

monisch) von  $\text{NaP}_5$  zu  $560 (E_1)$ ,  $533 (E_2)$ ,  $510 (A_1)$ ,  $351 (E_2)$ ,  $244 (E_2)$ ,  $212 (A_1)$  und  $122 \text{ cm}^{-1} (E_1)$ . Somit führt die Bindung von  $\text{Na}^\oplus$  in einer  $C_{5v}$ -symmetrischen Anordnung (wie von Baudler et al. vorgeschlagen) tatsächlich zu einer Verschiebung der  $E'_1$ -Schwingungsfrequenz, jedoch zu niedrigeren Frequenzen und nur um  $15 \text{ cm}^{-1}$  (von  $575$  auf  $560 \text{ cm}^{-1}$ ). Des weiteren nimmt die IR-Intensität zu, bleibt jedoch mit  $0.5 \text{ km mol}^{-1}$  immer noch sehr schwach. Somit kann die von Baudler et al. beobachtete Bande bei  $815 \text{ cm}^{-1}$  keiner Grundschiwingung eines  $\text{NaP}_5$ -Moleküls mit  $C_{5v}$ -Symmetrie entsprechen.

Dagegen sind unsere theoretischen Studien in Einklang mit Baudlers Zuordnung einer mittelstarken, polarisierten Raman-Bande bei  $463 \text{ cm}^{-1}$  zu einer  $A'_1$ -P-P-Streckschwingung. Die ab-initio<sup>[14]</sup>-3-21G\*- $A'_1$ -Raman-Intensität beträgt  $63 \text{ Å}^4 \text{ amu}^{-1}$ , ein Wert, der im Vergleich zu bekannten Raman-Intensitäten<sup>[15]</sup> durchaus als „mittelstark“ bezeichnet werden kann (vgl. z. B.  $302 \text{ Å}^4 \text{ amu}^{-1}$  für die stärkste Raman-Bande ( $A_{1g}$ ) von Ethan und  $6 \text{ Å}^4 \text{ amu}^{-1}$  für die entsprechende schwächere Raman-Bande ( $A_g$ ) von Ethen). Unsere (DZ + P + diffus)-SCF-Rechnung ergibt für die harmonische Schwingung eine Frequenz von  $509 \text{ cm}^{-1}$  und somit eine Abweichung um  $9.9\%$  vom experimentellen Wert nach oben. Dieser Fehler liegt gerade in der Größenordnung, die man wegen der Vernachlässigung von Korrelationseffekten und Anharmonizität in der theoretischen Behandlung erwartet<sup>[9]</sup>. Somit stimmen Theorie und Experiment hinsichtlich der Raman-Bande überein, widersprechen sich aber bei der Zuordnung der starken IR-Bande bei  $815 \text{ cm}^{-1}$ .

Können wir eine Interpretation der von Baudler et al.<sup>[2]</sup> beobachteten starken IR-Bande vorschlagen? Das ist durchaus möglich. Das  $\text{P}_3^\ominus$ -Ion, das isovalenzelektronisch mit  $\text{N}_2\text{O}$  ist, hat  $D_{\infty h}$ -Symmetrie, kurze P-P-Bindungen ( $1.920 \text{ Å}$ ) und eine asymmetrische P-P-Streckschwingung der Frequenz  $\omega_3 = 886 \text{ cm}^{-1}$  auf dem (DZ + P)-SCF-Niveau. Diese Schwingungsfrequenz (harmonisch) liegt  $8.7\%$  über der von Baudler et al. beobachteten und hat eine sehr hohe IR-Intensität von  $338 \text{ km mol}^{-1}$ . Somit kommt dieser theoretische Wert für die asymmetrische P-P-Streckschwingung von  $\text{P}_3^\ominus$  der Baudlerschen  $\text{P}_5^\ominus$ -Zuordnung sehr nahe. Jedoch findet sich in der Arbeit von Baudler et al. kein Hinweis darauf, daß das experimentell untersuchte  $\text{NaP}_5$  mit  $\text{NaP}_3$  kontaminiert gewesen sein könnte.

Eingegangen am 21. November 1988 [Z 3063]

CAS-Registry-Nummern:

$\text{NaP}_3$ : 113035-94-2/ $\text{P}_5^\ominus$ : 109660-04-0.

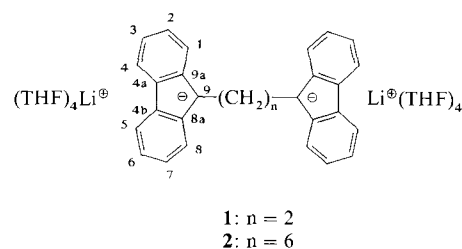
- [1] M. Baudler, *Angew. Chem.* 99 (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 419.
- [2] M. Baudler, S. Akpapgolou, D. Ouzounis, F. Wasgestian, B. Meinigke, H. Budzikiewicz, H. Münster, *Angew. Chem.* 100 (1988) 288; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 280.
- [3] J. T. Snodgrass, J. V. Coe, C. B. Friedhoff, K. M. McHugh, K. H. Bowen, *Chem. Phys. Lett.* 122 (1985) 352.
- [4] K. P. Huber, G. Herzberg: *Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold, New York 1979.
- [5] M. S. Gordon, J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Pietro, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 2797.
- [6] S. Huzinaga: *Approximate Atomic Wavefunctions. II*, (Department of Chemistry Report), University of Alberta, Edmonton, Alberta, Kanada 1971.
- [7] T. H. Dunning, P. J. Hay in H. F. Schaefer III (Hrsg.): *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3, Plenum, New York 1977, S. 1–27.
- [8] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 3265.
- [9] Siehe zum Beispiel H. F. Schaefer III in D. R. Lide, M. A. Paul (Hrsg.): *Critical Evaluation of Chemical and Physical Structural Information*, National Academy of Sciences, Washington, DC, USA 1974, S. 591–602.
- [10] J. R. Durig, L. A. Carreira, J. D. Odom, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 2688.

- [11] N. J. Brassington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.* 11 (1981) 346.
- [12] J. E. Rice, T. J. Lee, R. B. Remington, W. D. Allen, D. A. Clabo, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2902.
- [13] Siehe zum Beispiel B. H. Besler, G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 360.
- [14] M. J. Frisch, Y. Yamaguchi, J. F. Gaw, H. F. Schaefer III, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* 84 (1986) 531.
- [15] M. Gussoni in W. B. Person, G. Zerbi (Hrsg.): *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, Amsterdam 1982, S. 221–238.

## Die Strukturen von 1,n-Bis(9-lithio-9-fluorenyl)-ethan · 8THF und -hexan · 8THF als Modelle solvensseparierter Ionenpaare\*\*

Von Bardo Becker, Volker Enkelmann und Klaus Müllen\*

Die Geschwindigkeit eines intramolekularen Elektronenaustauschs hängt außer von geometrischen Faktoren auch von der Ionenpaarstruktur der beteiligten geladenen  $\pi$ -Systeme ab<sup>[1–3]</sup>. So wurde für die Alkalimetallderivate verschiedener Radikalanionen beobachtet, daß der intramolekulare Elektronentransfer durch Übergang von Kontaktionenpaaren zu solvensseparierten Ionenpaaren<sup>[3,4]</sup> sowie durch eine Anordnung des Gegenions zwischen den geladenen Untereinheiten<sup>[5]</sup> beschleunigt wird. Spektroskopische Untersuchungen biselektrophorer Systeme in Lösung liefern oft nur indirekte Informationen über die für den Elektronentransfer relevante Struktur<sup>[3,5]</sup>. Kristallstrukturuntersuchungen von Carbanionen wurden zumeist an Salzen durchgeführt, die Heteroatom-Basen als kristallisationsfördernde oder stabilisierende Liganden enthielten, und ergaben Kontaktionenpaare<sup>[6]</sup>. Die „Ablösung“ des Gegenions vom Carbanion gelang mit Kronenethern<sup>[7]</sup>, Tetramethylethyldiamin<sup>[8]</sup> und Ethyldiamin<sup>[9]</sup> als Liganden. Wir konnten nun die diionischen Systeme 1,n-Bis(9-lithio-9-fluorenyl)-ethan und -hexan als Addukte mit acht THF-Molekülen (**1** bzw. **2**) aus reinem THF kristallisieren. Ihre Molekülstrukturen sind Modelle für solvensseparierte Ionenpaare, in denen jedes Lithium-Ion tetraedrisch von vier THF-Molekülen umgeben ist und in denen sich die Fluorenyl-einheiten maximal ausweichen.



Zur Gewinnung von **1** werden  $0.2 \text{ g}$  ( $0.56 \text{ mmol}$ ) 1,2-Di(9-fluorenyl)ethan in  $40 \text{ mL}$  wasserfreiem THF bei  $-20^\circ\text{C}$  mit hochaktivem Lithium behandelt<sup>[10]</sup>. Dabei färbt sich die Lösung dunkelrot, und ein feinkristalliner Niederschlag fällt

[\*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. B. Becker  
Institut für Organische Chemie der Universität  
J.-J.-Becher-Weg 18–20, D-6500 Mainz 1  
Dr. V. Enkelmann  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Postfach 31 48, D-6500 Mainz 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

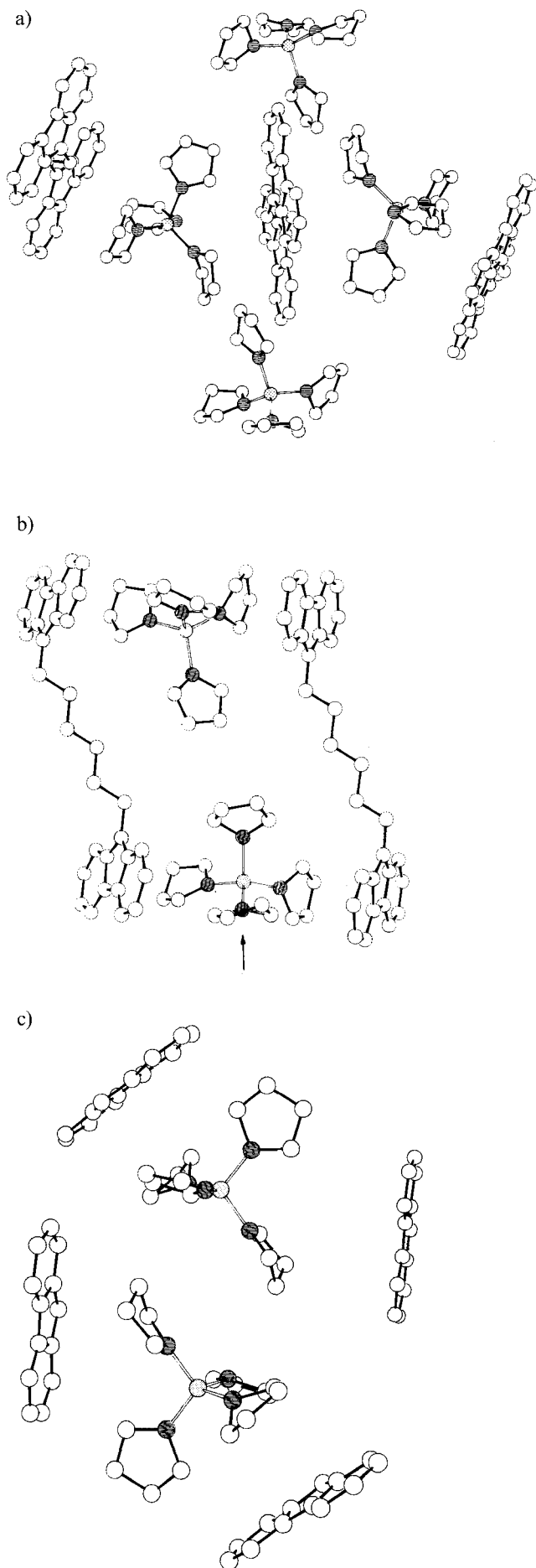


Abb. 1. a) Struktur von **1** im Kristall. b) Struktur von **2** im Kristall. c) Projektion der Struktur von **2** in der in Abb. 1 b gekennzeichneten Richtung. —  $\circ$  = Li,  $\bullet$  = O.

aus. Durch Lösen in der Hitze und langsames Abkühlen (48 h) von 25 °C auf – 25 °C erhält man **1** (längliche rote Nadeln). Das Hexan-Analogon **2** (blaßrote Plättchen) wird entsprechend synthetisiert<sup>[11]</sup>. Überführt man **1** (oder **2**) unter Inertgas in ein NMR-Rohr und solvolysiert es mit  $[D_4]$ Methanol, so läßt sich aus den relativen Intensitäten der  $^1H$ -NMR-Signale ermitteln, daß pro Molekül acht THF-Liganden eingebaut worden sind.

Die Strukturen von **1** und **2** im Kristall<sup>[12]</sup> (Abb. 1) lassen sich folgendermaßen beschreiben: a) Die Ketten haben all-*trans*-Konformation, und die innerhalb der experimentellen Genauigkeit ebenen Fluorenyleinheiten eines Moleküls sind parallel zueinander. b) Beide Male existieren zwei kristallographisch verschiedene Moleküle, d. h. die asymmetrische Einheit besteht jeweils aus zwei Gruppierungen des Typs  $[Fluorenyl-(CH_2)_{n/2}, (Li(THF)_4)]$ . Die Lithium-Ionen sind jeweils von vier THF-Molekülen umgeben, mit deren Sauerstoffatomen sie weitgehend reguläre Tetraeder bilden [ $d(Li-O)$  ca. 190 pm,  $\angle (O-Li-O)$  104–114°,  $d(O-O)$  299–317 pm,  $\angle (O-O-O)$  56.6–62.8°]. c) Es werden keine Abstände zwischen Lithium-Ionen und Kohlenstoffzentren der Fluorenyleinheiten beobachtet, die kleiner sind als der van-der-Waals-Abstand. Die kürzesten Distanzen  $d(Li-C)$  betragen 436 pm in **1** und 442 pm in **2**. d) Im Kristallverband von **2** betragen die (unter 1000 pm liegenden) Li-Li-Abstände 756, 852 und 870 pm, die intramolekularen C9-C9-Abstände 888 und 896 pm und die intermolekularen C9-C9-Abstände 770 pm. Diese Werte liegen somit in der Größenordnung der C9-Li-Abstände, die zwischen 563 und 895 pm betragen.

Ein Vergleich mit den Strukturen von Fluorenyllithium-Addukten<sup>[9, 13]</sup> und größeren  $\pi$ -delokalisierten Carbanionen mit Fluorenyllithium-Einheiten<sup>[14–16]</sup> ist von hoher Aussagekraft. Im Falle von Fluorenyllithium · 2 Chinuclidin findet man Kontaktionenpaare, bei denen das Metall oberhalb der Ebene des  $\pi$ -Systems angeordnet ist<sup>[13]</sup> und der Abstand  $d(C9-Li)$  233 pm beträgt. Die Struktur wird mit elektrostatischen Effekten erklärt<sup>[10, 13, 17, 18]</sup>. Die Entstehung eines „solvent-shared“ Ionenpaars in Fluorenyllithium · 2 Ethylendiamin beruht auf der stabilisierenden Wirkung von NH-Brückenbindungen zum Carbanion<sup>[9]</sup>. In größeren Systemen<sup>[14, 15]</sup> kann ein Li-Zentrum mit den Fluorenyleinheiten zweier Moleküle unter Bildung einer doppelagigen Anordnung wechselwirken.

Die Salze **1** und **2** unterscheiden sich von diesen bisher bekannten Fällen deutlich. Die aus jeweils vier tetraedrisch angeordneten Solvensmolekülen bestehende „dichte“ Koordinationssphäre des Metalls verhindert enge Li-C-Kontakte. Zudem gibt es weder intra- noch intermolekulare Fluorenyl-Fluorenyl-Wechselwirkungen. Es besteht folglich keine Zuordnung eines Carbanions zu „seinem“ Gegenion, vielmehr sind die Li- und die C9-Zentren mit gleichen Abständen in einem quasi-ionischen Gitter angeordnet. Da die Ringe in den beiden kristallographisch verschiedenen Molekülen nicht parallel zueinander ausgerichtet sind, bilden sich keine Stapelstrukturen mit besonders engen Li-Fluorenyl-Wechselwirkungen in der Stapelebene. Vielmehr wird, wie der Vergleich der Abbildungen 1 b und 1 c zeigt, eine dreidimensionale salzartige Packung dadurch aufgebaut, daß die Fluorenylringe Hohlräume begrenzen, in denen sich die  $Li(THF)_4$ -Einheiten befinden. Besondere geometrische Zuordnungen [z. B. zwischen  $Li(THF)_4$  und dem zentralen Cyclopentadienidring] der angegebenen kürzesten Li-C-Abstände ließen sich nicht erkennen.

Fluorenyllithium ist eines der bestuntersuchten Carbanionsysteme. Die Kristallstrukturen der Derivate **1** und **2** sind gute Modelle für solvensseparierte Ionenpaare in THF und können eine vertiefte theoretische Beschreibung dieser zumeist aus spektroskopischen Daten erschlossenen Spezies

erleichtern. Darüber hinaus gibt es keine Hinweise auf eine „Aggregation“ der Carbanion-Untereinheiten.

Eingegangen am 17. Oktober 1988 [Z 3011]

CAS-Registry-Nummern:

1: 119366-94-8/2: 119391-03-6/1,2-Di(9-fluorenyl)ethan: 3747-24-8.

- [1] F. Gerson, W. Huber, W. B. Martin, Jr., P. Caluwe, T. Pepper, M. Szwarc, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 416.
- [2] W. Irmen, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Angew. Chem.* 96 (1984) 800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 818.
- [3] W. Huber, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 95 (1983) 239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 242.
- [4] J. Fiedler, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 98 (1986) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 443.
- [5] S. Mazur, V. M. Dixit, F. Gerson, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5343.
- [6] W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* 24 (1985) 353; C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* 27 (1987) 169.
- [7] M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2174; R. A. Bartlett, P. P. Power, *Organometallics* 5 (1986) 1916; M. M. Olmstead, P. P. Power, K. J. Weese, R. J. Doedens, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2541; P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* 21 (1988) 147.
- [8] H. Schmidbaur, E. Weiß, B. Zimmer-Gasser, *Angew. Chem.* 91 (1979) 848; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 782; K. R. Pörschke, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *ibid.* 88 (1976) 682 bzw. 15 (1976) 621.
- [9] S. Buchholz, K. Harms, G. Boche, 9th IUPAC Conf. Phys. Org. Chem. (Regensburg 1988), Referateband S. 54; S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 72.
- [10] U. Jakabi, G. L. Collins, J. Smid, *J. Organomet. Chem.* 145 (1978) 139; L. L. Chan, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4654.
- [11] Unter diesen experimentellen Bedingungen liegen **1** und **2** UV-spektroskopischen Untersuchungen zufolge [10] als solvensseparierte Ionenpaare vor. Die NMR-chemischen Verschiebungen von **1** und **2** (Tabelle 1) entsprechen weitgehend denen von einfachen Fluorenyllithium-Systemen [19]. Für **1** und **2** beobachtete Unterschiede der  $\delta\text{H}$ - und  $\delta\text{C}$ -Werte geben keinen Hinweis auf eine Wechselwirkung zwischen den Fluorenyleinheiten.

Tabelle 1.  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen von **1** und **2** ( $[\text{D}_8]$ -THF).

Position	$\delta\text{H}$		$\delta\text{C}$	
	<b>1</b> [a]	<b>2</b> [a]	<b>1</b> [a]	<b>2</b> [b]
Arylteil				
1(8)	7.65	7.18	114.77	114.13
3(6)	6.35	6.24	107.15	106.98
2(7)	6.85	6.69	118.90	118.69
4(5)	7.90	7.74	118.90	118.69
9	—	—	98.30	95.01
8a (9a)	—	—	135.85	135.54
4a (4b)	—	—	123.39	121.91
Alkylteil				
1'	3.37	3.02	30.31	34.22,
2'	—	1.65	—	32.32,
3'	—	1.46	—	27.89 [c]

[a]  $-30^\circ\text{C}$ . [b]  $-20^\circ\text{C}$ ; Änderungen von  $\delta\text{C}$  der ungesättigten Zentren von **2** zwischen  $-70$  und  $+20^\circ\text{C}$  kleiner als 0.3. [c] Die Zuordnung dieser Signale ist experimentell nicht gesichert.

- [12] Kristallstrukturanalysen von **1** und **2**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ , Graphit-Monochromator. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst (DIRDIF). Empirische Absorptionskorrektur, anisotrope Temperaturfaktoren für O, C, Li, Verfeinerung der H-Atome im „riding mode“ mit festen isotropen Temperaturfaktoren. **1**:  $T = 120 \text{ K}$ , triklin, Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 17.350(2)$ ,  $b = 10.091(6)$ ,  $c = 17.870(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 104.91(5)$ ,  $\beta = 66.24(6)$ ,  $\gamma = 105.33(7)^\circ$ ,  $V = 2721 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.16 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 5.477 \text{ cm}^{-1}$ , 5984 Reflexe, davon 3564 beobachtet [ $I > 3 \sigma(I)$ ].  $R = 0.068$ ,  $R_w = 0.065$ . — **2**:  $T = 150 \text{ K}$ , triklin, Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ ,  $a = 18.610(3)$ ,  $b = 18.836(3)$ ,  $c = 9.751(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100.07(1)$ ,  $\beta = 104.52(1)$ ,  $\gamma = 63.12(2)^\circ$ ,  $V = 2942 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.13 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 5.274 \text{ cm}^{-1}$ , 4879 Reflexe, davon 3235 beobachtet [ $I > 3 \sigma(I)$ ].  $R = 0.094$ ,  $R_w = 0.096$ . — Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen

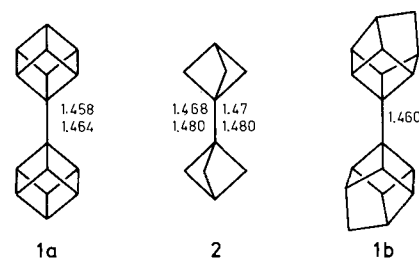
können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53726, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] M. Walczak, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* 97 (1975) 313.
- [14] D. Bladauski, H. Dietrich, H.-J. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem.* 89 (1977) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 474.
- [15] D. Bladauski, D. Rewicki, *Chem. Ber.* 110 (1977) 3920.
- [16] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7339.
- [17] T. A. Albright, P. Hofmann, R. Hoffmann, C. P. Lillya, P. A. Dobosh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3396.
- [18] R. J. Bushby, M. P. Tytko, *J. Organomet. Chem.* 270 (1984) 265.
- [19] J. A. Dixon, P. A. Gwinner, D. C. Lini, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 1379; R. H. Cox, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 2649; U. Edlund, *Org. Magn. Reson.* 12 (1979) 661.

## Verkürzte CC-Bindungen in gekuppelten Bicyclo[1.1.0]butanen\*\*

Von Otto Ermer\*, Peter Bell, Jörg Schäfer und Günter Szeimies

An gedehnten Bindungswinkeln beteiligte Bindungen sind verkürzt. Wir haben dies kürzlich am Beispiel der 1,4-Cu-bindicarbonsäure deutlich gemacht, deren  $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungen ca.  $0.04 \text{ \AA}$  gestaucht sind, da sie an jeweils drei um  $16.0^\circ$  (Mittel) gegenüber dem Tetraederwert gedehnten exocyclischen CCC-Winkeln teilhaben. Hieraus ergab sich die Prognose, daß in den gekuppelten Cuban- und Bicyclo[1.1.1]pentan-Systemen **1a** bzw. **2** die zentralen CC-Einfachbindungen um etwa  $0.08 \text{ \AA}$  auf  $1.46 \text{ \AA}$  verkürzt sein sollten, da sie an sechs ähnlich gedehnten CCC-Winkeln beteiligt sind<sup>[1]</sup>. Diese Erwartung wurde inzwischen mehrfach experimentell bestätigt, auch an dem weitgehend vergleichbaren gekuppelten Homocuban **1b**; in den Formeln



sind durch Röntgenstrukturanalysen ermittelte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] für Stammsysteme und Derivate angegeben<sup>[2]</sup>.

Eine noch stärkere Verkürzung der zentralen CC-Bindung kann für das 1,1'-gekuppelte Bicyclo[1.1.0]butan **3** erwartet werden, denn die exocyclischen Winkel an den tertiären C-Atomen von Bicyclo[1.1.0]butan übertreffen den Tetraederwert im Mittel um  $20.2^\circ$ <sup>[3]</sup> und sind damit größer als in Cuban oder Bicyclo[1.1.1]pentan. Weitere Verkürzungen sollte die Einführung von kurzen Brücken wie in **4** mit  $n \leq 2$  mit sich bringen; **4a** ( $n = 3$ ) ähnelt nach Modellüberlegungen **3** bezüglich der Dehnungen der inneren Winkel.

[\*] Prof. Dr. O. Ermer, Dipl.-Chem. P. Bell  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

Prof. Dr. G. Szeimies, Dipl.-Chem. J. Schäfer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.