

weilige Spiro[2.5]octene **25a–c** in guten Ausbeuten (61–65%); durch direkte Kupplung von Iodbenzol mit Methylacrylat **24a** entstand Zimtsäuremethylester nur in Spuren. Dies zeigt, daß **22**, obwohl es ein tetrasubstituiertes Alken ist, in der intermolekularen Heck-Reaktion reaktiver ist (ca. 10mal) als ein Acrylat<sup>[16]</sup>. Unter geeigneten Bedingungen (C in Schema 4) reagierte auch Cyclohexenylnonaflut mit **22** zum erwarteten Dendralen **26** in 41 % Ausbeute. Die Diels-Alder-Reaktion von **26** mit Dimethylmaleat bei 35 °C führte zu den beiden möglichen Monoaddukten **28** und **29** im Verhältnis 2:1 (79 % Gesamtausbeute bezogen auf **26**). Es ist bemerkenswert, daß die höher substituierte Dien-Einheit in **26** mit ähnlicher Geschwindigkeit reagiert wie die andere. Vinyljodid und **22** gaben das recht empfindliche, neuartige Dendralen **23** in 43 % Ausbeute. Nach Zusatz von einem der Dienophile **24a–c** zur Reaktionsmischung vor der Aufarbeitung wurden die Monoaddukte **27a–c** bei Raumtemperatur isoliert. Erhitzte man eine Mischung aus **22**, Vinyljodid und einem der Dienophile **24a, b** in Gegenwart des Palladiumkatalysators, erhielt man direkt die Bisaddukte **30a, b**.

Methylencyclopropane sind also nicht nur hervorragende Reaktionspartner in intramolekularen [3 + 2]-Cycloadditionen<sup>[17a–c]</sup> und Pauson-Khand-<sup>[17d,e]</sup> sowie Diels-Alder-Reaktionen<sup>[17e,f]</sup>, sondern auch in Reaktionskaskaden aus Kupplungsreaktionen vom Heck-Typ und anschließenden Diels-Alder-Cycloadditionen.

Eingegangen am 23. Juni 1995 [Z 8127]

**Stichworte:** Cyclopropane · Dendralene · Kaskadenreaktionen · Palladiumverbindungen

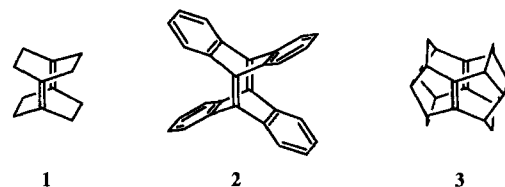
- [1] a) F. E. Meyer, K. H. Ang, A. G. Steinig, A. de Meijere, *Synlett* **1994**, 191–193; b) K. H. Ang, S. Bräse, A. G. Steinig, F. E. Meyer, A. Llebaria, K. Voigt, A. de Meijere, unveröffentlicht.
- [2] Die Methylencyclopropane **8**, **10** und **14** wurden in Anlehnung an bekannte Verfahren unter Anwendung einer Wittig-Olefinierung synthetisiert: a) G. Fournet, G. Balme, J. J. Barieux, J. Gore, *Tetrahedron* **1988**, **44**, 5821–5832; oder durch palladiumkatalysierte Substitutionen an 1-Ethenylcyclopropylhalogeniden: b) G. McGaffin, S. Michalski, A. Stolle, S. Bräse, J. Salaün, A. de Meijere, *Synlett* **1992**, 558–560.
- [3] a) R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, **12**, 146–151; b) *Org. React.* **1982**, **27**, 345–390; c) *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1985**; d) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, **106**, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, **33**, 2379–2411.
- [4] Alle neuen Produkte wurden durch IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie durch MS vollständig charakterisiert. Die Summenformeln der Verbindungen wurden durch Elementaranalyse oder Hochauflösungs-Massenspektrometrie bestätigt.
- [5] Über eine beschleunigte Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadienen mit Methylencyclopropan-Endgruppen wurde berichtet: D. Kaufmann, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1984**, **117**, 1128–1138.
- [6] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, **23**, 34–42.
- [7] Gekreuzt konjugierte Triene wie **7** werden als Anfangsglieder einer Reihe von gekreuzt konjugierten Polyenen aufgefaßt, die als „Dendralene“ bezeichnet werden. Übersichtsartikel: H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, **96**, 947–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, **23**, 947–958.
- [8] Eine erhöhte Reaktivität der Doppelbindung in Methylencyclopropanen wurde häufig festgestellt: a) P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* **1987**, **135**, 77–151, zit. Lit.; b) A. Stolle, H. Becker, J. Salaün, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1994**, **35**, 3517–3524.
- [9] Zu dieser Bezeichnung von Cyclisierungstypen siehe: a) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 734–736; Beispiel für eine metallvermittelte endo-trig-Cyclisierung: b) V. H. Rawal, C. Michoud, *J. Org. Chem.* **1993**, **58**, 5583–5584. c) Da das quartäre Kohlenstoffatom in einer Methylencyclopropan-Einheit eher sp<sup>2</sup>- als sp<sup>3</sup>-hybridisiert ist, sollte man eine Cyclisierung, bei der eine solche Einheit inkorporiert wird, eher mit *n-exo-dig* kennzeichnen.
- [10] Die leicht eintretenden Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropylcarbinylmetall- zu Homoallylmetall-Verbindungen sind gut dokumentiert: a) M. S. Silver, P. A. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, **82**, 2646–2647; b) P. A. Wender, H. Takahashi, B. Witulski, *ibid.* **1995**, **117**, 4720–4721; neuerer Übersichtsartikel: G. Dyker, *Angew. Chem.* **1995**, **107**, 2407–2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, **34**, 2223–2233.
- [11] Additionen an die proximale C-C-σ-Bindung von Methylencyclopropanen sind unter Nickel(0)-Katalyse erreicht worden: siehe Lit. [8a].

- [12] Intermolekulare Kupplungen in palladiumkatalysierten Enin-Cycloisomerisierungen traten in wenigen Fällen auf: B. M. Trost, C. Chan, R. Ruhter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, **109**, 3486–3487.
- [13] Übersichtsartikel über sequentielle Reaktionen: a) L.-F. Tietze, U. Beifuß, *Angew. Chem.* **1993**, **105**, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, **32**, 131–164. Solche Domino-Diels-Alder-Reaktionen wurden als „transmissive Cycloadditionen“ bezeichnet: b) O. Tsume, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, 1525–1528.
- [14] Bicyclopropylen **22** ist in drei einfachen Schritten in präparativen Mengen erhältlich: A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1993**, **58**, 502–505.
- [15] W. Oppolzer, C. Chapuis, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta* **1984**, **67**, 1397–1401.
- [16] Bezüglich des ersten Beispiels für eine intermolekulare Heck-Reaktion mit einem tetrasubstituierten Alken siehe: G. Dyker, J. Körning, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem.* **1993**, **105**, 1805–1807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, **32**, 1733–1735.
- [17] a) R. T. Lewis, W. B. Motherwell, M. Shipman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 948–950; b) S. A. Bapuji, W. B. Motherwell, M. Shipman, *Tetrahedron Lett.* **1989**, **30**, 7107–7110; c) H. Corlay, R. T. Lewis, W. B. Motherwell, M. Shipman, *Tetrahedron* **1995**, **51**, 3303–3318; d) Lit. [8b]; e) S. Bräse, S. Schömenauer, G. McGaffin, A. Stolle, A. de Meijere, *Chem. Eur. J.* **1996**, im Druck; f) T. Heiner, S. Michalski, K. Gerke, G. Kuchta, M. Buback, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 355–357.

## Oxidative Transformationen eines pyramidalisierten 1,5-Diens\*\*

Gerald Dyker\*, Jutta Körning, Peter G. Jones und Peter Bubenitschek

Bei pyramidalisierten Alkenen<sup>[1]</sup> befinden sich die olefinischen Kohlenstoffatome nicht in der Ebene der an sie gebundenen drei Atome. Die Abweichung von der idealen Geometrie für CC-Doppelbindungen kann dabei erheblich sein. Die pyramidalisierten 1,5-Diene **1**<sup>[2]</sup> und **2**<sup>[3]</sup> sowie die Käfigverbindung **3**<sup>[4]</sup> nehmen



eine Sonderstellung ein: Zu der für pyramidalisierte Alkene typischen besonderen Reaktivität gesellen sich zusätzliche Reaktionsmöglichkeiten durch die transannulare Wechselwirkung der parallel ausgerichteten π-Orbitale. Der kürzeste transannulare Abstand beträgt bei **2** lediglich 242 pm bei einem Pyramidalisierungswinkel  $\Phi$  von 35°<sup>[1b,3]</sup>; dadurch werden transannulare Additionsreaktionen ermöglicht<sup>[3c]</sup>.

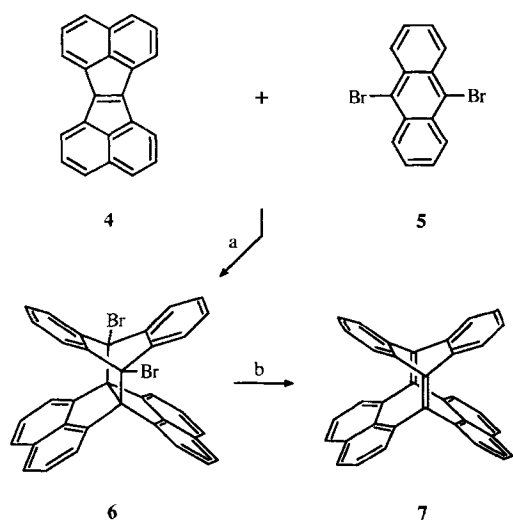
[\*] Dr. G. Dyker<sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. J. Körning  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig  
Telefax: Int. + 5 31/3 91-53 88

Prof. Dr. P. G. Jones, Dipl.-Chem. P. Bubenitschek  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

[+] Neue Anschrift:  
FB6 – Organische Chemie, Universität-GH Duisburg  
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg

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

Zur Synthese des pyramidalisierten Diens **7** sollte die kürzlich beschriebene Dienophilie des anellierten Pentalens **4** genutzt werden<sup>[5]</sup>. Die Diels-Alder-Reaktion mit 9,10-Dibromanthracen **5** liefert das Benzeno-verbrückte [4.3.3]Propellan **6**, das zur Umwandlung in das pyramidalisierte Dien **7** bereits geeignet funktionalisiert ist. Monolithierung von **6** sollte zu einer 1,4-Eliminierung von Lithiumbromid unter Beteiligung der gespannten zentralen CC-Einfachbindung des Propellan-Gerüsts führen. Das sterisch gehinderte Triphenylmethyl-lithium erwies sich als das Reagens der Wahl: **7** ist mit 79 % Ausbeute in Form farbloser Kristalle isolierbar (Schema 1)<sup>[6]</sup>. *n*-Butyllithium ist in diesem Fall als Lithierungsmittel nicht zweckmäßig, da es sich an das Dien **7** addieren kann. Zinkstaub in DMF bei 150 °C – bei der Synthese von **3** aus dem entsprechenden Dibromid ein geeignetes Reagens<sup>[7]</sup> – ist wegen der konkurrierenden zweifachen Hydrodehalogenierung weniger erfolgreich.



Schema 1. Synthese von **6** und **7**; a) 220 °C, 3 h, Ausb. 78 %; b) Triphenylmethyl-lithium, THF, Raumtemp., 4 h, Ausb. 79 %.

Die Röntgenstrukturanalyse belegt die Konstitution von **7** und läßt strukturelle Besonderheiten erkennen (Abb. 1)<sup>[8]</sup>. Die Länge der Doppelbindungen ist mit 134 pm zwar unauffällig, aber in der „Seitenansicht“ (Abb. 1 rechts) wird eine ausgeprägte Pyramidalisierung deutlich. Der Pyramidalisierungswinkel  $\Phi$  beträgt auf der Seite der Benzeno-Brücken 34,9° und entspricht dem bei der Vergleichsverbindung **2** ermittelten Wert. Auf der Seite der Naphthaleno-Brücken wird ein Pyramidalisierungswinkel von  $\Phi = 16,5^\circ$  bestimmt. Die Abstände zwischen den jeweils symmetrisch positionierten Olefin-Kohlenstoffatomen betragen 247,1 und 265,9 pm.

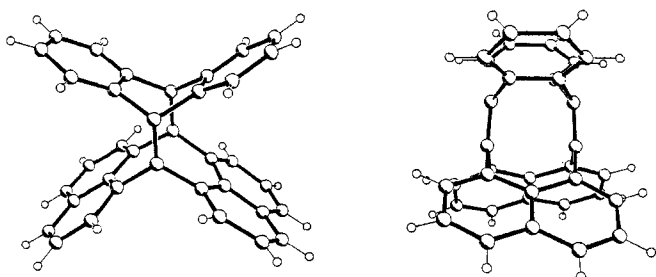
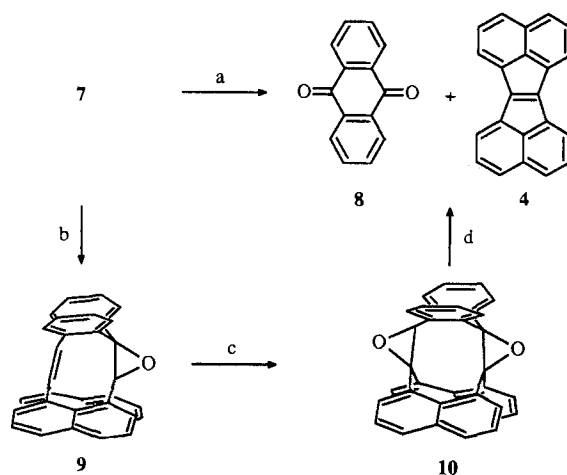


Abb. 1. Ansichten der Molekülstruktur von **7** im Kristall (willkürliche Radien)<sup>[8]</sup>.

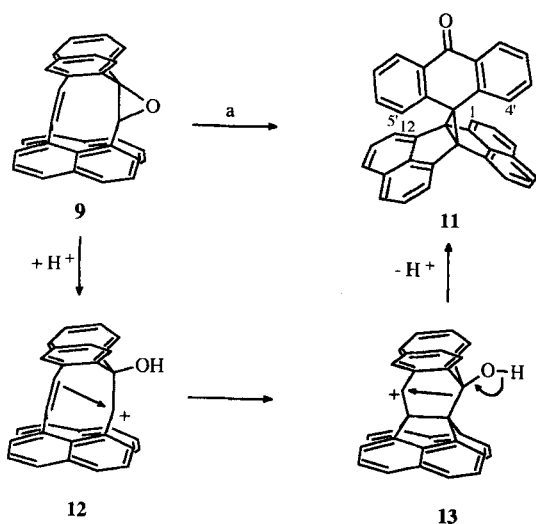
Während **1** von Sauerstoff spontan in sein Diepoxid umgewandelt wird<sup>[2]</sup>, ist **7** im Dunkeln gegenüber Luftsauerstoff kinetisch stabil. Eine Lösung in  $\text{CDCl}_3$  wird dagegen am Sonnenlicht innerhalb weniger Stunden vollständig oxidiert. Als Hauptprodukte werden dabei  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch das anellierte Pentalen **4** und Anthrachinon **8** identifiziert. Möglicherweise ist Singulett-Sauerstoff das oxidierende Agens; bei der Reaktion mit Rubren-endoperoxid<sup>[9]</sup> als thermische Quelle für Singulett-Sauerstoff (Xylol, 136 °C, 6 h) sind die Fragmentierungsprodukte **4** und **8** ebenfalls nachweisbar. Das Diepoxid **10** kommt dabei als reaktive Zwischenstufe nicht in Betracht, da **10** in  $\text{CDCl}_3$ -Lösung auch am Sonnenlicht stabil ist. Erst durch zweistündiges Erhitzen in Naphthalin bei 285 °C (Glasampulle) zerfällt **10** praktisch vollständig in **4** und **8** (Schema 2).



Schema 2. Oxidative Transformationen von **7**; a) Sonnenlicht, Luftsauerstoff,  $\text{CDCl}_3$ ; b) Aceton/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaHCO}_3$ , Oxone (2  $\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ , „in situ“-Bedingungen zur Bildung von Dimethyldioxiran), 15 °C, 40 min, Ausb. 55 %; c) 0,05 M Dimethyldioxiran in Aceton, Raumtemp., 16 h, Ausb. 80 %; d) Naphthalin, 285 °C, 2 h, Glasampulle.

Die Herstellung des Diepoxids **10** gelingt durch stufenweise Oxidation von **7** mit Dimethyldioxiran<sup>[10]</sup>. Das Monoepoxid **9** wird als Zwischenprodukt isoliert. Im Gegensatz zum Diepoxid **10**, das sich säulenchromatographisch sowohl mit Kieselgel als auch mit Aluminiumoxid (neutral) als stationäre Phase problemlos reinigen läßt, erweist sich das Monoepoxid **9** als äußerst labil gegenüber diesen Adsorbentien. Das Imprägnieren von Kieselgel mit **9** aus einer Dichlormethan-Lösung bei 40 °C bewirkt ebenso wie die adsorptive Filtration einer Toluol-Lösung über Aluminiumoxid (neutral) eine quantitative Umlagerung zum spiroanellierten [3.3.1]Propellan **11**. Wir nehmen an, daß im ersten Reaktionsschritt eine säureinduzierte Ringöffnung des Epoxids zum Carbenium-Ion **12** erfolgt. Ein transanularer Ringschluß zur reaktiven Zwischenstufe **13** leitet die abschließende kationotrope 1,4-Verschiebung einer Alkylgruppe unter Bildung des Cyclopropanrings von **11** ein (Schema 3)<sup>[11]</sup>. Nach semiempirischen Rechnungen (AM1) werden bei diesem Prozeß insgesamt ca. 13 kcal mol<sup>-1</sup> gewonnen.

Die Röntgenstrukturanalyse von **11** läßt die Anthron-Teilstruktur in einer ausgeprägten Boot-Konformation erkennen, ein Effekt, der auf die sterische Wechselwirkung der Wasserstoffatome H-4'/H-5' in „peri“-Position mit den Naphthalin-Einheiten zurückzuführen ist (Abb. 2). Im Falle des Spiro[anthracen-9,1'-cyclopropan]-10-ons ist das stabilste Konformer hingegen planar<sup>[12]</sup>. Im Einklang mit diesem Befund werden in den NMR-Spektren von **11** für die Naphthalin-Einheiten



Schema 3. Umlagerungsreaktion von 9; a) Kieselgel, 50 °C oder Aluminiumoxid (neutral)/Toluol, Raumtemp., Ausb. 96%.

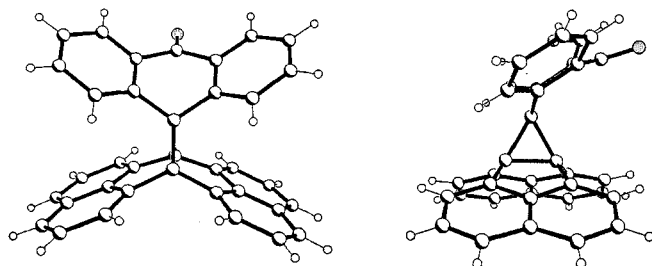


Abb. 2. Zwei Ansichten der Molekülstruktur von 11 im Kristall (willkürliche Radian) [8].

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten der Verbindungen 6, 7, 9, 10 und 11 [6]. <sup>1</sup>H-NMR-Messungen: 400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS; <sup>13</sup>C-NMR-Messungen: 100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

**6:** farblose Kristalle, Schmp. 329 °C (Zers.); <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 6.89 (m, 4 H), 7.35–7.44 (m, 8 H), 7.60 (m, 4 H), 8.22 („d“, „J“ = 6.9 Hz, 4 H); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 610/612/614 (0.3/0.6/0.3,  $M^+$ ), 530/532 (0.3/0.3), 452 (3), 334/336/338 (2/4/2), 277 (26), 276 (100), 176 (5)

**7:** farblose Kristalle, rasche Dunkelfärbung ab 200 °C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 6.76 (m, 4 H), 7.16 (m, 4 H), 7.30 (dd,  $J$  = 8.2, 7.0 Hz, 4 H), 7.46 (dd,  $J$  = 8.2, 1.1 Hz, 4 H), 7.52 (dd,  $J$  = 7.0, 1.1 Hz, 4 H); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 123.53 (d), 125.01 (d), 125.18 (d), 125.29 (d), 126.61 (s), 127.67 (d), 134.25 (s), 139.59 (s), 144.85 (s), 147.25 (s), 147.56 (s); UV/Vis (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 208 nm (4.940), 224 (sh, 4.736), 276 (3.926), 286 (3.984), 308 (3.991), 316 (3.971); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 452 (9,  $M^+$ ), 372 (8), 358 (7), 250 (10), 233 (10), 232 (15), 231 (94), 217 (16), 216 (100), 184 (35), 108 (20)

**9:** farblose Kristalle, Zers. ab 190 °C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 6.75–6.85 (m, 4 H), 7.10–7.16 (m, 4 H), 7.27–7.34 (m, 4 H), 7.44–7.50 (m, 4 H), 7.59 (dd,  $J$  = 7.0, 1.2 Hz, 2 H), 7.88 (dd,  $J$  = 7.1, 1.2 Hz, 2 H); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 469 (41), 468 (100,  $M^+$ ), 467 (21), 437 (26), 341 (23), 276 (51)

**10:** farblose Kristalle, Zers. ab 240 °C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 6.83 (m, 4 H), 7.14 (m, 4 H), 7.31 (dd,  $J$  = 8.2, 7.1 Hz, 4 H), 7.48 (dd,  $J$  = 8.2, 1.3 Hz, 4 H), 7.94 (dd,  $J$  = 7.1, 1.3 Hz, 4 H); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 485 (7), 484 (17,  $M^+$ ), 469 (12), 468 (31), 277 (23), 276 (100), 274 (16)

**11:** gelbe Kristalle, rasche Dunkelfärbung ab 200 °C; <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 6.34 („d“, „J“ = 7.8 Hz, 2 H, H-4',5'), 6.56 (m, 2 H), 6.90 (m, 2 H), 7.20 (m, 2 H), 7.41–7.45 (m, 4 H), 7.63 (m, 2 H), 7.67–7.72 (m, 4 H), 8.15 („d“, „J“ = 6.5 Hz, 2 H, H-1,12); <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  = 57.77 (s), 60.95 (s), 65.26 (s), 121.89 (d), 122.05 (d), 123.86 (d), 124.91 (d), 125.70 (d), 125.98 (d), 126.67 (d), 127.73 (d), 127.98 (d), 129.33 (d), 131.53 (s), 136.50 (s), 140.40 (s), 142.25 (s), 142.51 (s), 142.61 (s), 188.46 (s); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3047 cm<sup>-1</sup> (w), 3062 (w), 1672 (s), 1497 (s), 1301 (m), 933 (m), 784 (s), 773 (s), 703 (m); UV/Vis (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) = 220 nm (4.914), 228 (sh, 4.843), 276 (sh, 4.150), 296 (4.323), 306 (sh, 4.213), 314 (sh, 4.150), 320 (sh, 3.987), 330 (sh, 3.674); MS (70 eV):  $m/z$  (%): 469 (38), 468 (100,  $M^+$ ), 439 (12), 437 (15), 341 (14), 276 (21)

sechs unterschiedliche CH-Gruppen nachgewiesen; offenbar ist das Durchschwingen der Anthron-Einheit innerhalb der NMR-Zeitskala ebenfalls aus sterischen Gründen nicht möglich<sup>[13]</sup>. Das Dublett von H-4'/H-5' wird anisotrop hochfeldverschoben bei  $\delta$  = 6.34 registriert.

Dibromanthracen<sup>[5]</sup> soll in weiteren Untersuchungen als Synthesebaustein für Alkene mit ungewöhnlicher Struktur und Reaktivität eingehend getestet werden.

### Experimentelles

**6:** Eine zur Homogenität gemörserte Mischung aus 276 mg (1.00 mmol) 4 und 1.01 g (3.00 mmol) 5 werden unter Stickstoff in einem verschlossenen Reaktionsgefäß 3 h bei 220–225 °C umgesetzt (die Schmelztemperatur muß erreicht werden; bei 200 °C findet keine Umsetzung statt). Das überschüssige 5 entfernt man durch Sublimation bei 220 °C/0.1 Torr und reinigt den Rückstand durch Säulenchromatographie (Toluol/Kieselgel) sowie durch Kristallisieren aus CHCl<sub>3</sub>. Ausb.: 477 mg (78 %) 6.

**7:** Eine Lösung von 5.80 g (19.0 mmol) Triphenylmethan in 50 mL THF wird bei 0 °C mit 7 mL einer 15proz. *n*-Butyllithium/*n*-Hexan-Lösung versetzt. Nach 2 h Rühren fügt man 986 mg (1.60 mmol) 6 in 100 mL THF hinzu, rührt 4 h bei Raumtemp. und hydrolysiert mit 5 mL Ethanol und 100 mL Wasser. Nach dreimaligem Extrahieren mit je 150 mL Ether wird die vereinigte organische Phase über Kieselgel adsorptiv filtriert und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt digeriert man mit 400 mL Pentan, nimmt den Rückstand bei 60 °C in 300 mL Ethanol auf, filtriert adsorptiv über Kieselgel und kristallisiert fraktionierend aus Ethanol. Ausb. 572 mg (79 %) 7.

Eingegangen am 30. Mai,  
veränderte Fassung am 28. August 1995 [Z 8042]

**Stichworte:** Oxidationen · Propellane · Pyramidalisierte Alkene · Umlagerungsreaktionen

- [1] a) W. T. Borden, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1095–1109; b) R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3385–3389; c) P. Camps, M. Font-Bardia, F. Perez, X. Solans, S. Vazquez, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1011–1012; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 912–914, zit. Lit.
- [2] K. B. Wiberg, R. D. Adams, P. J. Okarma, M. G. Matturo, B. Segmüller, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2200–2206.
- [3] a) R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste, L. M. Trefonas, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4342–4343; b) R. C. Haddon, *ibid.* **1990**, *112*, 8217; c) R. Herges, H. Neumann, F. Hampel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1024–1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 993–995.
- [4] H. Prinzbach, K. Weber, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2329–2348; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2239–2257.
- [5] G. Dyker, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7241–7242.
- [6] Die neuen Verbindungen 6, 7, 9, 10 und 11 wurden mit spektroskopischen Methoden (IR, UV, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, MS) vollständig charakterisiert (ausgewählte Daten in Tabelle 1).
- [7] W.-D. Fessner, B. A. R. C. Murty, P. R. Spurr, R. Pinkos, J.-P. Melder, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1697–1717.
- [8] Kristallstrukturdaten: 7·CHCl<sub>3</sub> bei –130 °C: Monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a$  = 1305.4(4),  $b$  = 941.5(3),  $c$  = 2189.2(6) pm,  $\beta$  = 92.05(3)°,  $V$  = 2.6889(14) nm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\theta_{\max}$  = 25°,  $wR(F^2)$  = 0.309 für 4643 Reflexe,  $R(F)$  = 0.096. Farbloses Prisma, 0.6 × 0.2 × 0.2 mm<sup>3</sup> (geringere Präzision wegen der Anwesenheit von CHCl<sub>3</sub>). – 11 bei –100 °C: Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  = 1295.67(12),  $b$  = 1160.98(12),  $c$  = 1545.62(12) pm,  $\beta$  = 95.606(8)°,  $V$  = 2.3139(4) nm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\theta_{\max}$  = 25°,  $wR(F^2)$  = 0.092 für 4073 Reflexe,  $R(F)$  = 0.039. Gelbliche Tafel, 0.6 × 0.6 × 0.25 mm<sup>3</sup>. Die Kristalle wurden in Inertöl montiert; Mo $\alpha_K$ -Strahlung, Stoe-Stadi-4-Diffraktometer für 7, Siemens-P4-Diffraktometer für 11. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop auf  $F^2$  verfeinert (Programm SHELXL-93, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen); H-Atome wurden mit einem Riding-Modell berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-401893 für 7 bzw. CSD-401895 für 11 angefordert werden.
- [9] W. Adam, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 190–196.
- [10] a) R. W. Murray, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1187–1201; b) W. Adam, L. Hadjiarapoglou, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *164*, 45–62; c) W. Adam, J. Bialas, L. Hadjiarapoglou, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2377; d) G. Dyker, *J. Prakt. Chem.* **1995**, *337*, 162–163.
- [11] Zur Bildung eines Cyclopropan durch Umlagerung des Monoepoxids von Norbornadien: J. Meinwald, S. S. Labana, M. S. Chadha, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 582–585.
- [12] S. Rosenfeld, C. W. Tingle, I. Abdelmoty, J. P. Jasinski, J. E. Whittum, R. C. Woudenberg, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 751–753.
- [13] Nach semiempirischen Rechnungen (AM1) beträgt die Aktivierungsbarriere für das Umklappen der Anthron-Einheit ca. 23.6 kcal mol<sup>-1</sup>.