

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en als reaktive Zwischenstufe: Diels-Alder-Abfangreaktionen und Existenznachweis

Ursula Szeimies-Seebach¹⁾, Agnes Schöffler, Roland Römer
und Günter Szeimies*

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstr. 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 29. September 1980

Die Einwirkung von sperrigen Lithiumamiden oder Kalium-*tert*-butylat auf das 1-Chlortricycloheptan **3a** erzeugte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en (**7**) als kurzlebige Zwischenstufe, die sich mit reaktiven 1,3-Dienen wie Anthracenen, Furanen und Spiro[2.4]hepta-4,6-dien unter Bildung von [4.1.1]- und [3.1.1]Propellanen abfangen ließ. Durch Konkurrenzexperimente wurde nachgewiesen, daß **7** als freies Teilchen auftritt.

Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ene as a Reactive Intermediate: Diels-Alder Trapping Reactions and Proof of Existence

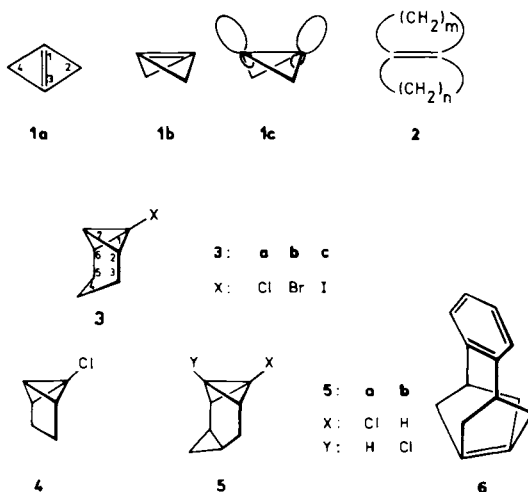
The reaction of bulky lithium amides or potassium *tert*-butoxide with 1-chlorotricycloheptane **3a** generated tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ene (**7**) as a short-lived intermediate which could be trapped with reactive 1,3-dienes like anthracenes, furans and spiro[2.4]hepta-4,6-diene forming [4.1.1]- and [3.1.1]propellanes. The existence of **7** as a free intermediate has been established by competition experiments.

A. Einführung

Für die Existenz des Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ens (**1a** oder **b**), des niedrigsten Homologen der kondensierten Brückenkopfolefine **2** mit der CC-Doppelbindung längs der Nullbrücke, gibt es bislang keine sicheren experimentellen Hinweise. Eine Reihe von Resultaten an jüngster Zeit deutet aber nachhaltig an, daß einige Vertreter von **1** als kurzlebige Zwischenstufen durchlaufen werden. Besonders die sich meist unter milden Reaktionsbedingungen vollziehenden nucleophilen Austauschreaktionen der 1-Halogentricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptane **3a** – **c**^{2–5)}, des 1-Chlortricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans (**4**)⁶⁾ und der 1-Chlortetracyclo[5.1.0.0^{3,5}.0^{2,8}]octane **5a** und **b**⁷⁾ mit Organolithiumbasen, Lithiumamiden und -sulfiden (mit letzteren aber nur in Gegenwart von sperrigen, wenig nucleophilen Hilfsbasen) zu den 1-ständig substituierten Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten lassen sich zwanglos nur über einen Eliminierungs-Additionsmechanismus erklären, bei dem die entsprechenden Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-ene als Zwischenstufen auftreten.

Theoretische Argumente stützen diese Annahme. Ausgiebige *ab-initio*-SCF-MO-Rechnungen an **1** haben ergeben, daß diese Molekel ein lokales Minimum auf der C₄H₄-Energiehyperfläche darstellt und daß ihm eine überraschende Struktur zukommt: **1** ist nach diesen Untersuchungen längs der CC-Doppelbindung abgewinkelt, hat also die Konstitution **1b**. Der Interplanarwinkel 2–1–3–4 beträgt 132°, **1b** ist um etwa 11 kcal/mol stabiler als das planare **1a**⁸⁾. Im gewinkelten **1b** nehmen C-1 und C-3 pyramidale Konfiguration an, die in **1c** wiedergegebenen

Basisorbitale erhalten dadurch partiellen s-Charakter und ihre Wechselwirkung führt zu einer „pyramidalisierten CC-Doppelbindung“⁹⁾.



Solche Doppelbindungen sind keineswegs neu. Sie sind im 1,2-Dehydrobenzol ebenso zu finden wie in Cycloalkinen mit Ringgrößen ≤ 9 ¹⁰⁾. *Greene* und Mitarbb. haben zwei Anthracen-Derivate mit pyramidalisierten CC-Doppelbindungen synthetisieren können, von denen eines röntgenographisch untersucht worden ist¹¹⁾. *Borden* und seiner Gruppe gelang es zudem, die Existenz des Brückenkopfolefins **6** als kurzlebige Zwischenstufe sicherzustellen¹²⁾, das ebenfalls dieses Strukturelement besitzt.

Pyramidalisierte Doppelbindungssysteme wie 1,2-Dehydrobenzol, ringgespannte Cycloalkine oder **6** weisen eine im Vergleich zu normalen Alkenen reduzierte Überlappung ihrer Basisorbitale auf, was eine verminderte Bindungsenergie und erhöhte Reaktivität nach sich zieht. Als Folge davon liefern die obengenannten Verbindungen mit geeigneten 1,3-Dienen recht gute Ausbeuten an Diels-Alder-Addukten^{10,12)}. Es war deshalb naheliegend, die uns zugänglichen Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate **1b** aus den entsprechenden 1-Halogenbicyclo[1.1.0]butanen in Gegenwart von 1,3-Dienen zu generieren, um die Fähigkeit dieser hochreaktiven Brückenkopfolefine zur Cycloaddition zu überprüfen.

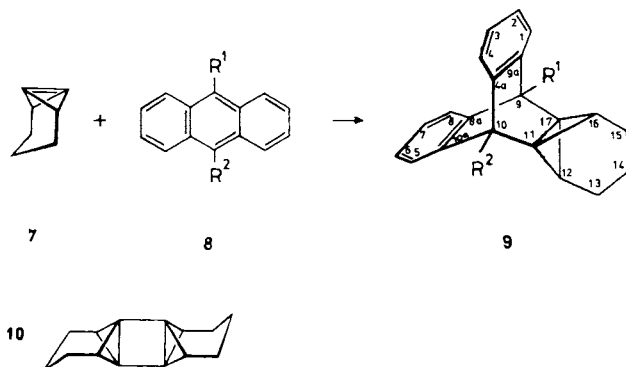
In dieser Arbeit berichten wir über Diels-Alder-Reaktionen des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-hept-1(7)-ens (**7**).

B. Anthracen-Addukte

Erfolgreiche Diels-Alder-Abfangreaktionen des Tricycloheptens **7** waren nur zu erwarten, wenn den für die Halogenwasserstoff-Eliminierung aus den 1-Halogentricycloheptanen **3** eingesetzten Basen geringe nucleophile Aktivität zukam. Nucleophile Basen würden nämlich mit dem 1,3-Dien um die reaktive Zwischenstufe konkurrieren. Lithiumdiisopropylamid (LDA), Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP) und auch Kalium-*tert*-butylat (KO-*t*-Bu) erwiesen sich als brauchbar. Als Lösungsmittel bewährte sich Tetrahydrofuran (THF), bei Verwendung von KO-*t*-Bu auch Dimethylsulfoxid (DMSO). Da Lithiumamide die 2-Position von THF bei Raumtemperatur rasch zu

metallieren vermögen¹³⁾, wurden beim Einsatz von LDA oder LTMP die Cycloadditionsversuche in diesem Lösungsmittel im Temperaturbereich von -40° bis -20°C durchgeführt.

Erzeugte man das Tricyclohepten **7** unter diesen Bedingungen aus **3a** in Gegenwart von Anthracen oder von Anthracenderivaten **8**, so ließen sich die Diels-Alder-Addukte **9** in den in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten isolieren¹⁴⁾.



Tab. 1. Substituentenschlüssel für **8** und **9**, isolierte Ausbeuten und ausgewählte ^{13}C - und ^1H -NMR-chemische Verschiebungen von **9** (δ -Werte in CDCl_3)

8, 9	a	b	c	d	e	f	g	h
R^1	H	OCH_3	CH_3	Cl	Br	CN	OCH_3	D
R^2	H	H	H	H	H	H	OCH_3	H
% Ausb. 9	31	34	44	14	5	0.7	5	11
C-9	46.7	88.5	45.8	80.3	76.5	49.1	86.5	
C-10	46.7	45.5	46.8	46.0	46.5	45.9	86.5	
C-11	22.6	20.3	23.4	26.4	29.0	23.4	22.6	
C-17	22.6	24.6	26.5	28.1	29.8	24.2	22.6	
C-12, 16	53.9	54.5	53.3	53.8	53.9	54.1	52.4	
10-H	4.60	4.47	4.54	4.53	4.58	4.62	—	
12, 16-H	2.18	2.27	2.21	2.35	2.42	2.25	2.39	

Die Konstitution der Addukte **9** folgte aus den analytischen und spektroskopischen Daten. Neben den Massenspektren waren die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren besonders aufschlußreich. In Tab. 1 ist eine Auswahl der ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Diels-Alder-Addukte **9** wiedergegeben.

Die Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von **9a** bei $\delta = 46.7$ und 53.9 war a priori nicht eindeutig. Die Synthese des Adduktes **9h** aus **7** und [9-D]Anthracen schaffte Klärung. Sein ^{13}C -NMR-Spektrum unterschied sich von demjenigen von **9a** signifikant in der Stärke des Signals bei $\delta = 46.7$, dessen Intensität etwa auf die Hälfte gesunken war.

Die Ergiebigkeit der Adduktbildung **9** scheint, wie Tab. 1 andeutet, weitgehend von der elektronischen Natur des 9-ständigen Substituenten am Anthracen abzuhängen: Elektronendonatoren (**8b** und **c**) und auch Wasserstoff (**8a**) liefern brauchbare Ausbeuten an **9**, während Elektronenakzeptoren (**8d, e, f**) nurmehr bescheidene Resultate

zulassen. Unerwartet ist das mäßige Ergebnis für **8g** trotz seiner beiden Methoxygruppen in 9,10-Stellung des Anthracens. Vermutlich ist hierfür die geringe Löslichkeit von **8g** in THF im gewählten Temperaturbereich von -40° bis -20°C verantwortlich. In einigen Fällen wurde die Ausbeute an **9** im Rohaddukt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt, wobei sich durchweg deutlich höhere Ausbeutewerte ergaben. Verluste traten besonders bei der Abtrennung von unverbrauchtem **8** aus dem Rohadduktmaterial auf, was meist durch Kugelrohrsublimation im Hochvakuum gelang. Die hierbei unvermeidliche thermische Belastung des Cycloadduktes war dem Erreichen einer befriedigenden Reinausbeute an **9** wenig förderlich.

Der Wechsel von THF/LDA zu DMSO/KO-*t*-Bu brachte keine Vorteile. Die Ergebnisse lagen stets unter denen der Tab. 1.

Die unbefriedigende Adduktbildung bei der Umsetzung von **3a** mit **8f** führt zu der Frage, welche Konkurrenzreaktion für **7** offensteht. Reaktive Brückenkopfolefine besitzen eine hohe Neigung zur Cyclobutan-Dimerisierung¹⁵. Im vorliegenden Fall würde ein solcher Prozeß zu **10** führen, das das Strukturelement eines [2.1.1]Propellans¹⁶ enthält. Die Umsetzung des Chlorids **3a** mit LDA in THF bei -30°C ohne Abfänger erbrachte aber ausschließlich polymeres Material, aus dem sich keinerlei Evidenz für **10** oder mögliche Isomerisierungsprodukte dieser interessanten Verbindung ableiten ließen.

Nichtflüchtige Harze waren ebenfalls das Resultat der Umsetzungen von **7** mit 1,3-Dienen, die sich gegenüber elektrophilen Olefinen als nicht ausgesprochen rasche Reaktionspartner erwiesen hatten¹⁷. 1,3-Butadien, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, 1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien und auch 1,3-Cyclohexadien lieferten mit **7** ebenso wenig Anzeichen für das Entstehen von Diels-Alder-Addukten wie Benzol, Thiophen oder Naphthalin. Auch die Umsetzung von Norbornadien mit **3a** und LDA in THF erbrachte keinerlei Hinweise für ein Homo-Diels-Alder-Addukt.

Die Cycloaddukte **9** enthalten das [4.1.1]Propellan-System als Bauelement, für das der Weg über die Diels-Alder-Reaktion der Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate bisher der einzige Zugang zu sein scheint. Die Röntgenanalyse von **9a**¹⁸ hat ein interessantes strukturelles Phänomen aufgedeckt: Die vier Substituenten der Brückenkopfatome C-11 (C-10, C-12, C-16 und C-17) und C-17 (C-9, C-11, C-12 und C-16) weisen – abweichend vom idealen Tetraeder – jeweils einseitig in den Raum. Moleküle, bei denen vier verbindige C-Atome außerhalb des Tetraeders liegen, der von den entsprechenden vier Substituenten gebildet wird ("inverted tetrahedron"¹⁹), sind zwar schon synthetisiert und auch röntgenspektroskopisch untersucht worden^{19,20}; das Ausmaß der Tetraederverzerrung an C-11 und C-17 in **9a** ist aber weit stärker ausgeprägt als an den bisher bekannten Beispielen.

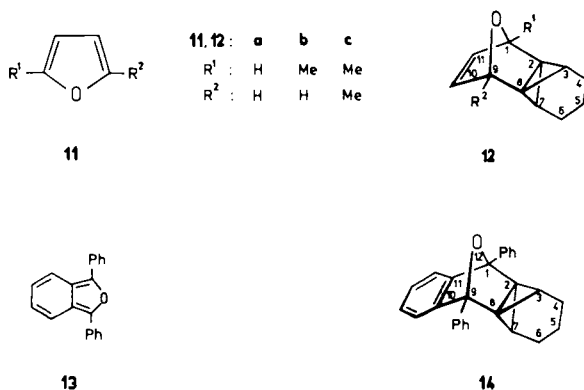
C. Furan-Addukte

Dehydrobenzol läßt sich mit Furan und seinen Derivaten in brauchbaren Ausbeuten abfangen¹⁰. Ähnliches trifft auch für das Tricyclohepten **7** zu. Die Reaktion von **3a** mit LDA in THF bei -20°C in Gegenwart von Furan (**11a**) lieferte nach wässriger Aufarbeitung das Diels-Alder-Addukt **12a** in einer Ausbeute von 47%²¹. Unter den gleichen Bedingungen erhielt man aus 2-Methylfuran (**11b**) bzw. 2,5-Dimethylfuran (**11c**) die Abfangprodukte **12b** bzw. **c** in Ausbeuten von 19 bzw. 53%. Die blaßgelben,

flüssigen Oxa[3.1.1]Propellane **12a–c** erwiesen sich als empfindliche Verbindungen, die bei Zutritt von Luftsauerstoff polymerisierten und durch Spuren elektrophiler Katalysatoren irreversibel verändert wurden.

Das aus Diphenylisobenzofuran (**13**) und **7** zu 42% isolierte kristalline Propellan **14**²¹⁾ war auch in Lösung deutlich weniger empfindlich gegen Luftsauerstoff als die Addukte **12**.

Die Konstitution von **12a–c** und **14** gründet sich neben den analytischen Daten besonders auf die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. In Tab. 2 sind die wichtigsten ¹³C- und ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen dieser Verbindungen zusammengefaßt, in Abb. 1 sind das ¹H- und das ¹³C-NMR-Spektrum von **14** wiedergegeben.



Tab. 2. Ausgewählte ¹³C- und ¹H-NMR-chemische Verschiebungen von **12a–c** und von **14** (δ -Werte in CDCl₃)

	12a ^{a)}	12b	12c	14
C-1	81.0	89.8	88.3	93.2
C-9	81.0	80.2	88.3	93.2
C-2	28.0	32.1	34.7	34.9
C-8	28.0	30.5	34.7	34.9
C-3	71.9	71.8	71.4	72.5
C-7	63.1	62.8	62.3	59.8
9-H	4.81	4.62	–	–
3-H	4.06	4.20	4.17	4.37
7-H	3.49	3.54	3.57	2.57

a) ¹³C-NMR-Daten in C₆D₆.

Auffallend im ¹H-NMR-Spektrum von **14** ist der große Unterschied von 1.80 ppm in den chemischen Verschiebungen des 3- und 7-ständigen Wasserstoffs. Für die Lage des 3-H-Signals bei tiefem Feld ist sicherlich die Sauerstoffbrücke verantwortlich, in deren Nähe das 3-H im Raum angeordnet ist. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen, erscheinen auch die 3-H-Signale in den ¹H-NMR-Spektren von **12a–c** im ähnlichen Bereich. Mit $\delta = 2.57$ erfährt hingegen das 7-H von **14** gegenüber den Oxa[3.1.1]propellanen **12a–c**

eine Hochfeldverschiebung von etwa 1.0 ppm. Dies dürfte auf den magnetischen Anisotropie-Effekt des an C-10 und C-11 kondensierten Benzolrings zurückzuführen sein. Am Molekülmodell von **14** wird klar ersichtlich, daß das 7-H im Hochfeldkegel des Aromaten liegt. Die Signale der 12- und 16-ständigen Protonen in den ^1H -NMR-Spektren der Anthracen-Addukte **9** erscheinen zwischen $\delta = 2.18$ und 2.39 (siehe Tab. 1) und unterliegen dem nämlichen Effekt.

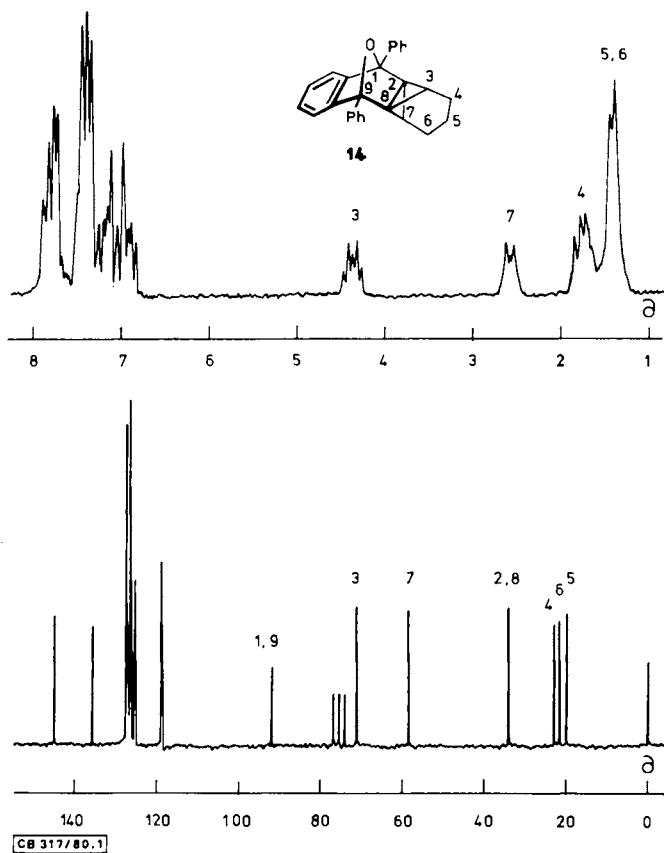


Abb. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum von **14** in CDCl_3

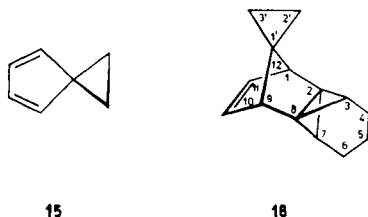
Die Signalformen von 3-H und 7-H im ^1H -NMR-Spektrum von **14** weisen auf eine Kopplung zwischen diesen beiden Protonen über vier Bindungen mit einer Kopplungskonstanten von 5.5 Hz. Fernkopplungen ähnlicher Größe zwischen dem 2- und dem 6-ständigen Proton wurden von *Christl* am Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en und einigen seiner Derivate beobachtet²²⁾.

Die Röntgenstrukturanalyse des Oxa[3.1.1]propellans **14**²¹⁾, die die vorgeschlagene Konstitution zweifelsfrei absichert, ließ erkennen, daß C-2 und C-8 dieses Moleküls ungewöhnlich starken Winkeldeformationen unterworfen sind. Beide Atome liegen au-

Berhalb des Tetraeders, den ihre vier Substituenten bilden; mit 0.40 Å ist der Abstand von C-2 zur Ebene C-1/C-3/C-7 deutlich größer als die vergleichbare Distanz in **9a**, die dort 0.32 Å betrug.

D. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-Addukt

Da das Tricyclohepten **7** aus dem Chlortricycloheptan **3a** durch Einwirkung starker Basen erzeugt wird, ist Cyclopentadien wegen seiner hohen Acidität als Dien-Komponente für die Diels-Alder-Reaktion mit **7** ungeeignet. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**15**) ist unter den Bedingungen der Erzeugung von **7** aus **3a** stabil; seine Qualität als Abfänger für **7** bewies das Dien **15** durch die Bildung des [3.1.1]Propellans **16** in einer Ausbeute von 38%²³). Das Addukt **16** teilte mit den Oxapropellanen **12a–c** die ausgeprägte Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff und elektrophilen Katalysatoren, die eine Reinigung des flüssigen Produktes sehr erschwerten.



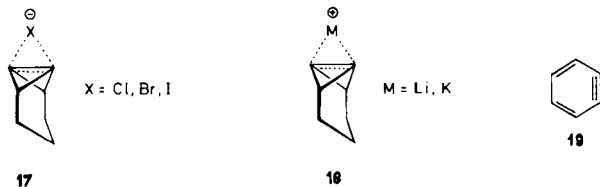
Die Konstitution von **16** basiert auf seinen spektroskopischen Daten, wobei wieder den NMR-Spektren besondere Bedeutung zukommt. Während der beträchtliche Unterschied in den ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen von C-3 und C-7 in den Oxapropellanen **12a–c** und **14** (8.6–12.7 ppm, siehe Tab. 2) in **16** auf 2.3 ppm schrumpft, vergrößert sich überraschenderweise der Unterschied in den ¹H-NMR-chemischen Verschiebungen für das 3-H und 7-H in diesem Molekül auf 1.21 ppm (zum Vergleich der nämliche Unterschied in **12a**: 0.57 ppm; in **12b**: 0.66 ppm; in **12c**: 0.60 ppm). Für dieses Phänomen sind vermutlich sterische Gründe verantwortlich. Aus dem Molekülmodell von **16** wird deutlich, daß sich die Protonen an C-3 und C-2' stark behindern (van-der-Waals-Effekt²⁴).

E. Existenznachweis für Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-en

Die Bildung der Propellane **9**, **12**, **14** und **16** aus den entsprechenden 1,3-Dienen und dem Chlorid **3a** mit Hilfe starker Basen ist ein wichtiger Hinweis für das Auftreten des Brückenkopfolefins **7**, als Existenzbeweis für **7** kann sie indes nicht gewertet werden. Hierzu müßten alle alternativen Reaktionswege der Ausgangskomponenten zu den Propellanen, die **7** umgehen, eindeutig ausgeschlossen werden – eine in der Praxis nicht zu bewältigende Aufgabe. Wir haben deshalb als Nachweis für das Auftreten von **7** als reaktive Zwischenstufe die Konkurrenz-Methode gewählt²⁵), die sich zur Existenzsicherung kurzlebiger Intermediate glänzend bewährt hat²⁶). 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**3a**), das entsprechende Bromid **3b** und das Iodid **3c** wurden in Gegenwart von LDA bei –20°C in THF mit einem Gemisch aus Diphenylisobenzofuran (**13**) und 9-Methoxyanthracen (**8b**) zur Reaktion gebracht. Aus den durch ¹H-NMR-Spektro-

skopie ermittelten Adduktanteilen an **14** und **9b** ließ sich nach dem geläufigen Verfahren (siehe Experimenteller Teil) die Konkurrenzkonstante K bestimmen ($K = k(\mathbf{14})/k(\mathbf{9b})$, wobei $k(\mathbf{14})$ und $k(\mathbf{9b})$ die RG -Konstanten für die Bildung der Addukte **14** und **9b** aus **7** und **13** bzw. **8b** bedeuten). Wenn das Tricyclohepten **7** als Zwischenstufe durchlaufen wird, dann sollten die Konkurrenzkonstanten K innerhalb der Fehlerbreite gleiche Werte annehmen, unabhängig davon, ob **3a**, **b** oder **c** als Ausgangsmaterial gewählt worden war.

Die Ergebnisse der Konkurrenzexperimente sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Aus ihr läßt sich eindeutig entnehmen, daß K unabhängig von der Wahl des Ausgangsprodukts **3** ist. Wichtig ist auch das Resultat der letzten Zeile der Tab. 3: bei Verwendung von $KO-t-Bu$ als Base bei etwas höherer Temperatur führt die Reaktion von **3a** mit den Abfängern **13** und **8b** zur gleichen Konkurrenzkonstanten. Somit wird die Bildung der Diels-Alder-Addukte weder durch das Halogenid im Ausgangsmaterial **3** noch durch das Anion oder Kation der Base sichtbar beeinflusst. Hieraus läßt sich schließen, daß das Tricyclohepten **7** als „freies Teilchen“ auftritt. Strukturen wie **17** oder **18**, bei denen ein Halogenid oder ein Alkalimetallion an die pyramidalisierte CC -Doppelbindung komplexiert ist, können ausgeschlossen werden. Auch Intermediate von geringerer Symmetrie, bei denen in **17** oder **18** das Halogenid oder das Metallkation näher an eines der beiden Brückenkopfatome heranrückt, sind mit dem Ergebnis der Tab. 3 unvereinbar. Ein alternativer Bildungsmechanismus für **9a**, den wir früher diskutiert haben¹⁴⁾ und der ohne das Tricyclohepten **7** auskommt, ist durch unsere Konkurrenzexperimente widerlegt.



Tab. 3. Konkurrenzkonstante K der Reaktion von **7**, generiert aus **3a**, **b** und **c**, mit **13** und **8b** in THF

3	Base	Temp. (°C)	$K(\mathbf{13}/\mathbf{8b})$
a	LDA	-20	7.7 ± 0.2
b	LDA	-20	7.5 ± 0.4
c	LDA	-20	7.8 ± 0.4
a	$KO-t-Bu$	+20	8.0 ± 0.2

F. Zur elektronischen Natur des Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1(7)-ens

Auch die elektronische Natur von **7** ließ sich durch Konkurrenzexperimente deutlicher sichtbar machen, als dies durch die Abhängigkeit der Addukttausbeute **9** vom 9-ständigen Substituenten am Anthracen **8** (siehe Tab. 1) zum Ausdruck gebracht wurde. In Tab. 4 sind einige rel. RG -Konstanten für die Addition von **7** an die entsprechenden Anthracene **8** zusammengefaßt. Zum Vergleich sind hier auch rel. RG -Konstanten

für die Diels-Alder-Addition von 1,2-Dehydrobenzol (**19**) an die entsprechenden Anthracene **8** wiedergegeben, die von *Klander* und *Criswell*²⁷⁾ bestimmt wurden.

Tab. 4. Rel. *RG*-Konstanten der Addition von **7** an Anthracene **8** in THF bei 20°C und rel. *RG*-Konstanten für 1,2-Dehydrobenzol an **8**^{a)}

8	a	b	c	d	g
<i>k</i> _{rel.} (7)	= 1.0	2.1	2.0	0.19	1.4
<i>k</i> _{rel.} (19)	= 1.0	–	4.0	–	2.7

a) Lit.²⁷⁾.

Unsere Messungen bestätigen den elektrophilen Charakter von **7**: elektronenliefernde Substituenten in 9-Stellung des Anthracens beschleunigen die Reaktion mit **7**, Chlor in dieser Position verlangsamt die Addition des Brückenkopfolefins nachhaltig. Interessant ist dabei der Vergleich mit den rel. *RG*-Konstanten des Dehydrobenzols **19**: auch hier spiegelt sich die elektrophile Natur von **19** in einem Anwachsen der rel. *RG*-Konstanten für **8c** und **g** gegenüber **8a** wider. Die Selektivität von **19** gegenüber den Anthracenen **8** scheint indes etwas größer zu sein als die des Tricycloheptens **7**. Die Versuchung ist groß, unter Anwendung des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips²⁸⁾ die geringe Selektivität von **7** mit einer gegenüber **19** erhöhten Reaktivität bei der Anthracen-Diels-Alder-Addition zu deuten und aus dieser erhöhten Reaktivität auch auf einen erhöhten elektrophilen Charakter von **7** gegenüber **19** zu schließen. Die zahlreichen Abweichungen von diesem Prinzip²⁸⁾ mahnen indes zur Vorsicht in der Interpretation.

G. Diskussion

Die erfolgreiche Bildung der Kleinringpropellane aus **3** und 1,3-Dienen unter Basenzusatz zusammen mit den im Kapitel E referierten Konkurrenzexperimenten lassen keinen Raum für Zweifel an der Existenz von **7** als reaktive Zwischenstufe. Noch nicht voll geklärt ist hingegen die Frage nach der elektronischen Struktur dieses Brückenkopfolefins. Bei der beträchtlichen Minderung der CC-Doppelbindungsenergie in **7** ist für dieses Molekül mit einem energetisch niedrig liegenden Triplett-Zustand zu rechnen, der, wenn nicht selbst Grundzustand, sich doch so nahe am Singulett-Grundzustand befinden könnte, daß seine Population unter den gewählten Reaktionsbedingungen keineswegs auszuschließen wäre. Die hier präsentierten Ergebnisse der Diels-Alder-Reaktionen von **7** lassen zwar keine eindeutige Entscheidung über die elektronische Struktur der reagierenden Spezies **7** zu. Die eingangs erwähnten, unter milden Bedingungen ablaufenden nucleophilen Additionsreaktionen an **7** deuten aber eher auf einen Singulett-Grundzustand für dieses Teilchen, den wir deshalb auch für die Diels-Alder-Reaktionen von **7** bevorzugen.

Unabhängig vom Singulett-Triplett-Problem des hochreaktiven Brückenkopfolefins **7** bleibt der synthetische Wert seiner Diels-Alder-Additionen unbestritten: die über **7** leicht zugänglichen [4.1.1]- und [3.1.1]Propellane gehören zu den am stärksten gespannten Vertretern dieser Substanzklasse, über deren reichhaltige Chemie gesondert zu berichten sein wird.

Wir danken Herrn *M. Steinhauser* für seine Mithilfe an einigen Experimenten. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

I. Ausgangsmaterialien

1. *Allgemeines*: Furan (**11a**), 2-Methylfuran (**11b**), 2,5-Dimethylfuran (**11c**) und die Mehrzahl der in dieser Arbeit verwendeten Anthracen-Derivate **8** waren kommerzielle Produkte. Käuflich erworben wurden weiterhin Diisopropylamin, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin, Kalium-*tert*-butylat (KO-*t*-Bu) und *n*-Butyllithium, letzteres als 1.5 M Lösung in *n*-Hexan, deren Gehalt vor Verwendung durch Doppeltitration nach *Gilman*^{29,30} überprüft wurde. 9-Methoxyanthracen (**8b**)³¹, 9,10-Dimethoxyanthracen (**8g**)³², Diphenylisobenzofuran (**13**)³³, Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**15**)^{34,35} und 1-Chlortricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (**3a**)³⁶ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

3a: ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 13.63 (d; C-7), 19.62 (t; C-3, C-5), 20.41 (t; C-4), 30.02 (s; C-1), 46.44 (d; C-2, C-6).

2. *1-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (3b)*³⁶: 185 ml einer 1.45 M Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (0.268 mol) wurden im Vak. vom Lösungsmittel befreit, der ölige Rückstand wurde in 150 ml wasserfreiem Ether aufgenommen. Zu dieser Lösung fügte man 25.0 g (0.266 mol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan^{37,38} und bewahrte die Mischung unter Reinstickstoff 24 h bei Raumtemp. auf. Das teilweise ausgefallene Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyllithium wurde durch Zugabe von 100 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) gelöst und diese Lösung langsam zu einer gerührten und im Eisbad gekühlten Suspension von 65.0 g (0.277 mol) *p*-Toluolsulfonylbromid³⁹ in 150 ml wasserfreiem THF getropft. Man rührte die Mischung anschließend noch 1 h bei Raumtemp., goß den Kolbeninhalt dann auf 1 kg Eis und extrahierte die organischen Anteile dreimal mit je 300 ml Ether. Die gereinigten Etherauszüge wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel anschließend bei Normaldruck bis zu 70 °C Badtemp. entfernt und die flüchtigen Anteile des Rückstandes bei 0.001 Torr/ bis 70 °C Badtemp. in eine mit Trockeneis/Aceton gekühlte Vorlage destilliert. Die Fraktionierung des Kondensats über eine 25-cm-Vigreux-Kolonnen lieferte 20.8 g (45%) **3b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 58–60 °C/12 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (enges m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.93 (m; 1H, 7-H), 2.83 (enges m; 2H, 2-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.71 (d; C-7), 19.55 (t; C-3, C-5), 20.17 (t; C-4), 23.10 (s; C-1), 47.27 (d; C-2, C-6).

C₇H₉Br (173.1) Ber. C 48.58 H 5.24 Gef. C 49.47 H 5.55

3. *1-Iodtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (3c)*³⁶: Zu einer Lösung aus 20.3 g (80.0 mmol) Iod in 120 ml wasserfreiem Ether tropfte man innerhalb von 10 min unter Rühren, Eisbadkühlung und Reinstickstoffatmosphäre eine Lösung aus 1-Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyllithium in 50 ml Ether, bereitet aus 10.0 g (106 mmol) Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan und 69.3 ml 1.53 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan (106 mmol), wie bei **3b** beschrieben. Nach 30 min gab man zur Reaktionslösung 100 ml Wasser, trennte die etherische Phase ab und erhielt nach Trocknen mit Natriumsulfat/Kaliumcarbonat (1:1) und destillativer Aufarbeitung 4.75 g (27%) **3c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 29–32 °C/0.1 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.33 (enges m; 6H, 3-H₂, 4-H₂, 5-H₂), 1.73 (t, *J* = 3 Hz; 1H, 7-H), 2.63 (enges m; 2H, 2-H, 6-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = –15.89 (s; C-1), 13.81 (d; C-7), 19.55 (t; C-3, C-5), 20.06 (t; C-4), 48.56 (d; C-2, C-6).

C₇H₉I (220.1) Ber. C 38.41 H 4.12 Gef. C 38.88 H 4.28

4. *Lithiumdiisopropylamid (LDA) und Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid (LTMP)*: Zu einer Lösung aus *n*-Butyllithium in *n*-Hexan in einem Schlenk Kolben tropfte man unter magnetischem Rühren und Kühlung in einem Aceton-Trockeneis-Bad 1.05 bis 1.10 Moläquiv. Diisopropylamin oder 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) und entfernte anschließend das Solvens im Vak. aus einem 15°C-Bad, wobei das Lithiumdiisopropylamid als farbloses Pulver, das Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid als gelbe, harzartige Masse zurückblieb. Man löste das Amid in der gewünschten Menge wasserfreiem THF und verwendete die Lösung unmittelbar darauf.

II. Allgemeine Arbeitsweise zur Darstellung von [4.1.1]- bzw. [3.1.1]Propellanen aus **3a** und 1,3-Dienen

Zu der auf -78°C gekühlten Lösung aus LDA oder LTMP in THF gab man im Stickstoffgenstrom das entsprechende 1,3-Dien, wobei die Molmenge des Abfängers je nach seiner Löslichkeit in THF und seiner Flüchtigkeit stark variierte, jedoch stets mindestens der von **3a** entsprach. Flüssige Diene wurden ohne Solvens zur Base getropft, feste Abfänger löste man meist im gerade ausreichenden Volumen THF und gab sie tropfenweise zur gekühlten Basenlösung. Man ließ das Kühlbad auf -40°C kommen und tropfte dann langsam zu der Mischung aus Base und Abfänger eine etwa 10proz. Lösung aus **3a** in THF. Hierbei verfärbten sich die ursprünglich farblosen bis gelben Ansätze nach Dunkelblau bis Schwarz. Nach beendeter Zugabe von **3a** rührte man noch 30 min bei 0°C, entfernte anschließend das THF und andere flüchtige Anteile aus einem +10°C-Bad im Vak., fügte zum Rückstand 100 ml Ether und unter Rühren und Eisbadkühlung 100 ml Wasser, trocknete die abgetrennte Etherphase über Magnesiumsulfat und zog das Solvens im Vak. ab. Bei Verwendung von LTMP als Base enthielt der Rückstand bedeutende Anteile TMP, das im Hochvak. (40-60°C-Bad/0.001 Torr) entfernt wurde. Aus dem so erhaltenen Rohmaterial ließen sich die Propellane durch Hochvakuum-Destillation, Hochvakuum-Sublimation oder Kristallisation rein isolieren.

Mit KO-*t*-Bu als Base war es günstig, das Verhältnis **3a**: KO-*t*-Bu etwa 1:10 zu wählen. Die Umsetzungen erfolgten innerhalb 16-24 h bei 20°C, die Aufarbeitung entsprach der oben angegebenen Prozedur.

III. Anthracen-Addukte

1. *Anthracen (8a)*¹⁴: Zu 29.3 mmol LTMP in 35 ml THF, das in einem Schlenk Kolben im Aceton-Trockeneisbad gehalten wurde, gab man 6.94 g (38.9 mmol) festes **8a** und 30 ml THF. Zu dieser Suspension tropfte man unter intensivem magnetischem Rühren innerhalb von 2 h 2.50 g (19.5 mmol) **3a** in 20 ml THF und arbeitete nach der oben angegebenen Vorschrift auf. Das unverbrauchte **8a** löste sich beim Aufnehmen des Reaktionsgutes in Ether nur teilweise; es wurde durch Filtration entfernt. Nach Abziehen des TMP im Hochvak. (Bad bis 50°C/0.001 Torr) wurde das noch vorhandene **8a** in einer Kugelrohrdestillations-Apparatur bei 0.001 Torr bis 110°C langsam absublimiert. Zwischen 120 und 135°C Ofentemp. kristallisierten anschließend in der kalten Zone 1.63 g (31%) *9,10-Dihydro-9,10-([1',7']-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen (9a)* als farblose Masse vom Schmp. 149-155°C. Reinigung aus *n*-Pentan lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 160-162.5°C.

IR (KBr): 3030, 2946, 2869, 1460, 1166, 971, 943, 916, 791, 763, 743 cm⁻¹. - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.26 (enges m; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.18 (enges m; 2H, 12-H, 16-H), 4.60 (s; 2H, 9-H, 10-H), 7.15 (AA'BB'-System; 8H, Aromaten-H). - ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.16 (t; C-14), 22.41 (t; C-13, C-15), 22.55 (s; C-11, C-17), 46.68 (d; C-9, C-10), 53.91 (d; C-12, C-16), 124.78 und 125.91 (2 d; C-1, C-4, C-5, C-8 und C-2, C-3, C-6, C-7), 141.21 (s; C-4a, C-8a, C-9a, C-10a). - MS (70 eV): *m/e* = 270 (63%, M⁺), 255 (17), 242 (24), 241 (28), 229 (23), 215 (23), 202 (13), 178 (100), 152 (10), 126 (13).

C₂₁H₁₈ (270.4) Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 93.56 H 6.76 Molmasse 265 (dampfdruckosmometr. in C₆H₆)

2. *9-Methoxyanthracen* (**8b**): Zur Lösung aus 58.4 mmol LTMP und 8.29 g (39.8 mmol) **8b** in 100 ml THF tropfte man unter Rühren innerhalb von 2 h bei -40°C (Bad) 5.00 g (38.9 mmol) **3a** in 20 ml THF. Nach der üblichen Aufarbeitung und nach Entfernen des TMP lieferte die Hochvak.-Destillation des Rohproduktes neben einer Fraktion mit Sdp. $100-140^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr, die vorwiegend aus **8b** bestand, 4.05 g (34%) *9,10-Dihydro-9-methoxy-9,10-([1',7']-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}])heptanoanthracen* (**9b**) als gelbliche Kristallmasse vom Sdp. $140-165^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr, die aus n-Pentan farblose Kristalle vom Schmp. $134-135^{\circ}\text{C}$ lieferte.

IR (KBr): 2941, 1449, 1087, 1007, 763, 754 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20-1.62$ (m; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.27 (enges m; 2H, 12-H, 16-H), 3.89 (s; 3H, OCH₃), 4.47 (s; 1H, 10-H), 6.92–7.48 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.04$ (t; C-14), 20.30 (s; C-11), 22.19 (t; C-13, C-15), 24.60 (s; C-17), 45.45 (d; C-10), 52.97 (q; OCH₃), 54.45 (d; C-12, C-16), 88.49 (s; C-9), 121.70 (d), 125.87 (d), 126.02 (d), 140.30 (s), 141.75 (s). – MS (70 eV): $m/e = 300$ (86%, M⁺), 269 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}$ (300.4) Ber. C 87.96 H 6.71 Gef. C 88.09 H 6.48

Aus einem gleichen Ansatz an **8b** und **3a** und 10 Moläquivv. KO-*t*-Bu in 100 ml DMSO isolierte man **9b** zu 26%.

3. *9-Methylanthracen* (**8c**): Zu 58.4 mmol LTMP und 7.48 g (38.9 mmol) **8c** in 75 ml THF tropfte man bei -40°C unter Rühren während 3.5 h 5.00 g (38.9 mmol) **3a** in 25 ml THF. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das von TMP befreite Rohmaterial in 15 ml Ether aufgenommen. Hierbei kristallisierten 3.21 g *9,10-Dihydro-9-methyl-9,10-([1',7']-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}])heptanoanthracen* (**9c**) in blaßgelben Nadeln vom Schmp. $141.5-145^{\circ}\text{C}$. Aus der Mutterlauge ließen sich durch Kugelrohr-Destillation weitere 1.71 g **9c** mit Sdp. $125-135^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr als blaßgelbe Kristallmasse vom Schmp. $131-140^{\circ}\text{C}$ isolieren. Die Gesamtmenge an **9c** (4.92 g, 44% Ausb.) wurde aus n-Pentan gereinigt. Die farblosen Kristalle von **9c** schmolzen zwischen 144 und 145°C .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (enges m; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.07 (s; 3H, CH₃), 2.21 (enges m; 2H, 12-H, 16-H), 4.54 (s; 1H, 10-H), 6.98–7.33 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.56$ (q; CH₃), 20.17 (t; C-14), 22.54 (t; C-13, C-15), 23.40 (s; C-11), 26.51 (s; C-17), 45.81 (s; C-9), 48.78 (d; C-10), 53.25 (d; C-12, C-16), 121.89 (d), 124.49 (d), 125.49 (d), 125.69 (d), 141.53 (s), 143.84 (s). – MS (70 eV): $m/e = 284$ (100%, M⁺), 269 (81), 192 (29).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}$ (284.4) Ber. C 92.91 H 7.09 Gef. C 92.96 H 7.04

4. *9-Chloranthracen* (**8d**): Zu einer Suspension aus 70.8 mmol LTMP und 10.0 g (47.0 mmol) **8d** in 50 ml THF tropfte man bei -40°C unter Rühren während 3 h 6.06 g (47.1 mmol) **3a** in 30 ml THF. Nach der üblichen Aufarbeitung kristallisierten aus dem Rohöl bei Etherzugabe 5.40 g unverbrauchtes **8d**. Aus dem Rückstand der Mutterlauge entfernte man das restliche **8d** in der Kugelrohr-Destillationsapparatur (Ofen bis $130^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr). Das zurückbleibende braune Harz wurde in 10 ml heißem Chloroform gelöst; beim Abkühlen schied sich hieraus 1.98 g (14%) *9-Chlor-9,10-dihydro-9,10-([1',7']-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}])heptanoanthracen* (**9d**) als hellgelbe Kristalle vom Schmp. $176-179^{\circ}\text{C}$ aus. Weitere Reinigung aus Chloroform erhöhte den Schmp. auf $178-179^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3022, 2940, 2851, 1459, 1159, 985, 920, 765, 756, 748 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10-1.47$ (m; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.35 (enges m; 2H, 12-H, 16-H), 4.53 (s; 1H, 10-H), 7.03–7.25 (m; 6H, Aromaten-H), 7.48–7.75 (m; 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.01$ (t; C-14), 22.05 (t; C-13, C-15), 26.38 (s; C-11), 28.09 (s; C-17), 45.96 (d; C-10), 53.78 (d; C-12, C-16), 80.27 (s; C-9), 123.41 (d), 124.22 (d), 126.40 (d), 126.90 (d), 140.02 (s), 140.38 (s). – MS (70 eV): $m/e = 304$ (60%, M⁺), 269 (100), 253 (20), 241 (20), 239 (20), 228 (18), 212 (37), 126 (14).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}$ (304.8) Ber. C 82.75 H 5.62 Gef. C 82.55 H 5.62

5. *9-Bromanthracen* (**8e**): Zu einer Suspension aus 58.4 mmol LTMP und 10.0 g (38.9 mmol) **8e** in 100 ml THF tropfte man bei -40°C unter Rühren während 3.5 h 5.00 g (38.9 mmol) **3a** in 40 ml THF. Nach der üblichen Aufarbeitung und nach Sublimation des unverbrauchten **8e** aus dem Rohaddukt in der Kugelrohr-Destillationsapparatur (Ofen bis $130^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr) wurde der Rückstand in 10 ml siedendem Chloroform gelöst. Beim Abkühlen auf 0°C kristallisierten 0.74 g (5%) *9-Brom-9,10-dihydro-9,10-([1',7']-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen* (**9e**) als hellbraune Nadeln von Schmp. $193-195^{\circ}\text{C}$. Weitere Reinigung aus Cyclohexan lieferte blaßgelbe Quader vom Schmp. $196-198.5^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3030, 2941, 2857, 1456, 1153, 981, 909, 762, 755, 746 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.10-1.55$ (breites s; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.42 (enges m; 2H, 12-H, 16-H), 4.58 (s; 1H, 10-H), 7.08–7.38 (m; 6H, Aromaten-H), 7.62–7.93 (m; 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.05$ (t; C-14), 22.06 (t; C-13, C-15), 28.99 (s; C-11), 29.80 (s; C-17), 46.45 (d; C-10), 53.86 (d; C-12, C-16), 76.52 (s; C-9), 124.15 (d), 125.78 (d), 126.50 (d), 127.12 (d), 140.14 (s), 140.43 (s). – MS (70 eV): $m/e = 350, 348$ (40%, M⁺), 269 (100), 253 (22), 228 (24).

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Br}$ (349.3) Ber. C 72.22 H 4.91 Gef. C 72.36 H 5.02

6. *Anthracen-9-carbonitril* (**8f**): Zu einer Suspension aus 70.8 mmol LTMP und 10.0 g (49.2 mmol) **8f** in 50 ml THF tropfte man bei -40°C unter Rühren während 3 h 6.32 g (49.1 mmol) **3a** in 30 ml THF. Nach der üblichen Aufarbeitung und nach Entfernen des TMP im Hochvak. (Bad bis $60^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr) wurde der Rückstand zweimal mit je 50 ml n-Pentan ausgekocht. Das in diesem Solvens unlösliche Material enthielt laut $^1\text{H-NMR}$ -Analyse kein Diels-Alder-Addukt. Die Pentan-Extrakte wurden vom Solvens befreit, das in der verbleibenden Kristallmasse vorhandene **8f** durch Sublimation in der Kugelrohr-Destillationsapparatur bei $110^{\circ}\text{C}/0.001$ Torr entfernt und der gelbbraune Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Hierbei erhielt man 105 mg (0.7%) *9,10-Dihydro-9,10-([1',7']-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen-9-carbonitril* (**9f**) als gelbe Nadeln vom Schmp. $183-185^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3071, 3015, 2942, 2925, 2858, 2235, 1457, 1167, 1035, 762, 755, 747 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18-1.38$ (enges m; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.25 (enges m; 2H, 12-H, 16-H), 4.62 (s; 1H, 10-H), 7.13–7.30 (enges m; 6H, Aromaten-H), 7.47–7.70 (m; 2H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 19.89$ (t; C-14), 21.97 (t; C-13, C-15), 23.39 (s; C-11), 24.17 (s; C-17), 45.94 (d; C-10), 49.09 (s; C-9), 54.08 (d; C-12, C-16), 117.62 (s; CN), 123.30 (d), 125.27 (d), 126.76 (d), 127.62 (d), 136.21 (s), 138.99 (s). – MS (70 eV): $m/e = 295$ (100%, M⁺), 280 (18), 267 (22), 254 (28), 253 (27), 240 (16), 203 (54).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}$ (295.4) Ber. C 89.46 H 5.80 N 4.74 Gef. C 88.89 H 5.64 N 4.90

7. *9,10-Dimethoxyanthracen* (**8g**): Zu einer Suspension aus 35.0 mmol LDA und 5.56 g (23.3 mmol) **8g** in 100 ml THF tropfte man bei -20°C unter Rühren während 4 h 3.00 g (23.3 mmol) **3a** in 25 ml THF. Die übliche Aufarbeitung lieferte ein Rohprodukt, das gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Analyse das *9,10-Dihydro-9,10-dimethoxy-9,10-([1',7']-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptano)anthracen* (**9g**) in einer auf **3a** bezogenen Ausb. von 9% enthielt. Der Rückstand wurde zweimal mit je 50 ml n-Pentan ausgekocht, die vereinigten Auszüge wurden von Solvens befreit und der verbleibende Kristallbrei aus Aceton gereinigt. Man isolierte 390 mg (5%) **9g** in farblosen Kristallen von Schmp. $175-178^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25-1.35$ (m; 6H, 13-H₂, 14-H₂, 15-H₂), 2.39 (enges m; 2H, 12-H, 16-H), 3.90 (s; 6H, OCH₃), 7.02–7.50 (m; 8H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 20.61$ (t; C-14), 22.04 (t; C-13, C-15), 22.64 (s; C-11, C-17), 52.40 (d; C-12, C-16), 54.35 (q; OCH₃), 86.53 (s; C-9, C-10), 121.99 (d), 126.14 (d), 141.26 (s; C-4a, C-8a, C-9a, C-10a). – MS (70 eV): $m/e = 330$ (44%, M⁺), 315 (100), 299 (36), 283 (49), 268 (40).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2$ (330.4) Ber. C 83.60 H 6.71 Gef. C 83.23 H 6.82

8. [9-D]Anthracen (**8h**)

a) *Synthese von 8h*: 20.0 ml 1.50 M n-Butyllithium (30.0 mmol) in n-Hexan wurden im Vak. vom Lösungsmittel befreit und in 100 ml wasserfreiem Ether aufgenommen. Unter Rühren und Eisbadkühlung tropfte man hierzu eine Lösung aus 7.60 g (29.6 mmol) 9-Bromanthracen in 250 ml Ether und gab nach 1 h vorsichtig 40 ml Deuteriumoxid zu. Nach Hinzufügen von 200 ml Wasser isolierte man aus der Etherphase durch Abziehen des Solvens und Reinigung aus Benzol 3.00 g (57%) [9-D]Anthracen vom Schmp. 217–218 °C. Der Deuteriumgehalt der 9-Position ergab sich aus der Integration des ¹H-NMR-Spektrums zu 95 ± 5%.

b) [9-D]-9,10-Dihydro-9,10-([1',7']-tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptano)anthracen (**9h**): Aus der Mischung von 20.0 mmol LTMP, 2.50 g (13.9 mmol) **8h** und 1.80 g (14.0 mmol) **3a** in 30 ml THF isolierte man nach der für **9a** angegebenen Arbeitsweise 400 mg (11%) reines **9h**. Das ¹H-NMR-Spektrum von **9h** war dem von **9a** sehr ähnlich. Die Intensität des Signals bei δ = 4.60 entsprach einem H. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum von **9h** wies das Signal bei δ = 46.68 nur etwa die Hälfte der Intensität des entsprechenden Signals im ¹³C-NMR-Spektrum von **9a** auf.

IV. Furan-Addukte

1. *Furan (11a)*²¹: Zu einer Lösung aus 117 mmol LDA und 57.0 g (0.839 mol) **11a** tropfte man bei –50 °C unter Rühren innerhalb von 2 h 10.0 g (77.7 mmol) **3a** in 60 ml THF, wobei man die Badtemp. auf 0 °C kommen ließ. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Vak. aus einem 0 °C-Bad arbeitete man auf, wie in der allgemeinen Vorschrift angegeben. Die Hochvakuum-Kurzweg-Destillation des Rohöls erbrachte zwischen 40 und 73 °C (Bad)/0.001 Torr 5.82 g (47%) 12-Oxapentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (**12a**) als blaßgelbes Öl. Erneute Destillation über eine Mikrospaltröhrkolonne lieferte farbloses öliges **12a** mit Sdp. 40–45 °C/0.001 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17–1.77 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 3.49 (m; 1H, 7-H), 4.06 (m; 1H, 3-H), 4.81 (s; 2H, 1-H, 9-H), 6.06 (s; 2H, 10-H, 11-H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 20.57, 22.97 und 23.75 (3 t; C-5, C-6, C-4 mit unsicherer Zuordnung), 28.01 (s; C-2, C-8), 63.09 (d; C-7), 71.92 (d; C-3), 80.95 (d; C-1, C-9), 131.49 (d; C-10, C-11). – MS (70 eV): m/e = 160 (13%, M⁺), 132 (25), 131 (100), 116 (16), 115 (12), 91 (44).

C₁₁H₁₂O (160.2) Ber. C 82.46 H 7.55 Gef. C 81.72 H 7.33

2. *2-Methylfuran (11b)*: Zu 117 mmol LDA und 19.2 g (233 mmol) **11b** in 60 ml THF tropfte man bei –50 °C unter Rühren während 4 h 10.0 g (77.7 mmol) **3a**, wobei man die Badtemp. langsam auf 0 °C ansteigen ließ. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rohöl lieferte bei der Hochvak.-Destillation zwischen 40 und 60 °C (Bad)/0.001 Torr 2.61 g (9%) 1-Methyl-12-oxapentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (**12b**) als blaßgelbe Flüssigkeit. Bei erneuter Destillation über eine Mikrospaltröhrkolonne ging nahezu das gesamte Material zwischen 45 und 47 °C/0.005 Torr als farbloses Öl über.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25–1.75 (m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 1.61 (s; 3H, CH₃), 3.54 (m; 1H, 7-H), 4.20 (m; 1H, 3-H), 4.62 (enges m; 1H, 9-H), 6.04 (m; 2H, 10-H, 11-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.55 (q; CH₃), 20.15, 22.87 und 23.53 (3 t; C-5, C-6, C-4 mit unsicherer Zuordnung), 30.48 (s; C-8), 32.12 (s; C-2), 62.79 (d; C-7), 71.80 (d; C-3), 80.16 (d; C-9), 89.79 (s; C-1), 131.86 (d; C-10), 135.43 (d; C-11). – MS (70 eV): m/e = 174 (24%, M⁺), 145 (85), 131 (100), 91 (49).

C₁₂H₁₄O (174.2) Ber. C 82.72 H 8.10 Gef. C 82.35 H 8.13

3. *2,5-Dimethylfuran (11c)*: Zu 117 mmol LDA und 22.4 g (233 mmol) **11c** in 60 ml THF tropfte man unter Rühren während 3 h bei –60 °C 10.0 g (77.7 mmol) **3a** in 50 ml THF, wobei man die Temp. auf 0 °C steigen ließ. Nach der üblichen Aufarbeitung ließen sich aus dem Rohprodukt zwischen 45 und 100 °C (Bad)/0.001 Torr 7.72 g (53%) 1,9-Dimethyl-12-oxapentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en (**12c**) als blaßgelbes Öl herausdestillieren. Bei erneuter Destilla-

tion über eine Mikrospaltrohrkolonne ging dieses Material bei 33–36°C/0.001 Torr als farblose Flüssigkeit über.

IR (Film): 3030, 2976, 2924, 2857, 1441, 1374, 1311, 1196, 1127, 867, 728 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.99–1.80 (breites m; 6H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂), 1.52 (s; 6H, CH₃), 3.57 (m; 1H, 7-H), 4.17 (m; 1H, 3-H), 6.01 (s; 2H, 10-H, 11-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.88 (q; CH₃), 20.08, 22.90 und 23.42 (3 t; C-5, C-6, C-4 mit unsicherer Zuordnung), 34.68 (s; C-2, C-8), 62.28 (d; C-7), 71.38 (d; C-3), 88.29 (s; C-1, C-9), 135.35 (d; C-10, C-11). – MS (70 eV): *m/e* = 188 (8%, M⁺), 145 (100).

C₁₃H₁₆O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.57 Gef. C 82.38 H 8.49

Die ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmte Ausbeute an **12c** eines gleichen Ansatzes wie oben beschrieben betrug 68%. Ein weiterer Ansatz in DMSO mit 10 Moläquivv. KO-*t*-Bu (bezogen auf **3a**) lieferte eine ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelte Ausbeute an **12c** von 48%.

4. *Diphenylisobenzofuran* (**13**)²¹): Zu einer Lösung aus 10.5 g (38.9 mmol) **13** und 58.4 mmol LTMP in 60 ml THF tropfte man unter Rühren bei 10°C 5.00 g (38.9 mmol) **3a** in 40 ml THF. Die übliche Aufarbeitung erbrachte ein zähflüssiges rotbraunes Öl, aus dem bei 0.001 Torr (Bad bis 50°C) der größte Teil des TMP entfernt wurde. Der harzartige Rückstand wurde in wenig Acetonitril gelöst. Im Tiefkühlfach des Eissschranks kristallisierten 5.93 g (42%) *1,9-Diphenyl-12-oxabenzofenylpentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en* (**14**) als blaßgrüne Nadeln vom Schmp. 112–116°C. Aus Acetonitril kamen nahezu farblose Kristalle vom Schmp. 119–120°C (Zers.).

IR (KBr): 3012, 2907, 2833, 1443, 1294, 986, 769, 759, 747, 695, 680 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25–1.56 (m; 4H, 5-H₂, 6-H₂), 1.56–1.92 (m; 2H, 4-H₂), 2.57 (m; 1H, 7-H), 4.37 (m; 1H, 3-H), 6.83–7.95 (m; 14H, Aromaten-H); (s. auch Abb. 1). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.50, 22.28 und 23.42 (3 t; C-5, C-6, C-4 mit unsicherer Zuordnung), 34.89 (s; C-2, C-8), 59.80 (d; C-7), 72.52 (d; C-3), 93.20 (s; C-1, C-9), 120.25 (d), 126.78 (d), 127.91 (d), 128.32 (d), 128.64 (d), 137.04 (s), 146.27 (s). – MS (70 eV): *m/e* = 362 (15%, M⁺), 257 (100), 105 (18).

C₂₇H₂₂O (362.5) Ber. C 89.53 H 6.12

Gef. C 89.63 H 6.14 Molmasse 354 (dampfdruckosmetr. in C₆H₆)

Die Ausbeute an **14**, ermittelt durch ¹H-NMR-Spektroskopie, aus einem äquimolaren Ansatz von **13** und **3a** mit 10 Moläquivv. KO-*t*-Bu in THF bei 20°C betrug 75%.

V. Spiro[2.4]hepta-4,6-dien-Addukt

Zu einer Lösung von 58.3 mmol LDA und 10.7 g (116 mmol) **15** in 30 ml THF tropfte man bei –30°C unter Rühren während 1 h 5.00 g (38.9 mmol) **3a** in 10 ml THF. Die Aufarbeitung gemäß der allgemeinen Prozedur lieferte ein Rohöl, aus dem sich zwischen 50 und 90°C (Bad)/0.001 Torr 2.70 g (38%) einer blaßgelben Flüssigkeit herausdestillieren ließen, deren ¹H-NMR-Spektrum auf *Pentacyclo[7.2.1.0^{2,7}.0^{2,8}.0^{3,8}]dodec-10-en-12-spiro-1'-cyclopropan* (**16**) wies.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.48–0.83 (m; 2H, 3'-H₂), 1.08–1.90 (m; 8H, 4-H₂, 5-H₂, 6-H₂, 2'-H₂), 2.24 (t, *J* = 2 Hz; 2H, 1-H, 9-H), 3.37 (m; 1H, 7-H), 4.58 (m; 1H, 3-H), 5.87 (t, *J* = 2 Hz; 2H, 10-H, 11-H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 0.05 (t; C-2'), 14.96 (t; C-3'), 21.02 (t; C-5), 24.05 und 24.17 (2 t; C-4 und C-6 oder umgekehrt), 26.35 (s; C-2, C-8), 51.18 (d; C-1, C-9), 51.49 (s; C-12), 63.12 (d; C-7), 65.42 (d; C-3), 133.82 (d; C-10, C-11). – MS (70 eV): *m/e* = 184 (100%, M⁺).

Die Verbrennungsanalyse von **16** lieferte einen deutlich zu geringen C-Wert:

C₁₄H₁₆ (184.3) Ber. C 91.25 H 8.75 Gef. C 88.34 H 9.16

VI. Konkurrenz-Experimente

1. Existenznachweis für **7**

a) *Allgemeine Arbeitsweise*: Zu einer Lösung aus 3.48 g (12.9 mmol) **13**, 2.68 g (12.9 mmol) **8b** und 19.4 mmol LDA in 80 ml wasserfreiem THF wurden unter Stickstoffatmosphäre und kräfti-

gem magnetischem Rühren bei $-20 \pm 2^\circ\text{C}$ 1.66 g (12.9 mmol) **3a** oder die äquivalente Menge **3b** oder **3c** in 3 ml THF rasch zugegeben und die Lösung für 1 h bei dieser Temp. gehalten. Man ließ den Kolbeninhalt anschließend auf Raumtemp. kommen, entfernte das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Vak. (Belüften mit Stickstoff), fügte zum Rückstand je 100 ml Ether und Wasser und trennte die Etherphase ab, die über Natriumsulfat getrocknet wurde. Das Solvens wurde dann am Rotationsverdampfer im Vak. (Bad bis 20°C) abgezogen, leicht flüchtige Anteile danach im Hochvak. (Bad bis $20^\circ\text{C}/0.001$ Torr) entfernt. Der verbleibende Kristallbrei wurde in 15 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und zu der Lösung eine definierte Menge Methylenchlorid (etwa 500 mg) als innerer NMR-Integrationsstandard zugewogen, mit dessen Hilfe die Ausb. der Addukte **14** und **9b** ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt wurde. Als Meßbanden dienten neben dem Methylenchlorid-Signal die Bande der Methoxy-Gruppe von **9b** bei $\delta = 3.89$ und das Summensignal im Bereich von $\delta = 4.40$ für das 3-H von **14** und das 10-H von **9b**, deren Flächen durch Maschinenintegration ermittelt wurden. Aus der Menge des zugesetzten Standards und den Flächen der Meßsignale (Mittelwert von mindestens 10 Einzelintegrationen) ließ sich die Ausbeute an **14** und **9b** errechnen. Werte hierfür sind in den Spalten 7 und 8 der Tab. 5 angegeben.

Bei Verwendung von KO-*t*-Bu als Base wurden zur Lösung aus 2.70 g (10.0 mmol) **13**, 2.08 g (10.0 mmol) **8b** und 10.19 g (90.0 mmol) KO-*t*-Bu in 70 ml THF unter Stickstoffatmosphäre und Rühren bei $20.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ rasch 1.28 g (10.0 mmol) **3a** in 5 ml THF zugegeben und die Lösung 24 h bei dieser Temp. gehalten. Die weitere Behandlung des Konkurrenz-Ansatzes erfolgte wie oben beschrieben.

Tab. 5. Konkurrenzkonstanten der Addition von **7**, erzeugt aus **3a**, **b** und **c**, an **13** und **8b** in THF

3	3 mmol	Base/ Temp. ($^\circ\text{C}$)	Base mmol	13 mmol	8b mmol	14 mmol	9b mmol	$K(13/8b)$
a	12.9	LDA/ -20	19.4	12.9	12.9	7.82	1.53	7.4
a	12.9	LDA/ -20	19.4	12.9	12.9	8.63	1.75	7.8
a	12.9	LDA/ -20	19.4	12.9	12.9	7.68	1.50	7.3
a	12.9	LDA/ -20	19.4	12.9	12.9	7.85	1.46	7.8
a	12.9	LDA/ -20	19.4	12.9	12.9	8.27	1.45	8.6
a	12.9	LDA/ -20	19.4	12.9	12.9	7.95	1.49	7.8
a	12.9	LDA/ -20	19.4	12.9	12.9	6.74	1.25	7.8
								7.7 ± 0.2
b	12.9	LDA/ -20	19.4	12.9	12.9	8.78	1.83	7.5
b	12.9	LDA/ -20	19.4	12.9	12.9	9.16	1.75	8.5
b	11.9	LDA/ -20	19.4	11.9	11.9	7.42	1.58	6.9
b	12.9	LDA/ -20	19.4	12.9	12.9	7.29	1.45	7.0
								7.5 ± 0.4
c	10.0	LDA/ -20	15.0	10.0	10.0	5.92	1.06	8.0
c	10.0	LDA/ -20	15.0	10.0	10.0	5.60	1.09	7.1
c	10.7	LDA/ -20	15.0	10.7	10.7	6.20	1.06	8.3
								7.8 ± 0.4
a	10.0	KO- <i>t</i> -Bu/ +20	90.0	10.0	10.0	6.64	1.31	7.8
a	10.0	KO- <i>t</i> -Bu/ +20	90.0	10.0	10.0	5.34	0.872	8.4
a	10.0	KO- <i>t</i> -Bu/ +20	90.0	10.0	10.0	4.69	0.773	7.9
a	10.0	KO- <i>t</i> -Bu/ +20	90.0	10.0	10.0	5.62	1.02	7.7
								8.0 ± 0.2

b) *Auswertung und Ergebnisse:* Aus den gebildeten Adduktanteilen für **14** und **9b** ließ sich mittels der folgenden Gleichung²⁵⁾ die Konkurrenzkonstante errechnen.

$$K(13/8b) = \frac{\ln ([13]_a/[13]_e)}{\ln ([8b]_a/[8b]_e)}$$

Hierbei bedeuten $[13]_a$ und $[8b]_a$ die Konzentrationen der Abfänger zu Beginn des Experiments, $[13]_e$ und $[8b]_e$ ihre Konzentrationen nach vollzogener Reaktion. Für die Endkonzentrationen wurde gesetzt:

$[13]_e = [13]_a - [14]_e$ und $[8b]_e = [8b]_a - [9b]_e$, wobei $[14]_e$ und $[9b]_e$ die Endkonzentrationen der Addukte angeben.

Die Resultate sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Die Mittelwerte der Konkurrenzkonstanten zusammen mit ihren mittleren Fehlern finden sich auch in Tab. 3.

2. Relative RG-Konstanten für die Addition von **7** an einige Anthracene **8**

a) *Allgemeine Arbeitsweise:* Je 10.0 mmol zweier Anthracene **8** und 10.19 g KO-*t*-Bu (90.0 mmol) in 85 ml THF wurden bei 20.0 °C unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit 1.28 g (10.0 mmol) **3a** in 5 ml THF versetzt und die Lösung 24 h bei 20.0 °C gehalten. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie im Abschnitt VI. 1. a) beschrieben. Das im Hochvak. von den flüchtigen Anteilen befreite Rohprodukt wurde in Tetrachlorkohlenstoff (wenn nötig unter Erwärmen) gelöst, zur erkalteten Lösung ein ¹H-NMR-Integrationsstandard zugesetzt (Methylenchlorid oder Anisol) und mit dessen Hilfe ¹H-NMR-spektroskopisch die Ausbeute an den Addukten **9** bestimmt. Als

Tab. 6. Konkurrenzkonstanten der Reaktion von **7** mit Anthracenen **8** in THF bei 20.0 °C

Abfänger I ^{a)}	Abfänger II ^{a)}	Addukt I (mmol)	Addukt II (mmol)	$K(I/II)^b)$
8b	8a	2.84	1.58	1.9
8b	8a	2.80	1.45	2.1
				2.0
8b	8c	2.76	2.36	1.2
8b	8c	2.22	2.09	1.1
8b	8c	3.15	3.10	1.0
				1.1
8c	8a	3.29	1.73	2.1
8c	8a	3.61	2.10	1.9
				2.0
8g	8a	2.90	2.20	1.4
8g	8a	2.52	1.86	1.4
				1.4
8c	8g	2.57	2.07	1.3
8c	8g	3.00	2.12	1.5
				1.4
8d	8a	0.61	3.22	0.16
8d	8a	0.73	3.08	0.21
				0.19

a) 10.0 mmol **3a**, 10.0 mmol Abfänger I, 10.0 mmol Abfänger II, 90.0 mmol KO-*t*-Bu in 90 ml THF. – b) Die Fehler der Konkurrenzkonstanten betragen etwa ± 10%.

Meßdaten dienen die Signale von 10-H der Addukte **9**, beim Einsatz von **8b** auch das Signal der Methoxygruppe von **9b**.

b) *Resultate*: Die aus den Meßdaten ermittelten Anteile der Addukte **9** sind in den Spalten 3 und 4 der Tab. 6 wiedergegeben. Mit diesen Werten wurden nach dem im Abschnitt VI. 1. b) beschriebenen Verfahren die Konkurrenzkonstanten $K(1/II)$ berechnet. Die auf Anthracen bezogenen Größen sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Der dort für $K(8b/8a)$ angegebene Wert von 2.1 ist der Mittelwert aus dem gemessenen $K(8b/8a) = 2.0$ und dem aus $K(8b/8c)$ und $K(8c/8a)$ errechneten $K(8b/8a) = 2.2$.

- 1) In Teilen aus der Dissertation U. Szeimies-Seebach, Univ. München 1980.
- 2) G. Szeimies, J. Harnisch und O. Baumgärtel, J. Am. Chem. Soc. **99**, 5183 (1977).
- 3) G. Szeimies, J. Harnisch und K.-H. Stadler, Tetrahedron Lett. **1978**, 243.
- 4) J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, Tetrahedron Lett. **1978**, 3683.
- 5) H.-G. Zoch, E. Kinzel und G. Szeimies, Chem. Ber. **114**, 968 (1981).
- 6) U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, Angew. Chem. **90**, 904 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 848 (1978).
- 7) R. Römer, Diplomarbeit, Univ. München 1979.
- 8) H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, J. A. Pople und J. S. Binkley, J. Am. Chem. Soc. **100**, 1210 (1978).
- 9) W. V. Volland, E. R. Davidson und W. T. Borden, J. Am. Chem. Soc. **101**, 533 (1979).
- 10) R. W. Hoffmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 11) R. L. Viavattene, F. D. Greene, L. D. Cheung, R. Majeste und L. M. Trefonas, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4342 (1974).
- 12) R. Greenhouse, W. T. Borden, T. Ravindranathan, K. Hirotsu und J. Clardy, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6955 (1977), und dort zitierte Lit.
- 13) I. Fleming und T. Mah, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1975**, 964.
- 14) Vorläufige Mittel.: U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3966 (1978).
- 15) Übersichtsartikel: ^{15a}) G. Köbrich, Angew. Chem. **85**, 494 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 464 (1973). – ^{15b}) G. L. Buchanan, Chem. Soc. Rev. **3**, 41 (1974). – ^{15c}) R. Keese, Angew. Chem. **87**, 568 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 528 (1975).
- 16) D. Ginsburg, Propellanes: Structure and Reactions, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstraße 1975.
- 17) C. Rücker, D. Lang, J. Sauer, H. Friege und R. Sustmann, Chem. Ber. **113**, 1663 (1980).
- 18) J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche, Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 3472 (1978).
- 19) K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, K. W. Shen, S. J. La Placa, W. C. Hamilton und M. D. Newton, J. Am. Chem. Soc. **94**, 7402 (1972).
- 20) C. S. Gibbons und J. Trotter, Can. J. Chem. **51**, 87 (1973).
- 21) Vorläufige Mittel.: U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq, Nouv. J. Chim. **3**, 357 (1979).
- 22) M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup, Chem. Ber. **111**, 2320 (1978).
- 23) Ein weiteres [3.1.1]Propellan wurde jüngst dargestellt: K. Mlinaric-Majerski und Z. Majerski, J. Am. Chem. Soc. **102**, 1418 (1980).
- 24) H. Günther, NMR-Spektroskopie, S. 94, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
- 25) Siehe z. B.: L. P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Reaction Rates, Equilibria, and Mechanisms, Second Edition S. 91, McGraw-Hill Book Company, New York 1970.
- 26) ^{26a}) E. Stamm, L. Walder und R. Keese, Helv. Chim. Acta **61**, 1545 (1978), und dort zitierte Lit. – ^{26b}) R. Huisgen und R. Knorr, Tetrahedron Lett. **1963**, 1017.
- 27) B. H. Klanderman und T. R. Criswell, J. Org. Chem. **34**, 3426 (1969).
- 28) B. Giese, Angew. Chem. **89**, 162 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 125 (1977), und dort zitierte Lit.
- 29) H. Gilman und F. K. Cartledge, J. Organomet. Chem. **2**, 447 (1964).
- 30) R. R. Turner, A. G. Altenau und T. C. Cheng, Anal. Chem. **42**, 1835 (1970).
- 31) I. Willner und M. Halpern, Synthesis **1979**, 177.

- ³²⁾ *J. Sauer, B. Schröder und R. Wiemer*, Chem. Ber. **100**, 306 (1967).
³³⁾ *M. S. Newman*, J. Org. Chem. **26**, 2630 (1961).
³⁴⁾ *B. F. Hallam und P. L. Pauson*, J. Chem. Soc. **1958**, 646.
³⁵⁾ *K. Alder, H.-J. Ache und F. H. Flock*, Chem. Ber. **93**, 1888 (1960).
³⁶⁾ *G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch*, Tetrahedron Lett. **1977**, 2135.
³⁷⁾ *W. R. Moore, H. R. Ward und R. F. Merritt*, J. Am. Chem. Soc. **83**, 2019 (1961).
³⁸⁾ *P. G. Gassman und G. D. Richmond*, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2090 (1970).
³⁹⁾ *R. Otto und O. v. Gruber*, Liebigs Ann. Chem. **142**, 92 (1867).

[317/80]