

4-Bromooctavalen und zwei (Brommethyl)homobenzvalene anstelle eines erwarteten Bromoctabisvalens

Manfred Christl*, Rainer Nusser und Clemens Herzog

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg

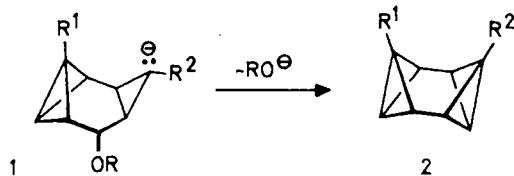
Eingegangen am 7. August 1987

Die Reaktion von Dibromcarben mit 5-Methoxyhomobenzvalen (**5**) ergab das *trans*-Addukt **6**, das sich durch Iodtrimethylsilan in Gegenwart von Triethylamin in den Trimethylsilylether **7** umwandeln ließ. Daraus wurde durch Kaliumcarbonat in Methanol 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-*exo*-6-ol (**8**) erhalten. Das auf dem üblichen Weg dargestellte Methansulfonat **9** von **8** ging mit Alkylolithiumverbindungen nicht in das erwartete Bromoctabisvalen **11** über, sondern lieferte ein Gemisch aus dem Bromoctavalen **12** und den (Brommethyl)homobenzvalenen **14**.

4-Bromooctavalene and Two (Bromomethylene)homobenzvalenes Instead of an Expected Bromooctabisvalene

The reaction of dibromocarbene with 5-methoxyhomobenzvalene (**5**) gave the *trans* adduct **6**, which could be converted into the trimethylsilyl ether **7** with iodotrimethylsilane in the presence of triethylamine. Treatment of **7** with potassium carbonate in methanol afforded 8,8-dibromotetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-*exo*-6-ol (**8**). Prepared from **8** in the usual manner, the methanesulfonate **9** could not be transformed to the expected bromooctabisvalene **11** with alkylolithium compounds. Instead, a mixture of bromooctavalene **12** and the (bromomethylene)homobenzvalenes **14** was formed.

Rücker et al.¹⁾ haben kürzlich die ersten Derivate **2** des Octabisvalens bereitet. Als Synthesepinzip beim Aufbau des zweiten Bicyclobutan-Systems nutzten sie den Ringschluß einer Cyclopropylcarbinyl-Einheit über die Zwischenstufe des Cyclopropyl-Anions **1**.

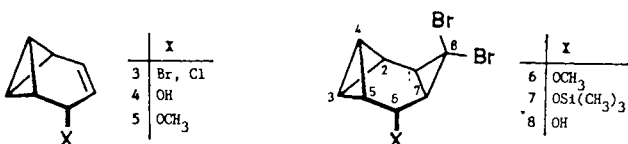


clopropan-Einheit) zuordnen. Aufgrund bekannter Dichlorcyclopropanierungen von cyclischen Allylalkoholen⁶⁾ kam dieser Befund nicht überraschend.

Jedoch nahm der Methylether **5**⁴⁾, dessen Darstellung wir verbessert haben, Dibromcarben zum *trans*-Addukt **6** auf (67% Ausbeute). Die herkömmlichen Reagenzien zur Etherspaltung (Halogenwasserstoffsäuren, Borhalogenide) eignen sich für **6** nicht, da sie das Bicyclobutan-System zerstören⁷⁾. Trimethylsilyliodid in Gegenwart von Triethylamin, von Jung und Lyster⁸⁾ zur Etherspaltung eingeführt, bewerkstelligte aber die gewünschte Reaktion. Dabei entstand der Trimethylsilylether **7** mit ca. 65% und daraus durch Methanolyse in Gegenwart von Kaliumcarbonat der Alkohol **8** mit quantitativer Ausbeute. Die Struktur von **6–8** wird durch die NMR-Spektren belegt (Tab. 1). Die *trans*-Orientierung der Sauerstofffunktionen zur Dibromcyclopropan-Einheit entnehmen wir aus der nicht aufgelösten Kopplungskonstante $J_{6,7}$.

Auf einem derartigen Weg hatten bereits Skattebøl, Baird et al.²⁾ 1-Brombicyclobutane aus 1,1-Dibrom-2-(chloromethyl)cyclopropanen mit Hilfe von Methylolithium erhalten. Szeimies et al. erarbeiteten weitere Beispiele³⁾, unter anderem elegante Routen zu [1.1.1]Propellan^{3b)} sowie 1-Bromtricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan und -[5.1.0.0^{2,8}]octan^{3c)}.

Wir sind jetzt der Frage nachgegangen, ob nicht mit dieser Methodik substituierte Homobenzvalene, die leicht aus Benzvalen erhältlich sind⁴⁾, in einen Abkömmling des Octabisvalens umgewandelt werden können. Die prädestinierten Halogenverbindungen **3** schieden aus, weil ihre geringe Haltbarkeit⁵⁾ die Anlagerung von Dibromcarben nicht zuläßt. Ein Versuch der Umsetzung von Dichlorcarben mit dem Alkohol **4** lieferte in geringer Ausbeute ein Gemisch, dessen Hauptkomponente wir vorläufig die Struktur des unerwünschten *cis*-Addukts (OH *cis*-ständig zur Dichlorcy-



Nachdem es nicht gelang, das Tosylat von **8** zu isolieren, vermutlich weil das Tosylat-Ion leicht abdissoziiert und dann das Carbokation umlagert, erhielten wir mit Hilfe von Methansulfonylchlorid aus **8** das Mesylat **9** und damit eines der angestrebten Substrate (ca. 35% Ausbeute). Dessen Behandlung mit Lithiumorganyle bei Temperaturen zwischen -70 und 0°C brachte jedoch nicht das erhoffte Bromoctabisvalen **11** hervor, sondern Gemische des bekannten Bromoctavalens **12**⁹⁾ mit den beiden (Brommethyl)homobenzvalenen **14**. Bei 0°C in Tetrahydrofuran mit Methylolithium in Ether lag die Ausbeute bei ca. 65% und das Verhältnis **12**:**14a**:**14b** bei 1.2:1.0:1.3. Daneben fand sich noch eine geringe Menge Phenylacetylen, dessen Genese in Analogie zur Bildung von 5-Ethynyl-1,3-cyclohexadien aus 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan und Methylolithium zu sehen ist^{7,10)}. Die Struktur von **14a, b** leiten wir aus den

NMR-Spektren (Tab. 2) ab, wobei für die Zuordnung der Konfiguration die nur bei einem Isomeren aufgelöste Kopplungskonstante $J_{3,8} = 1.8$ Hz entscheidend ist, denn nur bei **14a** bilden die Bindungen zwischen diesen Protonen einen Zickzack-Weg.

Tab. 1. NMR-spektroskopische Daten von **6–9** in CDCl_3

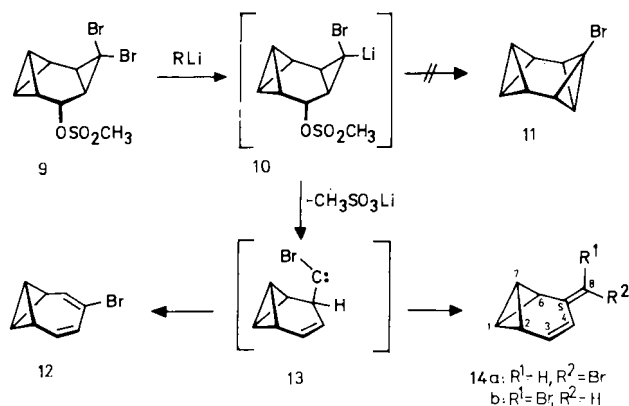
A. ^1H -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Multiplizitäten							
Nr.	1-H	2-H	3-H	4-H	5-H	6-H	7-H
6 ^{a)}	br.dd 1.81	=dq 2.84	ctd 1.76	dtd 2.07	=qu: 2.54	br. c 3.73	br.d 1.59
7 ^{b)}	br.dd 1.75	=dq 2.75	ctd 1.69	dtd 1.97	=qu: 2.31	br. d 3.60	br.d 1.45
8 ^{c)}	br.dd 1.81	=dq 2.82	brdt 1.68	brdt 2.10	=qu: 2.50	br.dd 3.67	br.d 1.59
9 ^{c)}	m 1.92	=dq 2.91	m 1.92	brdt 2.24	=qu: 2.70	br. c 4.65	br.d 1.78

a) 3.44 (s, OCH_3); die Zuordnung aller Signale ist durch NOE-Messung (Sättigung der OCH_3 -Gruppe) sichergestellt. b) 0.13 (s, $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$). c) 2.70 (breit, OH), δ_{OH} -6.9 Hz. d) 3.12 (s, OSO_2CH_3).

B. Mittelwerte der ^1H -Kopplungskonstanten (Hz); Abweichungen im Einzelfall maximal ± 0.2 Hz								
$J_{1,2}$	$J_{1,4}$	$J_{1,7}$	$J_{2,3} = J_{3,5}$	$J_{2,4} = J_{4,5}$	$J_{2,5}$	$J_{3,4}$	$J_{3,6}$	$J_{5,6}$
4.3	0.8	10.9	2.4	3.3	2.9	10.0	0.8	2.4

C. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) und bei 8 ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstanten über eine Bindung (Hz, zweite Zeile)									
Nr.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	Substituent
6 ^{a)}	22.66	37.25	0.2 ^{a)}	6.05	39.79	67.45	27.28	34.52	56.51
7	22.93	37.09	0.34	6.65	42.80	59.35	30.63	34.45	0.19
8	22.56	37.19	-0.86	7.01	42.61	58.35	30.02	33.89	-
	170	161	210	213	158	149	171	-	-
9	21.98	36.57	0.34	6.92	40.13	69.36	27.12	31.95	38.72

a) Die Zuordnung aller Signale wurde durch $2\text{D-}^{13}\text{C}$, ^1H -Korrelation sichergestellt.

Tab. 2. NMR-spektroskopische Daten von **14a, b** in CDCl_3

A. ^1H -Chemische Verschiebungen (δ -Werte) ^{a)} , Multiplizitäten und Kopplungskonstanten (Hz)						
Nr.	1,7-H	2-H	3-H	4-H	6-H	8-H
14a ^{b)}	t 2.43	= 2.41	ddd 6.14	dtd 6.03	= 2.92	br. s 5.88
14b ^{c)}	t 2.45	= 2.41	dc 5.90	dtd 5.63	dtdd 3.36	br. s 5.97

a) Zuordnung durch Entkopplungsexperimente gesichert. b) $J_{1,2} = J_{1,6} = 2.5$, $J_{2,3} = 4.7$, $J_{2,4} = 1.0$, $J_{3,4} = 9.7$, $J_{3,8} = 1.8$, $J_{4,6} = 2.0$, $J_{4,8} = 1.0$. c) $J_{1,2} = J_{1,6} = 2.5$, $J_{2,3} = 4.7$, $J_{2,4} = 0.8$, $J_{2,6} = 4.5$, $J_{3,4} = 9.1$, $J_{4,6} = 1.8$, $J_{6,8} = 0.6$.

B. ^{13}C -Chemische Verschiebungen (δ -Werte)							
Nr.	C-1,7	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-8
14a	12.24	33.70	33.32 ^{a)}	17.99 ^{a)}	b)	43.10	99.53
14b	11.99	34.00	128.87 ^{a)}	120.40 ^{a)}	b)	40.07	103.26

a) Zuordnung unsicher. b) Wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet.

Daß **9** kein **11** liefert, dürfte an der ausschließlichen *exo*-Orientierung des Lithiumatoms in **10** liegen. Obwohl in 7-Chlor- und 7-Brom-7-lithionorcaran bei Gegenwart von 7,7-Dichlor- bzw. -Dibromnorcaran der Platztausch von Halogen- und Lithiumatom leicht vonstatten geht¹¹⁾, scheint eine derartige Äquilibrierung in **10** in der Konkurrenz gegen die neuartige Fragmentierung zum Allylcarben **13** nicht zum Zuge zu kommen. Die Bildung der Produkte **12** und **14** kann von **13** aus zwanglos durch CC- bzw. CH-Insertion des Carbenzentrums erklärt werden. Ein zu **12** analoges Brombutadien entsteht möglicherweise auf dem gleichen Wege neben 1-Brom-2,2-dimethylbicyclo[1.1.0]butan bei der Umsetzung von 1,1-Dibrom-3-(chloromethyl)-2,2-dimethylcyclopropan mit Methyllithium²⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung und Herrn Diplomchemiker *A. Kraft* für die NOE-Messung und die $2\text{D-}^{13}\text{C}$, ^1H -Korrelation.

Experimenteller Teil

^1H - und ^{13}C -NMR: Bruker WM 400 und AC 200. — IR: Beckman AccuLab 4. — MS: Varian MAT CH 7. — Elementaranalyse: Carlo Erba Strumentatione Elemental Analyzer 1106. — Schmp.: Heitztschmikroskop nach Kofler, Optische Werke Reichert (Wien).

Die NOE-Messung und die $2\text{D-}^{13}\text{C}$, ^1H -Korrelation von **6** wurden am Bruker AC 200 ausgeführt. Für das NOE-Differenz-Spektrum wurde die Probe durch drei Einfrieren-Abpumpen-Auftauen-Cyclen von Sauerstoff befreit und i. Vak. abgeschmolzen. Bei der $2\text{D-}^{13}\text{C}$, ^1H -Korrelation wurde das Bruker-Standardprogramm XHCORR. AU benutzt.

5-Methoxytricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (*5-Methoxyhomobenzvalen*, **5**): Die publizierte Synthese⁴⁾ wurde optimiert. Insbesondere entfällt jetzt die aus Sicherheitsgründen¹²⁾ aufwendige Isolierung von 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan. — Gemäß unserer Vorschrift¹³⁾ addierte man Dibromcarben an 50.6 g (648 mmol) Benzvalen und arbeitete auf, bis die trockene Lösung von 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan mit allen Verunreinigungen in Ether/Pentan vorlag. Dieses Rohprodukt tropfte man zu einer Lösung von 74 g (3.2 mol) Natrium in 900 ml Methanol, destillierte Ether und Pentan vollständig ab und kochte dann 36 h unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen hydrolysierte man, verdampfte den größten Teil des Methanols i. Vak., extrahierte zuerst mit 300 ml und dann dreimal mit je 70 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherphasen mit Na_2SO_4 und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand wurden durch Vakuumdestillation⁴⁾ 73.7 g (57%) 4-Brom-5-methoxytricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en als gelbe Flüssigkeit gewonnen. — Die Umwandlung dieser Bromverbindung in **5** gemäß Lit.⁴⁾ gelingt jetzt mit 92% Ausbeute.

8,8-Dibrom-exo-6-methoxytetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (**6**): Unter Stickstoff wurden bei -15 bis -20°C 6.85 g (27.1 mmol) Bromoform innerhalb von 30 min zur gerührten Suspension von 4.56 g (40.6 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in 1.64 g (13.4 mmol) **5** und 40 ml Petroleumbenzin ($50-70^\circ\text{C}$) getropft. Man ließ dann auf 20°C erwärmen und rührte weitere 30 min. Nach Hydrolyse und Phasentrennung extrahierte man die wäßrige Phase dreimal mit je 20 ml Petroleumbenzin, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei $50-60^\circ\text{C}$ (Bad)/0.001 Torr 2.65 g (67%) **6** als farbloses Öl. — MS (70 eV): m/z (%) = 231 (37), 229 (77), 227 (40), 134 (100),

102 (37), 91 (78), 77 (33), 65 (39), 51 (46), 39 (65). — ^1H - und ^{13}C -NMR: Tab. 1.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ (294.0) Ber. C 36.77 H 3.43 Br 54.36
Gef. C 37.09 H 3.49 Br 54.38

8,8-Dibrom-exo-6-(trimethylsilyloxy)tetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (7): Unter Stickstoff und Röhren gab man 3.20 ml (4.73 g, 23.6 mmol) Iodtrimethylsilan zur Lösung von 5.30 g (18.0 mmol) **6** und 3.29 ml (2.39 g, 23.6 mmol) Triethylamin in 10 ml absol. Chloroform. Man bewahrte das Gemisch 15 d bei 20°C auf, filtrierte dann den entstandenen Niederschlag ab und engte das Filtrat i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 50–70°C (Bad)/0.001 Torr 5.10 g (80%) eines farblosen Öls. Die gesamte Aufarbeitung erfolgte unter Stickstoff. Das ^1H -NMR-Spektrum wies als Hauptkomponente des Produkts den Trimethylsilylether **7** aus. Daneben lag mit einem Anteil von ca. 20% eine Verbindung mit zu denen von **7** sehr ähnlichen Banden vor. Insbesondere gleicht das br. d bei δ 3.72 in Aufspaltung und Linienbreite dem von **7** bei 3.60. Die Elementaranalyse wurde durch diese Verunreinigung nicht beeinträchtigt. — MS (70 eV): m/z (%) = 354, 352, 350 (0.2, 0.4, 0.2, M^+), 289 (2), 287 (4), 285 (2), 192 (7), 103 (7), 91 (8), 75 (11), 45 (9). — ^1H - und ^{13}C -NMR: Tab. 1.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{OSi}$ (352.2) Ber. C 37.52 H 4.58
Gef. C 37.80 H 4.51

8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-exo-6-ol (8): 2.06 g (5.85 mmol) **7** wurden bei 20°C 30 min mit ca. 50 mg K_2CO_3 in 50 ml Methanol gerührt. Man verdampfte dann das Solvens i. Vak., nahm den Rückstand mit 20 ml Ether auf, wusch mit 30 ml Wasser, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 . Nach Verdampfen des Ethers i. Vak. erhielt man 1.63 g (quantitativ) eines farblosen Öls durch Destillation bei 80–85°C (Bad)/0.001 Torr. Laut ^1H -NMR-Spektrum lag als Hauptkomponente **8** vor und mit einem Anteil von ca. 20% ein zweites Produkt, dessen Banden denen von **8** ähnlich sind. Insbesondere gleicht das Signal bei δ 3.78 dem von **8** bei 3.67 in Form und Aufspaltung. Die Elementaranalyse wurde durch diese Verunreinigung nicht beeinträchtigt. — IR (Film): 3340 cm^{-1} (sehr breit, OH). — MS (70 eV): m/z (%) = 282, 280, 278 (0.3, 0.8, 0.4, M^+), 217 (12), 215 (26), 213 (15), 121 (25), 120 (36), 92 (38), 91 (10.0), 66 (47), 65 (41), 51 (33), 39 (51). — ^1H - und ^{13}C -NMR: Tab. 1.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$ (280.0) Ber. C 34.32 H 2.88 Gef. C 34.06 H 2.92

p-Nitrobenzoat von **8**: Darstellung wie üblich mit Hilfe von 4-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin (52% Ausb.), Schmp. 125–128°C nach Umlösen aus Chloroform/Hexan.

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{NO}_4$ (429.1) Ber. C 41.99 H 2.59 N 3.26
Gef. C 41.71 H 2.51 N 3.20

Methansulfonat 9 von 8: Unter Stickstoff legte man 2.00 g (7.14 mmol) **8** und 3.06 ml (21.4 mmol) Triethylamin in 40 ml Dichlormethan vor, kühlte auf –30°C und tropfte unter Röhren innerhalb von 15 min 0.62 ml (899 mg, 7.85 mmol) Methansulfonylchlorid zu. Nach Aufwärmen auf 0°C rührte man noch 4 h, goß das Gemisch dann in 60 ml Eiswasser, trennte die Phasen, wusch die organische Phase zweimal mit je 30 ml Eiswasser, trocknete sie (einige min Röhren mit Na_2SO_4) und verdampfte das Solvens bei 0°C/20 Torr. Der braune ölige Rückstand wurde mit kaltem Ether behandelt. Nach Filtrieren und Abdampfen des Ethers bei 0°C/20 Torr blieb ein gelbes Öl zurück, aus dem durch Zugabe von kaltem Pentan ein gelber Feststoff mit Schmp. 65–68°C ausgefällt wurde. Die gesamte Aufarbeitung erfolgte zügig. Aufgrund der NMR-Spektren handelte es sich dabei in der Hauptsache um **9** mit einem Anteil von ca. 30% an unbekanntem Verunreinigungen. Bei –25°C kann

9 einige Monate aufbewahrt werden, zersetzt sich aber bei 20°C innerhalb von 24 h. — MS (70 eV): m/z (%) = 360, 358, 356 (0.5, 1.0, 0.5, M^+), 265 (11), 263 (22), 261 (12), 184 (36), 183 (38), 182 (38), 181 (35), 121 (21), 119 (32), 103 (100), 102 (71), 91 (57), 90 (25), 79 (43), 77 (59), 65 (30), 63 (26), 57 (27), 51 (57), 50 (25), 39 (42). — ^1H - und ^{13}C -NMR: Tab. 1.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}_3\text{S}$ (358.1) Ber. C 30.19 H 2.82
Gef. C 31.68 H 3.14

Reaktion von Methyllithium mit dem Methansulfonat 9: Unter Stickstoff und Röhren tropfte man innerhalb von 30 min 0.63 mmol Methyllithium (0.49 ml 1.3 N in Ether) zu 150 mg (0.42 mmol) **9** in 7 ml Tetrahydrofuran, wobei die Temperatur des Gemisches auf 0°C gehalten wurde. Nach 4 h weiteren Röhrens bei 0°C gab man 20 ml Wasser zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 10 ml Ether, trocknete die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 und engte i. Vak. ein. Aus dem Rückstand destillierten bei 20°C/0.001 Torr (Kühlung der Vorlage mit Trockeneis) 50 mg (65%) einer farblosen Flüssigkeit. Ihre NMR-Spektren charakterisierten die Hauptkomponenten als *4*-Bromooctavalen (**12**)⁹⁾ sowie die beiden *5*-(Brommethyl)tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-ene **14a** und **14b** (Tab. 2). Von den in geringer Menge vorhandenen weiteren Bestandteilen wurde Phenylacetylen identifiziert, und zwar durch Zusatz einer kleinen Menge der authentischen Substanz, wodurch bei erneuter Aufnahme des Spektrums die betreffenden Banden verstärkt auftraten. Das Verhältnis **12**:**14a**:**14b**:Phenylacetylen lag bei 7:6:8:1. Bei Verwendung von *n*-Butyllithium anstelle von Methyllithium entstanden die gleichen Produkte; bei –70°C trat Phenylacetylen nicht auf, und das Verhältnis **12**:**14a**:**14b** war 2:1:1.

CAS-Registry-Nummern

5: 70205-25-3 / **6**: 110472-25-8 / **7**: 110472-26-9 / **8**: 110472-27-0 / **8-p**-Nitrobenzoat: 110472-28-1 / **9**: 110472-29-2 / **11**: 110472-32-7 / **12**: 103148-64-7 / **14a**: 110472-30-5 / **14b**: 110472-31-6 / *7,7*-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan: 50399-12-7 / *4*-Brom-5-methoxytricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en: 59574-44-6 / Benzvalen: 659-85-8

- ¹⁾ C. Rücker, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* **97** (1985) 426; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 411; C. Rücker, H. Prinzbach, H. Irrgartinger, R. Jahn, H. Rodewald, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1565; T. Netscher, R. Schwesinger, B. Trupp, H. Prinzbach, *ibid.* **28** (1987) 2115.
- ²⁾ N. O. Nilsen, L. Skattebøl, M. S. Baird, S. R. Buxton, P. D. Slowey, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2887.
- ³⁾ ^{3a)} A. Düker, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3555. — ^{3b)} K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6410. — ^{3c)} A. Düker, *Dissertation*, Univ. München 1986; wir danken Prof. Szeimies für die Mitteilung dieser Ergebnisse.
- ⁴⁾ M. Christl, C. Herzog, D. Brückner, R. Lang, *Chem. Ber.* **119** (1986) 141.
- ⁵⁾ M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2320.
- ⁶⁾ F. Mohamadi, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 893.
- ⁷⁾ Vgl. die Thermolyse von 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan und seine Reaktion mit Et_2O –BF₃: M. Christl, M. Lechner, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1.
- ⁸⁾ M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3761.
- ⁹⁾ M. Christl, R. Lang, C. Herzog, *Tetrahedron* **42** (1986) 1585.
- ¹⁰⁾ M. Christl, M. Lechner, *Angew. Chem.* **87** (1975) 815; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 765; L. A. Paquette, R. T. Taylor, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2745.
- ¹¹⁾ G. Köbrich, W. Goyert, *Tetrahedron* **24** (1968) 4327; D. Scyferth, R. L. Lambert jr., M. Massol, *J. Organomet. Chem.* **88** (1975) 255.
- ¹²⁾ C. Herzog, R. Lang, D. Brückner, P. Kemmer, M. Christl, *Chem. Ber.* **119** (1986) 3027.
- ¹³⁾ M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2307.

[219/87]