte sind zu senden an Redaktion der Chemischen Berichte. Dr. H. Zahn, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried, Telefon (089) 85 78 38 30.
8. Der Eingang der Abhandlungen wird den Autoren am Tage der Registrierung angezeigt.
9. Es werden nur Manuskripte in deutscher oder englischer Sprache aufgenommen. Allen Beiträgen ist eine knappe Zusammenfassung (summary) in beiden Sprachen voranzustellen, einschließlich Titel in der jeweils zweiten Sprache.
10. Der Autor muß das alleinige Urheberrecht besitzen. Mit der Annahme des Manuskriptes durch die Redaktion überträgt er dem Verlag Chemie das ausschließliche Nutzungsrecht, insbesondere das Recht der Vervielfältigung wie Fotokopie, Mikrofilm – oder mit irgendeinem anderen Verfahren – oder das Manuskript in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen, verwendbare Sprache zu übergeben oder zu übersetzen (auch in fremde Sprachen).
11. Den Autoren werden 75 Sonderdrucke unentgeltlich portofrei zugesandt. Wünscht ein Autor mehr als 75 Abzüge, so ist dies auf dem Manuskript oder spätestens bei Rücksendung der Korrektur auf dieser zu vermerken. Den Autoren werden nur die Selbstkosten für die Zahl der die Freixemplare überschreitenden Sonderabzüge berechnet.
12. Anfragen nach dem Verbleib nicht eingetroffener Berichte-Hefte oder Sonderdrucke sind zu richten an: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0.

Die Chemischen Berichte erscheinen monatlich. Der Jahresbezugspreis beträgt 770. – DM zuzügl. Versandgebühren. Einzelheft 85. – DM. In diesem Preis ist die Mehrwertsteuer enthalten. Die Bezugsbedingungen für Mitglieder der Gesellschaft Deutscher Chemiker werden auf Anfrage von der Geschäftsstelle, Carl-Bosch-Haus, Varrentrappstraße 40 – 42, Postfach 900440, D-6000 Frankfurt 90, mitgeteilt. – Bestellungen richten Sie bitte an Ihre Fachbuchhandlung oder unmittelbar an den Verlag. – Abbestellungen nur bis spätestens 3 Monate vor Ablauf des Kalenderjahres. – Die Lieferung erfolgt auf Rechnung und Gefahr des Empfängers. Gerichtsstand und Erfüllungsort: Weinheim/Bergstr.

Verlag und Anzeigenabteilung: Verlag Chemie GmbH, Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim. Fernsprecher (06201) 602-0, Fernschreiber 4655 16 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

For USA, Canada, Mexico, Central and South America

Published monthly by Verlag Chemie, GmbH, Weinheim, Federal Republic of Germany, Annual subscription price: \$ 505.00 including postage. Second-class postage paid at Jamaica, NY. Printed in the Federal Republic of Germany. Air-freighted and mailed in the United States by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003. Subscribers should place their orders through Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, Florida 33441 (U.S.A.).

U.S.A Postmasters: Send address changes for Chemische Berichte to Verlag Chemie International Inc., 303 N.W. 12th Avenue, Deerfield Beach, FL 33441 (U.S.A.).

INHALT VON HEFT 11

116. Jahrgang 1983

PHYSIKALISCHE CHEMIE

- Gleiter Rolf, Haider Rudolf, Bischof Peter und Lindner Hans-Jörg*: Zur Konformation von Tetravinyl- und Trivinylmethan – Vergleich der PE-Spektren von Tetravinylmethan mit *trans,trans,trans*-1,2,3,4-Tetravinylcyclobutan 3736
- Gleiter Rolf, Goodmann Wayne D., Schäfer Wolfgang, Grobe Joseph und Apel Jürgen*: He(I)-PE-Spektren der Verbindungen $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ für E = P, As, Sb und n = 0–3 3745

ANORGANISCHE CHEMIE

- Brunner Henri, Schönhammer Beate, Schönhammer Bernhard und Steinberger Christine*: Asymmetrische Katalysen, 11: Vorausberechnung von Enantioselektivitäten bei der Rh-katalysierten Hydrierung von Aminosäure-Vorläufern mit dem *Ruch/Ugi*-Modell 3529
- Nöth Heinrich und Konrad Peter*: Darstellung und Molekülstruktur von Tris(dimethyldithiocarbamato)aluminium, eine Verbindung mit hexakoordiniertem Aluminium ... 3552
- Schmidbaur Hubert, Strunk Sven und Zybill Christian E.*: Beiträge zur Synthese und Struktur der Tris(phosphonium)methanid-Salze und ihrer Vorstufen 3559
- Bowmaker Graham A., Herr Rudolf und Schmidbaur Hubert*: Carbodiphosphoran-Isomere mit 1,3-Diphosphaindan-Gerüst und ihre Vorstufen 3567
- Fischer Ernst Otto, Böck Manfred und Aumann Rudolf*: Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CXXXII: Synthese neuer Gold(I)- und Gold(III)-Carben-Komplexe 3618
- Kotzian Michael, Kreiter Cornelius G., Michael Günther und Özkar Saim*: Gehinderte Ligandbewegungen in Übergangsmetallkomplexen, 18: Synthese und dynamisches Verhalten von Tricarbonyl(η -dien)(trimethylphosphan)chrom(0) und Tricarbonyl(η -dien)(trimethylphosphit)chrom(0) 3637
- Tacke Reinhold und Lange Hartwig*: Thermisch induzierte Umlagerung von (Acyloxy-methyl)diorganylsilanen 3685
- Gleiter Rolf, Goodmann Wayne D., Schäfer Wolfgang, Grobe Joseph und Apel Jürgen*: He(I)-PE-Spektren der Verbindungen $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ für E = P, As, Sb und n = 0–3 3745

ORGANISCHE CHEMIE

- Brunner Henri, Schönhammer Beate, Schönhammer Bernhard und Steinberger Christine*: Asymmetrische Katalysen, 11: Vorausberechnung von Enantioselektivitäten bei der Rh-katalysierten Hydrierung von Aminosäure-Vorläufern mit dem *Ruch/Ugi*-Modell 3529
- Effenberger Franz, Steinbach Adalbert, Eppe Gerhard und Hanauer Johann*: Aminobenzole, XVII: Brom-Additionsprodukte von *N,N*-Dialkylanilinen – Darstellung und Reaktionen 3539

<i>König Peter, Zountsas Johannes, Bleckmann Karla und Meier Herbert: 1,3-Dipolare Cycloadditionen bei Cycloalkeninen</i>	3580
<i>Banert Klaus, Kirmse Wolfgang und Wroblowsky Heinz-Jürgen: Desaminierungsreaktionen, 39: Zerfall von 1-Methylnorbornan-2-diazonium-Ionen</i>	3591
<i>Blaschke Gottfried, Kraft Horst Peter und Markgraf Hildegunde: Chromatographische Racemattrennungen, XI: Vergleich von optisch aktiven Polyamiden mit Cellulosetriacetat</i>	3611
<i>Mayr Herbert, Klein Herbert und Sippel Elfriede: Synthese von 1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-cyclohexen – Eine Umlagerungskaskade von C₁₂H₂₃⁺-Kationen</i>	3624
<i>De Kimpe Norbert, De Buyck Laurent, Verhé Roland und Schamp Niceas: Eine einfache Darstellung von 2-Alkoxy-2-aryloxiranen</i>	3631
<i>Maas Gerhard und Singer Berndt: Dikation-ether und verwandte Verbindungen, 1: Über Dikation-chalkogenide und -dichalkogenide</i>	3659
<i>Schill Gottfried, Keller Ulrich und Fritz Hans: Synthese von zweifach überbrückten Tetraamino-1,4-benzochinonen</i>	3675
<i>Jochims Johannes C., Rahman Mohammed Abdur, Zsolnai Laszlo, Herzberger Siegfried und Huttner Gottfried: Synthesen und Molekülstrukturen von formalen Heterokumulenen mit $\text{>S}=\overset{+}{\text{N}}=\text{C}=\overset{-}{\text{N}}$- und $\text{>P}=\overset{+}{\text{N}}=\text{C}=\overset{-}{\text{N}}$-Einheiten</i>	3692
<i>Reetz Manfred T. und Heimbach Horst: Regioselektive Lewis-Säure-bedingte α-tert-Alkylierung von Acyloinen und Glycolsäure</i>	3702
<i>Reetz Manfred T., Schweltnus Konrad, Hübner Friedhelm, Massa Werner und Schmidt Roland E.: Lewis-Säure-bedingte α-tert-Alkylierung von Carbonsäuren und Carbonsäureestern</i>	3708
<i>Ried Walter, Nenninger Jutta und Bats Jan W.: Darstellung neuer 2-Alkyl(Aryl)thio-7-chlor-4<i>H</i>,5<i>H</i>-pyrano[3,4-<i>e</i>][1,3]oxazin-4,5-dione und ihre Umsetzung mit Nucleophilen</i>	3725
<i>Gleiter Rolf, Haider Rudolf, Bischof Peter und Lindner Hans-Jörg: Zur Konformation von Tetravinyl- und Trivinylmethan – Vergleich der PE-Spektren von Tetravinylmethan mit <i>trans,trans,trans</i>-1,2,3,4-Tetravinylcyclobutan</i>	3736
<i>Sellner Inge, Schuster Hans, Sichert Heinz, Sauer Jürgen und Nöth Heinrich: Struktur von 1,5-Dimethylsemibullvalen-3,7-dicarbonsäure-dimethylester und 1,5-Dimethylsemibullvalen-3,7-dicarbonitril</i>	3751
<i>Schönberg Alexander, Singer Erich und Stephan Werner: C=C-Doppelbindungen mit extremer Reaktivität, III: Versuche mit 9-(9-Fluorenyliden)xanthen</i>	3762

CONTENTS OF No. 11

PHYSICAL CHEMISTRY

- Gleiter Rolf, Haider Rudolf, Bischof Peter, and Lindner Hans-Jörg*: On the Conformation of Tetravinyl- and Trivinylmethane – Comparison between the PE Spectra of Tetravinylmethane and *trans,trans,trans*-1,2,3,4-Tetravinylcyclobutane 3736
- Gleiter Rolf, Goodmann Wayne D., Schäfer Wolfgang, Grobe Joseph, and Apel Jürgen*: He(I) PE Spectra of $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ for E = P, As, Sb and n = 0–3 3745

INORGANIC CHEMISTRY

- Brunner Henri, Schönhammer Beate, Schönhammer Bernhard, and Steinberger Christine*: Asymmetric Catalyses, 11: Calculation of Enantioselectivities in the Rh-catalyzed Hydrogenation of Amino Acid Precursors with the *Ruch/Ugi* Model 3529
- Nöth Heinrich and Konrad Peter*: Preparation and Molecular Structure of Tris(dimethyl-dithiocarbamato)aluminium, a Compound with Hexacoordinated Aluminium 3552
- Schmidbaur Hubert, Strunk Sven, and Zybill Christian E.*: Contributions to the Synthesis and Structure of Tris(phosphonium) Methanide Salts and Their Precursors 3559
- Bowmaker Graham A., Herr Rudolf, and Schmidbaur Hubert*: Carbodiphosphorane Isomers Based on a 1,3-Diphosphaindane Skeleton, and Their Precursors 3567
- Fischer Ernst Otto, Böck Manfred, and Aumann Rudolf*: Transition Metal Carbene Complexes, CXXXII: Synthesis of Novel Gold(I) and Gold(III) Carbene Complexes 3618
- Kotzian Michael, Kreiter Cornelius G., Michael Günther, and Özkar Saim*: Hindered Ligand Motions in Transition Metal Complexes, 18: Synthesis and Dynamic Behaviour of Tricarbonyl(η -diene)(trimethylphosphane)chromium(0) and Tricarbonyl(η -diene)(trimethyl phosphite)chromium(0) 3637
- Tacke Reinhold and Lange Hartwig*: Thermally Induced Rearrangement of (Acyloxy-methyl)diorganylsilanes 3685
- Gleiter Rolf, Goodmann Wayne D., Schäfer Wolfgang, Grobe Joseph, and Apel Jürgen*: He(I) PE Spectra of $(\text{CH}_3)_n\text{E}(\text{CF}_3)_{3-n}$ for E = P, As, Sb, and n = 0–3 3745

ORGANIC CHEMISTRY

- Brunner Henri, Schönhammer Beate, Schönhammer Bernhard, and Steinberger Christine*: Asymmetric Catalyses, 11: Calculation of Enantioselectivities in the Rh-catalyzed Hydrogenation of Amino Acid Precursors with the *Ruch/Ugi* Model 3529
- Effenberger Franz, Steinbach Adalbert, Epple Gerhard, and Hanauer Johann*: Aminobenzenes, XVII: Addition Products of *N,N*-Dialkylanilines and Bromine – Synthesis and Reactions 3539
- König Peter, Zountsas Johannes, Bleckmann Karla, and Meier Herbert*: 1,3-Dipolar Cycloadditions of Cycloalkenyne 3580
- Banert Klaus, Kirmse Wolfgang, and Wroblowsky Heinz-Jürgen*: Deamination Reactions, 39: Decomposition of 1-Methylnorbornane-2-diazonium Ions 3591

<i>Blaschke</i> Gottfried, <i>Kraft</i> Horst Peter, and <i>Markgraf</i> Hildegunde: Chromatographic Resolutions of Racemates, XI: Comparison of Optically Active Polyamides and Cellulose Triacetate	3611
<i>Mayr</i> Herbert, <i>Klein</i> Herbert, and <i>Sippel</i> Elfriede: Synthesis of 1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-cyclohexene – A Cascade of C ₁₂ H ₂₃ ⁺ Carbenium Ion Rearrangements	3624
<i>De Kimpe</i> Norbert, <i>De Buyck</i> Laurent, <i>Verhé</i> Roland, and <i>Schamp</i> Niceas: Facile Synthesis of 2-Alkoxy-2-aryloxiranes	3631
<i>Maas</i> Gerhard and <i>Singer</i> Berndt: Dication Ethers and Related Compounds, 1: On Dication Chalkogenides and Dichalkogenides	3659
<i>Schill</i> Gottfried, <i>Keller</i> Ulrich, and <i>Fritz</i> Hans: Synthesis of Doubly-Bridged Tetraamino-1,4-benzoquinones	3675
<i>Jochims</i> Johannes C., <i>Rahman</i> Mohammed Abdur, <i>Zsolnai</i> Laszlo, <i>Herzberger</i> Siegfried, and <i>Huttner</i> Gottfried: Syntheses and Molecular Structures of Formal Heterocumulenes with $\text{>S}=\dot{\text{N}}=\text{C}=\dot{\text{N}}-$ and $\text{>P}=\dot{\text{N}}=\text{C}=\dot{\text{N}}-$ Units	3692
<i>Reetz</i> Manfred T. and <i>Heimbach</i> Horst: Regioselective Lewis Acid-mediated α - <i>tert</i> -Alkylation of Acyloins and Glycolic Acid	3702
<i>Reetz</i> Manfred T., <i>Schwellnus</i> Konrad, <i>Hübner</i> Friedhelm, <i>Massa</i> Werner, and <i>Schmidt</i> Roland E.: Lewis Acid-mediated α - <i>tert</i> -Alkylation of Carboxylic Acids and Carboxylic Esters	3708
<i>Ried</i> Walter, <i>Nenninger</i> Jutta, and <i>Bats</i> Jan W.: Synthesis of New 2-Alkyl(Aryl)thio-7-chloro-4 <i>H</i> ,5 <i>H</i> -pyrano[3,4- <i>e</i>][1,3]oxazine-4,5-diones and their Reaction with Nucleophiles	3725
<i>Gleiter</i> Rolf, <i>Haider</i> Rudolf, <i>Bischof</i> Peter, and <i>Lindner</i> Hans-Jörg: On the Conformation of Tetravinyl- and Trivinylmethane – Comparison between the PE Spectra of Tetravinylmethane and <i>trans,trans,trans</i> -1,2,3,4-Tetravinylcyclobutane	3736
<i>Sellner</i> Inge, <i>Schuster</i> Hans, <i>Sichert</i> Heinz, <i>Sauer</i> Jürgen, and <i>Nöth</i> Heinrich: Structure of Dimethyl 1,5-Dimethylsemibullvalene-3,7-dicarboxylate and 1,5-Dimethylsemibullvalene-3,7-dicarbonitrile	3751
<i>Schönberg</i> Alexander, <i>Singer</i> Erich, and <i>Stephan</i> Werner: C=C Double Bonds with Extreme Reactivity, III: Reactions of 9-(9-Fluorenylidene)xanthene	3762

AUTORENREGISTER

<i>Apel, J. s. Gleiter, R.</i>	3745	<i>Jochims, J. C., Rahman, M. A.,</i>	
<i>Aumann, R. s. Fischer, E. O.</i>	3618	<i>Zsolnai, L., Herzberger, S. und</i>	
<i>Banert, K., Kirmse, W. und</i>		<i>Huttner, G.</i>	3692
<i>Wroblowsky, H.-J.</i>	3591	<i>Keller, U. s. Schill, G.</i>	3675
<i>Bats, J. W. s. Ried, W.</i>	3725	<i>Kirmse, W. s. Banert, K.</i>	3591
<i>Bischof, P. s. Gleiter, R.</i>	3736	<i>Klein, H. s. Mayr, H.</i>	3624
<i>Blaschke, G., Kraft, H. P. und</i>		<i>König, P., Zountsas, J., Bleckmann, K.</i>	
<i>Markgraf, H.</i>	3611	<i>und Meier, H.</i>	3580
<i>Bleckmann, K. s. König, P.</i>	3580	<i>Konrad, P. s. Nöth, H.</i>	3552
<i>Böck, M. s. Fischer, E. O.</i>	3618	<i>Kotzian, M., Kreiter, C. G., Michael, G.</i>	
<i>Bowmaker, G. A., Herr, R. und</i>		<i>und Özkar, S.</i>	3637
<i>Schmidbaur, H.</i>	3567	<i>Kraft, H. P. s. Blaschke, G.</i>	3611
<i>Brunner, H., Schönhammer, B.,</i>		<i>Kreiter, C. G. s. Kotzian, M.</i>	3637
<i>Schönhammer, B. und Stein-</i>		<i>Lange, H. s. Tacke, R.</i>	3685
<i>berger, C.</i>	3529	<i>Lindner, H.-J. s. Gleiter, R.</i>	3736
<i>De Buyck, L. s. De Kimpe, N.</i>	3631	<i>Maas, G. und Singer, B.</i>	3659
<i>De Kimpe, N., De Buyck, L., Verhé, R.</i>		<i>Markgraf, H. s. Blaschke, G.</i>	3611
<i>und Schamp, N.</i>	3631	<i>Massa, W. s. Reetz, M. T.</i>	3708
<i>Effenberger, F., Steinbach, A.,</i>		<i>Mayr, H., Klein, H. und Sippel, E.</i>	3624
<i>Epple, G. und Hanauer, J.</i>	3539	<i>Meier, H. s. König, P.</i>	3580
<i>Epple, G. s. Effenberger, F.</i>	3539	<i>Michael, G. s. Kotzian, M.</i>	3637
<i>Fischer, E. O., Böck, M. und</i>		<i>Nenninger, J. s. Ried, W.</i>	3725
<i>Aumann, R.</i>	3618	<i>Nöth, H. und Konrad, P.</i>	3552
<i>Fritz, H. s. Schill, G.</i>	3675	<i>– s. Sellner, I.</i>	3751
<i>Gleiter, R., Goodmann, W. D.,</i>		<i>Özkar, S. s. Kotzian, M.</i>	3637
<i>Schäfer, W., Grobe, J. und</i>		<i>Rahman, M. A. s. Jochims, J. C.</i>	3692
<i>Apel, J.</i>	3745	<i>Reetz, M. T. und Heimbach, H.</i>	3702
<i>–, Haider, R., Bischof, P. und</i>		<i>–, Schweltnus, K., Hübner, F.,</i>	
<i>Lindner, H.-J.</i>	3736	<i>Massa, W. und Schmidt, R. E.</i>	3708
<i>Goodmann, W. D. s. Gleiter, R.</i>	3745	<i>Ried, W., Nenninger, J. und Bats, J. W.</i>	3725
<i>Grobe, J. s. Gleiter, R.</i>	3745	<i>Sauer, J. s. Sellner, I.</i>	3751
<i>Haider, R. s. Gleiter, R.</i>	3736	<i>Schäfer, W. s. Gleiter, R.</i>	3745
<i>Hanauer, J. s. Effenberger, F.</i>	3539	<i>Schamp, N. s. De Kimpe, N.</i>	3631
<i>Heimbach, H. s. Reetz, M. T.</i>	3702	<i>Schill, G., Keller, U. und Fritz, H.</i>	3675
<i>Herr, R. s. Bowmaker, G. A.</i>	3567	<i>Schmidbaur, H., Strunk, S. und</i>	
<i>Herzberger, S. s. Jochims, J. C.</i>	3692	<i>Zybill, C. E.</i>	3559
<i>Hübner, F. s. Reetz, M. T.</i>	3708	<i>– s. Bowmaker, G. A.</i>	3567
<i>Huttner, G. s. Jochims, J. C.</i>	3692	<i>Schmidt, R. E. s. Reetz, M. T.</i>	3708

<i>Schönberg, A., Singer, E. und</i>	<i>Sippel, E. s. Mayr, H.</i>	3624
<i>Stephan, W.</i>	<i>Steinbach, A. s. Effenberger, F.</i>	3539
<i>Schönhammer, Beate s. Brunner, H. ...</i>	<i>Steinberger, C. s. Brunner, H.</i>	3529
<i>Schönhammer, Bernhard s.</i>	<i>Stephan, W. s. Schönberg, A.</i>	3762
<i>Brunner, H.</i>	<i>Strunk, S. s. Schmidbaur, H.</i>	3559
<i>Schuster, H. s. Sellner, I.</i>	<i>Tacke, R. und Lange, H.</i>	3685
<i>Schwellnus, K. s. Reetz, M. T.</i>	<i>Verhé, R. s. De Kimpe, N.</i>	3631
<i>Sellner, I., Schuster, H., Sichert, H.,</i>	<i>Wroblowsky, H.-J. s. Banert, K.</i>	3591
<i>Sauer, J. und Nöth, H.</i>	<i>Zountsas, J. s. König, P.</i>	3580
<i>Sichert, H. s. Sellner, I.</i>	<i>Zsolnai, L. s. Jochims, J. C.</i>	3692
<i>Singer, B. s. Maas, G.</i>	<i>Zybill, C. E. s. Schmidbaur, H.</i>	3559
<i>Singer, E. s. Schönberg, A.</i>		3762

Synthese von 1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-cyclohexen – Eine Umlagerungskaskade von $C_{12}H_{23}^+$ -Kationen

Herbert Mayr*, Herbert Klein und Elfriede Sippel

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

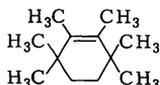
Eingegangen am 25. Februar 1983

6-Chlor-2,6,7,7-tetramethyl-2-octen (**4**), das Prenylchlorid-Additionsprodukt an 2,3,3-Trimethyl-1-buten, geht bei Raumtemperatur in Gegenwart von Zinkchlorid und Chlorwasserstoff eine Cyclokondensation unter Bildung von 1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-cyclohexen (**1**) ein. Der Reaktionsmechanismus wird durch die Isolierung intermediär auftretender fünfgliedriger Ringe und durch Kraftfeldrechnungen aufgeklärt.

Synthesis of 1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-cyclohexene – A Cascade of $C_{12}H_{23}^+$ Carbenium Ion Rearrangements

6-Chloro-2,6,7,7-tetramethyl-2-octene (**4**), prepared *via* prenyl chloride addition to 2,3,3-trimethyl-1-butene, at room temperature undergoes a zinc chloride/hydrogen chloride-catalysed cyclocondensation to yield 1,2,3,3,6,6-hexamethyl-1-cyclohexene (**1**). The reaction mechanism is elucidated by isolation of intermediate five-membered carbocycles and by force field calculations.

Die von *Schleyer* entdeckte Bildung von Adamantan durch Aluminiumchlorid-katalysierte Isomerisierung von Perhydrodicyclopentadien ist eines der eindrucksvollsten Beispiele für die Anwendung kationischer Umlagerungsreaktionen in der organischen Synthese¹⁾. Das dabei verwendete Prinzip, Umlagerung eines Kohlenwasserstoffs zu einem stabileren Isomeren (häufig dem Stabilomeren) über eine Kaskade von Carbenium-Ionen²⁾, wurde in der Folge zur Darstellung einer Vielzahl polycyclischer Kohlenwasserstoffe benutzt³⁾. Wir berichten hier über eine Reaktion, bei der durch Ionisation eines Alkylchlorids ein tertiäres Carbenium-Ion gebildet wird, das ebenfalls über eine Reihe von Umlagerungen und abschließende Deprotonierung selektiv zur Titelverbindung **1** führt. Wegen seiner hohen Symmetrie (C_{2v}) sollte dieser ungesättigte Kohlenwasserstoff für mechanistische Studien der Reaktivität sterisch abgeschirmter Olefine⁴⁾ von Interesse sein.



1

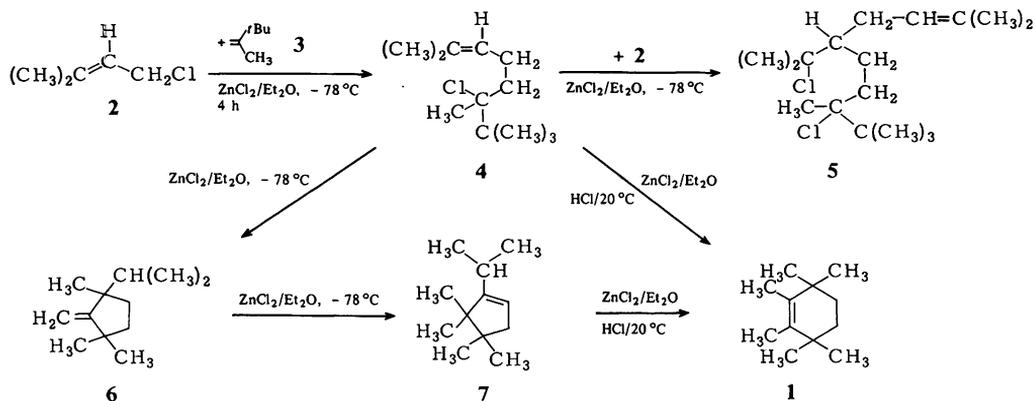
1. Synthese

Prenylchlorid (**2**) und 2,3,3-Trimethyl-1-buten (**3**) liefern bei -78°C in Gegenwart von Zinkchlorid/Ether in Dichlormethan⁵⁾ ein Gemisch aus 1:1-Additionsprodukt **4**⁶⁾

und 2:1-Additionsprodukt **5**⁶⁾ neben Spuren des aus **4** hervorgehenden Umlagerungsprodukts **16**. Da **5** durch Prenylierung von **4** entsteht, kann seine Bildung durch Verwendung eines Überschusses an **3** zurückgedrängt werden, so daß die Ausbeute an **4** ansteigt. Setzt man **2** und **3** im Molverhältnis 1:2.5 miteinander um, entsteht **4** in 47% Ausbeute, während bei einem Molverhältnis von 1:5 66% **4** erhalten werden. 1:2-Additionsprodukte, die durch Addition von **4** an weiteres Alken **3** entstehen könnten, werden in Einklang mit unseren Alkylierungsregeln^{7,8)} nicht beobachtet.

Behandelt man **4**, das destillativ leicht von **5** abtrennbar ist, bei Raumtemperatur mit Zinkchlorid/Ether in Dichlormethan und leitet durch die Lösung einige Sekunden einen Chlorwasserstoffstrom, entsteht das Hexamethylcyclohexen **1** in 87% Ausbeute.

Schema 1



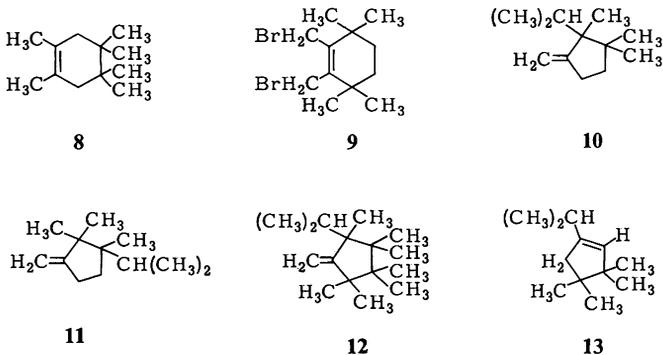
Bei -78°C cyclisiert **4** in Gegenwart von $\text{ZnCl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ zunächst zum Methylene-cyclopentan **6**. Anschließend erfolgt eine Umlagerung von **6** zu **7**, die unter diesen Bedingungen nur etwas langsamer ist als die Entstehung von **6**. Daher durchläuft die Konzentration an **6** nach ca. 4 Tagen ein Maximum (ca. 70%), um dann zugunsten von **7** wieder abzunehmen. **7** wird bei Raumtemperatur durch mehrstündiges Behandeln mit $\text{ZnCl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ in Dichlormethan nicht verändert. Leitet man in diese Lösung Chlorwasserstoff ein, erfolgt jedoch eine rasche Umlagerung zu **1**.

Bei höheren Temperaturen gelingt die Isolierung der Fünfringe **6** und **7**, wenn der bei der Cyclisierung freiwerdende Chlorwasserstoff durch Basenzusatz gebunden wird. Tropft man **4** bei -20°C zu einer Zinkchlorid-Ether-Lösung, in der 0.9 Äquivalente ZnO (bezogen auf **4**) suspendiert sind, entsteht in 4stündiger Reaktionszeit 73% eines Kohlenwasserstoff-Gemisches, das neben **7** als Hauptprodukt 10% **6** sowie Spuren einer nicht identifizierten Verbindung enthält. Erhöht man die Zinkoxidmenge auf das sechsfache, erhält man in ähnlicher Weise bei 0°C ein Olefingemisch, das **6** als Hauptkomponente enthält.

2. Strukturzuordnung

Die Prenylchlorid-Additionsprodukte **4** und **5** zeigen ähnliche ^{13}C -NMR-Spektren wie die Prenylierungsprodukte anderer Alkylethylene und konnten so strukturell ein-

deutig gesichert werden⁶⁾. Die hohe Symmetrie des Endprodukts der Umlagerungskaskade äußert sich durch das einfache ¹H-NMR-Spektrum, das lediglich 3 Singulets bei $\delta = 0.98, 1.44$ und 1.50 (12: 4: 6) zeigt. In Verbindung mit dem ¹³C-NMR-Spektrum, das neben zwei Methylresonanzen nur ein Vinylsignal (s) sowie zwei weitere sp³-Kohlenstoffsignale (s und t) aufweist, ergeben sich als mögliche Strukturen **1** und **8**. Behandelt man die fragliche Verbindung bei Raumtemperatur mit überschüssigem Brom, entsteht selektiv das Bisallylbromid **9**, was das Vorliegen von **1** beweist. Die alternative Verbindung **8** sollte entweder eine gewöhnliche Brom-Addition eingehen oder Substitution auch an den CH₂-Gruppen zeigen.



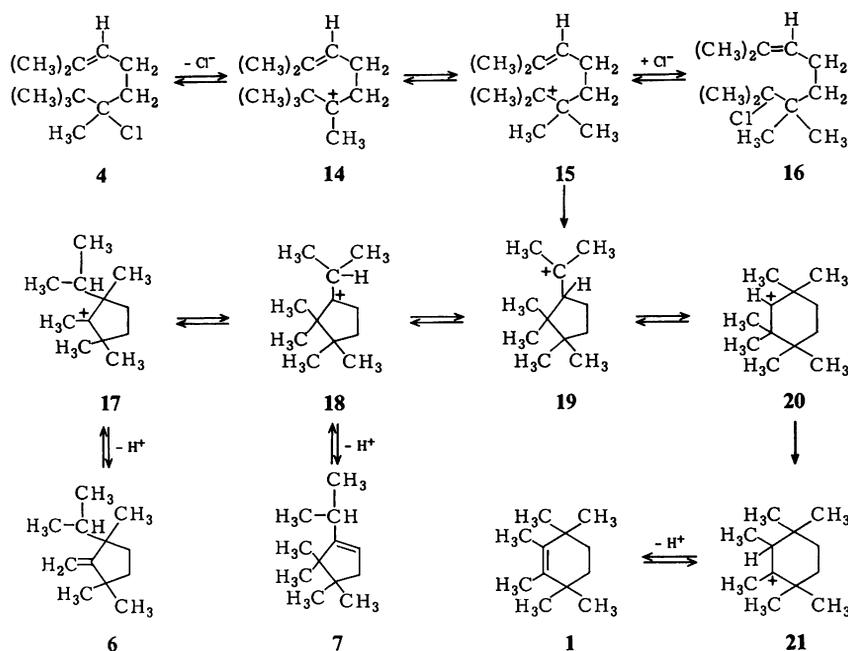
Das primäre Cyclisierungsprodukt muß wegen der Einprotonen-Singulets bei $\delta = 4.67$ und 4.82 im ¹H-NMR und des Triplets bei $\delta = 102.44$ im ¹³C-NMR eine terminale Methylengruppe besitzen. Von den fünf Methylgruppen absorbieren im ¹H-NMR drei als Singulets und zwei als Dubletts. Da im ¹³C-NMR nur *eine* CH-Gruppierung vorliegt, kann auf eine Isopropylgruppe sowie drei Methylgruppen an quartären Kohlenstoffen geschlossen werden. Außer **6**, der Struktur mit vollständiger Alkylierung der Allylpositionen, kommen somit noch weitere Methylencyclopentane mit anderer Verteilung der Alkylgruppen in Frage (z. B. **10**, **11**), deren Ring-sp²-Kohlenstoff wegen der geringeren Zahl an β -Substituenten eine chemische Verschiebung von etwa $\delta = 161$ zeigen sollte⁹⁾, während dieses Signal bei $\delta = 169.4$ gefunden wird. Die beobachtete Resonanz stimmt jedoch ausgezeichnet mit der chemischen Verschiebung des endocyclischen sp²-Kohlenstoffs in **12** überein ($\delta = 168.7$)¹⁰⁾, der die gleiche Umgebung hat wie der entsprechende Kohlenstoff in **6**.

Das Substitutionsmuster von **7** folgt wiederum aus ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, die außer den Signalen für die Isopropylgruppe noch 2 Resonanzen für je 2 Methylgruppen zeigen (C₂-Symmetrie). Diese Befunde sowie die 2.5-Hz-Kopplung zwischen dem Vinylproton und der CH₂-Gruppe lassen außer **7** noch **13** als strukturelle Alternative zu. Strukturvorschlag **7** wurde schließlich vorgezogen, weil die dafür aus Inkrementen¹¹⁾ berechneten ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen ausgezeichnet mit den experimentellen Werten übereinstimmen ($\Delta\delta < 2$ ppm). Weiterhin ist das in **7** vorliegende Substitutionsmuster in Einklang mit dem Befund, daß **7** als Zwischenprodukt der Umlagerung von **6** zu **1** auftritt.

3. Reaktionsmechanismus

Ein mechanistischer Vorschlag, der allen bisherigen experimentellen Beobachtungen Rechnung trägt, findet sich in Schema 2. Das 1:1-Addukt **4** dissoziiert unter Einfluß der Lewis-Säure zum tertiären Carbenium-Ion **14**, das durch 1,2-Methylverschiebung in das ebenfalls tertiäre Carbenium-Ion **15** übergeht. Durch Anlagerung von Cl^- kann daraus **16** gebildet werden, das als Verunreinigung neben **4** vermutet worden ist. Der nach *Baldwin* günstige 5-*exo-trig*-Ringschluß¹²⁾ von **15** liefert das Carbenium-Ion **19**, das durch 1,2-Wasserstoffverschiebung in **18** übergehen kann. Durch eine 1,2-Methylverschiebung, die wegen des Abbaus von Torsionsspannungen (2 benachbarte quartäre Kohlenstoffe in **18**) sehr rasch verlaufen sollte, entsteht **17**, dessen Deprotonierung **6** ergibt. Nach Kraftfeldrechnungen¹³⁾ ist **6** ($\Delta H_f^\circ = -35.9$ kcal/mol) um 3 kcal/mol energiereicher als **7** ($\Delta H_f^\circ = -38.9$ kcal/mol), so daß **6** unter Säurekatalyse über die bereits erwähnten Kationen **17** und **18** zu **7** umlagert. **7** ist der stabilste Kohlenwasserstoff, der über intermediäre tertiäre Carbenium-Ionen erreichbar ist und stellt daher das Endprodukt bei -78°C dar.

Schema 2



Um zum thermodynamisch stabileren Cyclohexen **1** ($\Delta H_f^\circ = -41.0$ kcal/mol) zu gelangen, muß ein sekundäres Carbenium-Ion als Zwischenstufe durchlaufen werden. Bei Raumtemperatur kann **19** eine Ringerweiterung eingehen und das sekundäre Carbenium-Ion **20** liefern, das durch Methylverschiebung wieder ein tertiäres Carbenium-Ion (**21**) ergeben kann. Deprotonierung ergibt schließlich das Hexamethylcyclohexen **1**, das Endprodukt dieser Umlagerung.

2,6-Dimethyl-*trans*-decalin, das Stabilomere der C₁₂H₂₂-Gruppe¹⁴), liegt energetisch um 17 kcal/mol tiefer als **1**. Der Weg dorthin müßte jedoch über primäre Carbenium-Ionen verlaufen und wird unter diesen Bedingungen nicht besprochen.

Ähnliche Umlagerungssequenzen sind auch für andere Allylchlorid-Alken-Additionsprodukte⁶) zu erwarten. Ob daraus weitere einfache Synthesemethoden hervorgehen werden, hängt davon ab, ob es wie hier thermodynamisch klar bevorzugte Strukturen gibt, die über relativ niedrige Aktivierungsberge erreichbar sind.

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. – ¹H-NMR Spektren: JEOL JNM-C-60-HL, JEOL PMX-60 und JEOL JNM-PS-100. – ¹³C-NMR Spektren: JEOL JNM-PS-100. – Massenspektren: Varian MAT CH 4 und Varian MAT 311 A.

1-Chlor-3-methyl-2-buten (**2**) wurde im Gemisch mit 3-Chlor-3-methyl-1-buten (Verhältnis ≈ 9:1) in 65% Ausbeute erhalten, als 2-Methyl-3-buten-2-ol 30 min mit dem 3fachen Volumen konz. Salzsäure geschüttelt wurde. Sdp. 50–55°C/85 Torr (Lit.¹⁵) 111–113°C). Dieses Gemisch wurde für die untenstehende Umsetzung verwendet.

2,3,3-Trimethyl-1-buten (**3**) wurde nach Literaturvorschrift¹⁶) durch Addition von Methylmagnesiumiodid an Pinacolon und anschließende Wasserabspaltung mit Iod in 64% Ausbeute erhalten. Für einen problemlosen Ablauf ist es wichtig, auf eine Reinigung des intermediären Alkohols zu verzichten und die Dehydratisierung am rohen Alkohol durchzuführen. Sdp. 77–80°C (Lit.¹⁶) 77.9°C).

6-Chlor-2,6,7,7-tetramethyl-2-octen (**4**) und *8-Chlor-5-(1-chlor-1-methylethyl)-2,8,9,9-tetramethyl-2-decen* (**5**): 2.1 g ZnCl₂ wurden in 2.5 ml Ether gelöst, auf –78°C gekühlt und mit 45 ml CH₂Cl₂ verdünnt. Dazu wurden nacheinander unter Rühren Lösungen von 9.80 g (99.8 mmol) **3** und 2.08 g (19.9 mmol) **2** in je 10 ml CH₂Cl₂ getropft. Nach 24stdg. Stehenlassen bei –78°C wurde auf konz. wäßriges Ammoniak gegossen, die organische Phase 2mal mit wäßrigem Ammoniak gewaschen und über CaCl₂ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde destilliert: 2.65 g (66%) **4** (enthält ca. 5% **16**) mit Sdp. 55–65°C (Bad)/0.6 Torr und 0.89 g (30%) **5** mit Sdp. 100–103°C (Bad)/0.03 Torr. Bei fünffacher Ansatzgröße sinkt die Ausbeute an **4** auf 50%.

4: IR (Film): 2970, 2920, 2880, 1480, 1470, 1460, 1450, 1375, 1365, 845, 725 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.08 (s; 9H, C(CH₃)₃), 1.46 (s; 3H, 6-CH₃), 1.62 (mc; (CH₃)₂C=), 1.4–2.5 (m; CH₂CH₂), 5.08 (br. t, J = 7 Hz; 1H, Vinyl-H). – ¹³C-NMR: s. Lit.⁶). – MS (70 eV): m/e = 202, 204 (1.6%, 0.5%, M⁺), 166 (28), 151 (62), 123 (94), 109 (100).

C₁₂H₂₃Cl (202.8) Ber. C 71.08 H 11.43 Gef. C 70.65 H 11.12

Im ¹³C-NMR Spektrum von **4** waren mit sehr geringer Intensität Signale bei δ = 21.96, 28.45, 37.01, 41.47 (s), 79.54 (s), 124.92 (d) und 130.89 (s) zu erkennen, die auf 7-Chlor-2,6,6,7-tetramethyl-2-octen (**16**) zutreffen könnten.

5: IR (Film): 2970, 2920, 2880, 1480, 1470, 1460, 1450, 1385, 1375, 1205, 1150, 1110, 840, 755 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.06 (s; 9H, C(CH₃)₃), 1.41 und 1.43 (2s; 3H, 8-CH₃ der beiden Diastereomeren), 1.57 (br. s; C(CH₃)₂Cl), 1.63 (mc; (CH₃)₂C=), 1.5–2.7 (m; 4-H₂, 5-H, 6-H₂, 7-H₂), 5.12 (br. t, J = 7 Hz; 1H, Vinyl-H). – ¹³C-NMR: s. Lit.⁶). – MS (70 eV): m/e = 306, 308, 310 (1.2%, 0.8%, 0.1%, M⁺), 270, 272 (13, 4), 235 (10), 234 (25), 219 (9), 191 (18), 177 (49),

165 (31), 151 (13), 150 (18), 149 (29), 137 (33), 136 (39), 135 (47), 124 (38), 123 (100), 122 (27), 121 (66), 111 (57), 110 (35), 109 (93), 107 (71), 108 (27), 107 (76).

$C_{17}H_{32}Cl_2$ (307.3) Ber. C 66.43 H 10.50 Gef. C 66.51 H 10.26

1,2,3,3,6,6-Hexamethyl-1-cyclohexen (1): Eine Lösung von 7.80 g (38.5 mmol) **4** in 60 ml CH_2Cl_2 wurde bei 20°C zu einer Lösung von 12.5 g $ZnCl_2$ in 16 ml absol. Ether und 250 ml CH_2Cl_2 getropft, wobei eine gelbe, später rotbraune Farbe auftrat. Nach Beendigung des Zutropfens wurde 20 s lang HCl eingeleitet und nach 2stdg. Stehenlassen auf konz. wäßriges Ammoniak gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, nochmals mit Ammoniak gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. wurde destilliert: 5.60 g (87%) **1** mit Sdp. 74–75°C/14 Torr. – IR (Film): 2950, 2910, 2860, 1465, 1455, 1450, 1380, 1365, 1355, 1090, 1070, 1045 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): δ = 0.98 (s; 12H, 4 CH_3), 1.44 (s; 4H, 2 CH_2), 1.50 (s; 6H, 2 CH_3). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 14.32 (q; 1, 2- CH_3), 28.09 (q; 3, 6- CH_3), 35.10 (s; C-3, 6), 35.77 (t; C-4, 5), 132.69 (s; C-1, 2). – MS (96 eV): m/e = 166 (57%, M^+), 152 (37), 151 (100), 136 (5), 135 (6), 122 (20), 120 (11), 109 (47), 108 (56).

$C_{12}H_{22}$ (166.3) Ber. C 86.66 H 13.34 Gef. C 86.62 H 13.43

1-Isopropyl-1,3,3-trimethyl-2-methylencyclopentan (6): In einer Lösung von 8.0 g $ZnCl_2$ in 10 ml Ether und 20 ml CH_2Cl_2 wurden 12.5 g ZnO suspendiert. Bei 0°C wurde dazu eine Lösung von 5.00 g (24.7 mmol) **4** in 60 ml CH_2Cl_2 getropft und 2 h gerührt. Nach Filtration wurde mit konz. wäßrigem Ammoniak gewaschen, getrocknet und destilliert: 2.20 g (54%) eines 5:1-Gemisches aus **6** und **7** mit Sdp. 67–72°C (Bad)/17 Torr. – IR (Film): 3060, 2950, 2860, 1635, 1455, 1375, 1360, 875 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): δ = 0.82 und 0.88 (2 d, J = 6 Hz; je 3 H, $CH(CH_3)_2$), 1.03 (s; 6H, 2 CH_3), 1.11 (s; 3H, CH_3), 1.2–1.9 (m; 4H, 2 CH_2), 4.67 (s; 1H, Vinyl-H), 4.82 (s; 1H, Vinyl-H). – ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 17.93, 18.66 (2 q; $CH(CH_3)_2$), 27.97 (q; CH_3), 29.27 (q; CH_3), 30.67 (q; CH_3), 30.85 (t; C-4), 35.31 (d; $CH(CH_3)_2$), 38.77 (t; C-5), 43.08 (s; C-3), 50.20 (s; C-1), 102.44 (t; = CH_2), 169.42 (s; C-2). – MS (70 eV): m/e = 166 (12%, M^+), 151 (51), 123 (100), 109 (37), 95 (41), 81 (54), 67 (23), 58 (72), 43 (77).

1-Isopropyl-4,4,5,5-tetramethyl-1-cyclopenten (7): In einer Lösung von 34 g $ZnCl_2$ in 41 ml Ether und 530 ml CH_2Cl_2 wurden 3.3 g ZnO suspendiert. Dazu wurden bei –20°C 9.7 g (48 mmol) **4** in 100 ml CH_2Cl_2 getropft und 4 h bei –20°C gerührt. Nach Filtration wurde mit konz. wäßrigem Ammoniak gewaschen, über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert: 5.8 g (73%) **7** (verunreinigt durch ca. 10% **6**) mit Sdp. 67–72°C (Bad)/17 Torr. – IR (Film): 3050, 2960, 2930, 2870, 2840, 1460, 1450, 1370, 1360, 1150, 1130, 1045, 985, 800 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): δ = 0.84 und 0.90 (2s; je 6H, 4- $(CH_3)_2$, 5- $(CH_3)_2$), 1.07 (d, J = 7 Hz; 6H, $CH(CH_3)_2$), 1.97 (d, J = 2.5 Hz; 2H, CH_2), 2.13 (sept, J = 7 Hz; 1H, $CH(CH_3)_2$), 5.28 (br. t, J = 2.5 Hz; 1H, Vinyl-H). – ^{13}C -NMR (CCl_4): δ = 21.54, 24.09, 24.33 (3q; je 2 CH_3), 26.39 (d; $CH(CH_3)_2$), 43.87 (s; C-4), 44.93 (t; C-3), 49.78 (s; C-5), 118.46 (d; C-2), 157.90 (s; C-1). – MS (70 eV): m/e = 166 (24%, M^+), 151 (100), 123 (69), 109 (56), 95 (61), 81 (37), 58 (94), 43 (94).

1,2-Bis(brommethyl)-3,3,6,6-tetramethyl-1-cyclohexen (9): Zu einer Lösung von 5.6 g (34 mmol) **1** in 50 ml CCl_4 wurden bei Raumtemp. 13.5 g (84 mmol) Br_2 in 35 ml CCl_4 getropft. Nach 2stdg. Rühren wurden überschüssiges Br_2 und das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen, der verbleibende Rückstand in Petrolether (35–55°C) aufgenommen und auf –20°C gekühlt: 7.1 g (65%) gut ausgebildete farblose Prismen mit Schmp. 57–59°C, die sich an der Luft rasch verfärben. – IR (KBr): 2970, 2930, 2870, 1610, 1470, 1465, 1455, 1365, 1205, 1175, 640 cm^{-1} . – 1H -NMR (CCl_4): δ = 1.14 (s; 12H, CH_3), 1.52 (s; 4H, CH_2CH_2), 4.12 (s; 4H, CH_2Br). – MS (70 eV): m/e = 326, 324, 322 (2.4%, 4.9%, 2.5%, M^+), 311, 309, 307, (2, 4, 2), 245, 243 (20, 20), 189, 187 (11, 12), 164 (46), 163 (57), 149 (100), 121 (60), 107 (76), 93 (67).

$C_{12}H_{20}Br_2$ (324.1) Ber. C 44.47 H 6.22 Gef. C 44.29 H 6.11

- 1) 1a) *P. v. R. Schleyer*, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3292 (1957). – 1b) *P. v. R. Schleyer*, *M. M. Donaldson*, *R. D. Nicholas* und *C. Cupas*, *Org. Synth.*, Coll. Vol. V, 16 (1973).
- 2) *E. Osawa*, *K. Aigami*, *N. Takaishi*, *Y. Inamoto*, *Y. Fujikura*, *Z. Majerski*, *P. v. R. Schleyer*, *E. M. Engler* und *M. Fârcasiu*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5361 (1977).
- 3) *R. C. Fort*, *Adamantane – The Chemistry of Diamond Molecules*, M. Dekker, New York 1976.
- 4) Vgl. z. B. *T. T. Tidwell*, *Tetrahedron* **34**, 1855 (1978).
- 5) *H. Mayr* und *I. K. Halberstadt-Kausch*, *Chem. Ber.* **115**, 3479 (1982).
- 6) *H. Klein*, *A. Erbe* und *H. Mayr*, *Angew. Chem.* **94**, 63 (1982); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **21**, 82 (1982); *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 105.
- 7) *H. Mayr*, *Angew. Chem.* **93**, 202 (1981); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **20**, 184 (1981).
- 8) *H. Mayr* und *W. Striepe*, *J. Org. Chem.* **48**, 1159 (1983).
- 9) Methylencyclopentan: $\delta = 153.0$ (*H. Günther* und *W. Herrig*, *Chem. Ber.* **106**, 3938 (1973)); β,β -Dimethylsubstitution: + 7.8 ppm (aus Lit.¹¹⁾).
- 10) *H.-J. Scheuermann*, Dissertation, Univ. Göttingen 1982; wir danken Herrn Priv.-Doz. Dr. *L. Fitjer* für diese Information.
- 11) *H. Klein*, Dissertation, Univ. Erlangen-Nürnberg 1982.
- 12) *J. E. Baldwin*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.* **1976**, 734.
- 13) *N. L. Allinger* und *Y. Yuh*, *MM2 Molecular Mechanics*, Programm Nr. 395, QCPE, Indiana University, Bloomington 1980; *N. L. Allinger*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 8127 (1977).
- 14) *S. A. Godleski*, *P. v. R. Schleyer*, *E. Osawa* und *W. T. Wipke*, *Prog. Phys. Org. Chem.* **13**, 63 (1981).
- 15) *A. J. Ultee*, *J. Chem. Soc.* **1948**, 530.
- 16) *G. Edgar*, *G. Calingaert* und *R. E. Marker*, *J. Am. Chem. Soc.* **51**, 1483 (1929).

[58/83]