

## 78. Über den Anteil sigmatroper 1,5-Wanderung von Kohlenwasserstoffgruppen bei der thermolytischen Skelettisomerisierung 5,5-disubstituierter 1,3-Cyclohexadiene<sup>1)</sup>

von Peter Schiess und Rolf Dinkel

Institut für Organische Chemie der Universität, St.-Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel

(16. II. 81)

---

### On the Extent of Sigmatropic 1,5-Migration of Hydrocarbon Groups in the Thermolytic Skeletal Rearrangement of 5,5-Disubstituted 1,3-Cyclohexadienes

#### Summary

The uncatalyzed skeletal isomerization of 5,5-disubstituted 1,3-cyclohexadienes was investigated with the aim to establish the extent to which sigmatropic 1,5-shifts of hydrocarbon groups are participating in these reactions.

Gas phase pyrolysis of 5,5-diethyl-1,3-cyclohexadiene (**7**) at 460° followed by chloranil aromatization yields only 4% of 1,3-diethylbenzene resulting from **7** through a 1,5-ethyl migration in the primary reaction step. 2,3-Dimethylethylbenzene (56%) and 1,4-diethylbenzene (4%) are obtained as other C<sub>10</sub>-compounds. This shows that isomerization proceeds mainly through a sequence of electrocyclic and 1,7-H-shift reactions. Ethylbenzene (24%) and other aromatic C<sub>8</sub>- and C<sub>9</sub>-hydrocarbons are formed to a considerable extent, indicating that C,C-bond cleavage is a major competing process and that the 1,3-diethylbenzene found is the result of a radical recombination reaction and not of a concerted sigmatropic shift of the ethyl group.

5-Methyl-5-phenyl-1,3-cyclohexadiene (**12**) yields 3-methylbiphenyl (**14**) and biphenyl upon thermolysis and aromatization. Through <sup>13</sup>C-substitution of the methyl group in **12** it is shown that in solution at 300° skeletal isomerization proceeds through electrocyclic and 1,7-H-shift reactions exclusively. In the gas phase at 500° 4% of the isomerization product is formed by a 1,5-shift of a substituent, presumably of the methyl group, through a dissociative mechanism.

Thermolysis of 5,5-diphenyl-1,3-cyclohexadiene (**22**) at 560° in the gas phase leads to 1,1-diphenyl-1,3,5-hexatriene (**23**) and 1-vinyl-4-phenyl-1,2-dihydronaphthalene (**24**) through electrocyclic reaction steps. In addition a small amount of *m*-terphenyl is obtained at high conversion of **22**. This indicates that sigmatropic 1,5-phenyl migration can participate in product formation only at high temperature and in the absence of other irreversible pathways to stable products.

---

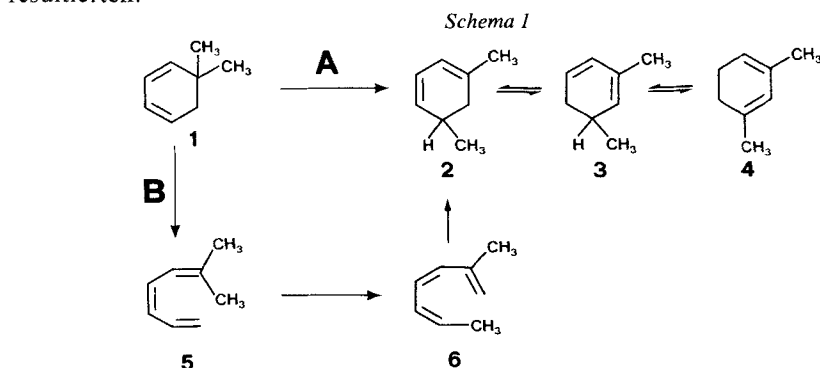
<sup>1)</sup> Vorläufige Mitteilung: [1].

**1. Einleitung.** - Im Zusammenhang mit der Untersuchung der Wanderungstendenz funktioneller Gruppen gegenüber sigmatroper 1,5-Verschiebung in 5,5-disubstituierten 1,3-Cyclohexadienen<sup>2)</sup> interessierte uns die Frage, ob und wie leicht auch Kohlenwasserstoffgruppen befähigt sind zu konzertierter, sigmatroper 1,5-Wanderung.

Wie *Pines & Kozlowski* vor einigen Jahren gezeigt haben [3], bildet sich aus 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien (**1**) beim Erhitzen auf 500° neben wenig Toluol und *m*-Xylol ein Gemisch der miteinander unter 1,5-H-Verschiebung in raschem Gleichgewicht stehenden 1,3-Dimethylcyclohexadiene **2-4**. Aus der Struktur dieser Isomerisierungsprodukte lässt sich nicht entscheiden, ob diese, wie von *Pines & Kozlowski* vorgeschlagen, aus **1** auf dem mehrstufigen Reaktionsweg B (s. *Schema 1*) über die Hexatriene **5** und **6** hervorgegangen sind, oder ob sie, wie neuerdings von *Spangler et al.* in Betracht gezogen [4], unter sigmatroper Wanderung einer Methylgruppe (Reaktionsweg A in *Schema 1*) entstanden sind.

Wir haben die Modellverbindungen **7**, **12** und **22** hergestellt und der Pyrolyse unterworfen in der Erwartung, aus der Struktur der entstehenden Isomerisierungsprodukte Rückschlüsse darüber ziehen zu können, zu welchem Anteil Skelettisomerisierung unter sigmatroper Wanderung von Kohlenwasserstoffgruppen entsprechend Reaktionsweg A beziehungsweise unter elektrocyclischer Ringöffnung entsprechend Reaktionsweg B in *Schema 1* erfolgt<sup>3)</sup>.








**2. Ergebnisse der Pyrolyseversuche.** - 2.1. *5,5-Diäthyl-1,3-cyclohexadien (7)*. Die Verbindung **7** wurde durch *Bamford-Stevens*-Reaktion [6] aus dem *p*-Toluolsulfonylhydrazon von 4,4-Diäthyl-2-cyclohexenon erhalten. Zur Thermolyse wurde das Substrat bei 12 Torr durch ein auf 450-550° erhitztes Rohr aus Quarz- oder Pyrexglas destilliert (Kontaktzeit *ca.* 1 s). Dabei bildete sich ein komplexes, aus mindestens 30 Komponenten bestehendes Produktgemisch. Die darin enthaltenen Cyclohexadiene wurden durch Behandeln mit Chloranil in Benzol dehydriert, wodurch einfacher zu analysierende Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe resultierten.



<sup>2)</sup> Siehe voranstehende Mitteilung ([2]).

<sup>3)</sup> *Dreiding & Baumann* [5] haben kürzlich im 1,3,5,5-Tetramethyl-1,3-cyclohexadien durch D-Markierung einen bei 560° unter Ringöffnung, d.h. gemäss Reaktionsweg B in *Schema 1*, ablaufenden Automerisierungsprozess nachgewiesen. Ob daneben auch sigmatrope Verschiebungen von Methylgruppen erfolgen, ergibt sich nicht aus dieser Studie.

Tabelle 1. Pyrolyse von **7** in der Gasphase bei 12 Torr: Prozentuale Zusammensetzung der Produktgemische nach Aromatisierung mit Chloranil

Produkte:								Andere
RI <sup>a)</sup>	944	988	1039	1063	1116	1126	1188	
456°/34% <sup>b)</sup>	24	2	2	-	4	4	56	8
525°/72%	34	3	3	2	3	5	41	9

a) Retentionsindex nach Kovats [7], GC.-Kolonne 50 m × 0,2 mm, Castorwax als stationäre Phase.

b) Pyrolysetemperatur/Umsatz.

Das als Hauptprodukt entstandene 1-Äthyl-2,3-dimethyl-benzol (**8**) wurde gas-chromatographisch abgetrennt und mit authentischem Material identifiziert. Die übrigen im aromatisierten Pyrolysat enthaltenen Kohlenwasserstoffe wurden aufgrund ihrer gas-chromatographischen Retentionszeiten auf einer 50-m-Kapillarkolonne und massenspektroskopisch identifiziert (s. Tab. 1).

Unter der Annahme, dass mit Chloranil keine Skelettumlagerungen eintreten<sup>4)</sup>, lässt sich aus der Struktur der in Tabelle 1 aufgeführten Aromatisierungsprodukte auf das C-Skelett der im Pyrolysat von **7** enthaltenen Verbindungen und damit auf den Verlauf der thermisch induzierten Reaktionen von **7** schliessen.

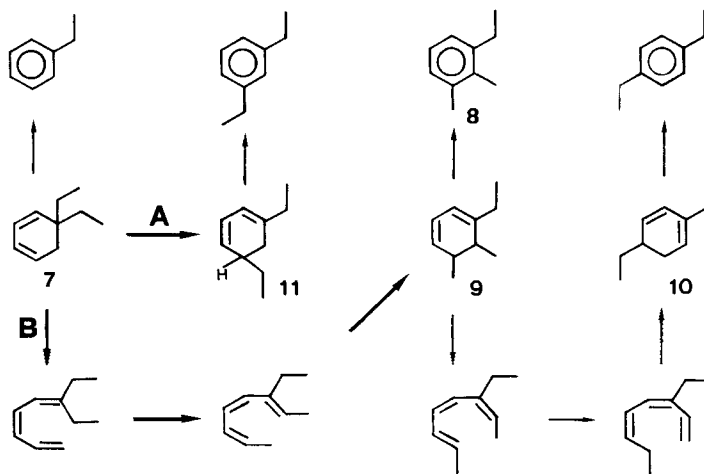
1-Äthyl-2,3-dimethyl-benzol (**8**), das Hauptprodukt im aromatisierten Pyrolysat kann nur durch eine Folge von electrocyclischer Ringöffnung, 1,7-H-Verschiebung, Ringschluss zum Cyclohexadien **9** und Aromatisierung (d.h. auf dem Weg B in Schema 2) entstanden sein. Zu einem geringen Teil reagiert **9** unter abermaliger Ringöffnung, 1,7-H-Wanderung und Ringschluss zu **10**, dem Vorläufer von 1,4-Diäthylbenzol weiter. Der Anteil von 1,3-Diäthylbenzol im aromatisierten Pyrolysat zeigt, dass eine 1,5-Verschiebung einer Äthylgruppe (Weg A in Schema 2) höchstens zu 3-4% am Reaktionsverlauf beteiligt ist.

Neben **8** tritt Äthylbenzol als wichtigstes Pyrolyseprodukt von **7** in Erscheinung. Die zu isomeren C<sub>10</sub>-Produkten führenden Reaktionen von **7** stehen demnach in Konkurrenz mit der homolytischen Abspaltung einer allylständigen Äthylgruppe. Die weiteren, im aromatisierten Pyrolysat in geringer Menge auftretenden Fragmentierungsprodukte, 1-Äthyl-3-methyl- und 1-Äthyl-2-methyl-benzol sowie *o*-Xylol leiten sich in ähnlicher Weise durch Abspaltung einer allylständigen Alkylgruppe vom Zwischenprodukt **9** oder von einem daraus unter 1,5-H-Wanderung hervorgegangenen Isomeren ab. Erwartungsgemäss nimmt der Anteil der C<sub>8</sub>- und C<sub>9</sub>-Fragmentierungsprodukte im Pyrolysat mit zunehmender Pyrolysetemperatur zu.

Angesichts der Tatsache, dass **7** fast zu einem Drittel unter Abspaltung einer Alkylgruppe reagiert, scheint es wahrscheinlich, dass das als Vorläufer von 1,3-Diäthylbenzol anzusehende 1,5-Diäthyl-1,3-cyclohexadien (**11**) eher durch

<sup>4)</sup> Mit solchen Umlagerungen ist nur dann zu rechnen, wenn die zu dehydrierende Verbindung ein quartäres C-Atom im Cyclohexanring aufweist [8]. So erleidet auch **7** bei längerem Kochen mit Chloranil in Benzol zu 98% Aromatisierung unter Gerüstumlagerung zu 1,2-Diäthylbenzol neben 2% Spaltung zu Äthylbenzol.

Schema 2



Rekombination radikalischer Bruchstücke als unter konzertierter 1,5-Wanderung einer Äthylgruppe aus **7** hervorgegangen ist.

Die Struktur der aus 5,5-Diäthyl-1,3-cyclohexadien **7** entstehenden Pyrolyseprodukte lehrt uns, dass **7** bevorzugt unter elektrocyclischer Ringöffnung (Reaktionsweg B in *Schema 2*) und nur zu einem kleinen Teil unter sigmatroper Wanderung einer Äthylgruppe (Reaktionsweg A im *Schema 2*) reagiert. Als bedeutende Nebenreaktion tritt die Abspaltung der allylständigen Alkylgruppe in Erscheinung. In Analogie können wir annehmen, dass auch die eingangs erwähnte thermische Isomerisierung von 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexadien (**1**) überwiegend auf Weg B erfolgt. In Anbetracht der im Vergleich zur Äthylgruppe geringeren Tendenz der Methylgruppe zu sigmatroper Wanderung [9] bzw. zu homolytischer Abspaltung<sup>5)</sup> dürfte für **1** der Anteil der auf Reaktionsweg A reagierenden Molekeln noch geringer sein als für **7**.

2.2. 4-Methyl-4-phenyl-1,3-cyclohexadien (**12**). Die Verbindung **12** wurde wie **7** aus dem entsprechenden 4-Methyl-4-phenyl-2-cyclohexenon (**13**) durch *Bamford-Stevens*-Reaktion hergestellt. Thermolyse in der Gasphase bei 500–560°/12 Torr (Kontaktzeit *ca.* 1 s) lieferte neben Biphenyl und 3-Methylbiphenyl (**14**) mindestens drei in der Lage der Doppelbindungen oder der Konfiguration der Substituenten sich unterscheidende 1,3-disubstituierte Cyclohexadiene. Dieses Gemisch wurde nicht aufgetrennt, sondern durch Behandeln mit Chloranil in Xylol in ein Gemisch von **14** und Biphenyl übergeführt (*s. Tab. 2*).

Für die zu **14** führende Skelettisomerisierung von **12** sind wiederum zwei Reaktionswege (A bzw. B in *Schema 3*) in Betracht zu ziehen. Diese unterscheiden sich darin, dass die Methylgruppe in **14** im einen Fall (Weg A) aus der Methylgruppe, im anderen Fall (Weg B) aus einem C-Atom des Cyclohexadienringes von

<sup>5)</sup> Nach *Egger & Cocks* [10] liegt die Bindungsenergie einer CH<sub>3</sub>,R-Bindung um 3–4 kcal mol<sup>-1</sup> höher als die der analogen CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>,R-Bindung.

Tabelle 2. Pyrolyse von **12** in der Gasphase bei 12 Torr: Prozentuale Zusammensetzung des Pyrolysats nach der Aromatisierung mit Chloranil<sup>a)</sup>

Temp./Umsatz	Biphenyl	3-Methylbiphenyl	Andere
505°/49%	10	90	–
560°/96%	23	72	5

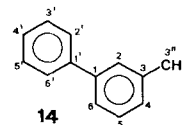
a) Bestimmt durch Integration der GC.-Signale.

**12** hervorgeht. Um eine Aussage über die Beteiligung der beiden Reaktionswege an der Skelettisomerisierung von **12** machen zu können, haben wir die Verbindung **12** mit <sup>13</sup>C-markierter Methylgruppe aus entsprechend markiertem Hydratropaldehyd hergestellt. Dieser wurde nach *Kofron & Yeh* [11] aus Phenylacetaldoxim durch Methylierung mit [<sup>13</sup>C]-Methyljodid und anschließende saure Hydrolyse gewonnen. Das bei 550°/12 Torr aus [<sup>13</sup>C]-**12** erhaltene Pyrolysats wurde mit Chloranil aromatisiert. Aus dem entstandenen Gemisch wurde die Verbindung **14** gaschromatographisch abgetrennt und NMR.-spektroskopisch auf die <sup>13</sup>C-Verteilung in der Molekel untersucht.

Im <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum sind die <sup>13</sup>C-Satellitensignale der Methylgruppe bei 2,40 ppm mit einer Kopplungskonstanten  $J = 126$  Hz und diejenigen aromatischer Protonen bei 7,40 ppm mit  $J = 156$  Hz zu erkennen. Aus dem Integralverhältnis dieser Signale ergibt sich, dass 4% aller <sup>13</sup>C-markierten Molekeln der Struktur **14** ihre Markierung in der Methylgruppe und 96% im aromatischen Ringsystem tragen. Das Signal der unmarkierten Methylgruppe erscheint im weiteren zu einem Dublett ( $J = 7$  Hz) aufgespalten. Das zeigt, dass die Markierung überwiegend in einer der ortho-Stellungen zur Methylgruppe, d. h. an C(2) oder C(4), sitzt. Die in *Tabelle 3* aufgeführten <sup>13</sup>C-NMR.-Daten für die markierte Verbindung **14** bestätigen die aus dem <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum abgeleiteten Ergebnisse. Aus der Integration der Signale ergibt sich ausserdem, dass sich die 96% der Markierung im aromatischen Ring zu 12% auf die Stellung 6 und zu 84% auf die Stellungen 2 und 4 verteilen. Da überdies im <sup>13</sup>C-markierten **14** die Signale von C(3) und C(1) bzw. C(1') als Dublett ( $J = 60$  Hz) erscheinen, muss die Markierung überwiegend in Stellung 2 sitzen. Es lässt sich jedoch nicht entscheiden, ob nicht auch ein geringer <sup>13</sup>C-Überschuss auf C(4) auftritt.

Die Verteilung der <sup>13</sup>C-Markierung in **14** zeigt, dass das Cyclohexadien **12** überwiegend auf dem Reaktionsweg B in *Schema 3* unter Ringöffnung, 1,7-H-Verschiebung und Ringschluss über die acyclischen Zwischenstufen **15** und **16** reagiert. Die 12proz. Markierung am C(6) muss davon herrühren, dass die Verbindung **17** unter rascher 1,5-H-Wanderung über **18** eine zweite Reaktionssequenz B zu der an Stellung 6 markierten Verbindung **19** erleidet. Der 4proz. Anteil der Markierung in der Methylgruppe muss auf eine 1,5-Wanderung entweder der Methyl- oder der Phenylgruppe zurückzuführen sein, wobei **20** oder **21** als Primärprodukt zu formulieren ist. Dies entspricht dem Reaktionsweg A in *Schema 3*. Der hohe Anteil an Biphenyl im Pyrolysats von **12** zeigt, dass die allylständige Methylgruppe leicht homolytisch abgespalten wird. Wir nehmen daher an, dass es die Methylgruppe ist und nicht die Phenylgruppe, welche die sigmatrope 1,5-Wanderung nach einem dissoziativen Mechanismus eingeht.

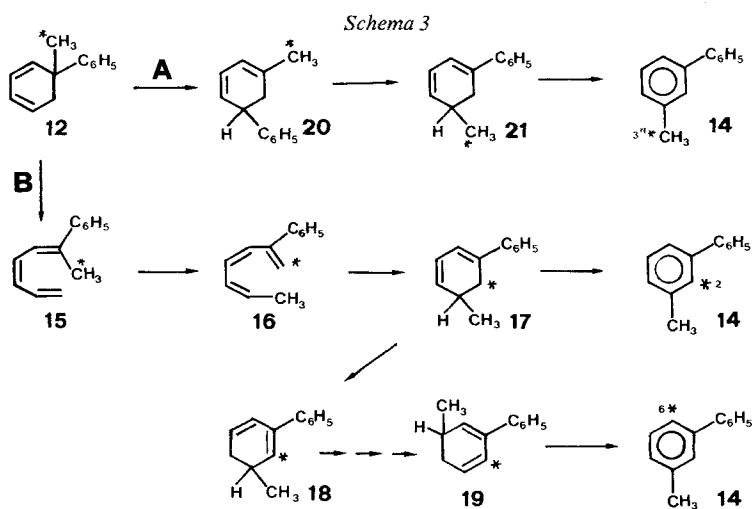
Tabelle 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Signale von  $^{13}\text{C}$ -markiertem **14**, erhalten aus  $1'$ - $^{13}\text{C}$ -**12** durch Pyrolyse bei  $550^\circ/12$  Torr und Chloranil-Aromatisierung.

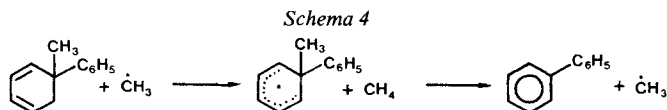


C-Atome	$\delta$ [ppm]		$^{13}\text{C}$ -Einbau <sup>a)</sup> [%]
	Ber. nach [12]	Beob.	
1, 1'	141,6	141,5	-
3	137,9	138,2	-
5, 3', 5' <sup>b)</sup>	129,0	128,6	-
2, 4 <sup>b)</sup>	128,1	127,9	84
2', 4', 6' <sup>b)</sup>	127,5	127,1	-
6	124,6	124,3	12
3''		21,4	4

- a) Als interner Standard dienen die Signale bei 141,5 und 138,2, welche eindeutig den C-Atomen 1 und 1' bzw. 3 zuzuordnen sind und für welche nach *Schema 4* kein  $^{13}\text{C}$ -Einbau zu erwarten ist.
- b) Aufgrund der chemischen Verschiebung allein wäre eine Zuordnung der Signale zwischen 127 und 129 ppm unsicher. In der markierten Verbindung **14** erscheinen jedoch die Signale für die C-Atome 1 und 3 bei 141,5 bzw. 138,2 ppm als Dublette mit  $J=60$  Hz, was für vicinale  $^{13}\text{C}$ -C-Kopplung charakteristisch ist. Es ist somit das C-Atom 2, welchem das starke Signal bei 127,9 zukommt.

Diese Annahme wird gestützt durch einen in Heptanlösung bei  $285^\circ$  (Reaktionsdauer 18 Std.) durchgeführten Pyrolyseversuch mit  $^{13}\text{C}$ -**12**. Nach Aromatisierung des Pyrolysats mit Chloranil wurde das neben Biphenyl (45%) gebildete **14** (39%) abgetrennt. Es zeigte in der Methylgruppe keinen signifikanten  $^{13}\text{C}$ -Einbau mehr! In Lösung verläuft somit die Isomerisierung von **12** ausschliesslich auf Reaktionsweg B. Während in der Gasphase die durch Abspaltung der Methylgruppe aus **12** gebildeten Radikale zu einem gewissen Anteil unter Rekombination zu **21** reagieren, unterbleibt diese in Lösung infolge der Reaktion mit dem Lösungsmittel. Der hohe Anteil an Biphenyl bei der Reaktion in Lösung weist überdies darauf hin,





dass radikal-induzierte C,C-Spaltungen, wie in *Schema 4* formuliert, zur Produktbildung beitragen.

2.3. *5,5-Diphenyl-1,3-cyclohexadien (22)*. Die Verbindung **22** wurde durch Kondensation von Diphenylacetaldehyd mit Butadienyl-triphenyl-phosphoniumbromid nach *Fuchs* [13] hergestellt. Sie wurde bei 500–600°/0,1 Torr (Kontaktzeit ca. 0,1 s) der Thermolyse unterworfen. Hierbei entstanden die in *Schema 5* aufgeführten Produkte **23**, **24** und **25**. Die beiden Hauptprodukte **23** und **24** wurden chromatographisch in angereicherter Form abgetrennt. Ihre Struktur folgt aus den spektralen Daten (s. exper. Teil) und aus der Bildung von 1,1-Diphenylhexan bzw. 1-Phenyl-4-äthyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin bei der katalytischen Hydrierung. Die Identifizierung von 1,3-Terphenyl (**25**) erfolgte anhand seiner gas-chromatographischen Retentionszeit und seines Massenspektrums.

In *Schema 5* sind die zu den Produkten **23–25** führenden Reaktionswege aufgezeichnet. Die Hauptprodukte **23** und **24** entstehen aus **22** auf Reaktionsweg B, d. h. unter electrocyclischer Ringöffnung ( $\rightarrow$  **23**) bzw. nachfolgendem Ringschluss<sup>6)</sup> unter Einbezug eines der beiden aromatischen Ringe gefolgt von einer H-Verschiebung ( $\rightarrow$  **24**). Das 1,3-Terphenyl andererseits bildet sich auf Reaktionsweg A, d. h. es ist das Resultat einer sigmatropen 1,5-Phenylwanderung<sup>7)</sup>. Biphenyl, das Produkt homolytischer Abspaltung einer Phenylgruppe aus **22**, findet sich im ganzen untersuchten Temperaturbereich nur spurenweise im Pyrolysat. Dies ist nicht erstaunlich, wenn berücksichtigt wird, dass die Bindungsenergie einer R,C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Bindung etwa 10–11 kcal/mol höher liegt als die einer entsprechenden R,CH<sub>3</sub>-Bindung [10]. Aus diesem Grunde nehmen wir auch an, dass die zu 1,3-Terphenyl (**25**) führende 1,5-Phenylwanderung in **22** nicht über freie Radikale verläuft, sondern im Gegensatz zur entsprechenden Reaktion bei den Cyclohexadienen **7** und **12** auf einem intramolekularen, konzertierten Prozess beruht.

**3. Diskussion der Ergebnisse.** – Zwischen **22** und **23** stellt sich oberhalb 500° (Kontaktzeit 0,1 s) ein Gleichgewicht ein, in welchem **23** überwiegt (**22**:**23** = 1:4), und aus welchem bei höherer Temperatur in irreversibler Reaktion die Produkte

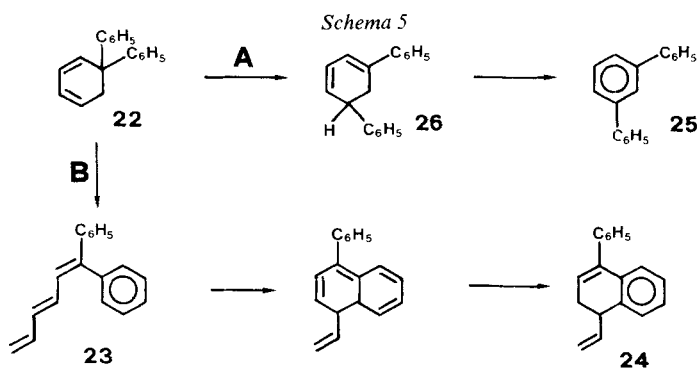
Tabelle 4. *Pyrolyse von 22 in der Gasphase bei 0,1 Torr: Prozentuale Zusammensetzung des Pyrolyсата<sup>a)</sup>*.

Temp.	Umsatz	Biphenyl	23	24	25	Andere
520°	77%	–	88	8	1	3
560°	94%	1	27	37	8	27

a) Durch Integration der GC.-Signale bestimmt.

<sup>6)</sup> Für die Anellierung aromatischer Ringe durch Cyclisierung von Arylbutadienen siehe z. B. [14].

<sup>7)</sup> Im Hochtemperaturpyrolysat liess sich **26**, das Primärprodukt der 1,5-Phenylwanderung oder ein Isomeres davon, nicht nachweisen. Anscheinend erfolgt Dehydrierung zu **25** rascher als die Bildung aus **22**.



**24** und **25** entstehen. Nun ist bekannt, dass Hexatrien zwischen 300 und 400° vollständig in 1,3-Cyclohexadien übergeht [15]. Auch im Pyrolysat von **1** liess sich kein isomeres, acyclisches Produkt nachweisen [4]. Für die starke Beteiligung der offenkettigen Hexatrienform **23** am valenzisomeren Gleichgewicht mit **22** können drei Gründe angeführt werden: *Erstens* ist das cyclische Valenzisomere **22** wegen der voluminösen Phenylgruppen am quartären C-Atom durch Spannung destabilisiert; *zweitens* ist das Hexatrien **23** infolge der Konjugation der Phenylgruppen mit dem Doppelbindungssystem stabilisiert; *drittens* ist **23** infolge zusätzlicher Freiheitsgrade interner Rotation bei der hohen Reaktionstemperatur gegenüber dem cyclischen Isomeren **22** entropisch begünstigt.

Gegenüber den Verbindungen **7** und **12** wäre die entsprechende, valenzisomere Hexatrienform zwar aus den gleichen Gründen ebenfalls begünstigt. Sie reichert sich im Pyrolysat jedoch nicht an, weil der Molekel über 1,7-H-Verschiebung und Ringschluss ein Reaktionsweg zum thermodynamisch stabileren 1,5-disubstituierten 1,3-Cyclohexadien offensteht.

Die 5,5-disubstituierten 1,3-Cyclohexadiene **1**, **7**, **12** und **22** reagieren bei der Thermolyse im Primärschritt alle unter Ringöffnung. Sie unterscheiden sich jedoch, wie es der *Tabelle 5* zu entnehmen ist, beträchtlich in ihrer Reaktivität. Diese Reaktivitätsunterschiede sind durch unterschiedliche, von der Grösse der Substituenten am quartären C-Atom abhängige Spannung im Grundzustand zu erklären. Für die Verbindungen **12** und **22** mag überdies die im Übergangszustand sich ausbildende Konjugation mit den Phenylgruppen eine reaktionsbeschleunigende Rolle spielen.

Zurückkommend auf die eingangs formulierte Fragestellung gelangen wir zur Feststellung, dass 5,5-Dialkyl- oder -Alkyl-phenylsubstituierte Cyclohexadiene bei

Tabelle 5. *Geschwindigkeit der Ringöffnung 5,5-disubstituierter 1,3-Cyclohexadiene<sup>a)</sup> im N<sub>2</sub>-Strom.*

	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>22<sup>b)</sup></b>
$k^{300^\circ} \cdot 10^5 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	1,2	4,3	15,3	106

<sup>a)</sup> Ermittelt in der Gasphase in einer Strömungsapparatur nach [2] bei 320–400° (Kontaktdauer 15–150 s) und extrapoliert auf 300°.

<sup>b)</sup> Ermittelt bei 300° bei kleinem Umsatz (Kontaktdauer 15 s).



der Thermolyse Isomerisierung überwiegend unter electrocyclischer Ringöffnung erleiden. Bei der Thermolyse in der Gasphase, nicht aber in Lösung, bildet sich wenig Produkt unter 1,5-Alkylwanderung; hierbei werden mit grosser Wahrscheinlichkeit freie Radikale als Zwischenprodukte durchlaufen. Einzig im Falle der Verbindung **22** findet sich, allerdings erst bei hoher Temperatur, im Pyrolysat ein Produkt, das unter konzertierter 1,5-Phenylwanderung entstanden sein muss. Das zeigt, dass Phenyl- und Alkylgruppen, im Gegensatz zu Acylgruppen [2] eine nur geringe Wanderungstendenz gegenüber sigmatroper 1,5-Verschiebung zukommt. Die Wanderungstendenz dieser Alkyl- oder Arylgruppen ist so gering, dass in 5,5-disubstituierten Cyclohexadienen eine konzertierte, sigmatrope Verschiebung nur dann zu beobachten ist, wenn, wie im Falle der Verbindung **22**, keine andern, günstigeren Reaktionswege zu thermodynamisch stabileren Produkten offenstehen.

Eine Untersuchung der relativen Wanderungstendenz<sup>8)</sup> von Alkyl- bzw. Arylgruppen gegenüber sigmatroper 1,5-Verschiebung muss daher an Systemen erfolgen, welche reaktiver sind als geminal disubstituierte Cyclohexadiene und welche nicht wie diese andere Reaktionswege zur Isomerisierung durchlaufen können.

Wir danken der Firma *Ciba-Geigy* und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für die Unterstützung dieser Arbeit. *R.D.* dankt dem *Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie* für ein Stipendium.

### Experimenteller Teil

1. Allgemeines. Siehe [2].

2. Synthese der 5,5-disubstituierten 1,3-Cyclohexadiene **7**, **12** und **22**. - 2.1. 5,5-Diäthyl-1,3-cyclohexadien (**7**). - 2.1.1. 4,4-Diäthyl-2-cyclohexen-1-on. Von einer Lösung von 153 g (2,19 mol) Methylvinylketon und 219 g (2,19 mol) 2-Äthylbutanal in 600 ml Methanol/Wasser 2:1 wurde die erste Hälfte innerhalb 1 Std. bei RT. unter Rühren zu 50 ml 3N KOH in Methanol getropft. Die Zugabe der zweiten Hälfte erfolgte innerhalb einer weiteren Std. bei 75-80°. Nach Abkühlen auf RT. wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die vereinigten Ätherphasen wurden gewaschen, getrocknet und eingedampft. Destillation des Rückstandes über eine 15-cm-*Vigreux*-Kolonnen ergab 133 g (40%) 4,4-Diäthyl-2-cyclohexen-1-on als farbloses Öl vom Sdp. 65-66°/0,5 Torr. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 227 (8000). - IR. (Film): 1690. - <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,87 (t, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>) und 1,48 (qa, J = 7, 4 H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1,78 und 2,28 (je t, J = 7, 2 H, H<sub>2</sub>C(5) und H<sub>2</sub>C(6)); 5,70 und 6,51 (je d, je J = 10, je 1 H, H-C(2) und H-C(3)).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (152,24) Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,63 H 10,87%

2.1.2. *p*-Toluolsulfonylhydrazon von 4,4-Diäthyl-2-cyclohexen-1-on. Die Lösung von 80,0 g (0,526 mol) 4,4-Diäthyl-2-cyclohexen-1-on und 98 g (0,526 mol) *p*-Toluolsulfonylhydrazid in 500 ml THF wurde mit drei Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt und 5 Std. unter Rückfluss erhitzt. Das Gemisch wurde mit 600 ml Äthanol verdünnt und beim Siedepunkt mit Wasser (600 ml) bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das ausgefallene Kristallisat wurde abfiltriert, mit Äthanol/Wasser 1:1 gewaschen und getrocknet: 136 g (81%) farblose Nadeln, Smp. 159-169°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser: Smp. 167-171°. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 222 (15600), 255 (16900). - IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3310, 3230, 1600. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,78 (t, J = 7, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>); 1,12-1,68 (m, 6 H, 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>C(5)); 2,28 (t, J = 7, 2 H, H<sub>2</sub>C(6)); 2,38 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>-Aryl); 5,91 (s, 2 H, Vinyl-H); 7,16 und 7,75 (je d, je J = 8, je 2 H, arom. H); 7,92 (s, 1 H, NH).

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S Ber. C 63,73 H 7,55 N 8,74 S 10,00%  
(320,45) Gef. „ 63,73 „ 7,40 „ 8,86 „ 9,78%

<sup>8)</sup> Für eine Definition der Wanderungstendenz (migration tendency) bzw. Wanderungsfähigkeit (migration aptitude) s. [2] [16].

2.1.3. *5,5-Diäthyl-1,3-cyclohexadien (7)*. Eine Suspension von 60,0 g (0,187 mol) des obigen Tosylhydrazons vom Smp. 167–171° in 190 ml abs. Äther wurde bei 0° innert 60 Min. mit 560 ml 0,74N Methyllithium in Äther versetzt. Innert 30 Min. wurde auf 35° erwärmt. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung (60 Min.) wurde hydrolysiert, die wässrige Phase abgetrennt und mit Äther gewaschen. Trocknen und Eindampfen der Ätherphasen und Destillation des Rückstandes über eine 10-cm-Vigreux-Kolonnen ergaben 14,3 g (56%) **7** als farbloses Öl vom Sdp. 71–73°/30 Torr. – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 256 (3800), 262 S. – IR. (Film): 3035, 1640. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,77 (t, 6 H) und 1,28 (qa, J = 6, 4 H, 2 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>–C(5)); 2,02 (d, J = 3, 2 H, H<sub>2</sub>C(6)); 5,08–5,82 (m, 4 H, Vinyl-H). – MS.: 136 (22, M<sup>+</sup>), 107 (59), 93 (20), 91 (27), 79 (100), 77 (20).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub> (136,24) Ber. C 88,16 H 11,84% Gef. C 88,36 H 11,91%

2.2. *5-Methyl-5-phenyl-1,3-cyclohexadien (12)*. 4-Methyl-4-phenyl-2-cyclohexen-1-on [17] wurde nach 2.1.2 ins Tosylhydrazon übergeführt: Aus Äthanol/Wasser farblose Nadeln vom Smp. 150–152°. – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 258 (15000). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3300, 3220, 1600, 1495, 1330, 1160. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,4 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C–C(4)); 2,0 (m, 4 H, H<sub>2</sub>C(5) und H<sub>2</sub>C(6)); 2,4 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>); 6,23 (s, 2 H, H–C(2) und H–C(3)); 7,24 (s, 5 H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); 7,28 und 7,88 (je d, J = 8, 2 H, arom. H); 8,0 (s, 1 H, NH).

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S Ber. C 67,78 H 6,26 N 7,91 S 9,05%  
(354,47) Gef. „ 67,88 „ 6,37 „ 8,08 „ 8,88%

Umsetzung von 40 g dieses Tosylhydrazons mit Methyllithium nach 2.1.3 und Destillation des dunkelroten Rohproduktes über eine 75-cm-Drehbandkolonne lieferten 9,4 g (49%) 5-Methyl-5-phenyl-1,3-cyclohexadien (**12**) als farbloses Öl vom Sdp. 78–81°/0,5 Torr. – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 255 (6100), 263 (5600). – IR. (Film): 3030, 1600, 1495, 1965, 1370, 1030, 760, 700, 690. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 1,37 (s, 3 H, H<sub>3</sub>C–C(5)); 2,24 und 2,63 (je d × d, je J = 18 und 4, je 1 H, H<sub>2</sub>C(6)); 5,5–6,0 (m, 4 H, Vinyl-H); 7,0–7,4 (m, 5 H, arom. H). – MS.: 170 (80, M<sup>+</sup>), 155 (100), 91 (30), 77 (28).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub> (170,25) Ber. C 91,71 H 8,29% Gef. C 91,48 H 8,11%

2.3. *5-[<sup>13</sup>C]-Methyl-5-phenyl-1,3-cyclohexadien (5-[<sup>13</sup>C]-12)*. Unter N<sub>2</sub> wurde eine Lösung von 29,4 mmol Butyllithium (in Hexan) in 60 ml THF hergestellt und bei –78° mit einer Lösung von 1,98 g (14,7 mmol) Phenylacetaldoxim in 15 ml THF versetzt. Nach 30 Min. bei –78° wurden zur orangefarbenen Lösung 2,10 g (14,7 mmol) [<sup>13</sup>C]-Methyliodid (91,7% <sup>13</sup>C) zugegeben. Nach 1 Std. bei –78° und 2 Std. bei RT. wurde hydrolysiert, mit 2N HCl angesäuert, mit Äther extrahiert und die Ätherphasen eingedampft. Der Rückstand (2,3 g braunes Öl) wurde in 100 ml 2N HCl gelöst und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde mit Äther extrahiert, die Ätherphasen eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert: 1,43 g farbloses Öl, bestehend aus [<sup>13</sup>C]-Hydratropaldehyd (74%) und Phenylacetaldehyd (13%). Dieses Produkt wurde nach [17] in 4-[<sup>13</sup>C]-Methyl-4-phenyl-2-cyclohexen-1-on übergeführt, aus welchem nach 2.2 1,1 g Tosylhydrazon vom Smp. 151–153° erhalten wurde. Dieses Material lieferte 0,30 g 5-[<sup>13</sup>C]-**12** als farbloses Öl vom Sdp. 60–90°/0,1 Torr (Kugelrohr).

2.4. *5,5-Diphenyl-1,3-cyclohexadien (22) nach [13]*. Die Lösung von 0,155 mol Lithium-bis-(trimethylsilyl)amid in 200 ml THF wurde bei –78° unter N<sub>2</sub> mit einer Lösung von 30,0 g (0,153 mol) Diphenylacetaldehyd in THF versetzt. Nach 15 Min. wurde zur orangefarbenen Lösung 66,4 g (0,168 mol) 1,3-Butadien-1-yl-triphenyl-phosphoniumbromid [13] vom Smp. 173–175° gegeben und das Gemisch 20 Std. bei RT. gerührt. Vom braunen Niederschlag wurde abfiltriert und der Eindampfungsrückstand in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit 2N HCl und Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand mit heissem Petroläther extrahiert. Eindampfen des Petrolätherextraktes ergab 9,2 g farbloses Öl vom Sdp. 113–120°/0,1 Torr. Nach Chromatographie mit Petroläther an 350 g Kieselgel wurden 6,1 g **22** vom Smp. 51–56° isoliert. Spektrale Daten wie in [18].

3. **Thermolyseversuche.** – 3.1. *Allgemeines Vorgehen.* Das zu pyrolysierende Substrat wurde bei etwa 0,1 bzw. 12 Torr und mit einer Geschwindigkeit von etwa 100 mg/Min. durch ein senkrecht stehendes, mit lockerer Glaswolle gefülltes und elektrisch geheiztes Pyrexrohr (35 × 1,5 cm) destilliert und in einer auf –78° gekühlten Vorlage aufgefangen. Die Temperaturmessung erfolgte mittels Thermometer oder Thermoelement zwischen Pyrexrohr und Heizmantel bei halber Rohrlänge. Aus Destillationsgeschwindigkeit, Druck, Temperatur und Rohrvolumen liess sich eine mittlere Verweilzeit in der heissen Zone von ca. 0,1 s bei 0,1 Torr und ca. 1 s bei 12 Torr abschätzen.

3.2. *Behandlung der Pyrolysegemische mit Chloranil.* Das aus 1 mmol Substrat erhaltene Pyrolysat wurde mit 2 mmol Chloranil in 5–10 ml Benzol oder Toluol 20 Std. unter Rückfluss erhitzt. Es wurde dann auf 0° gekühlt, filtriert und die Zusammensetzung des Filtrats gas-chromatographisch untersucht. Zur Abtrennung von Chloranil und dessen Folgeprodukten wurde das Filtrat i.V. bei RT. eingedampft, der semikristalline Rückstand mehrmals mit Hexan extrahiert und die Lösung wieder eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr destilliert.

3.3. *Thermolyse von 7.* Ein Gemisch aus 2,50 g **7** und 0,52 g Dekan (GC.-Standard) wurde bei 510°/12 Torr pyrolysiert. Im Pyrolysat (nach Kugelrohrdestillation 2,40 g farbloses Öl) liessen sich gas-chromatographisch neben **7** (42%) mindestens 30 Produkte nachweisen. Behandlung mit Chloranil in Benzol gemäss 3.2 lieferte ein Gemisch folgender Zusammensetzung<sup>9)</sup>: 944 (Äthylbenzol, 12%), 988 (*o*-Xylol, 0,5%), 1000 (Decan, 27%), 1039 (3-Äthyltoluol, 1,2%), 1046 (**7**, 24%), 1063 (2-Äthyltoluol, 0,2%), 1116 (1,3-Diäthylbenzol, 1,5%), 1126 (1,4-Diäthylbenzol, 1,3%), 1130 (1,2-Diäthylbenzol, 10%), 1188 (**8**, 19%) und 9 weitere Signale (3,3%). Kugelrohrdestillation (50–100°/12 Torr) ergab 1,33 g gelbes Öl. Aus diesem wurden 1,2-Diäthylbenzol und **8** gas-chromatographisch (Kolonne D) abgetrennt und mit authentischem Material identifiziert.

3.4. *Thermolyse von 12.* Ein Gemisch aus 100 mg **12** und 20 mg Tetradecan (GC.-Standard) wurde bei 560°/12 Torr nach 3.1 pyrolysiert. Das Pyrolysat zeigte folgende Zusammensetzung<sup>9)</sup>: 1400 (Tetradecan, 15%), 1493 (**12**, 4%), 1529 (170, 6%), 1565 (Biphenyl, 16%), 1578 (170, 11%), 1648 (170, 9%), 1664 (**14**, 21%), 1670 (unbekannt, 3%) und drei weitere Komponenten (3%). Dehydrierung nach 3.2 in Xylol lieferte ein Gemisch folgender Zusammensetzung<sup>9)</sup>: 1400 (Tetradecan, 16%), 1493 (**12**, 1%), 1544 (2-Methylbiphenyl, 3%), 1565 (Biphenyl, 18%), 1664 (**14**, 58%) und 7 weitere Produkte (zusammen 4%). Verbindung **14** wurde auf Kolonne D abgetrennt und mit authentischem Material identifiziert.

3.5. *Thermolyse von 22.* Das aus 295 mg **22** bei 520°/0,1 Torr erhaltene Pyrolysat zeigte folgende Zusammensetzung<sup>9)</sup>: 1684 (*E*-Stilben, 2%), 1865 (**22**, 23%), 1886 (**24**, 6%), 1930 (**23**, 66%), 2075 (**25**, 1%) sowie 7 weitere Komponenten (zusammen 2%). Das semikristalline Pyrolysat wurde an 6 g Kieselgel chromatographiert. Mit 60 ml Petroläther wurden 140 mg farbloses Öl folgender Zusammensetzung<sup>9)</sup> eluiert: 1688 (*E*-Stilben, 3%), 1886 (**24**, 9%), 1930 (**23**, 86%) und 3 weitere Produkte (3%). Dieses Öl zeigte folgende spektrale Daten: UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 317 (35000) (berechnet unter Annahme eines Mol-Gew. von 232) (UV. für **23** nach [17]: 318 (16000)). GC./MS. für **23**: 232 (M<sup>+</sup>, 100), 215 (30), 204 (36), 191 (36), 167 (29), 141 (32), 91 (36).

Katalytische Hydrierung dieses Öls in 10 ml Hexan über 10proz. Pd/C ergab 128 mg 1,1-Diphenylhexan als farbloses Öl vom Sdp. 100–120°/0,1 Torr.

Das bei einem zweiten Ansatz aus 412 mg **22** bei 580°/0,1 Torr erhaltene Pyrolysat wurde an der Luft 30 Min. auf 150° erhitzt. Das Produkt zeigte darauf die folgende Zusammensetzung<sup>9)</sup>: 1684 (*E*-Stilben, 7%), 1865 (**22**, 22%), 1886 (**24**, 37%), 1930 (**23**, 3%), 2075 (**25**, 7%) und 12 weitere (zusammen 24%). Chromatographie mit Pentan an 6 g Kieselgel lieferte in Fraktion 6–14 (Fraktionen zu 15 ml) 98 mg farbloses Öl, welches zu 70% aus **24** bestand. Gas-chromatographisch (Kolonne D) wurde daraus zu 96% angereichertes **24** als farbloses Öl abgetrennt. - UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 219 (16200), 265 (5200). - IR. (CCl<sub>4</sub>): 3060, 3030, 1635, 1600, 1490, 1480, 1440, 990, 915, 695. - <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 2,2–2,9 (*m*, 2 H, H<sub>2</sub>C(2)); 3,62 (*qa*, *J* = 7, 1 H, H–C(1)); 5,13 und 5,16 (*je d*, *J* = 16 und 10, je 1 H, H<sub>2</sub>C=CH–); 6,06 (*t*, *J* = 5, 1 H, H–C(3)); 5,8–6,3 (*m*, 1 H, H<sub>2</sub>C=CH–); 7,0–7,9 (*m*, 9 H, arom. H). - MS.: 232 (M<sup>+</sup>, 100), 217 (61), 202 (44), 191 (91), 141 (25), 128 (43), 161 (28).

Hydrierung in Hexan über 10proz. Pd/C ergab 1-Äthyl-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin als farbloses Öl vom Sdp. 110–130°/0,1 Torr, identifiziert mit authentischem Material (s. 3.6.2).

3.6. *Herstellung der Vergleichssubstanzen.* - 3.6.1. 1-Äthyl-2,3-dimethylbenzol (**8**). Nach [19] hergestelltes 1-Brom-2,3-dimethylbenzol wurde ins Grignardreagens übergeführt und mit Acetaldehyd umgesetzt. Reduktion des entstandenen Alkohols über 10proz. Pd/C in Methanol mit einer Spur H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lieferte **8**, identifiziert aufgrund seines IR.-Spektrums [20].

3.6.2. 1,1-Diphenylhexan. Der durch Grignardreaktion aus Pentylbromid und Benzophenon erhaltene Alkohol wurde über 10proz. Pd/C hydriert. 1,1-Diphenylhexan wurde als farbloses Öl vom Sdp. 115–130°/0,1 Torr erhalten. <sup>1</sup>H-NMR.-Spektrum siehe [21].

3.6.3. 1-Äthyl-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin. Umsetzung von 4-Phenyl-1-tetralon [22] mit Äthylmagnesiumbromid in Äther lieferte 1-Äthyl-1-hydroxy-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin,

<sup>9)</sup> Die Angaben bedeuten: GC.-Retentionsindex nach Kovats [7] auf Kolonne A (Name bzw. Mol-Gew. nach MS., relative GC.-Signalfläche). Für Angaben über GC.-Kolonnen siehe [2].

farblose Nadeln vom Smp. 110–113° (Petroläther). – UV. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH): 206 (19000), 262 (460). – IR. (CHCl<sub>3</sub>): 3600, 1600, 1485, 1445, 1020, 970, 920. – <sup>1</sup>H-NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 0,93 (*t*, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,6–2,4 (*m*, 6 H, 3 CH<sub>2</sub>); 1,77 (*s*, 1 H, OH); 4,12 (*t*, *J* = 6, 1 H, H–C(4)); 6,7–7,7 (*m*, 9 H, arom. H).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O (252,36) Ber. C 85,67 H 7,99% Gef. C 85,44 H 7,99%

Hydrierung in Methanol über 10proz. Pd/C unter Zugabe von wenig konz. Schwefelsäure und Destillation des Produktes bei 115–125°/0,1 Torr im Kugelrohr lieferte 1-Äthyl-4-phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin als farbloses Öl. – IR. (Film): 3060, 3025, 1600, 1485, 1445, 1025, 750, 695. – <sup>1</sup>H-NMR. (CCl<sub>4</sub>): 0,97 (*t*, 3 H, CH<sub>3</sub>); 1,4–2,2 (*m*, 6 H, 3 CH<sub>2</sub>); 2,5–3,0 (*m*, 1 H, H–C(1)); 4,00 (*t*, *J* = 6, 1 H, H–C(4)); 6,6–7,3 (*m*, 9 H, arom. H).

C<sub>18</sub>H<sub>20</sub> (236,36) Ber. C 91,47 H 8,53% Gef. C 91,26 H 8,49%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Schiess & R. Dinkel, *Tetrahedron Lett.* 1975, 2503.
- [2] P. Schiess, R. Dinkel & P. Fünfschilling, *Helv. Chim. Acta* 64, 787 (1981).
- [3] H. Pines & R. H. Kozlowski, *J. Am. Chem. Soc.* 78, 3776 (1956).
- [4] C. W. Spangler & D. L. Boles, *J. Org. Chem.* 37, 1020 (1972); C. W. Spangler, B. Keys & D. C. Bookbinder, *J. Chem. Soc. Perkin II* 1979, 810.
- [5] B. C. Baumann & A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 57, 1872 (1974); B. C. Baumann, Dissertation, Univ. Zürich 1978.
- [6] R. Shapiro, *Org. React.* 23, 45 (1976).
- [7] A. Wehrli & E. Kovats, *Helv. Chim. Acta* 42, 2709 (1959).
- [8] E. A. Braude, L. M. Jackman, R. P. Linstead & G. Lowe, *J. Chem. Soc.* 1960, 3123.
- [9] V. Boekelheide & T. A. Hylton, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 3669 (1970); W. R. Dolbier, L. McCullagh, D. Rolison & K. E. Anapolle, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 934 (1975).
- [10] K. W. Egger & A. T. Cocks, *Helv. Chim. Acta* 56, 1516 (1973).
- [11] W. G. Kofron & M. K. Yeh, *J. Org. Chem.* 41, 439 (1976).
- [12] G. C. Levy & G. L. Nelson, 'Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists', Wiley Interscience New York NY 1972, S. 81ff.
- [13] P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* 1974, 4055; G. Büchi & M. Powlak, *J. Org. Chem.* 40, 100 (1975).
- [14] P. B. Valkovich, J. L. Conger, F. A. Castiello, T. D. Brodie & W. P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 901 (1975); M. M. Radcliffe & W. P. Weber, *J. Org. Chem.* 42, 297 (1977).
- [15] K. E. Lewis & H. Steiner, *J. Chem. Soc.* 1964, 3080.
- [16] M. Stiles & R. P. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* 81, 1497 (1959).
- [17] H. E. Zimmermann & G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2753 (1970).
- [18] J. S. Swenton, J. A. Hyatt, T. J. Walker & A. L. Crumrine, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4808 (1971).
- [19] L. F. Fieser & E. B. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.* 59, 394 (1937).
- [20] 'Documentation of Molecular Spectroscopy', Spectral Card Nr. 5290, Verlag Chemie, Weinheim.
- [21] A. Jung & M. Brini, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 587.
- [22] *Neth. Patent Appl.* 6606056, J. R. Geigy AG, *Chem. Abstr.* 67, 21855f. (1967).