

202. Valenzisomerisierung von *cis*-Dienonen, II

5-Phenylpenta-2,4-dienaldehyd [1]

von P. Schliess, R. Seeger und Chr. Suter

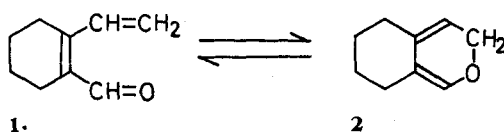
Institut für Organische Chemie der Universität Basel

(17. VIII. 70)

Summary. The 5-Phenylpenta-2,4-dienaldehydes **4** and **7** show an uncatalyzed *cis-trans*-isomerization of the 4,5-double bond above 70 °C. The negative value of the activation entropy for these reactions points to the formation of the bicyclic valence isomeric 2*H*-Pyrans **5** and **8** respectively in the rate determining step. Intermediate **5** can be trapped as its tetracyanoethylene cycloadduct **11**.

The *cis-trans* isomeric 1,6-diphenyl-hexa-1,3,5-trienes **12a** and **12b** undergo above 150° a disrotatory ring closure to the bicyclic dienes **13** and **14** respectively.

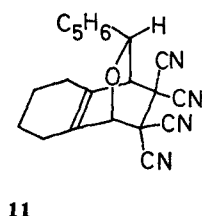
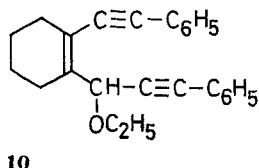
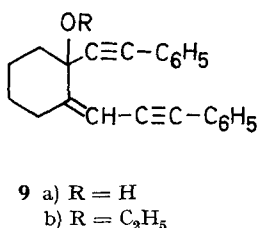
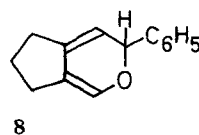
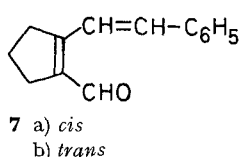
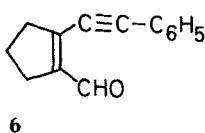
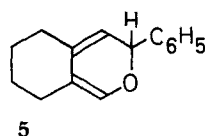
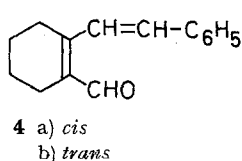
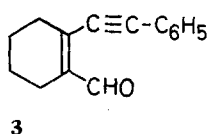
Wie in der vorangegangenen Mitteilung gezeigt worden ist [2], steht 2-Vinylcyclohex-1-enaldehyd (**1**) bei 70° im Gleichgewicht mit dem valenzisomeren 4,5-Tetramethylen-2*H*-pyran (**2**). Die Bildung des neben **1** spektroskopisch nicht nachweisbaren Isomeren **2** gibt sich an der *cis-trans*-Isomerisierung der mit Deuterium markierten Vinyl Doppelbindung in **1** zu erkennen. Ein direkter Nachweis des bicyclischen 2*H*-Pyrans **2** gelang durch Isolierung dessen *Diels-Alder*-Adduktes mit Tetracyanäthylen.



Im Rahmen unserer Untersuchungen über Valenzisomerisierungsreaktionen von 2-*cis*-2,4-Dienonen sind die 2,4-Pentadienaldehyde **4** und **7** dargestellt worden. Die Geschwindigkeit einer reversiblen Cyclisierung zum valenzisomeren 2*H*-Pyran und der damit verbundenen *cis-trans*-Isomerisierung der 4,5-Doppelbindung sollte sich an diesen Modellverbindungen leichter verfolgen lassen als das bei der Verbindung **1** möglich war.

1. *Synthese und Isomerisierung der 5-Phenylpenta-2,4-dienaldehyde 4 und 7.* Addition von Phenylacetylenlithium an *sec*-Butoxymethylen-cyclohexanon bei 0° in Äther und anschliessende saure Hydrolyse des Addukts in wässrigem Alkohol führt zum Acetylenaldehyd **3** vom Smp. 47–50° in einer Ausbeute von 45% (Dinitrophenylhydrazon, Smp. 198–199°). Ausserdem entstehen Produkte, deren Bildung sich durch Addition von zwei Molekeln Phenylacetylen erklären lässt, so der Alkohol **9a** sowie die beiden durch Reaktion mit dem Lösungsmittel daraus gebildeten Äther **9b** und **10**.

Der Aldehyd **3** zeigt in alkoholischer Lösung ein langwelliges UV.-Maximum bei 310 nm ($\epsilon = 15700$). Bei der partiellen Hydrierung über 10-proz. Palladium auf Kohle bildet sich ein Dihydroprodukt, welches im UV.-Spektrum bei 290 nm nur eine schwach ausgeprägte Schulter ($\epsilon = 5000$) aufweist. Dass es sich hierbei um den *cis*-



Aldehyd **4a** und nicht um das valenzisomere 2*H*-Pyran **5** handelt, ergibt sich aus den übrigen Spektraldaten: Ein *AB*-Signal im NMR.-Spektrum zwischen 6,1 und 6,7 ppm mit einer Kopplungskonstanten von 12 Hz beweist das Vorliegen zweier *cis*-ständiger Vinylprotonen; ausserdem ist im IR.-Spektrum eine starke Carbonylbande bei 1670 cm⁻¹ zu erkennen. Beim Erwärmen auf 100° bildet sich aus **4a** fast quantitativ das *trans*-Isomere **4b** vom Smp. 80–82°. Die *trans*-Konfiguration der Doppelbindung ist an der Grösse der Kopplungskonstanten (18 Hz) des den Vinylprotonen entsprechenden *AB*-Signals ersichtlich. Das aus **4b** sich bildende Dinitrophenylhydrazon zeigt einen Smp. von 222°. Es entsteht auch quantitativ aus dem von **4a** sich ableitenden *cis*-Aldehyd-dinitrophenylhydrazon (Smp. 164°) beim Erhitzen in Dimethylsulfoxid.

In gleicher Weise wie **3** lässt sich durch Addition von Phenylacetylen an *sec*-Butoxymethylen-cyclopentanone und saure Hydrolyse des Rohproduktes der Acetylenaldehyd **6** vom Smp. 50–51° darstellen. Durch partielle Reduktion entsteht aus **6** das ölige *cis*-Dihydroprodukt **7a**, welches durch sein Dinitrophenylhydrazon vom Smp. 163° charakterisiert wurde. Beim Erwärmen auf 100° geht **7a** quantitativ ins *trans*-Isomere **7b** vom Smp. 102° über. Das aus **7b** bereitete *trans*-Aldehyd-dinitrophenylhydrazon schmilzt bei 262°. Es bildet sich auch aus dem Derivat des *cis*-Isomeren **7a** bei kurzem Erwärmen in Dimethylsulfoxid auf 150°.

In den NMR.-Spektren der Aldehyde **4** und **7** lassen sich keine Signale erkennen, aus welchen auf die Anwesenheit eines mit **4** respektive **7** im Gleichgewicht stehenden bicyclischen 2*H*-Pyrans der Struktur **5** respektive **8** geschlossen werden könnte. Die Bildung des 2*H*-Pyrans **5** aus den Aldehyden **4a** und **4b** kann jedoch auf chemischem Wege nachgewiesen werden. So entsteht beim Erhitzen von **4a** mit Tetracyanäthylen in Acetonitril unter Rückfluss das von **5** sich ableitende Cycloaddukt **11** (Smp. 168°) in guter Ausbeute. Unter ähnlichen Bedingungen bildet sich **11** auch aus dem *trans*-Isomeren **4b**. Aus den homologen Aldehyden **7a** und **7b** liess sich hingegen weder mit

Tetracyanäthylen noch mit Maleinsäureanhydrid ein Cycloaddukt erhalten, auch wenn die Komponenten in Acetonitril längere Zeit unter Rückfluss erhitzt wurden.

Wie der Tabelle 1 entnommen werden kann, unterscheiden sich die beiden stereoisomeren Formen der homologen Aldehyde **4** und **7** voneinander stark in der Lage und Intensität ihrer langwelligen UV.-Absorptionsbande. Erwartungsgemäss ist diese für die beiden *cis*-Isomeren gegenüber den *trans*-Verbindungen stark abgeschwächt und nach kürzerer Wellenlänge verschoben. Offensichtlich ist infolge des Vorliegens zweier *cis*-Doppelbindungen eine koplanare Anordnung des konjugierten Systems in **4a** und **7a** nicht mehr möglich. Besonders ausgeprägt ist diese Erscheinung in der Verbindung **4a**, welche neben einer kurzwelligen Bande bei 244 nm nur noch eine schwach ausgeprägte Schulter bei 290 nm aufweist.

Tabelle 1. UV.-Absorption der Aldehyde **4a**, **4b**, **7a** und **7b** in Alkohol, Maxima in nm (ϵ)

4a	4b	7a	7b
244 (18 200)	245 (13 700)	244 (12 500)	245 (13 500)
290 (5 000) (<i>Sch</i>)	324 (23 500)	302 (11 600)	332 (31 000)

2. Kinetik der *cis-trans*-Isomerisierung der Aldehyde **4** und **7**. Diese Isomerisierung lässt sich anhand der Zunahme der Intensität der langwelligen UV.-Absorption leicht verfolgen. In Isooctan sowie in Dioxan verläuft sie über mehrere Halbwertszeiten streng nach der ersten Ordnung. Die photometrisch in Isooctan bei drei Temperaturen gemessenen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten sowie die daraus bestimmten Aktivierungsparameter sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Kinetische Daten der *cis-trans*-Isomerisierung der Aldehyde **4** und **7** in Isooctan

	T (°C)	$k \cdot 10^5$ (s ⁻¹) ^{a)}	$\Delta H^\ddagger$ (Kcal/Mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/Mol · grad)
4	57,8	4,35	22,4	- 11,5
	67,3	11,7		
	77,5	31,7		
	70,0	15,1 ^{b)}		
7	59,0	7,37	21,8	- 12,1
	68,8	18,0		
	78,0	46,1		
	70,0	21,2 ^{b)}		
^{a)} Mittlerer Fehler $\pm 1\%$		^{b)} Intrapolierter Wert		

Beide Aldehyde zeigen ähnliche Aktivierungsparameter für die *cis-trans*-Isomerisierung. Dies ist ein Hinweis dafür, dass in beiden Fällen ein ähnlicher Übergangszustand durchlaufen wird. Der negative Betrag der Aktivierungsentropie liegt in einem Bereich, der charakteristisch ist für unimolekulare 6-Zentrenreaktionen [3], wie ein Vergleich mit der Zusammenstellung in Tabelle 3 ergibt. In dieser sind für einige mit den

Aldehyden **4** und **7** vergleichbare konjugierte Hexatriene die Aktivierungsparameter für die thermische Cyclisierung zu den entsprechenden Cyclohexadienen aufgeführt.

Tabelle 3. Aktivierungsparameter für die elektrocyclische Ringschlussreaktion von Hexa-1,3-cis,5-trienen

Trien	Reaktionsbedingungen	$\Delta H^\ddagger$ [Kcal/Mol]	$\Delta S^\ddagger$ [cal/Mol · grad]	Lit.
Hexa-1,3-cis,5-trien	Gasphase 120–160°	29,1 ^{a)}	– 6,9 ^{a)}	[4]
2,6-Dimethylhepta-1,3-cis,5-trien	Gasphase 150–230°	30,9 ^{a)}	– 13,2 ^{a)}	[5]
Octa-2-trans,4-cis,6-trans-trien	Pentan 150°	28,6 ^{a)}	– 7	[6]

^{a)} Umgerechnet aus den in der Lit. angegebenen Werten für E_a und $\log A$ für eine mittlere Temperatur.

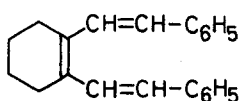
3. *Diskussion.* Die thermodynamischen Daten für die *cis-trans*-Isomerisierung von **4** und **7** sprechen deutlich für das Durchlaufen eines cyclischen Übergangszustandes. Wir nehmen daher an, dass aus **4a** respektive **7a** im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ein elektrocyclischer Ringschluss erfolgt zum 2*H*-Pyrans **5** respektive **8**. Durch Ringöffnung entsteht aus diesem der thermodynamisch stabile *trans*-Aldehyd **4b** respektive **7b**. Die Bildung des 2*H*-Pyran **5** im Gleichgewicht mit dem Aldehyd **4** lässt sich nachweisen durch die oben erwähnte Abfangreaktion mit Tetracyanäthylen. Der Misserfolg beim Versuch in gleicher Weise das mit dem homologen Aldehyd **7** im Gleichgewicht stehende 2*H*-Pyrans **8** abzufangen mag daran liegen, dass die Gleichgewichtskonzentration von **8** zu klein ist¹⁾.

Unerwarteterweise erfolgt die *cis-trans*-Isomerisierung der Styrylbindung im Aldehyd **7** nicht etwa langsamer als im Homologen **4**, sondern sogar um ein wenig rascher (vgl. Tab. 2). Dies ist erstaunlich, da das im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aus **7** gebildete bicyclische Zwischenprodukt **8** eine höhere *Bayer*-Spannung aufweist als das Homologe **5**¹⁾. Anscheinend hängt im Bereich der untersuchten Verbindungen die Geschwindigkeit der elektrocyclischen Ringschlussreaktion, d.h. die freie Energie des Übergangszustandes, nicht oder nur wenig vom Energiegehalt des entstehenden Cyclisierungsproduktes ab.

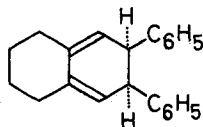
4. *Darstellung und Cyclisierung der stereoisomeren 1,6-Diphenylhexa-1,3,5-triene 12.* Beim Umsetzen von Aldehyd **6b** mit dem aus Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid und *K-t*-Butylat erhaltenen *Wittig*-Reagens entsteht ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe, welches sich durch Chromatographie auftrennen lässt. Dem in 70% Ausbeute gebildeten Isomeren vom Smp. 80–81° kommt die symmetrische Struktur **12a** mit zwei *trans*-Doppelbindungen zu, während das zu 26% erhaltene, nicht kristalline Isomere die *cis,trans*-Konfiguration **12b** aufweist. Letzteres bildet sich bei der analogen Umsetzung aus *cis*-Aldehyd **4a** als Hauptprodukt zu 65% neben 22%

¹⁾ An *Dreiding*-Modellen ist ersichtlich, dass das 2*H*-Pyrans **5** praktisch spannungsfrei ist. Im Gegensatz hiezu lässt sich **8** durch einen Ringschluss aus dem Aldehyd **7** nur unter beträchtlicher Deformation der Bindungswinkel bilden.

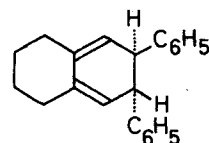
cis,cis-Trien **12c** mit dem Smp. 61–63°. Die Zuordnung der Stereochemie folgt aus der Synthese und wird durch die spektroskopischen Daten bestätigt.



12 a) *trans,trans*
b) *trans,cis*
c) *cis,cis*



13



14

Beim Erhitzen auf 180° bildet sich aus **12a** 2,3-Diphenyl-2,3,5,6,7,8-Hexahydronaphtalin vom Smp. 61–64°, dem auf Grund der Regeln von Woodward & Hoffmann [7] die *cis*-Stereochemie **13** zukommt. Unter ähnlichen Bedingungen bildet sich aus **12b** ausschliesslich das *trans*-Stereoisomere **14** vom Smp. 83–85°²⁾. Eine Bestätigung für die Stereochemie von **13** und **14** ergibt sich aus dem NMR.-Spektrum: Das *trans*-Isomere **14** zeigt bei 7,1 ppm ein scharfes Signal kleiner Halbwertsbreite für die Phenylprotonen. Im Gegensatz dazu geben diese im *cis*-Isomeren **13** Anlass zu einem komplexen Multipllett zwischen 6,5 und 7,2 ppm, was auf die Behinderung der freien Drehbarkeit der beiden ekliptischen Phenylreste zurückzuführen ist [9]. In Übereinstimmung mit Angaben in der Literatur [10] erscheint überdies das Signal der Benzylprotonen bei der *cis*-Verbindung **13** bei einem höheren δ -Wert (3,71 ppm) als bei der *trans*-Verbindung **14** (3,54 ppm).

Der Ringschluss verläuft beim *trans,trans*-Isomeren **12a** bei 150° mit einer Halbwertszeit von ca. 5 Minuten. Bei der gleichen Temperatur reagiert das *cis,trans*-Isomere **12b** etwa 20mal langsamer.

Ähnliche Reaktivitätsunterschiede sind bei den stereoisomeren Octa-2,4-*cis*,6-trienen [6a] bzw. Deca-2,4-*cis*,6-*cis*,8-tetraenen [11], welche sich in der Konfiguration der C2–C3-Doppelbindung unterscheiden, beobachtet worden.

Ein Vergleich der Cyclisierungsgeschwindigkeit von **12a** mit der von Octa-2-*trans*,4-*cis*,6-*trans*-trien [6] bei 150° (Halbwertszeit 55 Min.) zeigt, dass die Geschwindigkeit der $3\pi \rightarrow 2\pi + \sigma$ electrocyclischen Reaktion nicht stark beeinflusst wird bei Ersatz von Methyl- durch Phenylgruppen an den Zentren 1 und 6 des Triensystems³⁾.

Es ist bemerkenswert, dass die untersuchten Penta-2,4-dienaldehyde bedeutend rascher eine Ringschlussreaktion eingehen als die Hexatriene homomorpher Struktur. So reagiert der *cis*-Dienaldehyd **4a** mindestens 1000mal rascher als das bei Ersatz der Carbonylgruppe durch eine *trans*-Doppelbindung entstandene, mit **4a** homomorphe *cis,trans*-Trien **12b**. Offensichtlich besteht kein direkter Zusammenhang zwischen der Cyclisierungsgeschwindigkeit und der thermodynamischen Stabilität des Cyclisierungsproduktes: Das aus dem Trien **12b** nur langsam sich bildende Cyclohexadien **14** ist thermodynamisch stabil, während das aus **4a** rasch entstehende 2*H*-Pyran **5** so energiereich ist, dass es nur indirekt neben dem Dienaldehyd **4** nachgewiesen werden kann.

²⁾ Eine thermische *cis-trans*-Isomerisierung, wie sie für 1,6-Diphenylhexa-1,3,5-trien beschrieben wurde [8], konnte für **12b** nicht beobachtet werden.

³⁾ Im Gegensatz hierzu scheint die Geschwindigkeit der $4\pi \rightarrow 3\pi + \sigma$ electrocyclischen Reaktion von Octatetraenen stark von der Natur der Substituenten an C1 und C8 abzuhängen [12].

Polare und stereoelektronische Effekte können für die im Vergleich zu den Trienen hohe Reaktivität der Dienone verantwortlich gemacht werden: Im Dienon erfolgt der Ringschluss zwischen einem nucleophilen Carbonylsauerstoffatom und einem elektrophilen Kohlenstoffatom. Er wird möglicherweise durch diesen Polaritätsunterschied der beiden reagierenden Zentren erleichtert. – Beim Ringschluss eines Hexatriens ist eine disrotierende Drehung der beiden endständigen Zentren um je eine Doppelbindung erforderlich. Im Falle der Dienone weist der Sauerstoff, das eine der beiden Reaktionszentren, zusätzliche freie Elektronenpaare auf, welche sich am Reaktionsverlauf beteiligen können. Es muss daher nur ein einziges Zentrum, das zur Carbonylgruppe δ -ständige C-Atom, verdreht werden, damit es zum Ringschluss kommt. Dieser stereoelektronische Effekt mag mit für die erhöhte Reaktivität des Dienonsystems verantwortlich sein.

Diese Untersuchung wurde unterstützt durch den *Schweizerischen Nationalfonds* (Projekt Nr. 5037-2) sowie durch einen Beitrag der Firma *J. R. Geigy AG*, wofür bestens gedankt sei.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines*. Die Smp. sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^\circ$. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor unseres Institutes (*E. Thommen*) ausgeführt. Die NMR.-Spektren wurden auf einem *Varian*-Spektrometer A-60 im Spektrollabor unseres Institutes (*K. Aegerter* und *W. Knöll*) aufgenommen. Die Lage der Signale wird in δ -Werten, bezogen auf internes Tetramethylsilan ($\delta = 0$) angegeben; *s* (Singlett), *d* (Dublett), *tr* (Triplet), *q* (Quartett), *m* (Multiplett).

2. *2-(2-Phenyläthynyl)-cyclohex-1-en-carbaldehyd (3)*. Unter Stickstoff wird 200 ml einer 0,77 N ätherischen Methyllithiumlösung in einem trockenen 350-ml-Sulfierkolben vorgelegt. Bei 0° wird innert 10 Min. eine Lösung von 15,7 g Phenylacetylen (*Fluka purum*, redest.) in 25 ml abs. Äther zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird eine halbe Stunde bei 0° weitergerührt. Dann werden bei -40° 26,3 g *sec*-Butoxymethylen-cyclohexanon in 25 ml abs. Äther während 25 Min. zugetropft. Nach Ende der Zugabe wird das Gemisch 15 Min. bei 0° gehalten, wobei es sich tief orange verfärbt. Nach Hydrolyse mit 200 ml eiskalter 5-proz. Essigsäure wird die Ätherlösung abgetrennt und die wässrige Phase mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Hydrogencarbonat gewaschen und eingedampft. Der Rückstand wird in 350 ml Isopropanol gelöst und mit 200 ml 2N Schwefelsäure versetzt. Nach zweistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die dunkelbraune Lösung mit Wasser versetzt und zweimal mit Äther extrahiert. Die organischen Phasen werden mehrmals mit 1N Natronlauge, mit Wasser und mit ges. Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels verbleiben 27,0 g braunes Öl.

Destillation von 9,35 g dieses Öles im Kugelrohr bei 0,02 Torr und $100\text{--}120^\circ$ liefert 5,53 g helloranges öliges Destillat, welches an 100 g Kieselgel chromatographiert wird. Elution mit Petroläther-Benzol (50:50) liefert 4,70 g **3** (47%) als blassgelbes, im Dünnschichtchromatogramm einheitliches Öl. Zur Analyse wird nochmals bei 0,02 Torr und $110\text{--}115^\circ$ im Kugelrohr destilliert. Bei längerem Stehen bei -10° erstarrt der so gereinigte Aldehyd **3** und schmilzt dann bei $47\text{--}50^\circ$. IR. (Film): 2205 ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$); 1680 ($\nu\text{C}=\text{O}$); 3320 (Oberton $\nu\text{C}=\text{O}$) cm^{-1} . UV. (Äthanol): λ_{max} 310 (15700); 234 (15700) nm (ϵ). NMR. (CCl_4): 1,5–1,8 *m*, 4 H (gesättigte CH_2); 2,1–2,4 *m*, 4 H (Allyl- CH_2); 7,3 *m*, 5 H (Phenyl-H); 10,17 *s*, 1 H (Aldehyd-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210,26) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,51 H 6,86%

Dinitrophenylhydrazon von 3. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Essigester-Methanol: Tieftiefe Drusen vom Smp. $198\text{--}199^\circ$. UV. (Äthanol): λ_{max} 390 (42400); 320 (14000); 270 (21000) nm (ϵ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ (390,35) Ber. C 64,60 H 4,65 N 14,35% Gef. C 64,82 H 4,73 N 14,38%

Wird das aus 7,0 g *sec*-Butoxymethylen-cyclohexanon erhaltene rohe Phenylacetylenaddukt in einem Gemisch aus 80 ml Äthanol und 20 ml 2N Schwefelsäure 2 Std. bei Zimmertemperatur hydrolysiert, so werden nach gleichem Aufarbeiten wie oben 7,2 g dunkelbraunes Öl erhalten, das

im Dünnschichtchromatogramm neben dem Fleck des Aldehyds **3** zwei kleinere, weniger polare und einen polareren Flecken zeigt. Durch Chromatographie an 200 g Kieselgel erhält man folgende, nach Dünnschichtchromatographie einheitliche Produkte:

2.1. Mit Petroläther-Benzol (75:25) wird 1,04 g (8%) des Äthers **9b** als farbloses Harz eluiert. Destillation im Kugelrohr bei 0,01 Torr/130–150° liefert farbloses, zähes Öl. Eigenschaften: UV. (Äthanol): $\lambda_{\max}$ 297 (26100); 279 (30600); 264 (22200); 250 (25600); 240 (26400); 220 (19800); 216 (19300) nm (ϵ). IR. (Film): 2220 schwach ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$); 1065, 1100 ($\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$) cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 1,2 *tr*, 3 H (CH_3-CH_2-); 1,5–3,0 komplex, 8 H (gesättigte und Allyl- CH_2); 3,0–4,0 *m*, 2 H ($-\text{CH}_2-\text{O}$); 6,25 *s*, 1 H ($>\text{C}=\text{CH}-$); 7,3–7,5 *m*, 10 H (Phenyl-H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}$ (340,45) Ber. C 88,19 H 7,11% Gef. C 88,21 H 7,11%

2.2. Mit den ersten Fraktionen Petroläther-Benzol (50:50) wird 0,70 g (5,5%) des Äthers **10** als hellgelbes, zähes Öl erhalten, das sich bei der Destillation im Kugelrohr bei 0,01 Torr/150–160° zersetzt. Eine im Hochvakuum bei 60° getrocknete Probe zeigt die folgenden Eigenschaften: UV. (Äthanol): $\lambda_{\max}$ 296 (19400); 279 (25900); 265 (22200); 249 (26400); 222 (17900) nm (ϵ). IR. (Film): 2210 schwach ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$); 1072 ($\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$) cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 1,22 *tr*, 3 H (CH_3-CH_2-); 1,6–1,8 und 2,2–2,5 breit, 8 H (gesättigte und Allyl- CH_2); 3,64 *m*, 2 H ($-\text{CH}_2-\text{O}$); 5,50 *s*, 1 H ($>\text{CH}-\text{OR}$); 7,2 bis 7,5 *m*, 10 H (Phenyl-H).

$\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{O}$ (340,45) Ber. C 88,19 H 7,11% Gef. C 87,88 H 7,22%

2.3. Durch weiteres Eluieren mit Petroläther-Benzol (50:50) und mit Benzol werden 3,41 g (43%) einheitlicher *Acetylenaldehyd* **3** erhalten.

2.4. Mit Benzol-Äther (98:2) wird 0,96 g (8%) *Alkohol* **9a** als gelbes Harz eluiert, das beim Stehen kristallisiert. Mehrmaliges Umlösen aus Äther-Petroläther liefert farblose Nadeln vom Smp. 90–91°. UV. (Äthanol): $\lambda_{\max}$ 297 (27500); 280 (23000); 265 (24200); 250 (27100); 242 (Schulter); 220 (19700); 215 (19300) nm (ϵ). IR. (CCl_4): 3600 cm^{-1} (νOH). NMR. (CDCl_3): 1,4–2,1 *m* breit, 6 H (gesättigte CH_2); 2,25 *s* breit, 1 H (OH); 2,5–2,9 *m* breit, 2 H (Allyl- CH_2); 3,12 *s*, 1 H ($>\text{C}=\text{CH}-\text{C}$); 7,1–7,4 *m*, 10 H (Phenyl-H).

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$ (312,39) Ber. C 88,42 H 6,48% Gef. C 88,45 H 6,63%

3. *cis*-2-(2-Phenyläthenyl)-cyclohex-1-en-carbaldehyd (**4a**). In 10 ml Essigester werden 719 mg *Acetylenaldehyd* **3** über 380 mg 10-proz. Palladium-Kohle-Katalysator bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme von einem Äquivalent Wasserstoff (innert 35 Min.) wird die Hydrierung unterbrochen, die Lösung filtriert und im Vakuum in der Kälte eingedampft. Das verbleibende blassgelbe Öl wird an 36 g Kieselgel chromatographiert. Mit Benzol-Petroläther (50:50) und mit Benzol werden nach wenig Edukt 590 mg **4a** als farbloses, zähes Öl eluiert, das nach Dünnschichtchromatographie einheitlich ist. Zur Analyse wird eine mittlere Fraktion 6 Std. bei 40°/0,01 Torr getrocknet. UV. (Äthanol): $\lambda_{\max}$ 244 (18200); 290 (ca. 5000; Schulter) nm (ϵ). IR. (Film): 1670 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$). NMR. (CCl_4): 1,5–1,8 komplex, 4 H (gesättigte CH_2); 2,0–2,4 komplex, 4 H (Allyl- CH_2); 6,30 *d* (breit), 1 H und 6,53 *d* (scharf), 1 H ($J = 12$ Hz) (*cis*- $\text{CH}=\text{CH}-$); 7,15 *s*, 5 H (Phenyl-H); 9,84 *s*, 1 H (Aldehyd-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}$ (212,28) Ber. C 84,87 H 7,60% Gef. C 84,58 H 7,75%

Dinitrophenylhydrazon von **4a**: Nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform-Methanol: feine, orangefarbene Nadeln vom Smp. 162–164°. UV. (Essigester): $\lambda_{\max}$ 387 (31400) nm (ϵ). NMR. ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): 1,5–1,9 komplex, 4 H (gesättigte CH_2); 2,0–2,6 komplex, 4 H (Allyl- CH_2); 6,43 *d* (breit), 1 H und 6,63 *d* (scharf), 1 H ($J = 12$ Hz) (*cis*- $\text{CH}=\text{CH}-$); 7,1–7,4 komplex, 5 H (Phenyl-H); 7,7–8,7 *AMX*-System, 3 H (Dinitrophenyl-H); 8,40 *s*, 1 H ($-\text{CH}=\text{N}$); 11,27 *s*, 1 H (NH).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$ (392,37) Ber. C 64,27 H 5,14 N 14,28% Gef. C 64,50 H 5,26 N 14,49%

4. *trans*-2-(2-Phenyläthenyl)-cyclohex-1-en-carbaldehyd (**4b**). Eine Lösung von 780 mg *cis*-Aldehyd **4a** in 20 ml Isooctan wird 2 Std. zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibt ein blassgelbes Öl, das beim Stehen erstarrt. Aus Äther-Petroläther kristallisieren 590 mg (75% d. Th.) *trans*-Aldehyd **4b** in Form von schwach grüngelben Prismen vom Smp. 76–80°. Mehrmaliges Umkristallisieren aus demselben Lösungsmittelgemisch liefert fast farblose Prismen vom Smp. 80–82°. UV. (Äthanol): $\lambda_{\max}$ 324 (23500); 245 (13700) nm (ϵ). IR. (Film): 1660 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 960 (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}-$) cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 1,5–1,8 komplex, 4 H (gesättigte CH_2); 2,1

bis 2,6 komplex, 4 H (Allyl-CH₂); 6,70 *d*, 1H und 7,65 *d*, 1H (*J* = 17 Hz) (*trans*-CH=CH-); 7,1–7,4 komplex, 5H (Phenyl-H); 10,30 *s*, 1H (Aldehyd-H).

C₁₅H₁₆O (212,28) Ber. C 84,87 H 7,60% Gef. C 85,01 H 7,74%

Dinitrophenylhydrazon von 4b: Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol: metallisch glänzende, rotbraune Plättchen vom Smp. 221–222,5°. UV. (Essigester): $\lambda_{\max}$ 398 (39700), 331 (16600) nm (*e*).

C₂₁H₂₀N₄O₄ (392,37) Ber. C 64,27 H 5,14 N 14,28% Gef. C 64,48 H 5,16 N 14,08%

Wird eine Lösung von 50 mg des orangen *cis*-Aldehyddinitrophenylhydrazons in Dimethylsulfoxid 15 Min. gekocht, so kristallisieren beim Abkühlen tief rotbraune Plättchen von reinem *trans*-Aldehyddinitrophenylhydrazon mit dem Smp. 220–222° aus.

5. 2-(2-Phenyläthynyl)-cyclopent-1-en-carbaldehyd (**6**). Nach der Vorschrift für die Darstellung von **3** wird das Addukt von 5,1 g Phenylacetylen an 8,4 g *sec*-Butoxymethylen-cyclopentanone hergestellt und mit Säure hydrolysiert. Das Rohprodukt (6,6 g dunkelbraunes Öl) wird an 150 g Kieselgel chromatographiert (Elution mit Benzol-Petroläther (50:50); Fraktionen zu 80 ml). In den Fraktionen 10 bis 15 werden 1,88 g (20%) Aldehyd **6** als gelbes, zähes Öl eluiert, welches beim Stehen kristallisiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther werden schwach gelbe Nadeln vom Smp. 50,5–51,5° erhalten. UV. (EtOH): 317 (18700), 237 (15900) nm (*e*). IR. (KBr): 2200 (ν C $\equiv$ C), 1665 (ν C=O) cm⁻¹. NMR. (CCl₄): 1,85–2,25 *m*, 2H (gesättigte CH₂); 2,50–2,85 *m*, 4H (Allyl-CH₂); 7,20–7,60 *m*, 5H (Phenyl-H); 10,10 *s*, 1H (Aldehyd-H).

C₁₄H₁₂O (196,25) Ber. C 85,68 H 6,16% Gef. C 85,45 H 6,11%

Das wie üblich dargestellte 6-Dinitrophenylhydrazon schmilzt nach Umkristallisation aus Essigester-Alkohol bei 185–186°.

C₂₀H₁₈N₄O₄ (376,38) Ber. C 63,82 H 4,29 N 14,89% Gef. C 63,56 H 4,32 N 14,78%

6. *cis*-2-(2-Phenyläthenyl)-cyclopent-1-en-carbaldehyd (**7a**). Eine Lösung von 1,37 g 2-(2-Phenyläthynyl)-cyclopent-1-en-carbaldehyd (**6**) in 50 ml redestilliertem Essigester wird nach Zugabe von 1,8 g Palladium/Kohle bei Normaldruck hydriert. Nach der Aufnahme von einem Mol-Äqu. Wasserstoff wird die Hydrierung abgebrochen und die filtrierte Lösung bei 30° eingedampft. Der Rückstand wird an 50 g Kieselgel unter Lichtausschluss und bei Temperaturen unter 30° chromatographiert. Mit Benzol werden 0,97 g (70%) *cis*-Aldehyd **7a** als blassgelbes Öl eluiert. UV. (Äthanol): 302 (11600), 244 (12500) nm (*e*). IR. (Film): 1660 (ν C=O), 1620 (ν C=C) cm⁻¹. NMR. (CCl₄): 1,5–2,0 *m*, 2H (gesättigte CH₂); 2,3–2,6 *m*, 4H (Allyl-CH₂); 6,68 *s*, 2H (–CH=CH–); 7,15 *s*, 5H (Phenyl-H); 9,9 *s*, 1H (Aldehyd-H).

Dinitrophenylhydrazon von 7a: Nach Umkristallisation aus Chloroform: rote Prismen vom Smp. 162–163°. NMR. (CDCl₃): 1,7–2,2 *m*, 2H (gesättigte CH₂); 2,3–2,6 *m*, 4H (Allyl-CH₂); 6,47 *d*, 1H und 6,72 *d*, 1H (*J* = 11 Hz) (*cis*-CH=CH–); 7,25 *s*, 5H (Phenyl-H) 7,9–9,1 *AMX*-System, 3H (Dinitrophenyl-H); 8,02 *s*, 1H (>CH=N); 11,0 *s* (breit), 1H (NH).

C₂₀H₁₈N₄O₄ (378,41) Ber. C 63,48 H 4,80 N 14,81% Gef. C 63,60 H 5,05 N 14,85%

7. *trans*-2-(2-Phenyläthenyl)-cyclopent-1-en-carbaldehyd (**7b**). Eine Lösung von 1,06 g *cis*-Aldehyd **7a** (rohes Hydrierungsprodukt) in 50 ml Isooctan wird unter Stickstoff 100 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen, Aufnehmen in Chloroform und Filtrieren durch Kieselgel werden durch Kristallisation aus Diisopropyläther 0,65 g (60%) blassgelbe Prismen vom Schmelzpunkt 100–102° erhalten. Nach wiederholter Umkristallisation aus demselben Lösungsmittel schmilzt der analysenreine *trans*-Aldehyd **7b** bei 102–102,5°. UV. (Äthanol): 332 (31000), 245 (13500) nm (*e*). IR. (KBr): 1660 (ν C=O), 1620 (ν C=C), 955 (δ *trans*-CH=CH–) cm⁻¹. NMR. (CCl₄): 1,7–2,2 *m*, 2H (gesättigte CH₂); 2,5–3,0 *m*, 4H (Allyl-CH₂); 6,8 *d*, 1H und 7,6 *d*, 1H (*J* = 16 Hz) (*trans*-CH=CH–); 7,1–7,4 *m*, 5H (Phenyl-H); 10,20 *s*, 1H (Aldehyd-H).

C₁₄H₁₄O (198,27) Ber. C 84,81 H 7,12% Gef. C 84,71 H 7,14%

Dinitrophenylhydrazon von 7b: Aus Chloroform-Äthanol: Dunkelrote Prismen vom Smp. 261,5 bis 262°.

C₂₀H₁₈N₄O₄ (378,41) Ber. C 63,48 H 4,80 N 14,81% Gef. C 63,60 H 5,05 N 14,85%

8. *Tetracyanäthylenaddukt 11 von trans-2-(2-Phenyläthylenyl)-cyclohex-1-en-carbaldehyd (4b)*. Zu 318 mg Aldehyd **4b** in 7,5 ml Acetonitril werden 192 mg Tetracyanäthylen in 7,5 ml Acetonitril gegeben, wobei sich die Lösung braunrot verfärbt. Nach Spülen mit Stickstoff wird das Gemisch unter Stickstoff 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wird das Lösungsmittel entfernt und das verbleibende tiefbraune Harz mit Äther angerieben, wobei es sofort kristallisiert. Dieses Kristallisat wird in Chloroform gelöst, durch Kieselgel filtriert und aus Chloroform/Äther kristallisiert, wobei 364 mg (72%) Addukt **11** als farblose Plättchen vom Smp. 167–168° erhalten werden. Die Mutterlauge wird an 8 g Kieselgel chromatographiert, wobei sich durch Elution mit Benzol-Petroläther (75:25) und Kristallisation aus Chloroform-Äther weitere 67 mg (13%) des Tetracyanäthylen-Adduktes vom Schmelzpunkt 166–167° gewinnen lassen. Nach wiederholter Umkristallisation schmilzt das analysenreine Addukt **11** bei 167,5–168°. UV. (Äthanol): 257 (320), 210 (Endabsorption; 13800) nm (ϵ). IR. (KBr): 2250 cm^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{N}$), 1040 und 1017 ($\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$) cm^{-1} . NMR. (CDCl_3): 1,00–2,65 m , 8H (gesättigte und Allyl- CH_2); 3,45 d , 1H ($J = 2$ Hz) (Brückenkopf-H); 5,00 s , 1H ($-\text{CH}-\text{O}-$); 5,45 d , 1H ($J = 2$ Hz) ($-\text{O}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$); 6,95–7,50 m , 5H (Phenyl-H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ (340,35) Ber. C 74,10 H 4,74 N 16,46% Gef. C 74,14 H 4,75 N 16,72%

9. *cis,trans- und trans,trans-1,2-Bis-(2-phenyläthylenyl)-cyclohex-1-en (12b und 12a)*. Eine Suspension von 1,20 g (3,1 mMol) Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid in 25 ml abs. Äther unter Stickstoff wird bei Zimmertemperatur mit 4,0 ml einer 0,75N Lösung von Kalium in *t*-Butanol (3,0 mMol K) versetzt. Nach 15 Min. werden zum orangen Gemisch 585 mg (2,75 mMol) *trans*-Aldehyd **4b** in 25 ml abs. Äther getropft. Das Gemisch wird 15 Min. zum Rückfluss erhitzt, dann mit Eiswasser versetzt und mit Ammoniumchlorid neutralisiert. Die Ätherphase wird abgetrennt, mit Wasser und mit gesättigter Kochsalzlösung extrahiert. Die wässrigen Extrakte werden mit Petroläther gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand wird mit Petroläther an 40 g Kieselgel chromatographiert, wobei Fraktionen von je 100 ml aufgefangen werden.

9.1. In der 3. und 4. Fraktion werden 201 mg (26%) dünnenschichtchromatographisch einheitliches *cis,trans*-Trien **12b** als blassgelbes Öl eluiert. Destillation im Kugelrohr bei 140–145°/0,05 Torr liefert reines *cis,trans*-Trien **12b** als fast farbloses viskoses Öl. UV. (Isooctan): λ_{max} 318 (22500); 310 (22500); 270 (17000); 229 (19300) nm (ϵ). IR. (Film): 1600 ($\nu\text{C}=\text{C}$), 960 (δ *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$); 780 (δ *cis*- $\text{CH}=\text{CH}$), 750, 692 (monosubst. Benzol) cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 1,5–1,9 komplex, 4H (gesättigte CH_2); 2,0–2,5 komplex, 4H (Allyl- CH_2); 6,2–6,6 m , 3H, (*cis*- $\text{CH}=\text{CH}$ - und *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ -); 6,9–7,4 komplex 11H (Phenyl H und *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ -).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}$ (286,40) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,22 H 7,85%

9.2. In der 5. bis 8. Fraktion werden 565 mg (71%) dünnenschichtchromatographisch fast einheitliches *trans,trans*-Olefin **12a** vom Smp. 77–81° eluiert. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Acetonitril und aus Petroläther liefert grünlich-gelbe Prismen vom Smp. 80,5–81,5°. UV. (Isooctan)⁴): λ_{max} 370 (Schulter; 23000); 354 (38100); 340 (34600); 270 (31200); 263 (30600) nm (ϵ). IR. (CCl_4): 1600 ($\nu\text{C}=\text{C}$); 955 (δ *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ -) cm^{-1} . NMR. (CCl_4): 1,5–1,9 komplex, 4H (gesättigte CH_2); 2,2–2,6, 4H (Allyl- CH_2); 6,55 d , 2H ($J = 16$ Hz), (*trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ -); 7,1–7,5 komplex und 7,50 d ($J = 16$ Hz) 12H, (Phenyl-H und *trans*- $\text{CH}=\text{CH}$ -).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}$ (286,40) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,22 H 7,85%

10. *Cis, cis- und cis,trans-1,2-Bis-(2-phenyläthylenyl)-cyclohex-1-en (12c und 12b)*. Unter genau gleichen Bedingungen wie im Versuch 9 werden 345 mg *cis*-Aldehyd **4b** mit dem aus 750 mg Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid mit 2,4 ml 0,75N Kalium-*t*-butylatlösung hergestellten Wittig-Reagens umgesetzt. Das ölige Rohprodukt wird an 20 g Kieselgel mit Petroläther in 30 ml Fraktionen chromatographiert. Fraktion 2 und 3 enthalten 102 mg farbloses Öl, das beim Stehen zu Kristallen vom Smp. 50–60° erstarrt. Umkristallisation aus Acetonitril und aus Petroläther liefert daraus reines *cis, cis*-Olefin **12c** in farblosen Schuppen vom Smp. 61–63°. UV. (Cyclohexan): λ_{max} 290 (Schulter; 14000); 254 (16700) nm (ϵ). IR. (CCl_4): 1600 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$). NMR. (CCl_4): 1,4–1,8

⁴) Zechmeister et al. [13] finden für 1,6-Diphenylhexa-1-*trans*,3-*cis*,5-*trans*-trien Absorptionsmaxima bei 335, 350 und 365 nm; ($\epsilon = 51000$ für die mittlere Bande).

komplex, 4H, (gesättigte CH_2); 1,9–2,4 komplex, 4H (Allyl- CH_2); 6,17 *d* und 6,25 *d*, 4H ($J = 12$ Hz) (*cis*- $\text{CH}=\text{CH}$ -); 7,17 *s*, 10H (Phenyl-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}$ (286,40) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,49 H 7,92%

Mit vier weiteren Petrolätherfraktionen werden 302 mg farbloses Öl eluiert, das sich als fast einheitliches *cis*, *trans*-Olefin **12b** erweist.

11. *cis*-2,3-Diphenyl-2,3,5,6,7,8-hexahydronaphtalin (**13**). In einem Kugelrohr werden 285 mg *trans*, *trans*-Olefin **12a** bei 2,5 Torr 8 Min. auf 180° erhitzt, dann wird das Pyrolyseprodukt bei 0,01 Torr/150° destilliert. Das farblose, harzige Destillat zeigt im Dünnschichtchromatogramm neben dem Fleck des Edukts (wenig) zwei rascher laufende Flecke. Chromatographie an 14 g Kieselgel liefert in der 3. und 4. Fraktion von je 30 ml Petroläther 225 mg farbloses, dünn-schichtchromatographisch einheitliches Öl, das beim Stehen erstarrt. Umkristallisation aus Acetonitril liefert *cis*-2,3-Diphenyl-2,3,5,6,7,8-hexahydronaphtalin (**13**) in farblosen Prismen vom Smp. 61–64°. UV. (Cyclohexan): λ_{max} 276 (2750); 268 (2820); 262 (2730); 256 (Schulter) nm (ϵ). NMR. (CCl_4): 1,6–1,9 komplex, 4H (gesättigte CH_2); 2,2–2,6 komplex, 4H (Allyl- CH_2); 3,7 *s* breit, 2H (Benzyl-H); 5,55 komplex, 2H ($=\text{CH}$ -), 6,5–7,2 *m*, 10H (Phenyl-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}$ (286,40) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 92,36 H 7,90%

12. *trans*-2,3-Diphenyl-2,3,5,6,7,8-hexahydronaphtalin (**14**). Bei 2,5 Torr werden 148 mg *cis*, *trans*-Trien **12b** in einem Kugelrohr 15 Min. auf 185° erhitzt. Das bei 0,01 Torr/185° destillierte Pyrolyseprodukt (129 mg) kristallisiert beim Abkühlen. Umkristallisation aus Acetonitril liefert *trans*-2,3-Diphenyl-2,3,5,6,7,8-hexahydronaphtalin (**14**) in farblosen Nadeln vom Smp. 83–85°. UV. (Cyclohexan): λ_{max} 278 (3050); 269 (3060); 262 (3140); 256 und 250 (Schultern) nm (ϵ). NMR. (CCl_4): 1,5–1,9 komplex, 4H (gesättigte CH_2); 2,2–2,6 komplex, 4H (Allyl- CH_2); 3,55 *s* breit, 2H (Benzyl-H); 5,45 *m*, 2H ($=\text{CH}$ -); 7,07 *s*, 10H (Phenyl-H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}$ (286,40) Ber. C 92,26 H 7,74% Gef. C 91,98 H 7,83%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Vorläufige Mitteilung: P. Schiess, H. L. Chia & Chr. Suter, Tetrahedron Letters 1968, 5747.
- [2] P. Schiess & H. L. Chia, Helv. 53, 485 (1970).
- [3] H. E. O'Neal & S. W. Benson, J. physic. Chemistry 71, 2903 (1967).
- [4] K. E. Lewis & H. Steiner, J. chem. Soc. 1964, 3080.
- [5] K. W. Egger, Helv. 51, 422 (1968).
- [6] a) E. N. Marvell, G. Caple & B. Schatz, Tetrahedron Letters 1965, 385; b) E. Vogel, W. Grimme & E. Dinné, *ibid.* 1965, 391.
- [7] R. B. Woodward & R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).
- [8] J. Para & L. S. Foster, Trans. Farad. Soc. 57, 87 (1961).
- [9] D. Y. Curtin, H. Gruen, Y. G. Hendrickson & H. E. Knipmeyer, J. Amer. chem. Soc. 83, 4838 (1961).
- [10] C. G. Overberger & J. P. Anselme, Chemistry & Ind. 1964, 280.
- [11] R. Huisgen, A. Dahmen & H. Huber, Tetrahedron Letters 1969, 1461.
- [12] E. N. Marvell & J. Seubert, Tetrahedron Letters 1969, 1333.
- [13] K. Lunde & L. Zechmeister, J. Amer. chem. Soc. 76, 2308 (1954).