

# Gasphasensynthese reaktiver Moleküle mit adsorbierten Reagentien

W. E. Billups\* und Dianne J. McCord

Baseninduzierte Eliminierungen haben für die Synthese gespannter Alkene breite Anwendung gefunden. Diese Methode wird häufig durch eine Konkurrenzreaktion erschwert, bei der das anfänglich gebildete Alken durch nucleophile Addition der Base abgefangen wird. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß bimolekulare Nebenreaktionen vermieden werden können, wenn Basen wie Kalium-*tert*-butylalkoholat auf einen Träger mit inerte Oberfläche wie Kieselgel aufgebracht sind und die Umsetzung im Va-

kuum durchgeführt wird. Dieses VGSR-Verfahren (VGSR = vacuum gas-solid reaction) hat außerdem den Vorteil, daß sehr instabile Verbindungen unter Bedingungen isoliert werden können, bei denen sich ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften untersuchen lassen. Der Anwendungsbereich dieser Methode wurde dahingehend erweitert, daß auf Glashelices aufgebracht festes Fluorid zur Eliminierung von  $\beta$ -Halogensilanen eingesetzt wurde. Dieser Fluoridweg zu gespannten Alkenen ist

besonders attraktiv, da die Reaktion bei sehr milden Temperaturen durchgeführt werden kann und die Ausgangsverbindungen leicht zugänglich sind. Dieser Übersichtsartikel beschreibt die Entwicklung des Vakuum-Gasphasen-Verfahrens und seine Anwendung bei der Synthese und Charakterisierung von kleinen Cyclo- und Bicycloalkenen wie Methylcyclopropen, Spiropentadien, den Bicyclopropenylen, 1,2- und 1,3-verbrückten Cyclopropenen und anderen einfachen Cyclopropenen.

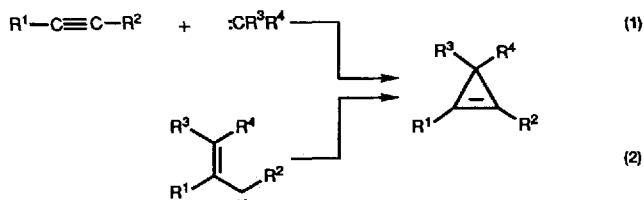
## 1. Einleitung

Die vorliegende Übersicht beschreibt die Entwicklung eines Vakuum-Gasphasen-Verfahrens<sup>[1, 2]</sup> und seine Anwendung bei der Synthese und Charakterisierung einer Vielzahl für die Theorie bedeutender reaktiver Zwischenstufen, die größtenteils mit bekannten Methoden nicht zugänglich waren. Ein gemeinsames Merkmal dieser Verbindungen ist der Cyclopropenring. Als die am stärksten gespannten Cycloalkene haben Cyclopropene für das Verständnis wichtiger chemischer Phänomene wie Reaktivität und Aromatizität eine bedeutende Rolle gespielt<sup>[3, 4]</sup>. Die hohe Spannungsenergie führt häufig zu unerwarteten Reaktionen, z.B. glatten [2 + 2]-Cycloadditionen und Isomerisierungen zu Verbindungen, die normalerweise für energiereich gehalten werden. Aufgrund ihres hohen Energieinhalts und der ungewöhnlichen Eigenschaften der daraus resultierenden Bindungsverhältnisse sind die Cyclopropene einer der Eckpfeiler der modernen Strukturchemie und für den Organiker auch weiterhin ein wichtiges Arbeitsgebiet.

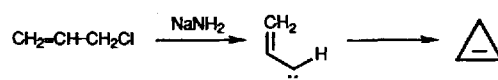
Historisch gesehen gliedern sich die Synthesemethoden der Cyclopropene in drei allgemeine Gruppen:

1. Die Addition von Carbenen<sup>[5, 6]</sup> an Alkine führt – abhängig von der Spin-Multiplizität des Carbens – entweder über einen konzertierten Prozeß oder über einen Stufenmechanismus zum Aufbau des Rings [Gl. (1)]. Die leichte Zugänglichkeit von Ha-

logencarbenen machte eine Fülle von Halogencyclopropenen verfügbar<sup>[7–17]</sup>. Dieser Weg ist nicht auf freie Carbene beschränkt, auch Carbenoide reagieren rasch mit Alkinen unter Bildung von Cyclopropenen<sup>[18–30]</sup>.



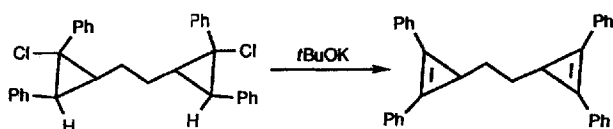
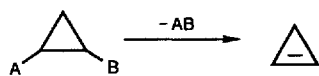
2. Vinylcarbene können relativ leicht aus 3H-Pyrazolen oder Allyldiazverbindungen erhalten werden. Die anschließende Ringschlußreaktion des Vinylcarbens führt zum Cyclopropen [Gl. (2)]<sup>[31–53]</sup>. Das Vinylcarben kann auch durch baseninduzierte Eliminierung aus einem Allylhalogenid gebildet werden<sup>[54]</sup> (Schema 1).



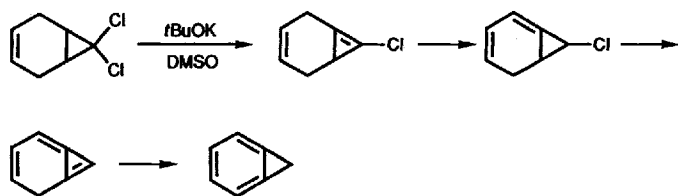
Schema 1. Synthese von Cyclopropen.

3. Bei der letzten Methode reagieren geeignete Vorstufen unter 1,2-Eliminierung zum Cyclopropen [Gl. (3)]<sup>[4]</sup>. Die erste Synthese von Cyclopropen gelang 1922 Dem'yanov und Doya-

[\*] Prof. Dr. W. E. Billups, D. J. McCord  
Department of Chemistry, Rice University  
P. O. Box 1892, Houston, TX 77251 (USA)  
Telefax: Int. + 713/285-5155



renko, die nachwiesen, daß Trimethylcyclopropylammoniumhydroxid bei 300 °C an einem Platin/Tonerde-Katalysator einer Hofmann-Eliminierung unterliegt<sup>[55]</sup>. Das vielleicht am häufigsten verwendete Verfahren ist die Dehydrohalogenierung eines Halogencyclopropanes mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Tetrahydrofuran (THF). Ein typisches Beispiel zeigt Gleichung 4<sup>[56]</sup>. In zahlreichen Beispielen geht das Cyclopropen eine basenkatalysierte prototrope Umlagerung ein, bei der die endocyclische Doppelbindung in eine exocyclische Position isomerisiert. Dies führt gewöhnlich zu einem thermodynamisch stabileren Produkt, wie die Bildung von Benzocyclopropen aus 7,7-Dichlorbicyclo[4.1.0]hept-3-en und einer starken Base zeigt (Schema 2)<sup>[57, 58]</sup>.



Schema 2. Synthese von Benzocyclopropen.

Die Verwendung von *tert*-Butyllithium und anderen Lithiumverbindungen zur Eliminierung von Halogen aus Mono- und Dihalogencyclopropanen wurde ebenfalls beschrieben<sup>[59–63]</sup>. Mit dieser Methode wurden die stark gespannten Verbindungen **1**<sup>[62]</sup> und **2**<sup>[63]</sup> synthetisiert.

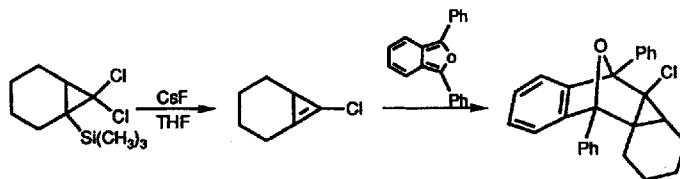


**1**



**2**

(3) Chan und Massuda<sup>[64]</sup> machten die bedeutende Entdeckung, daß sich Halogencyclopropene leicht durch fluoridinduzierte Eliminierung aus  $\beta$ -Dihalogencyclopropylsilanen herstellen und abfangen lassen (Schema 3). Die so erhaltenen Halogencyclopropene wurden wichtige Synthesebausteine in der Organischen Chemie<sup>[65, 66]</sup>.



Schema 3. Synthese eines Cyclopropens durch fluoridkatalysierte Eliminierung aus einem  $\beta$ -Halogencyclopropylsilan und Abfangreaktion.

Obwohl diese Eliminierungen bei der Synthese von Cyclopropenen breite Anwendung gefunden haben, wird das Verfahren oft durch eine Konkurrenzreaktion erschwert, bei der das anfangs gebildete Alken durch nucleophile Addition der für die Eliminierung verwendeten Base abgefangen wird<sup>[67, 68]</sup>. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß sich diese bimolekularen Reaktionen vermeiden lassen, wenn die Base auf die inerte Oberfläche eines Trägermaterials aufgebracht und die Reaktion im Vakuum durchgeführt wird<sup>[1, 2]</sup>. Dieses „VGSR-Verfahren“ (VGSR = vacuum gas-solid reaction) hat den weiteren Vorteil, daß sehr instabile Verbindungen unter Bedingungen isoliert werden können, bei denen detaillierte Untersuchungen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften möglich sind. Billups und Lin haben kürzlich den Anwendungsbereich dieser Methode dahingehend erweitert, daß für die Eliminierung von  $\beta$ -Halogensilanen auf Glashelices aufgebrachtes festes Fluorid eingesetzt wurde<sup>[2]</sup>. Dieser Weg zu gespannten Alkenen ist besonders attraktiv, weil die Reaktion unter sehr milden Bedingungen durchgeführt werden kann und die Ausgangsverbindungen leicht zugänglich sind<sup>[69]</sup>.

## 2. Experimentelle Verfahren

### 2.1. Die Gasphasenreaktionen

Die für diese Versuche verwendete Gasphasenreaktionsapparatur ist in Abbildung 1 dargestellt. Dehydrohalogenierungen kön-



*W. E. Billups ist Professor für Chemie an der Rice University, Houston, Texas (USA), an der er von 1985 bis 1991 Chairman des Departments war. Er studierte an der Marshall University und promovierte 1970 an der Pennsylvania State University. Von 1961 bis 1968 arbeitete er als Chemiker in der Forschung der Union Carbide Corporation. Seine Arbeitsgruppe befaßt sich mit der Chemie kleiner Ringe, reaktiven Zwischenstufen, der Chemie von Metallatomen und neuerdings auch mit der Fullerenchemie.*

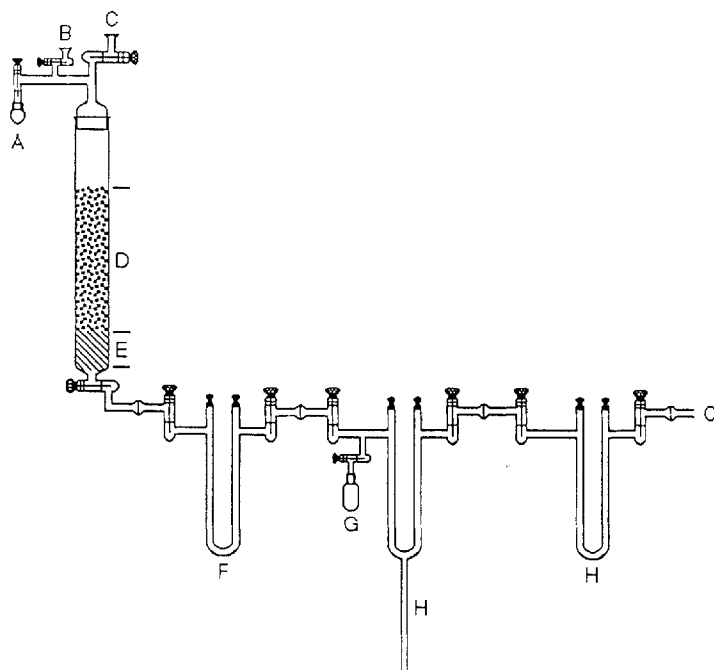


Abb. 1. Apparatur für Gasphasenreaktionen. A) Gefäß für Ausgangsmaterial; B) zur Vakuumanzeige; C) zur Vakuumpumpe (5–10 mTorr, 0.66–1.33 Pa); D) Reagens auf Trägermaterial adsorbiert (*t*BuOK/Chromosorb W oder Bu<sub>4</sub>NF/Glashelices); E) Glaswolle; F) Kühlfalle (Trockeneis/Aceton-Bad); G) Gefäß für NMR-Lösungsmittel oder Abfangreagens; H) Kühlfallen (Bäder mit flüssigem Stickstoff).

nen mit Kalium-*tert*-butylalkoholat, das an inerte Oberflächen wie Chromosorb W oder Kieselgel absorbiert ist, durchgeführt werden. Dehydrochlorierungen von Chlorcyclopropanen verliefen bei Temperaturen von 160 °C bis 320 °C und einem Druck von 1.33 Pa (10 m Torr). Dehydrobromierungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Produkte werden zur weiteren Untersuchung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften am besten in Kühlfallen mit flüssigem Stickstoff (in Abb. 1 mit H bezeichnet) gesammelt. Zur Aufnahme von NMR-Spektren kann das Produkt in einem mit dem Boden der Kühlfalle H

verbundenen NMR-Röhrchen gesammelt werden, in das deuteriertes Lösungsmittel aus der Lösungsmittelkühlfalle G eingebracht wird. So können Verbindungen, die oberhalb –108 °C stabil sind, mit den üblichen Tieftemperaturverfahren charakterisiert werden.

Wird die Zwischenstufe mit einem Abfangreagens umgesetzt, so wird die Substanz langsam aus der Lösungsmittelkühlfalle G auf die Wände der Falle H geleitet, in der sich das Produkt sammelt.

## 2.2. Matrixisolationsspektroskopie

Obwohl mit der oben beschriebenen Gasphasenmethode sehr instabile Moleküle isoliert und durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden können, haben wir bei vielen Beispielen die Matrixisolationsspektroskopie verwendet, um sehr reaktive Moleküle zu identifizieren. Dieses Verfahren besteht im allgemeinen aus der Isolierung der reaktiven Spezies bei tiefer Temperatur und der anschließenden Cokondensation mit Argon auf eine Matrixoberfläche zur Charakterisierung durch FT-IR-Spektroskopie. Die Gasphasenreaktionsapparatur kann (als Mikroversion) auch direkt mit der Matrixapparatur verbunden sein, so daß das Produkt bei 12 K mit Argon direkt auf die Matrixoberfläche cokondensiert wird und Reflexions-IR-Spektren aufgenommen werden können. Die für derartige Untersuchungen heute im allgemeinen verwendete Apparatur<sup>[70]</sup> ist im folgenden kurz beschrieben (Abb. 2).

Den vielfächigen Kupferblock für die Matrixisolation (in Abb. 2A mit a bezeichnet) zeigt Abbildung 2B im Detail. Durch diese Konstruktion sind unabhängige Matrixisolutionsstudien an sechzig rhodiumbeschichteten Kupferoberflächen möglich. So kann der Inhalt einer Kühlfalle fraktionierend auf verschiedene Oberflächen destilliert werden, bis die Konzentration der gewünschten Substanz optimiert ist; die Konzentrationen können – falls erforderlich – durch direkte Messung des Verhältnisses Matrixgas: Gast mit einer integrierten gekühlten Quarzkristall-Mikrowaage bestimmt werden. Die Apparatur ist mit einem

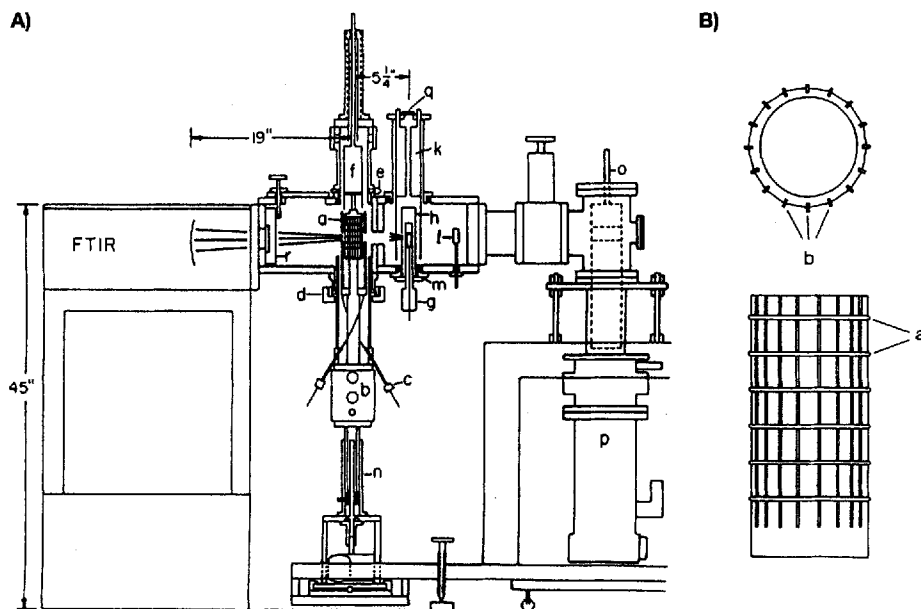


Abb. 2. A) Vielfächigen-FT-IR-Matrixisolutions-apparatur bestehend aus FT-IR-Spektroskop, Matrixkammer, Ofenraum und Diffusionspumpe (Seitenansicht). I. Matrixkammer. II. Ofenraum. a) Vielfächigen-Kupferblock, höhenverstellbar und drehbar; b) Heliumkältemaschine; c) Sprühkopfverschluß; d) O-Gleitringverschluß zur Vertikalstellung; e) Schneckengetriebe für die Matrixblock-Rotation; f) Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff; g) wassergekühlter Hochtemperatur-ofen, vertikal drehbar; h) wassergekühlter Schirm; k) mit flüssigem Stickstoff gekühlter Dewar und Schirm; l) wassergekühlte Quarzkristall-Mikrowaage; m) O-Drehringverschluß; n) elektrischer Schraubheber zur Vertikalstellung; o) Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff; p) Diffusionspumpe; q) Fenster zur Messung der Ofentemperatur; r) rotierende CsI- und Polyethylen-Fensterreihen. Die Drehachsen von Matrixblock und Ofen sind in einem Abstand von ca. 13 cm, die Drehachse des Matrixblocks und der FT-IR-Detektor in einem Abstand von ca. 48 cm angeordnet. B) Vielfächigen-Kupferblock zur Matrixisolation. Ansicht von oben (oben), Seitenansicht (unten); a) 1.6 mm dicke Viton-O-Ringe; b) 0.8 mm dicke Teflon-Zwischenstücke.

FT-IR-Vakuumspektrometer verbunden. Abbildung 3 zeigt das mit dieser Methode aufgenommene IR-Spektrum von Methylcyclopropen (vgl. Abschnitt 3.2). Nachdem die Oberfläche mit der optimalen Konzentration an Methylcyclopropen be-

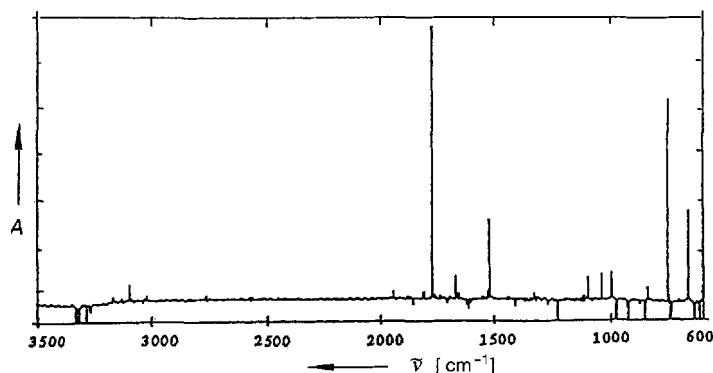


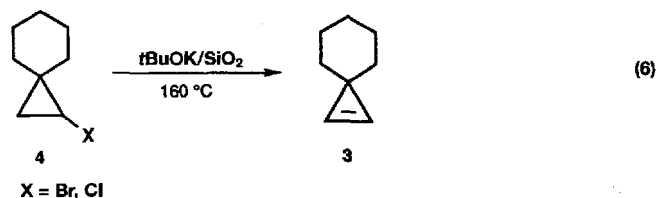
Abb. 3. FT-IR-Spektrum von Methylcyclopropen nach fünfminütiger Photolyse in einer Argonmatrix bei 15 K.

stimmt war, wurde die Matrix photolysiert. Die Absorptionsbanden des Photolyseprodukts, hauptsächlich Vinylacetylen, weisen nach unten, die des Methylcyclopropens nach oben.

### 3. Gasphasendehydrohalogenierung von Halogen-cyclopropanen mit Kalium-*tert*-butylalkoholat auf Chromosorb W als Trägermaterial

#### 3.1. Einfache Cyclopropene

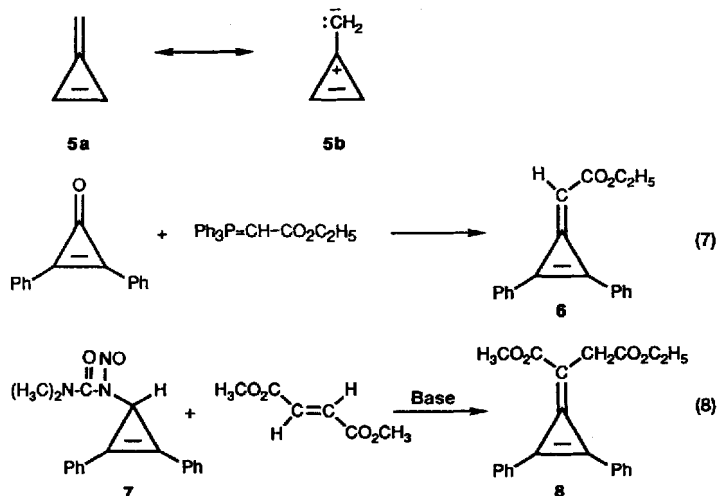
Die Verwendung adsorbierter Reagentien für Eliminierungen in der Gasphase wurde erstmals 1980 von Denis et al. beschrieben<sup>[1a]</sup>. Sie fanden, daß Bromcyclopropan mit guter Ausbeute in Cyclopropen überführt werden kann, indem man das Bromid über festes Kalium-*tert*-butylalkoholat auf Kieselgel als Träger leitet [Gl. (5)]. Unter den gleichen Bedingungen wurde das Spirocyclopropan 3 aus 4 synthetisiert [Gl. (6)].



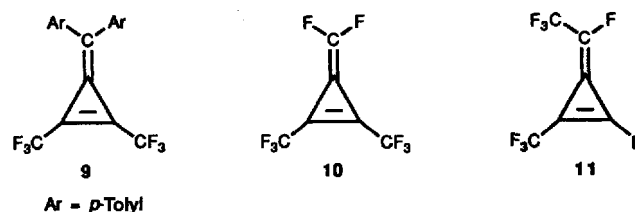
#### 3.2. Methylcyclopropene

Unsere Arbeiten auf diesem Gebiet begannen mit der Synthese von Methylcyclopropen **5a**<sup>[71–73]</sup>. Dieser einfachste kreuzkonjugierte cyclische C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoff ist nicht nur für Theoretiker interessant<sup>[74]</sup>, sondern auch eine erhebliche Her-

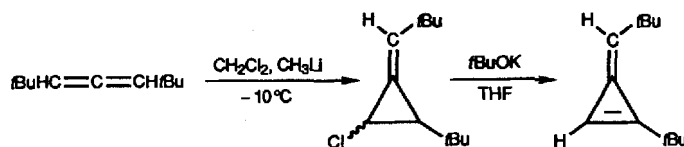
ausforderung für Synthetiker<sup>[75]</sup>. 1964 wurden erstmals mäßig stabile Derivate von Methylcyclopropen beschrieben [Gl. (7) und (8)]. Battiste<sup>[76]</sup> stellte **6** durch Wittig-Reaktion von Diphe-



nylcyclopropenon her, Jones und Denham<sup>[77]</sup> synthetisierten **8** durch baseninduzierte Reaktion des *N*-Nitrosoharnstoffs **7** mit Fumarsäuredimethylester. Diese und andere Derivate<sup>[78]</sup> verdanken ihre Stabilität dem aromatischen Charakter, der aus der dipolaren Formel **5b** ersichtlich wird. Auch induktive Effekte von stark elektronenziehenden Gruppen führen zu stabilen Derivaten. Beispielsweise ist **9** mit einem Dipolmoment von 7.42 D eine vollkommen stabile Verbindung<sup>[79]</sup>. Die Stabilität der Methylcyclopropene **10** und **11** beruht höchstwahrscheinlich auf dem gleichen Effekt<sup>[80, 81]</sup>.

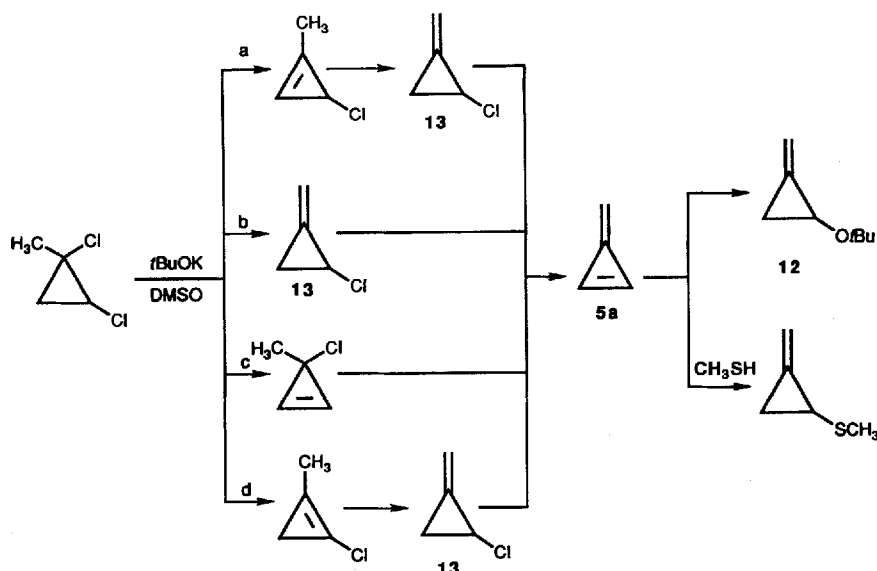


Auch wurden mäßig stabile Derivate synthetisiert, deren Stabilität auf die sterische Abschirmung durch raumfüllende *tert*-Butylgruppen zurückzuführen ist (Schema 4)<sup>[82, 83]</sup>. Das Tetramethylderivat ist demgegenüber recht kurzlebig<sup>[84]</sup>.



Schema 4. Synthese eines sterisch gehinderten Methylcyclopropens.

Trotz der beeindruckenden Reihe von Derivaten waren die Hinweise auf die Stammverbindung **5a** bis 1984 nicht schlüssig<sup>[71–73]</sup>. Einen indirekten Beweis<sup>[75d]</sup> für Methylcyclopropen

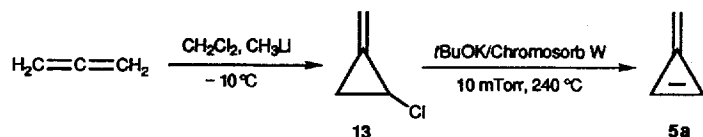


Schema 5. Bildung von Methylenecyclopropan 5a und Folgereaktionen.

lieferte die Bildung von 12 bei der Umsetzung von 1,2-Dichlor-1-methylcyclopropan mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in Dimethylsulfoxid (Schema 5). Dieses Ergebnis läßt sich mit dem Auftreten von Methylenecyclopropan 5a als Zwischenstufe erklären. Eine weitere Stütze für diese Annahme ergibt sich, wenn dem Reaktionsmedium ein externes Nucleophil ( $\text{MeS}^-$ ) zugefügt wird. Obwohl das Sulfid nicht basisch genug ist, um die Eliminierung von HCl aus dem Ausgangsmaterial zu induzieren, ist es nucleophiler als  $t\text{BuO}^-$  und wird schneller an die Cyclopropen-Doppelbindung addiert.

Faktoren, die zur Instabilität von Methylenecyclopropan 5a beitragen, sind die hohe Spannungsenergie von möglicherweise sogar  $78 \text{ kcal mol}^{-1}$ , ein hoher Anteil der zwitterionischen Grenzstruktur mit einer freien Valenz an der exocyclischen Position sowie das Fehlen sterisch abschirmender Gruppen zur Hemmung bimolekularer Reaktionen. Das Gasphasenverfahren, das eine trägergebundene Base zur Dehydrohalogenierung einer einfachen Ausgangsverbindung verwendet, scheint daher den direktesten Zugang zu dieser schwer faßbaren Verbindung zu bieten.

Die für die Gasphasenstudie gewählte Vorstufe, 1-Chlor-2-methylcyclopropan 13, tritt in Schema 5 in den Reaktionswegen a, b und d auf und scheint für die Bildung von Methylenecyclopropan das Ausgangsmaterial der Wahl zu sein. Einfacher ist 13



aus Allen zu synthetisieren. Die Eliminierung von HCl aus 13 verlief mit der trägergebundenen Base erwartungsgemäß rasch<sup>[71]</sup>. Die entsprechende Bromverbindung<sup>[85]</sup> läßt sich bei noch milderen Temperaturen zu 5a umsetzen<sup>[72]</sup>.

Die Photolyse von Methylenecyclopropan in Argon bei 15 K durch ein Quarzfenster mit der Matrixmethode (siehe Ab-

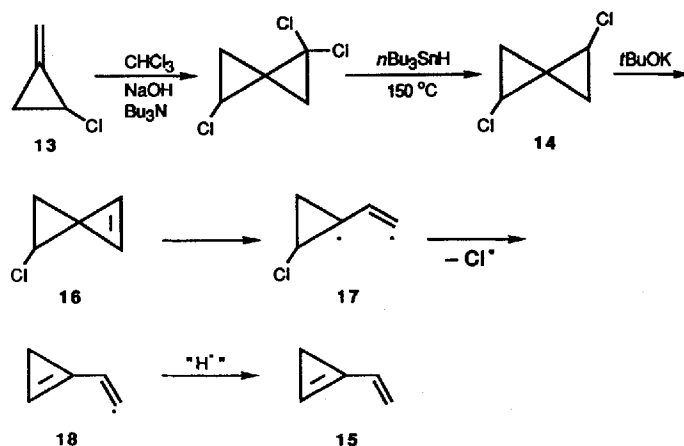
schnitt 2.2) ergab hauptsächlich Vinylacetylen. Die beiden Absorptionen bei  $1770.3$  und  $1518.9 \text{ cm}^{-1}$  entstehen durch Kopplung zwischen der Streckschwingung der *exo*-Doppelbindung und der Ringdeformationsschwingung<sup>[86]</sup>. Das NMR-Spektrum von Methylenecyclopropan bei  $-98^\circ\text{C}$  in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  zeigt zwei Triplets ( $J = 2.2 \text{ Hz}$ ) bei  $\delta = 3.47$  (exocyclische Protonen) und  $8.61$  (Ringprotonen). Diese chemischen Verschiebungen unterstreichen die außergewöhnliche Polarität des  $\pi$ -Elektronensystems.

Dank der Verfügbarkeit von Methylenecyclopropan konnten weitere detaillierte spektroskopische Messungen durchgeführt werden, um einige lange bestehende Fragen zur Beteiligung polarer Resonanzstrukturen am Grundzustand zu beantworten. Methylenecyclopropan wurde abwechselnd als pseudoaromatisch<sup>[74c, 87]</sup>,

nichtaromatisch<sup>[88]</sup> und antiaromatisch<sup>[89]</sup> betrachtet. Dieses Problem könnte durch Bestimmung des elektrischen Dipolmoments und der Molekülstruktur mit der Mikrowellenspektroskopie größtenteils gelöst werden<sup>[90]</sup>. Die Analyse der gemessenen und berechneten Dipolmomente, der rechnerisch bestimmten Elektronenverteilung und der experimentell sowie rechnerisch ermittelten Molekülstrukturen von Methylenecyclopropan ergab, daß die dipolare Resonanzstruktur 5b zu etwa einem Fünftel zum Grundzustand von Methylenecyclopropan beiträgt, aber nur eine  $\pi$ -Delokalisierungsenergie einbringt, die der von 1,3-Butadien entspricht. Diese Ergebnisse lassen auf einen nichtaromatischen Charakter schließen.

### 3.3. 1-Vinylcyclopropan

Die Eliminierung von Chlor aus Dichlorspiropentane 14 ist ein interessanter Test für die Gasphasendehydrohalogenierung, da die Eliminierung beider HCl-Äquivalente Spiropentadiene ergeben würde (vgl. Abschnitt 4.1). 14 wurde synthetisiert (Schema 6) und langsam bei  $320^\circ\text{C}$  und  $0.66\text{--}1.33 \text{ Pa}$  ( $5\text{--}10 \text{ mTorr}$ )

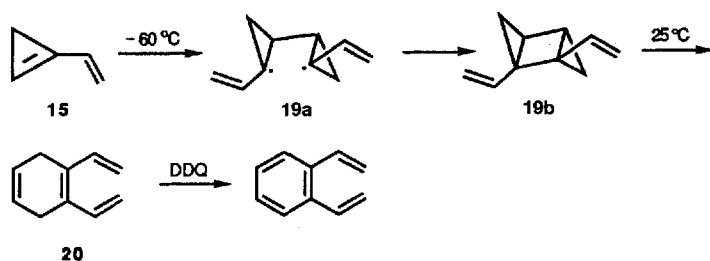


Schema 6. Synthese von Dichlorspiropentane 14 und dessen Umsetzung zu Vinylcyclopropan 15.

auf eine mit Kalium-*tert*-butylalkoholat auf Chromosorb W als Trägermaterial beschickte Säule gegeben. Das Hauptprodukt dieser Umsetzung wurde isoliert und als 1-Vinylcyclopropen **15** identifiziert. Diese Zuordnung wurde durch Vergleich mit einer „authentischen“ Probe bestätigt, die durch Umsetzung von 1-Chlor-2-vinylcyclopropan unter den gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt wurde<sup>[2]</sup>.

Einen möglichen Mechanismus der Bildung von 1-Vinylcyclopropen gibt Schema 6 wieder. Dabei führt die Eliminierung von HCl aus **14** zu dem Spiropenten **16**, dessen Spaltung zum Diradikal **17** – ein Prozeß, der durch die für die Eliminierung notwendige hohe Temperatur erleichtert wird – und der anschließende Bruch der C-Cl-Bindung das Radikal **18** liefert. Diese Spezies könnte dann mit einem Wasserstoffatom von *tert*-Butylalkohol 1-Vinylcyclopropen bilden. Das Auftreten von Aceton zusammen mit **15** ist ein zwingender Beweis, daß *tert*-Butylalkohol als H-Atomdonor fungiert.

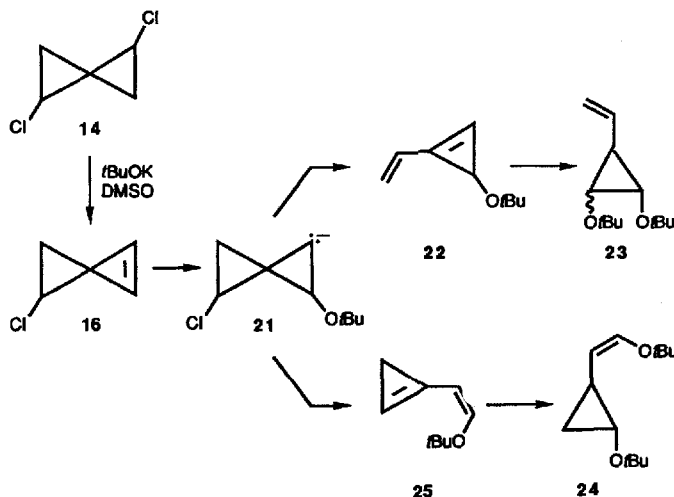
1-Vinylcyclopropen dimerisiert bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  über das Diradikal **19a** und C-C-Bindungsbildung rasch zum Tricyclohexan **19b**, das sich in einer Cycloreversion langsam zu **20** umlagert. Bei Umsetzung von **20** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzoquinon (DDQ) wurde *ortho*-Divinylbenzol isoliert (Schema 7).



Schema 7. Dimerisierung von Vinylcyclopropen **15**.

Obwohl die Bildung eines Diradikals normalerweise ein endothermer Prozeß ist, kann die glatte Dimerisierung von **15** thermodynamisch verstanden werden. Mit den Additivitätsregeln von Benson und O'Neal können die Bildungswärmen spannungsfreier Modelle von **15** und **20** auf 26.2 bzw. 65.6 kcal mol<sup>-1</sup> geschätzt werden<sup>[91a]</sup>. Diese Werte sowie die bekannten Spannungsenergien<sup>[91b]</sup> von Cyclopropan (55.2 kcal mol<sup>-1</sup>) und Cyclopropan (27.5 kcal mol<sup>-1</sup>) können dann verwendet werden, um zu zeigen, daß die Dimerisierung zum Diradikal mit etwa 39 kcal mol<sup>-1</sup> exotherm ist. Die Antriebskraft für diese Dimerisierung besteht natürlich hauptsächlich in einem Spannungsabbau. Daß das Cyclopropan nicht zu Vinylcarben-Zwischenstufen geöffnet wird, stimmt mit Ergebnissen von Rechnungen überein, nach denen dieser Prozeß eine höhere Energieschwelle hat<sup>[92]</sup>.

Die Ergebnisse einer Untersuchung zur Dehydrohalogenierung von **14** in Lösung<sup>[67]</sup> stehen im Gegensatz zu denen der Gasphaseneliminierung und unterstreichen damit die Vorteile der Gasphasenmethode. Bei der Reaktion in Lösung konnten nur die durch nucleophile Addition entstehenden Produkte **23** und **24** isoliert werden. Versuche zur Aufklärung des Bildungsmechanismus dieser Produkte wurden nicht durchgeführt, doch ist der in Schema 8 gezeigte Reaktionsweg nicht unwahrscheinlich: Das Spiropenten **16** sollte das Nucleophil unter Bildung



Schema 8. Dehydrochlorierung von **14** in Lösung.

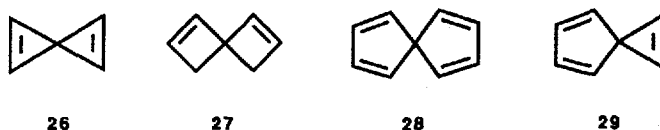
des Anions **21** addieren, das zu **22** weiterreagiert und durch anschließende Addition von *tert*-Butylalkoholat und Protonierung **23** ergeben könnte<sup>[67]</sup>. Alternativ würde die Ringöffnung des Cyclopropyl-Anions unter Abspaltung von Chlorid (über **25**) zu **24** führen. Die Bildung nur eines Isomers von **24** (*cis*-Doppelbindung) könnte auf eine konzertierte Ringöffnung des Anions zurückzuführen sein.

#### 4. Gasphaseneliminierung von $\beta$ -Halogenocyclopropylsilanen mit festem Fluorid

Die Synthese und Charakterisierung von Methylcyclopropen und Vinylcyclopropen führte zu Untersuchungen über die Verwendung anderer trägergebundener Reagentien zur Herstellung reaktiver Zwischenstufen. Der von Chan und Massuda<sup>[64]</sup> entdeckte Fluoridweg (Schema 3) erschien besonders attraktiv, da  $\beta$ -Halogenocyclopropylsilane leicht zugänglich sind und die Reaktion bei sehr milden Temperaturen durchgeführt werden kann. In diesem Abschnitt berichten wir über einige unserer Ergebnisse zur Gasphaseneliminierung bei  $\beta$ -Halogenocyclopropylsilanen mit festem Fluorid.

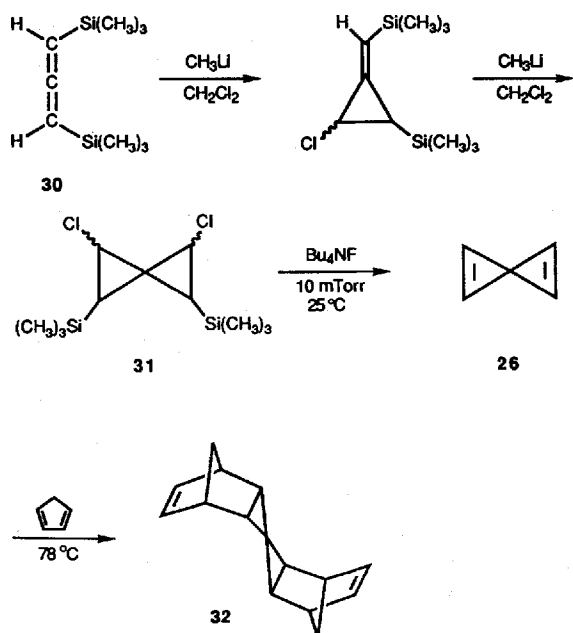
##### 4.1. Spiropentadien

Das vielleicht beste Beispiel für den Gasphasen-Fluoridweg zu energiereichen Molekülen ist die Synthese des Spiropentadiens **26** („Bowtie-Dien“)<sup>[93]</sup>. Die spiroverknüpften Cycloalkene sind von Interesse, da sie im Prinzip aufgrund der beiden  $\pi$ -Systeme, die durch ein gemeinsames Kohlenstoffatom in senkrecht zueinander stehenden Ebenen gehalten werden, interessante Eigenschaften aufweisen können. Diese Wechselwirkungen nichtkonjugierter  $\pi$ -Systeme durch den Raum werden im



allgemeinen als Homokonjugation<sup>[94]</sup> oder – in diesem Fall – als Spirokonjugation<sup>[95, 96]</sup> bezeichnet. Spektroskopische Hinweise scheinen das Vorliegen einer Spirokonjugation in Derivaten von **27**<sup>[97]</sup>, **28**<sup>[98, 99]</sup> und **29**<sup>[100]</sup> zu stützen, und Berechnungen deuten darauf hin, daß dies auch für Spiropentadien **26** gilt<sup>[94, 95]</sup>. Für die Spannungsenergie von Spiropentadien **26** wurden Werte zwischen 110 und 145 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet<sup>[101–104]</sup>.

Die Synthese von **26** erforderte das sterisch gehinderte Allen **30**. Es kann durch Reaktion des Anions von 1,3-Bis(trimethylsilyl)propin mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O hergestellt werden<sup>[105]</sup>, eine etwas höhere Ausbeute wird bei der Umsetzung des Tosylhydrazons von Bis(trimethylsilyl)propinon mit Natriumcyanoborhydrid in einem Zweiphasensystem bei pH 1 erzielt<sup>[106]</sup>. Unter diesen Bedingungen war das isomere Propin <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar. Durch schrittweise Addition von Chlorcarben konnte das Allen **30** mit niedriger Ausbeute in die gewünschte Vorstufe **31** überführt werden. Die Einleitung von **31** in eine fluoridbeschichtete Säule ergab **26** und weitere Produkte (Schema 9).



Schema 9. Synthese und Abfangreaktion von Spiropentadien **26**.

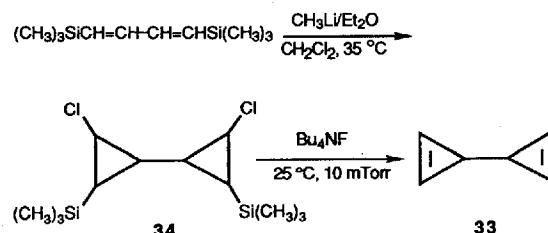
Obwohl **26** recht kurzlebig ist, konnten die Cyclopropenylprotonen durch das Signal im NMR-Spektrum ([D<sub>8</sub>]THF, –105 °C) bei  $\delta$  = 7.62 nachgewiesen werden. Beim Erwärmen bildete sich ein mäßig lösliches Polymer. Mit Cyclopentadien kann **26** zum Diels-Alder-Addukt **32** abgefangen werden.

Eine experimentelle Bestätigung der vorausgesagten Eigenschaften von **26** ist nicht bekannt; die berechnete Standardbildungswärme ist jedoch mit 157.4 kcal mol<sup>-1</sup><sup>[107]</sup> mehr als doppelt so groß wie die experimentell bestimmte Bildungswärme von 66.2 kcal mol<sup>-1</sup> für Cyclopropen<sup>[108]</sup>. Dies ist in Einklang mit dem für Spiropentadien erwarteten hohen Energieinhalt.

## 4.2. Bicyclopropenyle

### 4.2.1. 2,2'-Bicyclopropenyl

(CH)<sub>6</sub>-Valenzisomere von Benzol haben seit mehr als einem Jahrhundert die Aufmerksamkeit von Chemikern auf sich gezogen<sup>[109]</sup>. Obwohl Dewarbenzol, Benzvalen und Prisman seit einigen Jahren bekannt sind, wurde ein weiteres Isomer, 2,2'-Bicyclopropenyl **33**, erst 1989 synthetisiert<sup>[110]</sup> (Schema 10). Die



Schema 10. Synthese von 2,2'-Bicyclopropenyl **33**.

Ausgangsverbindung **34** wurde aus 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-dien und einem Überschuß Chlorcarben hergestellt. Die Eliminierung von Trimethylsilylchlorid aus **34** mit festem Fluorid ergab **33**, das sich oberhalb von etwa –10 °C zersetzt.

Neben der historischen Bedeutung ist die Möglichkeit einer Kopplung der beiden Doppelbindungen über das  $\sigma$ -Gerüst hinweg theoretisch gesehen von beträchtlichem Interesse<sup>[111–113]</sup>. Um einige der von Theoretikern für **33** vorhergesagten Eigenschaften zu bestätigen, wurden von Boese et al.<sup>[114]</sup> unter Verwendung eines Miniatur-Zonenschmelzverfahrens mit fokussiertem Infrarotlicht hochreine Kristalle hergestellt und die Kristallstruktur röntgenographisch bei 103 K bestimmt<sup>[115, 116]</sup>. Erwartungsgemäß weist **33** im festen Zustand (Schmp. 198 K) die *anti*-Konformation mit C<sub>i</sub>-Symmetrie auf (Abb. 4). Auffällig ist die extrem kurze zentrale Bindung (1.503(1) Å), die auf eine signifikante sp<sup>2</sup>-Hybridisierung hinweist. Dies wird auch aus dem C1'-C1-H1-Winkel von 113.7(6)° und dem C1'-C1-(Mitte C2,C3)-Winkel von 124.7° ersichtlich.

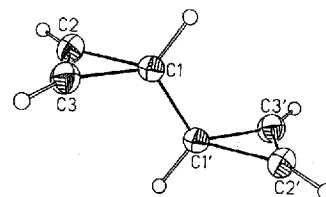


Abb. 4. Struktur von 2,2'-Bicyclopropenyl im Kristall.

Die Länge der Doppelbindung in **33** ähnelt der in Cyclopropen, die durch Mikrowellenspektroskopie<sup>[117]</sup> zu 1.2939(4) Å bestimmt wurde; die Einfachbindungen des Cyclus sind jedoch etwas länger (1.512(1) Å) als in Cyclopropen (1.509(1) Å). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Bindungslängen in der Gasphase allgemein größer sind als im festen Zustand. Da zwischen den beiden Ringen von Bicyclopropyl eine Bindung vergleichbarer Länge vorliegt (Röntgenstrukturanalyse<sup>[118]</sup> des *anti*-Konformers: 1.4924(4) Å, Gas-Elektronenbeugung<sup>[119]</sup>: 1.508 Å), die ebenfalls kürzer ist als die Bindungslängen<sup>[119]</sup> im Cyclus (1.5052(3) vicinal; 1.5046(4) Å distal), führen wir diesen Effekt auf den – verglichen mit einer normalen C-C-Bindung – höheren  $\sigma$ -Charakter dieser Bindung zurück<sup>[120]</sup>. Im 3-Vinylcyclopropen<sup>[121]</sup> (Ab-

schnitt 4.5) ist die endocyclische Doppelbindung sogar kürzer (1.279(1) Å) als in **33**. Die Länge der exocyclischen C-C-Einfachbindung ist wegen der Konjugation auf 1.476(1) Å verkürzt.

Anders als **33** liegt das Hexa-*tert*-butylderivat<sup>[122]</sup> infolge der starken sterischen Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylgruppen ausschließlich in der *gauche*-Konformation vor. Dies führt zu einer Verlängerung der zentralen Bindung auf 1.570(3) Å. Die C-C-Einfachbindungen im Cyclus (1.550(2), 1.536(2) Å) sind ebenfalls länger, dagegen stimmt die Länge der Doppelbindung (1.294(2) Å) gut mit der in **33** überein.

Die Elektronendichtekarten von **33** (Abb. 5) sind hinsichtlich der Bindungsverhältnisse besonders aufschlußreich. In Karte A ist das erwartete normale kreisförmige Muster einer  $\sigma$ -Bindung wegen der  $\pi$ -Bindungsanteile elliptisch verzerrt. Die Karten B und D zeigen, daß die Deformation auf die Bindungsebene (Ebene A in Abb. 5) beschränkt ist und nicht alle Richtungen betrifft.

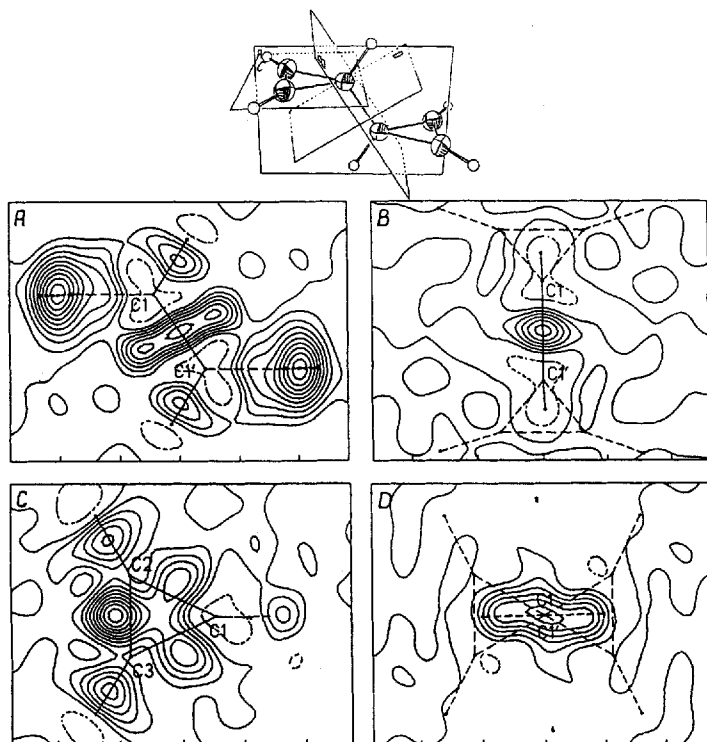
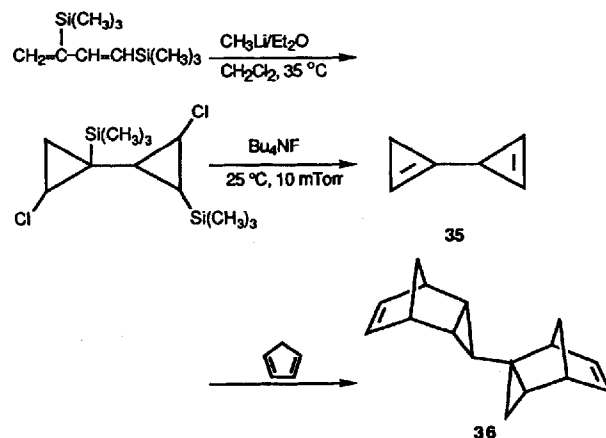


Abb. 5. X-X-Elektronendichtekarten von 2,2'-Bicyclopropenyl (Dichteunterschied benachbarter Linien: 0.05 e Å<sup>-3</sup>, gestrichelte Linien kennzeichnen negative Werte).

Das von Gleiter et al.<sup>[114]</sup> aufgenommene Photoelektronenspektrum von **33** zeigt drei Signale unterschiedlicher Höhe, die gut getrennt von einem kleineren vierten sind. Dieses Ergebnis läßt sich mit einem ca. 2:1-Gemisch aus *anti*- und *gauche*-Konformeren in der Gasphase erklären.

#### 4.2.2. 1,2'-Bicyclopropenyl

Die Synthese von 1,2'-Bicyclopropenyl **35** zeigt Schema 11<sup>[110]</sup>. Wie **33** polymerisiert **35** oberhalb von -30 °C rasch. Es war jedoch möglich, bei -50 °C NMR-spektroskopische Daten aufzunehmen und **35** mit Cyclopentadien zum Diels-Alder-

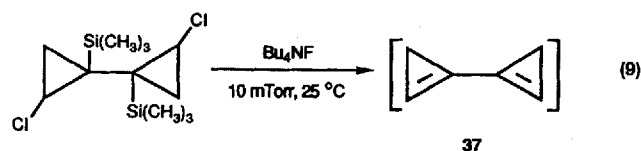


Schema 11. Synthese und Abfangreaktion von 1,2'-Bicyclopropenyl **35**.

der-Addukt **36** abzufangen. Leider gelang die Herstellung eines Einkristalls nicht, so daß Röntgenstrukturdaten wie für **33** nicht erhalten werden konnten.

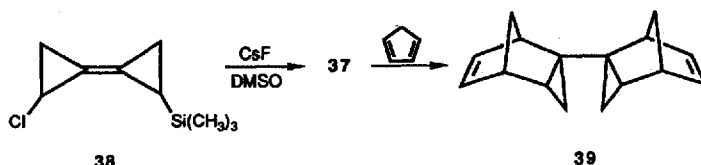
#### 4.2.3. 1,1'-Bicyclopropenyl

1,1'-Bicyclopropenyl **37** ist vielleicht das am stärksten gespannte konjugierte Dien. Zwei sterisch abgeschirmte Derivate sind beschrieben<sup>[123]</sup>, über die Synthese der Stammverbindung gibt es jedoch keine Veröffentlichungen<sup>[124]</sup>. Die Eliminierung [Gl. (9)] ergab einen weißen polymeren Feststoff; in einem Fall



konnte allerdings eine geringe Menge an flüchtigem Material gewonnen werden, dessen NMR-Signale bei  $\delta = 0.71$  und 7.36 mit denen übereinstimmen, die für das Dien zu erwarten sind. Oberhalb von -90 °C wurden diese Signale kleiner, und bei Raumtemperatur trat rasche Polymerisation ein. Ein Diels-Alder-Addukt mit Cyclopentadien konnte nicht isoliert werden.

Eine andere Vorstufe, Verbindung **38**, ergab bei Eliminierung in der Gasphase das gleiche polymere Material<sup>[125]</sup>; wurde diese Vorstufe jedoch mit Cäsiumfluorid und einem großen Überschuß an Cyclopentadien in Dimethylsulfoxid umgesetzt, bildete sich das Cycloaddukt **39** als Diastereomergemisch in 61 % Ausbeute. Da **38** in einer 1,4-Eliminierung nur **37** ergeben kann, ist die Existenz von **37** als unbeständige Verbindung gesichert (Schema 12). Die breite Verwendung von **37** als Synthesebaustein steht noch aus.



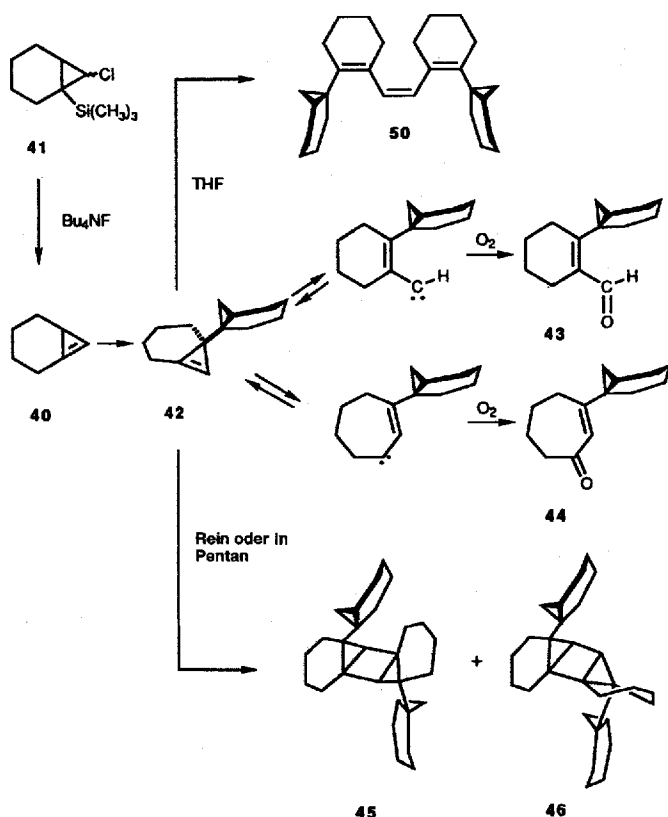
Schema 12. Synthese und Abfangreaktion von 1,1'-Bicyclopropenyl **37**.



### 4.3. 1,3-Verbrückte Cyclopropene

Obwohl 1,3-verbrückte Cyclopropene isoliert werden können, wenn der kondensierte Ring mehr als sieben C-Atome enthält, beruhen die Hinweise auf höher gespannte Systeme größtenteils auf Abfangexperimenten<sup>[126]</sup>. Wir wählten für unsere Untersuchungen das 1,3-verbrückte Cyclopropen **40**, über dessen Eigenschaften beträchtlich spekuliert wurde<sup>[127]</sup>, Synthesen aber nicht beschrieben waren.

Wir fanden, daß **40** ohne weiteres bei Raumtemperatur gebildet werden kann, indem man die Vorstufe **41** über mit  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$  beschichtete Glashelices leitet<sup>[128]</sup>. Die Ausbeute war nahezu quantitativ, wie ein Abfangexperiment mit Cyclopentadien ergab. Die Synthese von **40** und seine Dimerisierung sowie Folgereaktionen sind in Schema 13 zusammengefaßt.



Schema 13. Synthese und Dimerisierung von **40** sowie Folgereaktionen.

Die Dimerisierung über eine En-Reaktion zu **42** erfolgt rasch unterhalb von  $-90^\circ\text{C}$ . Cyclopropene mit einem Wasserstoffatom an C-3 gehen häufig eine En-Reaktion ein, bei der das Wasserstoffatom auf die Doppelbindung eines zweiten Moleküls übertragen und gleichzeitig eine C-C-Bindung gebildet wird<sup>[129]</sup>. Die hohe Dimerisierungsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich auf die zusätzliche Spannung in **40** zurückzuführen. Starke sterische Wechselwirkungen bei **42** verhindern dann vermutlich den Wasserstoffatomtransfer von einem dritten Molekül **40** und somit die Bildung eines Trimers.

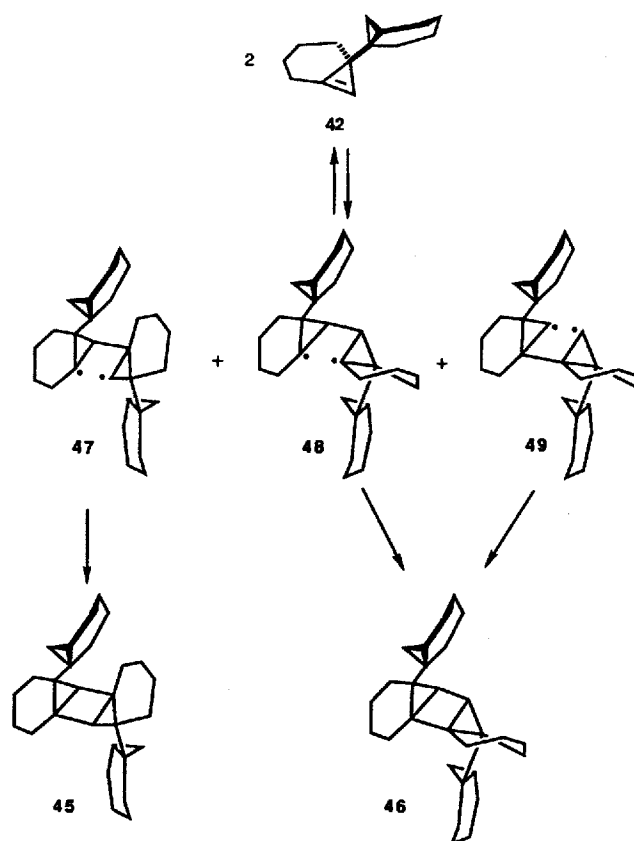
Das Cyclopropen **42** ist vermutlich wegen der sterischen Abschirmung durch die Bicycloheptyleinheit bemerkenswert stabil. Die Stabilisierung reaktiver Zwischenstufen aus bimolekularen

Reaktionen durch sterisch gehinderte Substituenten wird bekanntlich häufig verwendet, um reaktive Moleküle herzustellen<sup>[130, 131]</sup>.

Die Behandlung von **42** mit Sauerstoff führt zu den Oxidationsprodukten **43** und **44**. Die Bildung dieser unerwarteten Produkte kann über die im Schema gezeigten Carbene<sup>[132]</sup> sowie mit der direkten Reaktion von **42** mit molekularem Sauerstoff zu den Carbonylderivaten erklärt werden. Versuche, den genauen Reaktionsweg zu bestimmen, wurden nicht durchgeführt.

Wird das En-Dimer **42** unter striktem Sauerstoffausschluß langsam auf Raumtemperatur erwärmt, läßt sich eine weiße kristalline Verbindung isolieren, deren Massenspektrum auf das Tetramer von **40** hinweist. Dieser Verbindung wurde röntgenographisch die Struktur des Tricyclohexans **45** mit *trans,anti*-Konfiguration zugeordnet. Ein zweites, durch Röntgenstrukturanalyse als **46** identifiziertes Tetramer wird gebildet, wenn das mit Pentan verdünnte Dimer einige Tage bei Raumtemperatur belassen wurde. **45** und **46** sind Dimere von **42** und unterscheiden sich nur in der Konfiguration am Tricyclohexangerüst.

Schema 14 gibt eine plausible Erklärung für die Bildung der Tricyclohexane<sup>[133]</sup>: Zunächst könnte eine C-C-Verknüpfung

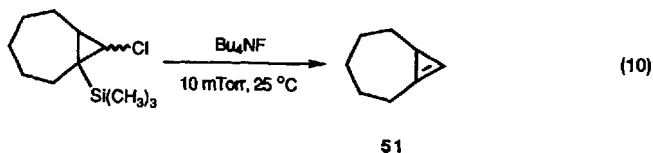


Schema 14. Dimerisierung von **42**.

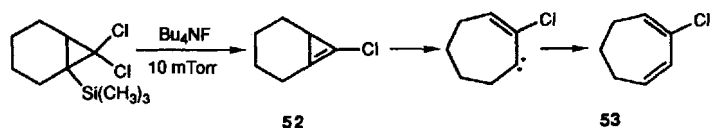
zu den Diradikalen **47**, **48** und **49** führen; **47** würde unter C-C-Bindungsbildung **45** und sowohl **48** als auch **49** die Verbindung **46** ergeben. Die Faktoren, die die Regiochemie dieser Dimerisierungen kontrollieren, sind offensichtlich genau abzuwogen, da die Diradikale annähernd gleich stabil sind.

Ein weiteres Tetramer, **50**, wurde bei der Dimerisierung von **42** in Tetrahydrofuran isoliert; die Tricyclohexane wurden dabei nicht gefunden. Der Mechanismus der Bildung von **50** ist nicht geklärt.

Andere 1,3-verbrückte Cyclopropene, einschließlich des überraschend stabilen Kohlenwasserstoffs **51**, lassen sich ebenfalls leicht synthetisieren [Gl. (10)]<sup>[129]</sup>.



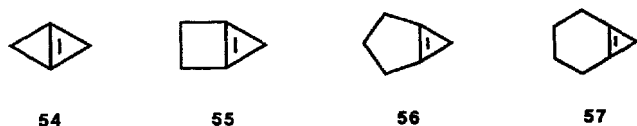
Anders als **40** lagert sich die bereits von Chan und Massuda<sup>[64]</sup> abgefangene Chlorverbindung **52** in der Gasphase quantitativ zum thermischen Ringöffnungsprodukt **53** um (Schema 15)<sup>[128]</sup>. Die im Schema gezeigte Cyclopropen-Vinylcarben-Umlagerung verläuft ungewöhnlich schnell, so daß auch bei  $-90^{\circ}\text{C}$  nur **53** nachzuweisen ist.



Schema 15. Synthese und Umlagerung von **52** in der Gasphase.

#### 4.4. 1,2-Verbrückte Cyclopropene

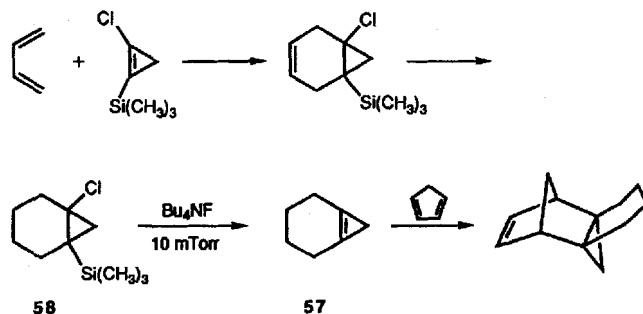
An 1,2-verbrückten Cyclopropenen besteht großes Interesse, da Rechnungen zufolge bei Verbindungen, in denen die Größe des überbrückenden Ringes so klein ist wie in **54–57**, die Pyramidalisierung wichtig wird<sup>[134]</sup>. Die berechneten Spannungs-



energien, Inversionsbarrieren sowie Bindungs- und Atomeigenschaften deuten darauf hin, daß Bicyclopenten **55** ein Übergangszustand bei der Kohlenstoffumordnung von Methylencyclobutyliden ist. Auch Bicyclobuten **54** sollte eine ungewöhnliche Struktur und Ladungsdichteverteilung aufweisen<sup>[135]</sup>. Die Cyclopropene **56** und **57** sollten – abgesehen von ihrer hohen Spannungsenergie – „normale“ Verbindungen sein.

Die Synthese von **56** und **57** gelang in Lösung durch Dehalogenierung von 1,5-Dihalogenbicyclo[3.1.0]hexanen bzw. 1,6-Dihalogenbicyclo[4.1.0]heptanen<sup>[61, 136]</sup>. Wurden die Cyclopropene mit Kaliumatomen im Argongasstrom oder mit festem Methylolithium auf Glashelices erzeugt, bildeten sich die thermischen Ringöffnungsprodukte Methylcyclopenten bzw. Methylcyclohexen<sup>[136]</sup>. Der weniger exotherme Weg zu **57** in der

Gasphase mit festem Fluorid ist besonders attraktiv, weil die Vorstufe **58** leicht durch katalytische Hydrierung des Diels-Alder-Addukts aus 1-Chlor-2-trimethylsilylcyclopropen<sup>[65]</sup> und 1,3-Butadien hergestellt werden kann (Schema 16).



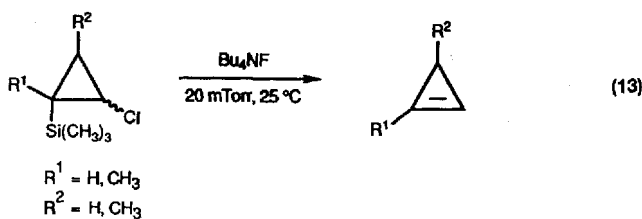
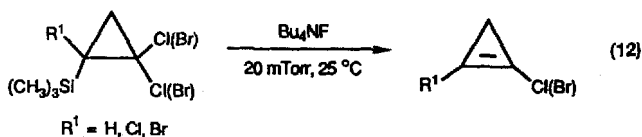
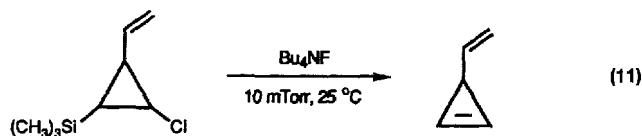
Schema 16. Synthese und Abfangreaktion von **57**.

Das kurzzeitige Auftreten von **57** in der Gasphase konnte durch eine Abfangreaktion mit Cyclopentadien bewiesen werden, nachdem **58** unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Synthese von **40** umgesetzt worden war (Schema 16)<sup>[12]</sup>.

Interessant ist, daß **57** ohne ein Abfangreagens das gleiche En-Dimer **42** gibt wie **40** sowie **42a**, ein Diastereomer von **42**. Versuche, die spektroskopischen Eigenschaften von **57** mit der Matrixisolation- und der Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie zu bestimmen, gelangen nicht.

#### 4.5. Andere einfache Cyclopropene

Wie wir zeigen konnten, ist die VGSR-Methode auf die Synthese einfacher Cyclopropene, die zu instabil sein könnten, um unter Normalbedingungen isoliert zu werden<sup>[127]</sup>, breit anwendbar. Ein weiteres Beispiel hierfür ist 3-Vinylcyclopropen [Gl. (11)]. Es gelang, diese instabile Verbindung zu synthetisie-

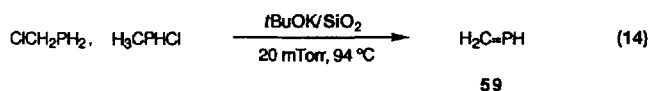


ren und einen Einkristall (Schmp. 181 K) mit der Methode von Boese et al.<sup>[115, 116]</sup> herzustellen, so daß sehr gute Daten für die Kristallstruktur erhalten werden konnten.

Auch andere einfache Cyclopropene einschließlich Cyclopropen selbst können hergestellt werden [Gl. (12) und (13)]. Obwohl die Halogencyclopropene [Gl. (12)] ebenso leicht in Lösung gebildet werden können<sup>[59, 60, 66, 137, 138]</sup>, ist es manchmal vorteilhaft, sie in Abwesenheit eines Lösungsmittels herzustellen.

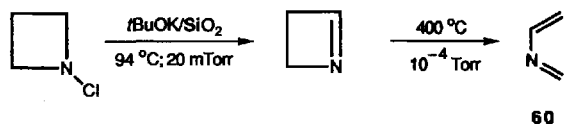
#### 4.6. Bildung reaktiver Zwischenstufen mit Heteroatomen

Phosphaethen **59**, die instabile Stammverbindung der Phosphaalkene, wurde sehr einfach durch Vakuum-Dehydrochlorierung von Chlormethylphosphan oder von 1-Chlorethylphosphan durch Kalium-*tert*-butylalkoholat auf Kieselgel gebildet [Gl. (14)]<sup>[139]</sup>.



Durch Kopplung der Vakuumapparatur mit einem Photoelektronenspektrometer konnte ein PE-Spektrum des in situ erzeugten **59** erhalten werden. Das PE-Spektrum läßt auf einen signifikanten energetischen Unterschied zwischen den <sup>2</sup>A'- und <sup>2</sup>A'-Ionenzuständen schließen, was eine erhöhte Reaktivität der Doppelbindung im Vergleich zum freien Elektronenpaar am Phosphor gegenüber Übergangsmetallen bedeuten würde.

Die Anwendung der VGSR-Methode auf die Eliminierung von HCl aus *N*-Chlorazetidin wurde ebenfalls beschrieben<sup>[140]</sup>. Das entstehende 1-Azetidin konnte durch Vakuum-Blitzlichtpyrolyse bei 400 °C und 10<sup>-4</sup> Torr in das labile Azadien **60** überführt werden (Schema 17). Über die Chemie dieses potentiell nützlichen Synthons gibt es derzeit keine Veröffentlichungen.



Schema 17. Dehydrochlorierung von *N*-Chlorazetidin und Pyrolyse des entstandenen 1-Azetidins.

#### 4.7. Zusammenfassung und Ausblick

Obwohl die Anwendung der VGSR-Methode bisher auf die wenigen in dieser Übersicht beschriebenen Reagentien beschränkt war, gibt es gute Gründe anzunehmen, daß zahlreiche weitere Reagentien an inerte Oberflächen adsorbiert und für Synthesen verwendet werden können. Beispielsweise könnten reaktivere Formen des „nackten“ Fluorids nützlich sein<sup>[141]</sup>. Einige vorläufige Ergebnisse legen nahe, daß auch die Peterson-Olefinierung mit der VGSR-Methode durchgeführt werden kann.

Schließlich profitiert das hier beschriebene Verfahren von den vielen anderen Vorteilen heterogener Reaktionen. Am wichtigsten ist vielleicht die erhöhte Eliminierungsgeschwindigkeit unter milden Bedingungen und die Möglichkeit, reaktive Verbindungen unter Bedingungen zu isolieren, unter denen ihre Chemie untersucht werden kann.

*Wir möchten unseren begabten und motivierten Kollegen danken, ohne deren Beiträge diese Übersicht nicht hätte geschrieben werden können. Dank gebührt auch den Professoren Roland Boese (Essen) für Röntgenstrukturanalysen und Rolf Gleiter (Heidelberg) für das Photoelektronen-Spektrum von 2,2'-Bicyclopropenyl. Für die finanzielle Förderung der hier vorgestellten Arbeiten danken wir den folgenden Einrichtungen: der National Science Foundation (USA), der Robert A. Welch Foundation, dem Petroleum Research Fund, verwaltet von der American Chemical Society, sowie der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Senior Scientist Award an W. E. B.*

Eingegangen am 21. September 1992 [A 938]  
Übersetzt von Dr. Kathrin-Maria Roy, Langenfeld

- [1] a) J. M. Denis, R. Niamayoua, M. Vata, A. Lablanche-Combiere, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 515; b) *Preparative Chemistry Using Supported Reagents* (Hrsg.: P. Laszlo), Academic Press, New York, **1987**; c) J. H. Clark, A. P. Kybett, D. J. Macquarrie, *Supported Reagents*, VCH, New York, **1992**.
- [2] W. E. Billups, L.-J. Lin, *Tetrahedron* **1986**, 42, 1575.
- [3] J. F. Liebman, A. Greenberg, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 311.
- [4] B. Halton, M. G. Banwell in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Part 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, Chichester, **1987**, Kap. 21, S. 1223.
- [5] F. L. Carter, V. L. Frampton, *Chem. Rev.* **1964**, 64, 497.
- [6] G. L. Closs, *Adv. Alicycl. Chem.* **1966**, 1, 53.
- [7] R. Breslow, R. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4426.
- [8] P. Weyerstahl in *The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides and Azides*, Suppl. D, Part 2 (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappaport), Wiley, Chichester, **1983**, S. 1451.
- [9] E. V. Dehmow, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 2317.
- [10] K. Komatsu, M. Arai, K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 91.
- [11] T. Niem, M. D. Rausch, *Org. Prep. Proc. Int.* **1976**, 8, 271.
- [12] O. Pelletier, K. Jankowski, *Can. J. Chem.* **1982**, 60, 2383.
- [13] R. A. Olofson, K. D. Lotts, G. N. Barber, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3779.
- [14] G. N. Barber, R. A. Olofson, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3783.
- [15] J. M. Birchall, K. Burger, R. N. Hazeldine, S. N. Nova, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2080.
- [16] P. B. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3061.
- [17] K. Komatsu, I. Tomioka, K. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 947.
- [18] M. Vincens, A. Dussauge, M. Vidal, *Tetrahedron* **1977**, 33, 2937.
- [19] M. Vidal, A. Dussauge, M. Vincens, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 313.
- [20] E. A. Shapiro, I. E. Dolgii, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim. Atseilena 5th 1975* **1975**, 68 [Chem. Abstr. **1981**, 94, 83858]; *Tezisy Dokl. Vses. Konf. Khim.* **1978**, 88, 190136.
- [21] I. E. Dolgii, G. P. Okonishnikova, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1979**, 822 [Chem. Abstr. **1979**, 91, 38959].
- [22] E. A. Shapiro, G. V. Lun'kova, A. O. Nefedov, I. E. Dolgii, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1981**, 2535 [Chem. Abstr. **1982**, 96, 142932].
- [23] G. Maier, M. Hoppe, H. P. Reisenauer, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 445; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 437.
- [24] G. N. Suvorova, M. I. Komendantov, *Zh. Org. Khim.* **1982**, 18, 1882 [Chem. Abstr. **1983**, 98, 71511].
- [25] V. E. Baikov, L. P. Danilkina, K. A. Oglobin, *Zh. Obshch. Khim.* **1981**, 51, 2156 [Chem. Abstr. **1981**, 95, 220097].
- [26] E. Wenkert, K. J. Chou, R. P. Hatch, *Synth. Commun.* **1977**, 7, 375.
- [27] A. J. Hubert, A. F. Noels, A. J. Anciaux, P. Teyssié, *Synthesis* **1976**, 600.
- [28] N. Petiniot, A. J. Anciaux, A. F. Noels, A. J. Hubert, P. Teyssié, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1239.
- [29] I. N. Dominin, E. F. Zhuravleva, N. V. Pronina, *Zh. Org. Khim.* **1978**, 14, 2323 [Chem. Abstr. **1979**, 90, 137423].
- [30] P. Dowd, P. Garner, R. Schappert, H. Irngartinger, A. Goldmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 455; *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4240.
- [31] C. Guiborel, R. Danion-Bougout, D. Danion, R. Carrie, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 441.
- [32] G. L. Closs, L. A. Closs, W. E. Boll, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 85, 3796.
- [33] W. M. Jones, U. H. Brinker in *Pericyclic Reactions*, Vol. 1 (Hrsg.: A. P. Marchand, R. E. Lehr), Academic Press, New York, **1977**, S. 126.
- [34] T. T. Coburn, W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5218.

- [35] H. E. Zimmerman, M. C. Hovey, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2331.
- [36] M. Franck-Neumann, C. Dietrich-Buchecker, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 671; Eur. Pat. Appl. 7828 [Chem. Abstr. **1981**, *94*, 175329].
- [37] W. Ando, Y. Hanyu, T. Takata, K. Ueno, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2216.
- [38] G. L. Closs, W. A. Boll, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3904.
- [39] G. L. Closs, H. Heyn, V. Dev, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 173.
- [40] H. Dürr, G. Klauk, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 332; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 347.
- [41] J. E. Baldwin, K. A. Black, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1029.
- [42] B. Coleman, M. Jones, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *168*, 393.
- [43] P. G. Gassman, J. J. Valcho, G. S. Proehl, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 231.
- [44] I. N. Domnin, E. F. Zhuravleva, V. L. Serebrov, R. R. Bekmukhametov, *Khim. Geterosikl. Soedin.* **1978**, 1091 [Chem. Abstr. **1979**, *90*, 6300].
- [45] M. I. Komendantov, R. R. Bekmukhametov, *Tezisy Dokl. Vses. Konf. Khim. Atsetilena 5th 1975* **1975**, 374 [Chem. Abstr. **1978**, *88*, 190677].
- [46] M. I. Komendantov, R. R. Bekmukhametov, I. N. Domnin, *Zh. Org. Khim.* **1978**, *14*, 759 [Chem. Abstr. **1978**, *89*, 23503].
- [47] C. L. Leach, J. W. Wilson, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4880.
- [48] M. W. Kett, R. P. Johnson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2523.
- [49] C. Dietrich-Buchecker, M. Franck-Neumann, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 751.
- [50] M. Franck-Neumann, M. Miesch, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1409; Eur. Pat. Appl. 25383 [Chem. Abstr. **1981**, *95*, 133192].
- [51] M. Franck-Neumann, M. Miesch, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2909.
- [52] M. Franck-Neumann, C. Dietrich-Buchecker, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 2797.
- [53] M. Franck-Neumann, J. J. Lohmann, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *2397*; *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 332; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 323.
- [54] G. L. Closs, K. D. Krantz, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 638.
- [55] N. Y. Dem'yanov, M. N. Doyarenko, *Izv. Ross. Akad. Nauk* **1922**, *16*, 297 [Chem. Abstr. **1926**, *20*, 2988]; *Chem. Ber.* **1925**, *58*, 220; *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Estestv. Nauk* **1929**, *7*, 653 [Chem. Abstr. **1930**, *24*, 1848].
- [56] A. Padwa, M. J. Pulver, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 783; A. Padwa, M. J. Pulver, R. J. Rosenthal, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 856.
- [57] W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. Y. Chow, *Org. Synth.* **1976**, *55*, 12.
- [58] W. E. Billups, W. Y. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4099.
- [59] M. S. Baird, W. Nethercott, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 605.
- [60] M. S. Baird, S. R. Buxton, J. S. Whitley, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 1509.
- [61] K. B. Wiberg, G. Bonneville, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5385.
- [62] J. Harnisch, O. Baumgärtel, G. Szeimies, M. V. Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3370.
- [63] G. Szeimies, J. Harnisch, O. Baumgärtel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5183.
- [64] T. H. Chan, D. Massuda, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3383.
- [65] W. E. Billups, L.-J. Lin, B. E. Arney, Jr., W. A. Rodin, E. W. Casserly, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3935.
- [66] B. R. Dent, B. Halton, A. M. F. Smith, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1621; B. R. Dent, Dissertation, Victoria University of Wellington, New Zealand, **1985**.
- [67] T. C. Shields, P. D. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5425.
- [68] K. B. Wiberg, R. K. Barnes, J. Albin, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 4994.
- [69] L. A. Paquette, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 733.
- [70] Beschreibung der Apparatur: R. H. Hauge, L. Fredin, Z. H. Kafafi, J. L. Margrave, *Appl. Spectrosc.* **1986**, *40*, 588.
- [71] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserly, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3698.
- [72] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3699.
- [73] G. Maier, M. Hoppe, K. Lanz, P. Reisenauer, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5645.
- [74] a) M. J. S. Dewar, M. C. Kohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2699; b) J. Gayoso, A. Boucekine, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1974**, *71*, 182; c) W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6941; d) R. P. Johnson, M. W. Schmidt, *ibid.* **1981**, *103*, 3244; e) H. Kollmar, F. Carrion, M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, *ibid.* **1981**, *103*, 5292; f) G. Buemi, A. Raudino, F. Zuccarello, *THEOCHEM* **1981**, *1*, 285; g) H. M. Rosenstock, J. Dannacher, J. F. Liebman, *Radiat. Phys. Chem.* **1982**, *20*, 7.
- [75] Übersicht: a) T. Eicher, J. L. Weber, *Top. Curr. Chem.* **1975**, *57*, 1. Für Versuche, den Stammkohlenwasserstoff zu synthetisieren, vgl. b) I. S. Krull, P. F. D'Angelo, D. R. Arnold, E. Hedaya, P. O. Schissel, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 771; c) O. L. Chapman, *Pure Appl. Chem.* **1974**, *40*, 511; d) W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. T. Chamberlain, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3771; e) W. E. Billups, A. J. Blakeney, N. A. Rao, J. D. Buynak, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3215; f) A. Weber, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 774.
- [76] M. A. Battiste, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 942.
- [77] W. M. Jones, J. M. Denham, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 944.
- [78] W. E. Billups, A. W. Moorehead in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1987**, Kap. 24, S. 1533.
- [79] I. Agrat, M. R. Pick, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4079.
- [80] G. Carnaggi, F. Gozzo, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 178.
- [81] P. Crabbé, R. Grezémkousky, L. Knox, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 789.
- [82] W. E. Billups, A. J. Blakeney, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7817.
- [83] W. E. Billups, L.-J. Lin, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 1683.
- [84] P. J. Stang, M. G. Mangum, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3854.
- [85] B. Martel, J. M. Hiriat, *Synthesis* **1972**, 201.
- [86] B. A. Hess, D. Michalska, L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1449.
- [87] a) A. Sabljic, N. Trinajstic, *Croat. Chem. Acta* **1978**, *51*, 249; b) W. C. Herndon, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 1459; c) K. Jug, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1344.
- [88] a) B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4179; b) J. Aihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, *56*, 1935; c) P. H. M. Budzelaar, E. Kraka, D. Cremer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 561.
- [89] F. Fratev, D. Bonchev, V. Enchev, *Croat. Chem. Acta* **1981**, *53*, 545.
- [90] T. D. Norden, S. W. Staley, W. H. Taylor, M. D. Harmony, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7912.
- [91] a) „Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions“: S. W. Benson, H. E. O'Neal, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (US Natl. Bur. Stand.)* **1970**, *21* (Februar); b) K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 312.
- [92] J. A. Pincock, R. J. Boyd, *Can. J. Chem.* **1977**, *55*, 2482.
- [93] W. E. Billups, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5084.
- [94] Übersichten: S. Winstein, *Spec. Publ. Chem. Soc.* **1967**, *21*, 5; P. M. Warner, *Topics in Nonbenzoid Aromatic Chemistry, Vol. 2*, Hirokawa, Tokyo, **1977**, S. 283; L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 114; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 106.
- [95] H. E. Simmons, T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5208; R. Hoffman, A. Imamura, G. D. Zeiss, *ibid.* **1967**, *89*, 5219.
- [96] Übersicht: H. Dürr, R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 591; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 559.
- [97] L. A. Hulshof, H. Wynberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2191.
- [98] M. F. Semmelhack, J. S. Foos, S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8637.
- [99] M. F. Semmelhack, J. S. Foos, S. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7325.
- [100] H. Dürr, B. Ruge, H. Schmitz, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 616; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, *12*, 577.
- [101] J. Kao, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 760.
- [102] Z. B. Maksic, K. Kovacevic, A. Mogus, *THEOCHEM* **1982**, *2*, 9.
- [103] S. P. Zil'berg, A. I. Ioffe, O. M. Nefedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1983**, 261 [Chem. Abstr. **1993**, *98*, 159839a].
- [104] M. J. S. Dewar, *The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1969**, S. 461.
- [105] K. J. H. Kruithof, R. F. Schmitz, G. W. Klumpp, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3073.
- [106] R. L. Danheiser, D. J. Carini, D. M. Fink, A. Basak, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 935.
- [107] I. Shavitt, D. W. Ewing, J. E. Del Bene, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9389.
- [108] J. B. Pedley, R. D. Naylor, S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, **1986**.
- [109] J. H. Potgieter, *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 280.
- [110] W. E. Billups, M. M. Haley, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1735; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1711.
- [111] R. Gleiter, W. Schäfer, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 369.
- [112] R. Hoffmann, A. Imamura, W. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1499; Übersichten: R. Hoffman, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 1; R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, *13*, 696; M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 245; K. D. Jordan in *Modern Models of Bonding and Delocalization* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. Greenberg), VCH, Weinheim, **1988**, S. 115; H. D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 283.
- [113] J. Spangert-Larsen, C. de Korsewagen, M. Eckert-Maksic, R. Gleiter, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 968; A. Greenberg, J. F. Liebman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 44.
- [114] R. Boese, D. Bläser, R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, W. E. Billups, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 743.
- [115] R. Boese, D. Bläser, N. Niederprüm, T. Miebach in *Organic Crystal Chemistry* (Hrsg.: J. Garbarczyk, D. W. Jones), Oxford University Press, Oxford, **1991**, S. 109.
- [116] D. Brodalla, D. Mootz, R. Boese, W. Osswald, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 316.
- [117] W. M. Stigliani, V. W. Laurie, J. C. Li, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 1890.
- [118] D. Nijvelt, Dissertation, Universität Groningen, **1985**.
- [119] A. de Meijere, M. Traetteberg, *J. Mol. Struct.* **1987**, *161*, 97.
- [120] Z. B. Maksic in *Theoretical Methods of Chemical Bonding, Part II* (Hrsg.: Z. B. Maksic), Springer, Berlin, **1990**, S. 137.
- [121] R. Boese, unveröffentlicht.
- [122] G. Maier, A. Schick, I. Bauer, R. Boese, M. Nussbaumer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2111.
- [123] F. Gröger, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1563; P. J. Garratt, D. Payne, A. Tsotinis, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *55*, 525.
- [124] A. Greenberg, J. F. Liebman, *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York, **1978**, S. 104.
- [125] M. M. Haley, Dissertation, Rice University, Houston, Texas, **1990**.
- [126] Eine Übersicht über diese Verbindungsklasse findet sich bei W. E. Billups, M. M. Haley, G.-A. Lee, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1147.

- [127] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 464.
- [128] W. E. Billups, G. A. Lee, B. E. Arney, Jr., K. H. Whitmire, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7980.
- [129] R. Breslow, P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 2729; Z. Yoshida, H. Miyahara, *Chem. Lett.* **1972**, 335.
- [130] Für einige Beispiele siehe R. L. Camp, F. D. Greene, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7349; J. K. Crandall, W. H. Machleder, *ibid.* **1968**, 90, 7347.
- [131] G. Maier, S. Pfriem, U. Schäfer, R. Matusch, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 552; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 520.
- [132] P. D. Bartlett, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3408; W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, **1964**, S. 58; N. H. Werstiuk, H. L. Casal, J. C. Scaiano, *Can. J. Chem.* **1984**, 62, 2391; M. Girard, D. J. Griller, *Phys. Chem.* **1986**, 90, 6801; J. C. Scaiano, W. G. McGimpsey, H. L. Casal, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1612.
- [133] 1,4-Diyle wurden früher herangezogen, um die Produkte der Cycloadditionen von Cyclopropenen zu erklären. Ein Beispiel findet sich bei A. Padwa, G. D. Kennedy, G. R. Newkome, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 137.
- [134] H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1210; W. Hehre, J. A. Pople, *ibid.* **1975**, 97, 6941.
- [135] K. B. Wiberg, G. Bonneville, R. Dempsey, *Isr. J. Chem.* **1983**, 23, 85.
- [136] K. B. Wiberg, D. R. Artis, G. Bonneville, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7969.
- [137] P. J. Garratt, A. Tsotinis, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 84.
- [138] M. S. Baird, H. H. Hussain, W. Nethercott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 1845; M. S. Baird, *Functionalized Cyclopropenes as Synthetic Intermediates (Top. Curr. Chem.* **1988**, 4).
- [139] S. Lacombe, D. Gonbeau, J.-L. Cabioch, B. Pellerin, J. M. Denis, G. Pfister-Guillouzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6964.
- [140] J. C. Guillemin, J. M. Denis, A. Lablache-Combier, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 468.
- [141] R. Schwesinger, R. Link, G. Thiele, H. Rotter, D. Honert, H.-H. Limbach, F. Männle, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1376; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1372.

... meine  
**ANGEWANDTE  
CHEMIE**  
gehört zu mir !



Willy P., Doktorand,

neue Routen zur Spitzenforschung  
erkundend - zuverlässige Orientierung gibt  
ihm sein ganz persönliches Exemplar der  
**ANGEWANDTEN**

Bestellen auch Sie gleich Ihr  
persönliches Abonnement der Angewandten!  
Anruf beim VCH-Leserservice genügt:  
0 62 01/ 606-199 (Fax -117).

