

# Synthesen substituierter [1.1.1]Propellane

Johannes Belzner, Brigitte Gareiß, Kurt Polborn, Wolfgang Schmid, Klaus Semmler und Günter Szeimies\*

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

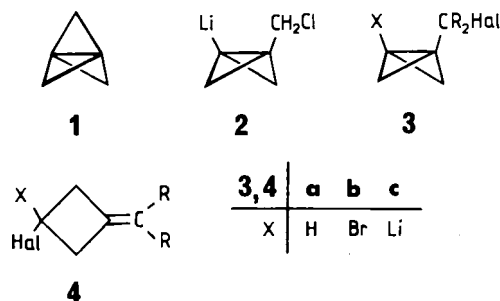
Eingegangen am 10. Februar 1989

**Key Words:** [1.1.1]Propellanes / Cyclopropanation

In der „klassischen“ Cyclopropanierung von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten und in der Carbenoid-Cyclisierung von 1-Lithio-1-halo-3-alkylidencyclobutanen, bei denen der Vierring Teil eines Bicyclo[3.1.1]heptan- oder Bicyclo[2.1.1]hexan-Systems ist, wurden zwei effiziente Wege zu [1.1.1]Propellanen gefunden. Von zwei Modellen, **61** und **45**, wurden die Röntgenstrukturen ermittelt.

[1.1.1]Propellan (**1**) war vor seiner Synthese bereits Gegenstand intensiver theoretischer Untersuchungen<sup>1)</sup>. Die Resultate der ausgiebigen quantenchemischen Rechnungen an diesem System motivierten Versuche zu seiner Darstellung, die von Wiberg zum Erfolg geführt wurden<sup>2)</sup>. Auch nach seiner Synthese verlor **1** das Interesse der Theoretiker keinesfalls<sup>3)</sup>. Die Chemie des [1.1.1]Propellans und seiner Derivate ließ sich indes nur schwer entwickeln, weil die Wibergsche Synthese von **1** sehr aufwendig ist. Erst die von uns ausgearbeitete Darstellung von **1**<sup>4)</sup>, die wir kürzlich weiter modifiziert haben<sup>5)</sup>, macht **1** auch im 5–10-Gramm-Maßstab leicht zugänglich und gestattet es, die Eigenschaften dieser Verbindung auf breiter Basis zu studieren<sup>6–8)</sup>.

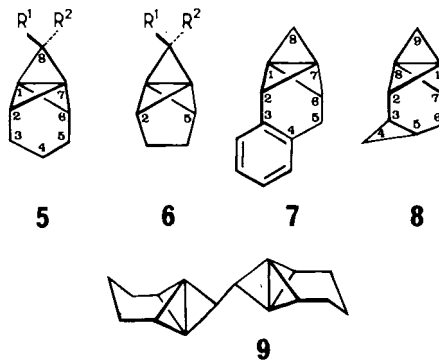
Das Kernstück unserer Synthese von **1** liegt in der Cyclisierung der Zwischenstufe **2** unter Lithiumchlorid-Abspaltung. Die Ringspannung, die beim Übergang von **2** → **1** aufgebaut werden muß, ist nur unwesentlich höher als die des Cyclopropan<sup>4)</sup>. Die **2** → **1**-Cyclisierung sollte deshalb auch auf 2,4-disubstituierte Bicyclo[1.1.0]butane übertragbar sein. Wir zeigen in dieser Arbeit, daß diese Vorhersage bestätigt wird. Beim Versuch der Synthese von Vorstufen des Typs **3a** und **b** isolierten wir Verbindungen des Typs **4a** und **b**, die sich ebenfalls als brauchbare Ausgangsmaterialien für die [1.1.1]Propellan-Synthese erwiesen. Beim Behandeln von **4a** mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder von **4b** mit Methylolithium (MeLi) entstanden Carbenoide des Typs **4c**, die zu Derivaten von **1** cyclisierten.



## Syntheses of [1.1.1]Propellanes

Two routes to [1.1.1]propellanes are presented: the "classical" cyclopropanation of bicyclo[1.1.0]butane derivatives and the carbenoid cyclization of 1-lithio-1-halo-3-alkylidencyclobutanes, whose four-membered ring is part of a bicyclo[3.1.1]heptane or of a bicyclo[2.1.1]hexane system. The X-ray structures of two [1.1.1]propellanes, **61** and **45**, have been determined.

Wir berichten im folgenden über die Synthese der Propellane **5**–**8**, die durch Cyclopropanierung der entsprechenden Brückenkopf-substituierten Bicyclo[1.1.0]butane (Route A) oder durch Carbenoid-Cyclisierung (Route B) erhalten wurden. Die Propellane **5n**, **5o** und **9**, deren Darstellung jüngst publiziert wurde<sup>9)</sup>, werden in die Diskussion der NMR-Spektren mit einbezogen.



5, 6	a	b	c	d	e	f	g	h
R <sup>1</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	tr-CH=CHCH <sub>3</sub>	CH=CH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>
R <sup>2</sup>	H	H	H	H	H	H	H	

5, 6	i	j	k	l	m	n	o
R <sup>1</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -4-OCH <sub>3</sub>	1-Naphthyl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -2-Br	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
R <sup>2</sup>		H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>

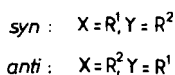
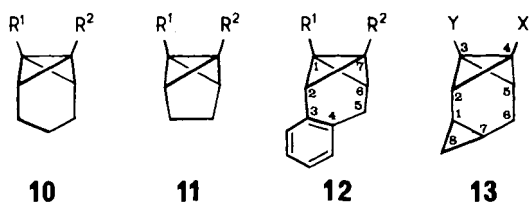
## A. Ausgangsmaterialien

### 1. Bicyclo[1.1.0]but-1-ylcarbinole

Zur Synthese der [1.1.1]Propellane **5a**, **6a**, **7** und **8** wurden die 2,4-überbrückten Bicyclo[1.1.0]butane **10a** bis **13a** zuerst in die entsprechenden Bicyclo[1.1.0]butylmethanole **10c**–**13c** übergeführt, die nach Metallierung von **10a**–**13a** mit *n*-Butyllithium (BuLi) in Ether zu **10b**–**13b**

und Reaktion mit Paraformaldehyd in Ausbeuten von 70, 75, 52 und 63% gewonnen wurden. Die Umsetzung von **10b** mit gasförmigem Formaldehyd erbrachte keine besseren Resultate.

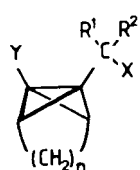
Im Gegensatz zu **10a–12a** sind die Brückenkopfpositionen in **13a** nicht äquivalent. Die Metallierung von **13a** mit BuLi führte zu einem Gemisch von *anti*- und *syn*-**13b**, in dem *anti*-**13b** deutlich überwiegt. Nach Umsetzung mit Paraformaldehyd entstand **13c** als 3:1-Gemisch aus *anti*- und *syn*-Isomerem. Schon vor einiger Zeit hat Paquette über die bevorzugte Bildung von *anti*-**13b** bei der Metallierung von **13a** mit dem BuLi/Tetramethylethylendiamin-Komplex berichtet<sup>10</sup>; die Methylierung des **13b**-Gemisches lieferte *anti*- und *syn*-**13h** im 3.5:1.0-Verhältnis. Da sowohl *syn*- als auch *anti*-**13c** in dasselbe Propellan **8** übergeführt wurden, verzichteten wir auf die Trennung der Isomeren.



10-13	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
R <sup>1</sup>	H	Li	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OLi	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	Li
R <sup>2</sup>	H	H	H	Li	Br	Br	Li	H	CH <sub>2</sub> OH	Li

Bei der Synthese von **10c**, **11c** und **12c** wurden zu 5, 4 bzw. 10% die Diole **10i–12i** erhalten. Die Bildung dieser Verbindungen kann so interpretiert werden, daß die Metallierung von **10b–12b** am zweiten Brückenkopf schon erfolgt, ehe **10a**, **11a** bzw. **12a** vollständig zu **10b–12b** lithiiert sind. Wahrscheinlicher ist allerdings, daß die Alkoholate von **10c–12c** nach ihrer Generierung aus **10b–12b** noch während der Paraformaldehyd-Zugabe durch Chelatisierungseffekte am zweiten Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf leicht metallierbar werden, und daß als Metallierungsagens noch jeweils unverbrauchtes **10b**, **11b** bzw. **12b** wirksam ist.

Außer mit Paraformaldehyd wurden **10b** und **11b** mit einer Reihe von Aldehyden und Ketonen umgesetzt. Hierbei wurden die Carbinole **14** und **15** in den in Tab. 1 angegebenen Ausbeuten erhalten.

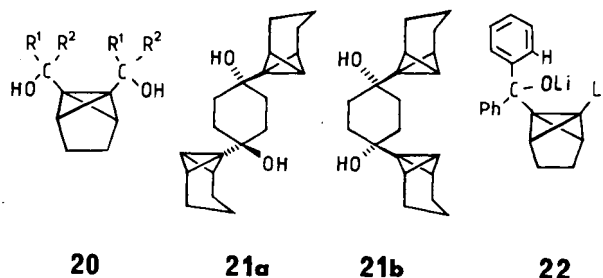


	n = 3	n = 2
X = OH, Y = H	<b>14</b>	<b>15</b>
X = OH, Y = Br	<b>16</b>	<b>17</b>
X = Cl, Y = Br	<b>18</b>	<b>19</b>

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie für **5** bzw. **6 b–m**

Die Carbinole **15e, f, j, k** und **l** waren wiederum von den entsprechenden Diolen **20** (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> wie bei **6**) begleitet, die

meist nur durch ihre <sup>1</sup>H-NMR-Spektren charakterisiert wurden. **20e, f, j** und **k** liegen vermutlich als Diastereomere Gemische vor.



Tab. 1. Ausbeuten der Carbinole **14** und **15**

	14b	c	d	e	f	g	h	i	15e	f	j	k	l
% Ausb.	83	85	65	72	64	64	54	47	59	45	61	54	60

Neben den Carbinolen **14** und **15** wurde durch Reaktion von **10b** mit 1,4-Cyclohexandion in einer Ausbeute von 22% ein Diol erhalten, dem die Struktur **21a** oder **b** zukommt. Die eindeutige Strukturzuordnung gelang nicht.

## 2. Bromierung des zweiten Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopfes in den Carbinolen **10c–13c**, **14** und **15**

Zur Einführung von Brom an den zweiten Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkopf wurden die Carbinole **10c–13c** sowie **14** und **15** mit zwei Äquivalenten BuLi in die Dilithio-Verbindungen des Typs **10d** übergeführt und die metallorganischen Zwischenstufen mit 4-Toluolsulfonylbromid (TsBr) umgesetzt<sup>11</sup>. In allen Fällen vollzog sich mit diesem Reagens die Bromierung am Carbanion rascher als die 4-Toluolsulfonsäure-Esterbildung am Alkoholat. Die Ausbeuten an **10e–13e** und von **16** und **17** sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Tab. 2. Ausbeuten [%] an Bromalkoholen **10e–13e**, **16** und **17**

10e	11e	12e	13e	16b	16c	16d	16e
71	84	99	80	76	84	71	73
16f	16g	17e	17f	17j	17k	17l	17m
42	77	75	58	91	83	66	23

Völlig unerwartet verlief die Metallierung von **15l** mit zwei Äquivalenten BuLi in Ether bei Raumtemperatur. Nach der Reaktion blieben stets etwa 50% an **15l** unverbraucht zurück. Als Produkt wurden 23% Dibromid **17m** isoliert, das durch Zweifach-Bromierung der entsprechenden Trilithio-Vorstufe entstanden sein muß. Vermutlich ist durch spezielle Chelatisierungseffekte die *o*-Metallierung des Phenyl-Restes in **22** durch BuLi rascher als die Brückenkopf-Lithiierung von **15l**. Verwendete man MeLi als Base,

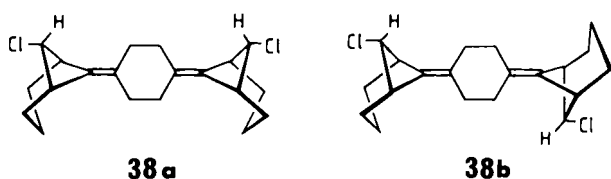


#### 4. *endo*-6-Halo-7-alkylidennorpinane aus Tricyclo-[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-ylcarbinolen

Neben den Dihalogeniden **28** und **29** erwiesen sich auch die Chloride **31** und die Bromide **32** als geeignete Vorstufen für die Synthese substituierter [1.1.1]Propellane. Die Darstellung dieser Norpinan-Derivate erfolgte aus den Tricyclo-[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-ylcarbinolen über die Isomerisierung des Typs **23** → **26**. Die ionische Umlagerung und die Bildung der gewünschten Produkte vollzogen sich in wechselnden, meist nicht voll befriedigenden Ausbeuten, wenn die Carbinole mit den entsprechenden Halogenierungsmitteln zur Reaktion gebracht wurden. So erhielt man aus **10c** mit Ph<sub>3</sub>P in siedendem CCl<sub>4</sub> zu 11% das Chlorid **31a** und aus **14c** mit Ph<sub>3</sub>P/1,2-Dibromtetrachlorethan zu 36% das Bromid **32c**. Der tertiäre Alkohol **14h** wurde mit Thionylchlorid/Pyridin zu 40% in das Chlorid **31h** umgewandelt. Das höhere Homologe **14i** wurde unter analogen Bedingungen zu 46% in das Chlorid **31i** übergeführt. Das gleiche Reagens lieferte mit dem Diol **21** zu 20% das Dichlorid **38**, dem die Struktur **38a** oder **b** zukommen kann.

Die *endo*-6-Halo-7-alkylidennorpinane erwiesen sich als empfindliche, schwer zu reinigende Verbindungen, die meist nur durch spektroskopische Methoden charakterisiert wurden.

Die Konfiguration des halogentragenden C-6 in **31**, **32** und **38** folgt eindeutig aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Signal von 6-H, das stets als Triplett auftritt. Es ist bekannt, daß am Norpinan der 6-ständige Wasserstoff die *exo*-Position einnehmen muß, um mit 1-H und 5-H koppeln zu können<sup>17)</sup>. Das bei der Spaltung der zentralen Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung an C-6 eintretende Halogenid muß sich im Norpinan also in der *endo*-Stellung befinden. Wir vermuten, daß auch bei der Bildung von **29** und **30** das eintretende Halogenid stets von der *endo*-Seite aufgenommen wird.



### B. Synthese der [1.1.1]Propellane

#### 1. Überbrückung von Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten

Zur Synthese der [1.1.1]Propellane **5a**–**d**, **6a**, **6f**, **7** und **8** wurden die entsprechenden Dihalogenide meist mit MeLi bei –35 bis –30°C umgesetzt. Destillative Aufarbeitung lieferte die Propellane in den in Tab. 4 angegebenen Ausbeuten. In der letzten Zeile der Tab. 4 sind auch die über die gesamte Stufenfolge erzielten Propellan-Ausbeuten angegeben. **7** zersetzte sich beim Destillationsversuch; es konnte nur durch verlustreiche Kristallisation gereinigt und in 10proz. Ausbeute isoliert werden. Alle [1.1.1]Propellane erwiesen sich als Sauerstoff-empfindliche, bei Raumtemperatur rasch polymerisierende Verbindungen<sup>18)</sup>, deren Reinigung besondere Schwierigkeiten bereitete, die sich durch spektroskopische Methoden aber eindeutig charakterisie-

ren ließen. Bei –78°C lagen einige der [1.1.1]Propellane als Feststoffe vor; unter Stickstoff waren sie bei dieser Temperatur über mehrere Wochen lagerfähig. Von **5a** und **6a** liegen Röntgenstrukturanalysen vor, die bei –180°C durchgeführt wurden<sup>19)</sup>.

Tab. 4. Ausbeuten an [1.1.1]Propellanen durch Bicyclo[1.1.0]butan-Überbrückung

[1.1.1]Propellan	5a	5b	5c	5d	6a	6f	7	8
% Ausb.	71	66	60	57	47	48	10	67
% Gesamtausb. <sup>a)</sup>	28	30	11	14	21	6	3	29

<sup>a)</sup> Bezogen auf das entsprechende Bicyclo[1.1.0]butan.

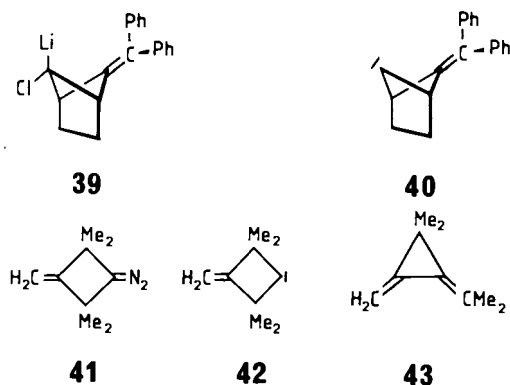
Eine Sonderstellung bei der hier vorgestellten Bicyclo[1.1.0]butan-Überbrückung nimmt **6f** ein, weil die Cyclisierung über eine intramolekulare S<sub>N</sub>-Reaktion abgelaufen ist.

Für **6a** und **7** wurde jeweils eine effizientere Synthese gefunden. Das Verfahren beruht auf früheren Beobachtungen, daß **11a** und **12a** mit zwei Äquivalenten BuLi zu den Dilithiobicyclo[1.1.0]butanen **11j** und **12j** metalliert werden können<sup>20)</sup>. Ihre Umsetzung mit Chloriodmethan bei –30°C führte zu Ausbeuten von 50% an isoliertem **6a** und 13% an isoliertem **7**. Vermutlich verlaufen beide Reaktionen nach Ankoppeln des C<sub>1</sub>-Fragments an den Bicyclobutan-Brückenkopf über **11g** bzw. **12g** als Zwischenstufen.

#### 2. Carbenoid-Cyclisierung von *endo*-6-Halo-7-alkylidennorpinanen und *endo*-5-Halo-6-alkylidennorpinanen

##### a. Carbenoid-Bildung durch Halogen-Metall-Austausch

[1.1.1]Propellane bildeten sich glatt, wenn die Dihalogenide **28**–**30** mit MeLi in Ether im Temperaturbereich von –35 bis –20°C umgesetzt wurden. Die Ausbeuten an [1.1.1]Propellanen sind in Tab. 5 angegeben. Die Cyclisierungen vollzogen sich rasch und waren von wenig Nebenprodukten begleitet. Unklar ist bisher der genaue Ablauf der Propellan-Bildung, besonders, ob die Cyclisierung dem Carbenoid (etwa **39**) oder dem freien Carben (etwa **40**) zuzuschreiben ist. Untersuchungen von Brinker deuten an, daß das Carben **42**, erzeugt durch Thermolyse aus dem entsprechenden Diazoalkan **41**, hauptsächlich der Ringverengung zu **43** unterliegt und, wenn überhaupt, dann nur ganz un-



tergeordnet zum Tetramethyl[1.1.1]propellan cyclisiert<sup>21</sup>). Auch die photochemische Erzeugung von **42** aus **41** bei 0°C und bei 20°C erbrachten keine eindeutigen Hinweise auf die Bildung des [1.1.1]Propellans. Die experimentellen Bedingungen unserer Versuche und der Brinkerschen Experimente sind allerdings so unterschiedlich, daß endgültige Schlußfolgerungen zum Carbenoid-Carben-Problem der Cyclisierung noch nicht getroffen werden können.

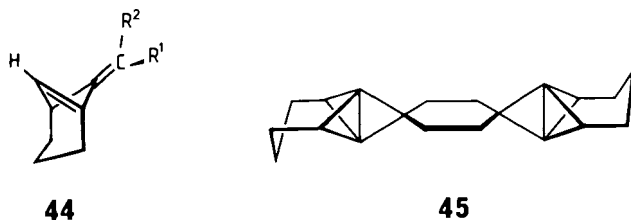
Tab. 5. Ausbeuten an [1.1.1]Propellanen aus Dihalogeniden durch Carbenoid-Cyclisierung

Propellan	5e	5g	6e	6f	6j	6k	6l	6m
% Ausb.	31	35	56	42	81	70	87	76

Zu erwähnen bleibt noch, daß die Propellane **5n**, **5o** und **9** ebenfalls durch Carbenoid-Cyclisierung dargestellt worden sind<sup>9</sup>).

### b. Carbenoid-Bildung durch Metallierung

Die  $\alpha$ -Metallierung am Halogen-Kohlenstoffatom von 7-Methylen-6-halonorpinanen **31** und **32** mit LDA ist deshalb unproblematisch, weil  $\beta$ -Eliminierung zum Brückenkopfolefin des Typs **44** kaum zu befürchten ist. Mischungen von **31** bzw. **32** mit LDA in Ether lieferten bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden eine Reihe von [1.1.1]Propellanen in brauchbaren Ausbeuten, die in Tab. 6 zusammengefaßt sind. Nach dieser Methode wurde auch das Dispiropropellan **45** erhalten, das sich nicht unverändert destillieren ließ, so daß seine Ausbeute nach verlustreichen Kristallisationen nur bei 18% lag.

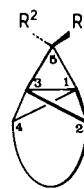


Tab. 6. Ausbeuten an [1.1.1]Propellanen aus *endo*-6-Halo-7-alkyldennorpinanen

Propellan	5a	5c	5h	5i	45
% Ausb.	61	67	43	51	18

### C. Spektroskopische Daten der [1.1.1]Propellane

[1.1.1]Propellan (**1**) weist ungewöhnliche chemische Verschiebungen auf<sup>2,22</sup>). Diese Besonderheiten finden sich auch in den NMR-Spektren der von uns synthetisierten Modelle wieder. In Tab. 7 sind die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemischen Verschiebungen des [1.1.1]Propellan-Gerüsts in der in **46** angegebenen Numerierung zusammengestellt. R<sup>1</sup> soll *syn* zu C-2 stehen.



**46** R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> wie für **5** und **6a** - o

Auffallend an den NMR-spektroskopischen Daten der Tab. 7 sind die stark nach tiefem Feld verschobenen Resonanzlinien der Brückenkohlenstoffatome C-2, C-4 und C-5, die als tetragonale C-Atome im Bereich von  $\delta = 65.30$  bis 110.71 absorbieren. Dieses Phänomen ist für [1.1.1]Propellan (**1**) sorgfältig analysiert und interpretiert worden<sup>22</sup>). Tab. 7 zeigt, daß 5-ständige Substituenten R<sup>1</sup> in **46** das Signal des *syn*-ständigen 2-H nach tiefem Feld verschieben. So beträgt der Unterschied der chemischen Verschiebungen von 2-H und 4-H 1.04 ppm in **5b** (mit ähnlichen Werten für **5c** und **d**), 0.69 ppm in **5g** und gar 1.60 ppm in **9**. Auch in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren beeinflußt ein 5-ständiger Substituent die chemischen Verschiebungen von C-2 und C-4; im

Tab. 7. Ausgewählte NMR-Daten der [1.1.1]Propellane in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>

	1 <sup>a)</sup>	5a <sup>b)</sup>	5b	5c	5d	5e	5g	5h
$\delta$ 2-H	2.06	2.75	3.56	3.48	3.50	3.65	3.41	3.25
4-H	2.06	2.75	2.52	2.49	2.50	2.62	2.72	3.25
5-H	2.06	1.55	2.10	1.90	1.98	2.73	3.41	---
C-1,3	1.0	9.42	15.05	14.21	13.75	15.14	14.96	19.55
C-2	74.1	86.51 <sup>c)</sup>	81.90	81.78	81.84	81.99	82.46	82.13
C-4	74.1	86.51	84.66	85.05	85.17	83.42	86.11	82.13
C-5	74.1	66.55 <sup>d)</sup>	76.23	91.96	90.56	85.51	87.26	94.38

	5l	5n <sup>e)</sup>	5o <sup>e)</sup>	9 <sup>e)</sup>	45	6a <sup>b)</sup>	6e	6f
$\delta$ 2-H	3.55	3.48	3.48	4.10	3.48	2.73	3.45	3.44
4-H	3.55	3.48	3.48	2.50	3.48	2.73	2.59	2.59
5-H	---	---	---	2.13	---	2.32	3.53	3.47
C-1,3	17.90	19.26	19.48	16.02	18.54	11.78	17.33	17.42
C-2	79.33	79.87	80.39	82.02	79.75	84.11	78.78	79.33
C-4	79.33	79.87	81.45	87.14	79.75	84.11	82.93	83.05
C-5	93.35	83.86	86.57	75.15	92.88	70.73	88.87	89.23

	6j	6k	6l	6m	7	8
$\delta$ 2-H	3.37	3.18	3.05	3.19	3.28	3.18
4-H	2.74	2.83	3.05	2.89	2.73	2.49
5-H	4.22	4.38	---	---	1.63; 1.76	1.40
C-1	17.75		22.75		7.57 <sup>f)</sup>	9.45
C-2	79.36		82.27		84.29	83.45
C-3	17.75		22.75		7.57	8.45
C-4	84.50		82.27		86.23	88.72
C-5	90.75		110.71		67.42	65.30

<sup>a)</sup> In CDCl<sub>3</sub>; Lit.<sup>3b)</sup> - <sup>b)</sup> Siehe auch Lit.<sup>4)</sup> - <sup>c)</sup>  $J(^{13}\text{C}-\text{H}) = 159$  Hz. - <sup>d)</sup>  $J(^{13}\text{C}-\text{H}) = 162$  Hz. - <sup>e)</sup> Lit.<sup>9)</sup> - <sup>f)</sup> In CDCl<sub>3</sub>.

Gegensatz zu den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bewirken Alkyl- und Arylreste an C-5 eine Hochfeldverschiebung des C-2-Signals.

Das IR-Spektrum von **1** wies als intensivste Bande ein Signal bei  $612\text{ cm}^{-1}$  auf<sup>2,3b)</sup>, das der antisymmetrischen Streckschwingung von C-1 und C-3 zugeschrieben wurde. Wir haben wegen der hohen Sauerstoffempfindlichkeit der [1.1.1]Propellane nicht von allen in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Propellanen IR-Spektren aufgenommen. Die IR-Untersuchungen an einer Auswahl unserer Modelle zeigte aber, daß in allen Fällen eine intensive Bande nahe  $600\text{ cm}^{-1}$  vorhanden war. In Tab. 8 sind unsere Beobachtungen zusammengefaßt.

Tab. 8. Antisymmetrische Streckschwingung der zentralen Propellan-C-Atome in ausgewählten [1.1.1]Propellanen

Propellan	5a	6a	6l	7	8	45
Bandenlage $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	595	609	635	596	615	573

#### D. Röntgenstrukturanalysen von 6l und 45

Außer von **9**<sup>9)</sup> und von **5a** und **6a**<sup>19)</sup> wurden auch von **6l** und von **45** Röntgenstrukturanalysen erhalten. Die für die Strukturbestimmung wichtigen Daten finden sich in den Tabellen 9–17, computererzeugte Ansichten der Moleküle in Abb. 1, 2.

Tab. 9. CC-Bindungsabstände in 6l-A und 6l-B [ $\text{Å}$ ]<sup>a)</sup>

	6l-A	6l-B		6l-A	6l-B
C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	1.534(4)	1.526(5)	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	1.544(4)	1.552(5)
C <sup>1</sup> -C <sup>5</sup>	1.530(4)	1.524(4)	C <sup>4</sup> -C <sup>5</sup>	1.512(5)	1.517(6)
C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup>	1.592(4)	1.586(4)	C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup>	1.528(5)	1.523(4)
C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup>	1.529(5)	1.517(5)	C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup>	1.521(4)	1.524(5)
C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	1.508(5)	1.520(6)	C <sup>7</sup> -C <sup>1'</sup>	1.509(3)	1.503(4)
C <sup>2</sup> -C <sup>6</sup>	1.517(4)	1.525(6)	C <sup>7</sup> -C <sup>1''</sup>	1.502(4)	1.500(3)

a) Die CC-Bindungsabstände in den Phenylringen betragen  $1.395 \pm 0.004\text{ Å}$ .

Tab. 10. CC-Bindungsabstände in 45 [ $\text{Å}$ ]

C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup>	1.541(12)	C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup>	1.499(12)	C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup>	1.590(16)
C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup>	1.514(13)	C <sup>7</sup> -C <sup>8</sup>	1.531(12)	C <sup>1''</sup> -C <sup>2''</sup>	1.560(13)
C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup>	1.587(12)	C <sup>8</sup> -C <sup>2'</sup>	1.510(12)	C <sup>1''</sup> -C <sup>6''</sup>	1.508(15)
C <sup>1</sup> -C <sup>8</sup>	1.532(12)	C <sup>8</sup> -C <sup>6'</sup>	1.528(12)	C <sup>1''</sup> -C <sup>7''</sup>	1.601(13)
C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	1.503(18)	C <sup>2''</sup> -C <sup>3'</sup>	1.517(14)	C <sup>2''</sup> -C <sup>7''</sup>	1.527(13)
C <sup>2</sup> -C <sup>7</sup>	1.599(15)	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	1.577(12)	C <sup>3''</sup> -C <sup>4''</sup>	1.518(13)
C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	1.503(18)	C <sup>4</sup> -C <sup>5</sup>	1.524(13)	C <sup>4''</sup> -C <sup>5''</sup>	1.496(17)
C <sup>4</sup> -C <sup>5</sup>	1.475(12)	C <sup>4</sup> -C <sup>1''</sup>	1.552(12)	C <sup>5''</sup> -C <sup>6''</sup>	1.541(15)
C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup>	1.529(13)	C <sup>4</sup> -C <sup>7''</sup>	1.534(12)	C <sup>6''</sup> -C <sup>7''</sup>	1.539(12)

In der Elementarzelle von **6l** befinden sich zwei Moleküle unterschiedlicher Struktur (**6l-A** und **6l-B**, Abb. 1). Ihre Bindungslängen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen nahezu überein (Tab. 9); sie unterscheiden sich in der Anordnung

Tab. 11. Ausgewählte CCC-Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von 6l-A und 6l-B<sup>a)</sup>

	6l-A	6l-B		6l-A	6l-B
C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>5</sup>	89.3(2)	89.7(3)	C <sup>4</sup> -C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup>	109.0(2)	109.6(3)
C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup>	58.0(2)	58.6(2)	C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>2</sup>	59.1(2)	58.7(2)
C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup>	97.2(2)	98.2(2)	C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>5</sup>	58.7(2)	58.7(2)
C <sup>5</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup>	58.6(2)	58.6(2)	C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup>	58.8(2)	58.4(2)
C <sup>5</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup>	98.0(2)	98.1(3)	C <sup>2</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>5</sup>	90.0(3)	89.8(3)
C <sup>6</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup>	58.3(2)	58.8(2)	C <sup>2</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup>	98.3(2)	97.9(3)
C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	109.2(3)	109.6(3)	C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup>	98.4(2)	97.8(2)
C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>6</sup>	62.9(2)	62.7(2)	C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>6</sup>	62.9(2)	62.9(2)
C <sup>3</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>6</sup>	109.3(3)	109.5(3)	C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>1'</sup>	118.6(2)	117.8(2)
C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	101.8(2)	101.1(3)	C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>1''</sup>	118.0(2)	117.0(3)
C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -C <sup>5</sup>	101.5(3)	101.7(3)	C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>1'</sup>	117.5(2)	118.3(2)
C <sup>1</sup> -C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup>	109.3(2)	109.0(3)	C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>1''</sup>	118.0(2)	117.1(2)
C <sup>1</sup> -C <sup>5</sup> -C <sup>7</sup>	62.7(2)	62.7(2)	C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>1''</sup>	113.1(2)	114.3(3)

a) Die CCC-Bindungswinkel in den Phenylringen liegen bei  $120^\circ$ .

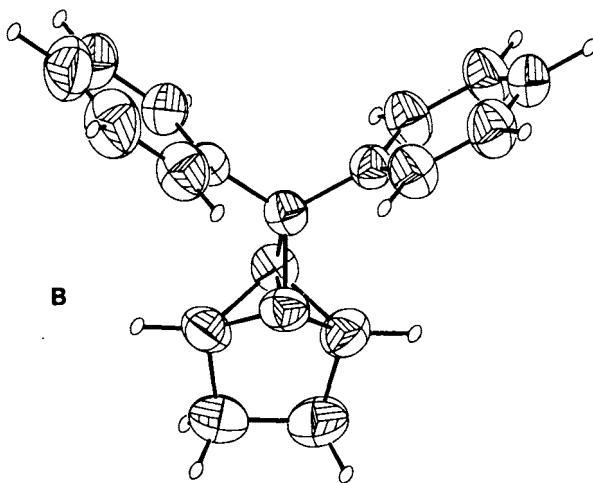
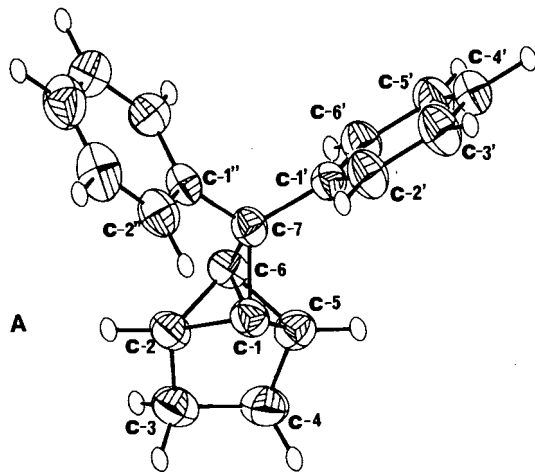
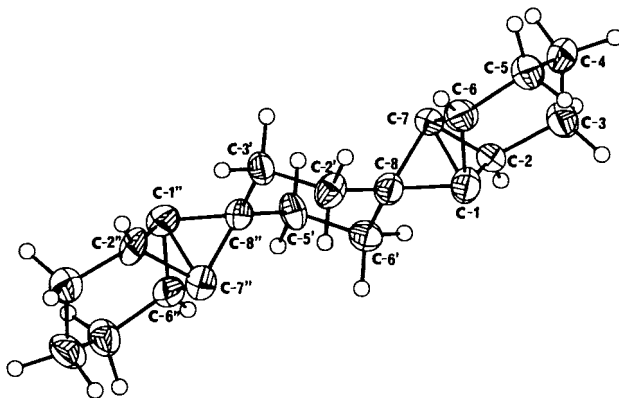
Tab. 12. CCC-Bindungswinkel [ $^\circ$ ] von 45

C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup>	95.4(9)	C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>8</sup>	97.1(7)	C <sup>2''</sup> -C <sup>1''</sup> -C <sup>6''</sup>	95.9(8)
C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup>	61.5(7)	C <sup>1</sup> -C <sup>8</sup> -C <sup>7</sup>	62.4(6)	C <sup>2''</sup> -C <sup>1''</sup> -C <sup>7''</sup>	57.8(6)
C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>8</sup>	97.0(8)	C <sup>1</sup> -C <sup>8</sup> -C <sup>2'</sup>	121.7(8)	C <sup>6''</sup> -C <sup>1''</sup> -C <sup>7''</sup>	59.2(6)
C <sup>6</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup>	57.8(6)	C <sup>1</sup> -C <sup>8</sup> -C <sup>6'</sup>	116.0(8)	C <sup>1''</sup> -C <sup>2''</sup> -C <sup>3'</sup>	117.0(9)
C <sup>6</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>8</sup>	96.5(7)	C <sup>7</sup> -C <sup>8</sup> -C <sup>2'</sup>	120.2(7)	C <sup>1''</sup> -C <sup>2''</sup> -C <sup>7''</sup>	62.5(7)
C <sup>7</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>8</sup>	58.7(6)	C <sup>7</sup> -C <sup>8</sup> -C <sup>6'</sup>	119.7(9)	C <sup>3''</sup> -C <sup>2''</sup> -C <sup>7''</sup>	118.0(8)
C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup>	116.8(11)	C <sup>2</sup> -C <sup>8</sup> -C <sup>6'</sup>	109.9(9)	C <sup>2''</sup> -C <sup>3''</sup> -C <sup>4''</sup>	113.2(9)
C <sup>1</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>7</sup>	60.7(6)	C <sup>8</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>3'</sup>	111.0(9)	C <sup>3''</sup> -C <sup>4''</sup> -C <sup>5''</sup>	109.2(10)
C <sup>3</sup> -C <sup>2</sup> -C <sup>7</sup>	118.0(11)	C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> -C <sup>4'</sup>	110.4(7)	C <sup>4''</sup> -C <sup>5''</sup> -C <sup>6''</sup>	112.3(10)
C <sup>2</sup> -C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup>	114.3(10)	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -C <sup>5'</sup>	108.0(9)	C <sup>1''</sup> -C <sup>6''</sup> -C <sup>5''</sup>	119.1(10)
C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -C <sup>5</sup>	109.0(10)	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -C <sup>1''</sup>	121.5(9)	C <sup>1''</sup> -C <sup>6''</sup> -C <sup>7''</sup>	63.4(6)
C <sup>4</sup> -C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup>	113.2(9)	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -C <sup>7''</sup>	120.4(8)	C <sup>5''</sup> -C <sup>6''</sup> -C <sup>7''</sup>	116.0(9)
C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>5</sup>	120.3(8)	C <sup>3</sup> -C <sup>4</sup> -C <sup>1''</sup>	118.8(7)	C <sup>4</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>1''</sup>	59.3(6)
C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup>	63.6(6)	C <sup>5</sup> -C <sup>4</sup> -C <sup>7''</sup>	119.9(8)	C <sup>4</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>2''</sup>	95.6(7)
C <sup>5</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup>	119.8(8)	C <sup>1''</sup> -C <sup>4</sup> -C <sup>7''</sup>	62.5(7)	C <sup>4</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>6''</sup>	95.2(9)
C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>2</sup>	57.8(6)	C <sup>4</sup> -C <sup>5</sup> -C <sup>6'</sup>	110.8(9)	C <sup>1''</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>6''</sup>	59.8(6)
C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>6</sup>	58.7(6)	C <sup>8</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>5'</sup>	108.2(8)	C <sup>1''</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>6''</sup>	57.4(6)
C <sup>1</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>8</sup>	58.8(6)	C <sup>4</sup> -C <sup>1''</sup> -C <sup>2''</sup>	93.6(7)	C <sup>2''</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>6''</sup>	96.0(9)
C <sup>2</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>6</sup>	93.6(8)	C <sup>4</sup> -C <sup>1''</sup> -C <sup>6''</sup>	95.7(8)		
C <sup>2</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>8</sup>	94.6(9)	C <sup>4</sup> -C <sup>1''</sup> -C <sup>7''</sup>	58.2(6)		

Tab. 13. Ausgewählte Interplanarwinkel [ $^\circ$ ] von 6l-A und 6l-B

	6l-A	6l-B
C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>5</sup>	111.3	111.4
C <sup>2</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>6</sup> -C <sup>7</sup>	124.0	124.4
C <sup>2</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>1</sup> -C <sup>2''</sup>	112.6	84.1
C <sup>2</sup> -C <sup>7</sup> -C <sup>1''</sup> -C <sup>2''</sup>	77.7	90.9

der beiden Phenylgruppen. Diese liegen in **6l-A** gegenseitig verdreht zueinander, wobei der linke Phenylrest der Abb. 1 stärker gegen die C<sup>2</sup>-C<sup>5</sup>-C<sup>7</sup>-Ebene verdreht ist als der rechte. In **6l-B** steht die Ebene des linken Phenylrests senkrecht zur Ebene C<sup>2</sup>-C<sup>5</sup>-C<sup>7</sup>, während die Ebene des rechten mit C<sup>2</sup>-C<sup>5</sup>-C<sup>7</sup> einen Winkel von  $84^\circ$  bildet. Ausgewählte Planarwinkel von **6l-A** und **6l-B** sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **61-A** und **61-B** (Schwingungsellipsoide der C-Atome 50%)Abb. 2. ORTEP-Darstellung von **45** (Schwingungsellipsoide der C-Atome 50%)

Der interessanteste Strukturparameter der [1.1.1]Propellane ist der Bindungsabstand der zentralen C-Atome (C<sup>1</sup>–C<sup>3</sup> in **46**). Für **1** wurde dieser Abstand durch Elektronenbeugung in der Gasphase zu 1.594 Å bestimmt<sup>23</sup>, während die Analyse des IR-Spektrums von **1** einen Wert von  $1.60 \pm 0.02$  Å lieferte<sup>3b</sup>). Die Seitenbindung in **1** liegt bei

Tab. 14. Abstände [Å] der zentralen CC-Bindung und der Propellan-Seitenbindungen einiger [1.1.1]Propellane<sup>a)</sup>

	C <sup>1</sup> –C <sup>3</sup>	C <sup>1</sup> –C <sup>2</sup>	C <sup>1</sup> –C <sup>4</sup>	C <sup>1</sup> –C <sup>5</sup>	C <sup>2</sup> –C <sup>3</sup>	C <sup>3</sup> –C <sup>4</sup>	C <sup>3</sup> –C <sup>5</sup>
<b>5a</b> <sup>b)</sup>	1.585	1.524	1.526	1.519	1.538	1.537	1.522
<b>6a</b> <sup>b)</sup>	1.587	1.528	1.529	1.517	1.529	1.529	1.517
<b>9</b> <sup>c)</sup>	1.577	1.513	1.517	1.515	1.529	1.524	1.515
<b>61-A</b>	1.592	1.534	1.530	1.529	1.517	1.528	1.521
<b>61-B</b>	1.586	1.526	1.524	1.517	1.525	1.523	1.524
<b>45</b> <sup>d)</sup>	1.587	1.514	1.541	1.532	1.499	1.599	1.531
<b>45</b> <sup>e)</sup>	1.601	1.508	1.560	1.552	1.539	1.527	1.534

a) Numerierung wie **46**. – b) Lit.<sup>19)</sup>. – c) Lit.<sup>9)</sup>. – d) Propellan-Einheit an C<sup>1</sup>. – e) Propellan-Einheit an C<sup>1</sup>.

Tab. 15. Daten zu den Röntgenstrukturanalysen von **61** und **45**

	<b>61</b>	<b>45</b>
Molekülformel	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub>
Molgew.	244.34	264.41
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	Pca2 <sub>1</sub>
a [Å]	16.605(2)	16.867(2)
b [Å]	10.839(2)	5.508(1)
c [Å]	17.232(3)	15.357(2)
α [°]	90.00(2)	90.00(2)
β [°]	116.55(2)	90.00(2)
γ [°]	90.00(2)	90.00(2)
V [Å] <sup>3</sup>	2774.48	1426.72
Z	8	4
Anzahl der Reflexe gesammelt	4922	2337
beobachtet [F > 3σ(F)]	2819	930
2 θ <sub>max</sub> [°]	50	50
R	0.0555	0.0737
R <sub>w</sub>	0.0432	0.0622

Tab. 16. Atompositionen und U<sub>eq</sub>-Werte der C-Atome von **61-A** und **61-B**

<b>61-A</b>				<b>61-B</b>				
X/a	Y/b	Z/c	U <sub>eq</sub>	X/a	Y/b	Z/c	U <sub>eq</sub>	
C <sup>1</sup>	1.1168(2)	0.2528(3)	0.0587(2)	0.046(2)	0.9921(2)	0.1921(3)	0.4612(2)	0.059(3)
C <sup>2</sup>	1.0311(2)	0.3040(3)	-0.0160(2)	0.051(2)	0.9714(2)	0.2736(3)	0.3823(2)	0.064(3)
C <sup>3</sup>	1.0552(2)	0.3648(2)	-0.0816(2)	0.059(2)	1.0577(2)	0.3328(3)	0.3903(2)	0.085(3)
C <sup>4</sup>	1.1493(2)	0.4181(3)	-0.0231(2)	0.061(2)	1.1107(2)	0.3488(3)	0.4901(2)	0.089(3)
C <sup>5</sup>	1.1624(2)	0.3779(3)	0.0658(2)	0.050(2)	1.0444(2)	0.2981(3)	0.5204(2)	0.067(3)
C <sup>6</sup>	1.0712(2)	0.3777(3)	0.0676(2)	0.044(2)	0.9486(2)	0.3248(3)	0.4525(2)	0.057(2)
C <sup>7</sup>	1.0882(2)	0.2715(2)	0.1308(2)	0.044(2)	0.9041(2)	0.2097(3)	0.4666(2)	0.047(2)
C <sup>1'</sup>	1.1604(1)	0.2889(1)	0.2225(1)	0.041(2)	0.9048(1)	0.1920(2)	0.5534(1)	0.049(2)
C <sup>2'</sup>	1.2071(1)	0.1855(1)	0.2692(1)	0.054(2)	0.9301(1)	0.0780(2)	0.5949(1)	0.066(3)
C <sup>3'</sup>	1.2718(1)	0.1981(1)	0.3552(1)	0.065(3)	0.9307(1)	0.0600(2)	0.6753(1)	0.075(3)
C <sup>4'</sup>	1.2900(1)	0.3141(1)	0.3945(1)	0.060(3)	0.9060(1)	0.1559(2)	0.7142(1)	0.068(3)
C <sup>5'</sup>	1.2433(1)	0.4174(1)	0.3478(1)	0.057(3)	0.8807(1)	0.2699(2)	0.6727(1)	0.071(3)
C <sup>6'</sup>	1.1786(1)	0.4048(1)	0.2618(1)	0.051(2)	0.8801(1)	0.2879(2)	0.5923(1)	0.065(3)
C <sup>1''</sup>	1.0085(1)	0.2002(2)	0.1256(1)	0.045(2)	0.8201(2)	0.1650(2)	0.3912(2)	0.052(3)
C <sup>2''</sup>	0.9964(1)	0.0769(1)	0.0997(1)	0.055(3)	0.8133(2)	0.0422(2)	0.3647(2)	0.077(3)
C <sup>3''</sup>	0.9231(1)	0.0109(2)	0.0971(1)	0.069(3)	0.7343(2)	-0.0003(2)	0.2960(2)	0.100(3)
C <sup>4''</sup>	0.8618(1)	0.0682(2)	0.1203(1)	0.072(3)	0.6621(1)	0.0800(2)	0.2538(2)	0.102(3)
C <sup>5''</sup>	0.8739(1)	0.1915(2)	0.1462(1)	0.071(3)	0.6688(2)	0.2028(2)	0.2802(2)	0.088(3)
C <sup>6''</sup>	0.9472(1)	0.2575(2)	0.1488(1)	0.058(3)	0.7478(2)	0.2453(2)	0.3489(2)	0.068(3)

Tab. 17. Atompositionen und  $U_{eq}$ -Werte der C-Atome von **45**

X/a	Y/b	Z/c	$U_{eq}$	X/a	Y/b	Z/c	$U_{eq}$		
C <sup>1</sup>	0.4915(6)	-0.208(2)	0.1296(1)	0.046(2)	C <sup>4'</sup>	0.3124(6)	-0.212(2)	0.3470(9)	0.040(2)
C <sup>2</sup>	0.505(1)	-0.482(2)	0.116(1)	0.040(2)	C <sup>5'</sup>	0.3914(6)	-0.079(2)	0.355(1)	0.044(2)
C <sup>3</sup>	0.5792(7)	-0.557(2)	0.070(1)	0.052(2)	C <sup>6'</sup>	0.4227(8)	0.000(2)	0.261(1)	0.041(2)
C <sup>4</sup>	0.6540(8)	-0.485(2)	0.117(1)	0.054(2)	C <sup>1''</sup>	0.2349(5)	-0.061(2)	0.3440(9)	0.034(2)
C <sup>5</sup>	0.6471(6)	-0.231(2)	0.1461(9)	0.052(2)	C <sup>2''</sup>	0.1818(6)	-0.278(2)	0.3734(9)	0.049(3)
C <sup>6</sup>	0.5654(6)	-0.170(2)	0.1837(9)	0.047(2)	C <sup>3''</sup>	0.1020(6)	-0.214(2)	0.4149(9)	0.055(3)
C <sup>7</sup>	0.5112(6)	-0.371(2)	0.2116(9)	0.037(2)	C <sup>4''</sup>	0.0945(8)	0.0535(10)	0.440(1)	0.053(3)
C <sup>8</sup>	0.4337(5)	-0.229(2)	0.2062(8)	0.039(2)	C <sup>5''</sup>	0.1696(6)	0.130(2)	0.484(1)	0.054(2)
C <sup>2'</sup>	0.3557(5)	-0.361(2)	0.1977(9)	0.041(2)	C <sup>6''</sup>	0.2445(8)	0.048(2)	-0.434(1)	0.041(2)
C <sup>3'</sup>	0.3248(8)	-0.439(2)	0.286(1)	0.043(2)	C <sup>7''</sup>	0.2569(6)	-0.228(2)	0.4260(7)	0.047(2)

1.522 Å<sup>23</sup>). Die Resultate dieser Arbeit und frühere Ergebnisse von Röntgenstrukturanalysen an einigen von uns synthetisierten [1.1.1]Propellanen sind in Tab. 14 zusammengestellt.

In allen bisher vermessenen [1.1.1]Propellanen ist die zentrale Propellan-Bindung mit Werten zwischen 1.577 und 1.601 Å deutlich länger als eine normale C–C-Bindung, während die Seitenbindungen des [1.1.1]Propellan-Gerüsts bei den meisten Modellen leicht verkürzt sind.

Im Einklang mit früheren Beobachtungen<sup>9)</sup> liegen die sechs Winkel der Dreiringe an den zentralen Propellan-C-Atomen von **61** und **45** bis auf eine Ausnahme knapp unter 60°, während die Dreiringwinkel an C<sup>2</sup>, C<sup>5</sup> und C<sup>7</sup> in **61** und C<sup>2</sup>, C<sup>6</sup> und C<sup>8</sup> in **45** Werte leicht oberhalb 60° aufweisen.

Röntgenographische Elektronendichte-Untersuchungen an **5a** und **6a** haben gezeigt, daß zwischen den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen die Differenzelektronendichte praktisch null ist<sup>19)</sup>, daß aber jeweils an ihrer Rückseite erhebliche Anteile von Differenzelektronendichte aufzufinden sind. Das [1.1.1]Propellan-Bindungsmodell von Jackson und Allen<sup>3c)</sup> ist in Einklang mit diesem Resultat. Die theoretischen Studien von Wiberg, Bader und Lau<sup>30)</sup> an **1** lieferten andererseits das Ergebnis, daß zwischen C<sup>1</sup> und C<sup>3</sup> in **1** eine kovalente Bindung mit 80% der Elektronendichte einer normalen CC-Bindung vorliegt. Die Ursache der Diskrepanz zwischen unterschiedlichen Bindungsmodellen von **1**, die von verschiedenen Arbeitsgruppen entwickelt wurden, und zwischen gewissen theoretischen Verfahren und röntgenographischen Methoden hinsichtlich der Frage nach der Elektronendichte zwischen den Brückenkopf-Kohlenstoffatomen in [1.1.1]-Propellanen ist gegenwärtig noch nicht geklärt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

### I. Ausgangsmaterialien

Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan<sup>24)</sup> (**10a**), Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan<sup>25)</sup> (**11a**), Benzo[*c*]tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en<sup>26)</sup> (**12a**), Tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan<sup>27)</sup> (**13a**), 4-Toluolsulfonylbromid<sup>28)</sup> (TsBr) und 1-Chlor-*N,N*,1-triphenylmethaniminiumchlorid<sup>14)</sup> (**27**) wurden nach Literaturangaben dargestellt. *n*-Butyllithium (BuLi) wurde als 1.6 M Lösung in Hexan, halogenidfreies Methylithium (MeLi) als 1.6 M Lösung in Ether käuflich erworben. Lithiumbromid-haltiges Methylithium wurde aus Lithium und Brommethan in Ether nach

Standardverfahren synthetisiert. Lithiumdiisopropylamid (LDA) wurde nach Lit.<sup>11)</sup> bereitet. *N*-Chlorsuccinimid, Dimethylsulfid (Me<sub>2</sub>S) und 1,2-Dibromtetrachlorethan waren Handelsprodukte, die ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.

### II. Bicyclo[1.1.0]but-1-ylcarbinole

1. Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-ylmethanol (**10c**): Zu einer Lösung von 334.5 mmol BuLi in Ether gab man 30.0 g (318.6 mmol) **10a** und rührte 48 h bei Raumtemp., wobei Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yllithium (**10b**) als farbloser Niederschlag ausfiel. Zu der heftig magnetisch gerührten Suspension, die sich in einem Kolben mit aufgesetztem Intensivkühler befand und die in einem Wasserbad auf 20°C gehalten wurde, gab man in einer Portion etwa den zehnten Teil von 10.5 g (350 mmol) Paraformaldehyd. Nach wenigen min setzte eine heftige Reaktion ein, die den Ether zum Sieden brachte. Der Rest des Paraformaldehyds wurde portionsweise so zur Suspension von **10b** zugegeben, daß das Lösungsmittel am Sieden blieb. Nachdem der gesamte Paraformaldehyd mit **10b** vermischt war, rührte man 15 min bei Raumtemp., tropfte dann unter Eiskühlung 150 ml Wasser hinzu, trennte die Phasen, wusch den Etheranteil dreimal mit je 50 ml Wasser, extrahierte die Wasserschicht zweimal mit je 50 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherauszüge mit Natriumsulfat und reinigte das nach Entfernen des Solvens i. Vak. verbleibende ölige Rohprodukt durch Destillation über ein 5-cm-Vigreux-Kolonnen. Bei 40–42°C/0.001 Torr erhielt man 27.8 g (70%) **10c** als farbloses, zähflüssiges Öl. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (m, 7H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, 7-H), 2.25 (t, *J* = 6 Hz, 1H, OH), 2.50 (m, 2H, 2-, 6-H), 4.00 (d, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.88 (d, C-7), 19.66 (s, C-1), 20.45 (t, C-3, -5), 20.90 (t, C-4), 42.56 (d, C-2, -6), 63.21 (t, CH<sub>2</sub>OH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 124 (28) [M<sup>+</sup>], 109 (10), 93 (100), 91 (85), 83 (25), 79 (58), 77 (60), 67 (30), 55 (25), 41 (40), 39 (45).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O (124.2) Ber. C 77.38 H 9.74 Gef. C 78.33 H 9.77  
Ber. 124.08881 Gef. 124.089 (MS)

Aus dem Destillationsrückstand von **10c** wurden mit Hilfe einer Kurzwegdestillationsapparatur bei 100°C (Bad)/10<sup>-6</sup> Torr 2.50 g (5%) Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-1,7-dimethanol (**10i**) als zähes, farbloses Öl erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.30 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 2.43 (m, 2H, 2-, 6-H), 2.83 (t, *J* = 5 Hz, 2H, OH), 3.06 (d, *J* = 5 Hz, CH<sub>2</sub>OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.14 (t, C-3, -5), 21.17 (t, C-4), 22.20 (s, C-1, -7), 40.83 (d, C-2, -6), 59.64 (t, CH<sub>2</sub>OH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 154 (15) [M<sup>+</sup>], 136 (42), 121 (31), 107 (63), 91 (92), 70 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (154.2) Ber. C 70.08 H 9.17 Gef. C 71.13 H 9.48  
Ber. 154.099 Gef. 154.098 (MS)

Zwei weitere, identische Ansätze brachten 67 bzw. 72% an **10c** und 3 bzw. 5% an **10i**.

In einem vierten Versuch leitete man unter Rühren in die Suspension von **10b** in Ether, erhalten aus 163 mmol BuLi und 15.0 g (159 mmol) **10a** nach einer Reaktionszeit von 3 d bei Raumtemp. in 140 ml Ether, im N<sub>2</sub>-Strom gasförmigen Formaldehyd ein, der aus 15.0 g (0.500 mol Monomer) Paraformaldehyd durch Depolymerisation im 150°C-Bad freigesetzt wurde. Nach der oben beschriebenen Aufarbeitung isolierte man 13.5 g (68%) **10c** als farblose Flüssigkeit.

2. 1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)ethanol (**14b**): Zu der Suspension von **10b** in Ether, erzeugt durch Reaktion von 127 mmol BuLi mit 10.0 g (106 mmol) **10a** in 90 ml Ether innerhalb von 2 d bei Raumtemp., tropfte man unter Rühren und Eiskühlung 4.70 g (107 mmol) Acetaldehyd in 15 ml Ether. Nach 2 h bei Raumtemp. arbeitete man, wie unter II.1 beschrieben, auf und erhielt nach Destillation des Rohmaterials 12.1 g (83%) **14b** als farblose Flüssigkeit



vom Sdp. 42°C/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.23 (d, J = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.38 (m, 7H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, 7-H), 2.20 (d, J = 5 Hz, 1H, OH), 2.50 (m, 2H, 2-, 6-H), 4.12 (m, 1H, CH-OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.96 (d, C-7), 20.47, 20.54, 21.17 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 21.54 (q, CH<sub>3</sub>), 23.63 (s, C-1), 39.95, 41.19 (C-2, -6 oder umgekehrt), 67.91 (d, CHOH). — MS (70 eV): m/z (%) = 138 (11) [M<sup>+</sup>], 123 (12), 105 (28), 95 (85), 91 (53), 79 (100), 77 (45), 67 (45), 53 (23), 45 (49).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.34 H 10.13

3. 2-Methyl-1-(tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-1-propanol (**14c**): Die Suspension von **10b**, erhalten aus 116 mmol BuLi und 10.0 g (106 mmol) **10a** in 70 ml Ether nach 2 d bei Raumtemp., wurde unter Rühren und Eisbadkühlung tropfenweise mit 8.40 g (116 mmol) Isobutyraldehyd versetzt und nach 2 h bei Raumtemp. gemäß II.1 aufgearbeitet. Durch Destillation des öligen Rückstands isolierte man 15.0 g (85%) **14c** als farbloses Öl mit Sdp. 55°C/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.98 (d, J = 7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (m, 7H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, 7-H), 1.55–2.00 (m, 1H, CHMe<sub>2</sub>), 2.25 und 2.37 (2 enge m, je 1H, 2-, 6-H oder umgekehrt), 2.60 (d, J = 5 Hz, 1H, OH), 3.39 (t, J = 5 Hz, 1H, CHOH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.00 (d, C-7), 18.11 und 18.87 (2 q, CH<sub>3</sub>), 20.11, 20.32 und 21.02 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 21.26 (s, C-1), 34.89 (d, CHMe<sub>2</sub>), 37.74 und 43.10 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 76.63 (d, CHOH). — MS (70 eV): m/z (%) = 166 (10) [M<sup>+</sup>], 148 (8), 123 (100), 105 (38), 95 (62), 91 (42), 79 (62).

C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166.3) Ber. C 79.47 H 10.91 Gef. C 78.86 H 11.27  
Ber. 166.1358 Gef. 166.136 (MS)

4. Cyclohexyl(tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)methanol (**14d**): Die aus 10.0 g (106 mmol) **10a** und 120 mmol BuLi in 70 ml Ether nach 2 d bei Raumtemp. erhaltene Suspension von **10b** wurde unter Rühren und Eisbadkühlung tropfenweise mit 11.7 g (106 mmol) Cyclohexancarbaldehyd versetzt und nach 3 h bei Raumtemp. wie bei II.1 aufgearbeitet. Die Destillation des Rohmaterials erbrachte 14.2 g (65%) **14d** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 82°C/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.05–1.98 (br. m, 19H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, 7-H, OH, 11 Cyclohexan-H), 2.30 und 2.45 (2 m, 2-, 6-H oder umgekehrt), 3.51 (t, J = 5 Hz, 1H, CH-OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.18 (d, C-7), 20.11, 20.32, 20.69 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 21.60 (s, C-1), 26.26 (t, 2 Cyclohexan-C), 26.78, 28.81, 29.44 (3 t, Cyclohexan-C), 37.71, 43.10 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 44.95 (d, Cyclohexan-C), 76.03 (d, CHOH). — MS (70 eV): m/z (%) = 206 (10) [M<sup>+</sup>], 188 (4), 145 (4), 123 (100), 105 (13), 95 (33), 79 (30).

C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O Ber. 206.1671 Gef. 206.166 (MS)

5. 1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-trans-2-buten-1-ol (**14e**): Zur Suspension von **10b** in Ether, bereitet aus 58.0 mmol BuLi und 5.00 g (53.0 mmol) **10a** in 35 ml Ether in 2 d bei Raumtemp., tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 4.07 g (58.1 mmol) frisch destillierten Crotonaldehyd in 4 ml Ether, rührte 4 h bei Raumtemp. und arbeitete wie bei II.1 auf. Die Kurzwegdestillation des Rohöls lieferte 6.32 g (72%) **14e** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 66°C/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.31 (enges m, 7H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, 7-H), 1.70 (d, J = 5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 2.63 (d, J = 4.5 Hz, 1H, OH), 4.24 (t, J = 4.5 Hz, 1H, CH-OH), 5.23–5.75 (m, 2H, Vinyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.21 (d, C-7), 17.63 (q, CH<sub>3</sub>), 20.44, 20.57, 21.11 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 22.41 (s, C-1), 40.68, 41.80 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 72.87 (d, CHOH), 127.00, 131.76 (2 d, Vinyl-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 164 (10) [M<sup>+</sup>], 149 (20), 135 (16), 121 (24), 107 (20), 91 (38), 71 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (164.3) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.86 H 9.87  
Ber. 164.1201 Gef. 164.119 (MS)

6. 1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-2-propen-1-ol (**14f**): Zur Suspension von **10b** in Ether, erhalten aus 175 mmol BuLi und 15.0 g (159 mmol) **10a** in 110 ml Ether nach 2 d bei Raumtemp., tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 8.97 g (160 mmol) frisch destilliertes Acrolein in 10 ml Ether, rührte 3 h bei Raumtemp. und arbeitete wie bei II.1 auf. Die Destillation des Rohmaterials erbrachte 15.2 g (64%) **14f** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 46°C/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.37 (enges m, 7H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, 7-H), 1.95 (d, J = 4.5 Hz, 1H, OH), 2.49 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 4.43 (t, J = 4.5 Hz, 1H, CH-OH), 5.00–5.41 (m, 2H, Vinyl-H), 5.63–6.07 (m, 1H, Vinyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.33 (d, C-7), 20.41, 20.54, 21.08 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 22.14 (s, C-1), 40.68, 41.86 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 73.00 (d, CHOH), 115.05 (t, =CH<sub>2</sub>), 138.75 (d, =CH). — MS (70 eV): m/z (%) = 150 (40) [M<sup>+</sup>], 135 (27), 121 (42), 117 (60), 93 (62), 91 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 80.07 H 9.58  
Ber. 150.1044 Gef. 150.103 (MS)

7. Phenyl(tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)methanol (**14g**): Zu einer Suspension aus **10b** in Ether, erhalten aus 117 mmol BuLi und 10.0 g (106 mmol) **10a** nach 2 d in 70 ml Ether, tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 11.2 g (106 mmol) frisch destillierten Benzaldehyd in 10 ml Ether und rührte 4 h bei Raumtemp. Nach der unter II.1 beschriebenen Aufarbeitung blieb ein hellgelber Feststoff zurück, der nach Reinigung aus Pentan 13.6 g (64%) **14g** als farblose Kristallmasse vom Schmp. 64–66°C lieferte. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.27 (br. s, 7H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, 7-H), 2.18, 2.35 (2 m, je 1H, 2-, 6-H oder umgekehrt), 2.57 (d, J = 4 Hz, 1H, OH), 4.73 (d, J = 4 Hz, 1H, CH-OH), 7.10 (br. s, 5H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.30 (d, C-7), 20.26, 20.45, 21.02 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 23.56 (s, C-1), 41.13, 41.46 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 74.39 (d, CHOH), 120.30 (d, 2 Aromaten-C), 127.27 (d, Aromaten-C), 128.09 (d, 2 Aromaten-C), 142.69 (s, Aromaten-C). — MS (70 eV): m/z (%) = 200 (34) [M<sup>+</sup>], 182 (37), 167 (31), 141 (23), 115 (24), 105 (100), 91 (45).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O (200.3) Ber. C 83.96 H 8.05 Gef. C 83.83 H 8.02  
Ber. 200.1201 Gef. 200.121 (MS)

8. 1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)cyclopentanol (**14h**): Die Suspension von **10b** in Ether, erhalten aus 105 mmol BuLi und 9.12 g (96.9 mmol) **10a** in 100 ml Ether nach 48 h bei Raumtemp., tropfte man langsam unter Rühren und Eisbadkühlung zu einer Lösung von 6.48 g (77.0 mmol) Cyclopentanon in 25 ml Ether und rührte 18 h bei Raumtemp. Die bei II.1 beschriebene Aufarbeitung lieferte ein Rohmaterial, dessen Destillation 9.15 g (54%) **14h** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60–63°C/0.001 Torr erbrachte. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 (br. s, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 1.43 (m, 1H, 7-H), 1.50–2.13 (m, 9H, 8 Cyclopentyl-H, OH), 2.45 (br. s, 2H, 2-, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.42 (d, C-7), 20.72 (t, C-3, -5), 21.35 (t, C-4), 23.71 (t, 2 Cyclopentyl-C), 25.14 (s, C-1), 38.62 (t, 2 Cyclopentyl-C), 39.62 (d, C-2, -6), 80.36 (s, C-OH). — MS (70 eV): m/z (%) = 178 (10) [M<sup>+</sup>], 150 (38), 113 (73), 91 (75), 85 (100), 67 (98), 55 (98).

C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O (178.3) Ber. C 80.85 H 10.18 Gef. C 81.19 H 10.24

9. 1-(Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)cyclohexanol (**14i**): Die Suspension von **10b** in Ether, erhalten durch Reaktion von 280 mmol BuLi mit 24.91 g (265 mmol) **10a** in 250 ml Ether während 48 h, tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung zu einer Lösung von 27.4 g (279 mmol) Cyclohexanon in 70 ml Ether und rührte 18 h bei Raumtemp. Die Aufarbeitung gemäß II.1 lieferte 24.2 g (47%) **14i** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 71–73°C/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 (br. s, 6-H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 1.43–1.70 (m, 11H, 10 Cyclohexyl-H, 7-H), 1.88 (br. s, 1H, OH), 2.43 (br. s, 2H, 2-, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 10.97 (d, C-7), 20.51 (t, C-3,

-5), 21.20 (t, C-4), 22.41 (t, 2 Cyclohexyl-C), 25.90 (t, Cyclohexyl-C), 26.93 (s, C-1), 37.38 (t, 2 Cyclohexyl-C), 38.77 (d, C-2, -6), 70.06 (s, C-OH). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 192 (17) [ $M^+$ ], 174 (54), 149 (63), 131 (33), 113 (33), 99 (100), 81 (92).

$C_{13}H_{20}O$  (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 Gef. C 80.30 H 10.61

10. *cis-* oder *trans*-1,4-Bis(tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-1,4-cyclohexandiol (**21a** oder **b**): Die Suspension von **10b** in Ether, erhalten aus 360 mmol BuLi und 32.4 g (344 mmol) **10a** in 150 ml Ether nach 48 h bei Raumtemp., tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung zu einer Lösung von 20.2 g (180 mmol) 1,4-Cyclohexandion, rührte 18 h bei Raumtemp. und arbeitete gemäß II.1 auf. Aus der etherischen Lösung des Rohmaterials kristallisierten 11.3 g (22%) **21a** oder **b** als farbloses Pulver vom Schmp. 63°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.33 (br. s, 12H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 1.55 (s, 2H, OH), 1.64 (t,  $J$  = 3 Hz, 2H, 7-H), 1.75 (br. s, 8H, Cyclohexyl-H), 2.44 (enges m, 4H, 2-, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton/[D<sub>6</sub>]Dimethylsulfoxid):  $\delta$  = 10.57 (d, C-7), 20.42 (t, C-3, -5), 20.96 (t, C-4), 25.96 (s, C-1), 34.41 (t, Cyclohexyl-C), 38.80 (d, C-2, -6), 68.30 (s, C-OH). Die meisten <sup>13</sup>C-Signale sind von winzigen Satelliten begleitet, die auf das Vorliegen des Stereoisomeren als Nebenprodukt deuten. — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 300 (1) [ $M^+$ ], 282 (31), 264 (62), 161 (32), 146 (39), 131 (69), 91 (100), 79 (65).

$C_{20}H_{28}O_2$  (300.4) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 80.16 H 9.31

11. Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-ylmethanol (**11c**): Zu einer Lösung von 74.9 mmol BuLi in 60 ml Ether tropfte man bei 0°C 6.00 g (74.9 mmol) **11a** in 10 ml Ether und hielt den Ansatz 5 h bei Raumtemp. Die Zugabe von 2.36 g (78.6 mmol) Paraformaldehyd zu der Suspension von Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yllithium (**11b**) in Ether und die Aufarbeitung erfolgten wie bei II.1 beschrieben. Die Kurzwegdestillation des Rohöls lieferte 5.29 g (64%) **11c** als farblose, zähe Flüssigkeit vom Sdp. 60°C (Bad)/2 × 10<sup>-6</sup> Torr. Als zweite Fraktion gingen bei 80°C (Bad)/2 × 10<sup>-6</sup> Torr 441 mg (4%) Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-1,6-dimethanol (**11i**) über.

**11c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.30 (m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 1.73 (br. s, 1H, 6-H), 2.11 (d,  $J$  = 2 Hz, 2-, 5-H), 2.25 (t,  $J$  = 6 Hz, 1H, OH), 4.07 (d,  $J$  = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.39 (d, C-6), 17.48 (s, C-1), 26.14 (t, C-3, -4), 37.23 (d, C-2, -5), 59.85 (t, CH<sub>2</sub>OH). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 110 (13) [ $M^+$ ], 91 (30), 79 (100), 67 (20), 53 (15), 39 (20), 31 (13).

$C_7H_{10}O$  Ber. 110.073 Gef. 110.067 (MS)

**11i**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.36 (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.23 (s, 2H, 2-, 5-H), 3.50 (m, 2H, OH), 4.20 (d,  $J$  = 6 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 20.96 (s, C-1, -6), 26.14 (t, C-3, -4), 38.13 (d, C-2, -5), 57.31 (t, CH<sub>2</sub>OH). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 140 (7) [ $M^+$ ], 122 (17), 107 (38), 91 (75), 79 (100), 65 (18).

$C_8H_{12}O_2$  Ber. 140.0837 Gef. 140.083 (MS)

12. 1-(Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)-trans-2-buten-1-ol (**15e**): Zur Suspension von **11b** in Ether, erhalten aus 110 mmol BuLi und 8.00 g (99.8 mmol) **11a** in 60 ml Ether nach 12 h bei Raumtemp., tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 7.71 g (110 mmol) frisch destillierten Crotonaldehyd, rührte 4 h bei Raumtemp. und arbeitete wie bei II.1 auf. Die Destillation des öligen, gelben Rohprodukts erbrachte 8.82 g (59%) **15e** als blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 50–55°C/0.001 Torr. Bei 115°C/0.001 Torr gingen 2.30 g (11%) Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-1,6-bis(trans-1-buten-1-ol) (**20e**) als leicht gelbes Öl über. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **20e** erscheinen zahlreiche Signale als Doppellinien vergleichbarer Intensität, was auf das Vorliegen eines annähernd 1:1-Gemisches von Stereoisomeren deutet.

**15e**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.33 (enges m; 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 1.69 (enges m, überlagert von d,  $J$  = 5 Hz, 5H, 6-H, OH, CH<sub>3</sub>), 2.17

(enges m, 2H, 2-, 5-H), 4.57 (m, 1H, CH-OH), 5.26–5.85 (m, 2H, Vinyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.42 (d, C-6), 17.57 (q, CH<sub>3</sub>), 20.69 (s, C-1), 26.02, 26.17 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 35.71, 36.59 (2 d, C-2, -5 oder umgekehrt), 69.79 (d, CHOH), 126.49, 132.33 (2 d, Vinyl-C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 150 (12) [ $M^+$ ], 135 (33), 132 (18), 117 (52), 107 (29), 79 (59), 69 (100).

$C_{10}H_{14}O$  (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39 Gef. C 79.99 H 9.72  
Ber. 150.1045 Gef. 150.107 (MS)

Gemisch **20e**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.36 (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 1.68 (d,  $J$  = 5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 2.21 (br. s, 2H, 2-, 5-H), 3.23 (br. s, 2H, OH), 4.68 (m, 2H, CH-OH), 5.59 (m, 4H, Vinyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.60 (q, CH<sub>3</sub>), 24.20, 24.50 (2 s, C-1, -6), 26.05, 26.23, 26.38 (3 t, mittleres Signal doppelte Intensität, C-3, -4), 34.95, 36.98, 38.65 (3 d, mittleres Signal doppelte Intensität, C-2, -5), 68.18, 67.27 (2 d, CHOH), 126.06, 126.12 (2 d, Vinyl-C), 133.06, 133.27 (2 d, Vinyl-C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 220 (2) [ $M^+$ ], 202 (14), 187 (15), 173 (13), 145 (17), 133 (27), 69 (100).

$C_{14}H_{20}O_2$  Ber. 220.1463 Gef. 220.142 (MS)

13. 1-(Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)-2-propen-1-ol (**15f**): Zur Suspension von **11b** in Ether, erzeugt aus 110 mmol BuLi und 8.00 g (99.8 mmol) **11a** in 75 ml Ether nach 12 h bei Raumtemp., tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 6.72 g (120 mmol) frisch destilliertes Acrolein in 10 ml Ether, rührte 4 h bei Raumtemp. und arbeitete analog II.1 auf. Die Destillation des Rohöls lieferte 6.13 g (45%) **15f** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 55–60°C/0.001 Torr. Zwischen 95 und 100°C erhielt man 3.12 (16%) Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-1,6-bis(2-propen-1-ol) (**20f**) als blaßgelbes Öl, das gemäß <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum als ein annähernd 1:1-Gemisch von Stereoisomeren vorliegt.

**15f**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.33 (enges m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 1.76 (br. s, 2H, 6-H, OH), 2.15 (enges m, 2H, 2-, 5-H), 4.60 (m, 1H, CH-OH), 4.98–5.33 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 5.61–6.03 (m, 1H, =CH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.51 (d, C-6), 20.42 (s, C-1), 25.99, 26.14 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 35.71, 36.71 (2 d, C-2, -5 oder umgekehrt), 70.12 (d, CHOH), 114.67 (t, =CH<sub>2</sub>), 139.12 (d, =CH). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 136 (10) [ $M^+$ ], 135 (17), 117 (40), 107 (38), 91 (50), 79 (100).

$C_9H_{12}O$  (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88 Gef. C 80.23 H 9.06  
Ber. 136.0888 Gef. 136.089 (MS)

Gemisch **20f**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.36 (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.23 (s, 2H, 2-, 5-H), 3.45 (t,  $J$  = 5 Hz, 2H, OH), 4.73 (m, 2H, CH-OH), 4.94–5.33 (m, 4H, Vinyl-H), 5.70–6.15 (m, 2H, Vinyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 23.93, 24.41 (2 s, C-1, -6), 25.90, 26.11, 26.26 (3 t, mittleres Signal doppelte Intensität, C-3, -4), 35.32, 37.04, 38.59 (3 d, mittleres Signal doppelte Intensität, C-2, -5), 68.27, 68.57 (2 d, CHOH), 114.52, 114.61 (2 t, =CH<sub>2</sub>), 139.72, 138.87 (2 d, =CH). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 192 (5) [ $M^+$ ], 174 (38), 159 (25), 145 (38), 117 (75), 91 (100).

$C_{12}H_{16}O_2$  Ber. 192.11503 Gef. 192.110 (MS)

14. (4-Methoxyphenyl)tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-ylmethanol (**15j**): Zur Suspension von **11b** in Ether, erhalten durch Einwirken von 153 mmol BuLi auf 12.3 g (153 mmol) **11a** in 100 ml Ether während 12 h, tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 20.8 g (153 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd in 50 ml Ether, rührte 3 h bei Raumtemp. und arbeitete wie bei II.1 auf. Die Destillation des Rohmaterials erbrachte 20.2 g (61%) **15j** als farblose, zähe Flüssigkeit vom Sdp. 130°C/0.001 Torr. Gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Analyse bestand der Destillationsrückstand (9.20 g, 17%) aus nahezu reinem  $\alpha,\alpha'$ -Bis(4-methoxyphenyl)tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-1,6-dimethanol (**20j**).

**15j**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.29 (enges m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 1.72 (br. s, 1H, 6-H), 1.93–2.17 (m, 2H, 2-, 5-H), 2.50 (br. s, 1H, OH),

3.70 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 5.05 (br. s, 1H, CH-OH), 6.64–7.20 (AA'BB'-System, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.60 (d, C-6), 21.96 (s, C-1), 25.96, 26.23 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 36.35, 36.56 (2 d, C-2, -5 oder umgekehrt), 55.16 (q, OCH<sub>3</sub>), 70.85 (d, CHOH), 113.52, 127.30 (2 d, Aromaten-C), 127.32, 158.74 (2 s, Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 216 (16) [M<sup>+</sup>], 198 (17), 187 (14), 137 (100), 121 (56), 109 (37), 94 (16).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> Ber. 216.11503 Gef. 216.113 (MS)

**Gemisch 20j**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.37 (s, 4-H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.15 (s, 2H, 2-, 5-H), 2.26 (m, 2H, OH), 3.70 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 5.17 (d, 2H, CH-OH), 6.64–7.20 (AA'BB'-System, 8H, Aromaten-H).

15. *1-Naphthyl(tricyclo[4.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)methanol (15k)*: Zur Suspension von **11b**, die durch Metallierung von 9.00 g (112 mmol) **11a** mit 120 mmol BuLi in 70 ml Ether innerhalb 12 h bei Raumtemp. erhalten worden war, tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 17.5 g (112 mmol) 1-Naphthaldehyd in 10 ml Ether, rührte 5 h bei Raumtemp. und arbeitete gemäß II.1 auf. Bei der Hydrolyse der Reaktionsmischung fiel ein Feststoff an, der sich weder in Wasser noch in Ether löste. Das Material wurde abfiltriert und getrocknet und durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie als *α,α'-Bis(1-naphthyl)-tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-1,6-dimethanol (20k)* erkannt. Das etherlösliche Rohprodukt erbrachte bei der Destillation 14.3 g (54%) **15k** als farbloses Öl mit Sdp. 145–150°C (Bad)/0.001 Torr, das beim Abkühlen zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 52–56°C erstarrte. Der Destillationsrückstand wurde in Ether aufgenommen, wobei weiteres **20k** auskristallisierte. Insgesamt wurden 7.40 g (17%) **20k** gewonnen, das bei 205–210°C schmolz.

**15k**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.21–1.45 (m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 1.80 (br. s, 1H, 6-H), 2.04 (m, 2H, 2-, 5-H), 2.20 (d, *J* = 5 Hz, 1H, OH), 5.88 (d, *J* = 5 Hz, CH-OH), 7.19–8.11 (m, 7H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.45 (d, C-6), 21.66 (s, C-1), 25.90, 26.17 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 36.80, 36.89 (2 d, C-2, -5 oder umgekehrt), 68.36 (d, CHOH), 123.37, 123.85, 125.18, 125.30, 125.61, 127.49, 128.49 (7 d, Aromaten-C), 130.61, 133.30, 138.87 (3 s, Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 236 (2.5) [M<sup>+</sup>], 218 (3), 214 (10), 198 (16), 157 (38), 141 (100), 129 (70), 115 (25).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O Ber. 236.12011 Gef. 236.118 (MS)

**Gemisch 20k**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.63 (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.06 (br. s, 2H, 2-, 5-H), 4.52 (d, *J* = 5 Hz, 2H, OH), 6.05 (d, *J* = 5 Hz, 2H, CH-OH), 7.25–8.12 (m, 14H, Aromaten-H). — MS (20 eV): *m/z* (%) = 392 (0.7) [M<sup>+</sup>], 374 (10), 356 (3), 236 (44), 218 (50), 155 (100), 128 (88), 59 (69).

C<sub>28</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> Ber. 392.17764 Gef. 392.179 (MS)

16. *Diphenyl(tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)methanol (15l)*: Zu der Suspension von **11b** in Ether, erhalten aus 150 mmol BuLi und 10.0 g (125 mmol) **11a** in 85 ml Ether innerhalb von 12 h, tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 22.8 g (125 mmol) Benzophenon in 50 ml Ether, rührte 5 h bei Raumtemp. und arbeitete wie bei II.1 auf. Die Destillation des Rohmaterials lieferte 19.8 g (60%) **15l**, das bei 155°C (Bad)/10<sup>-4</sup> Torr als farbloses, zähes Öl übergang und zu einer farblosen Kristallmasse vom Schmp. 92–94°C erstarrte. Beim Behandeln des Destillationsrückstands mit Ether/Pentan erhielt man 10.4 g (19%) *α,α'-Diphenyltricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan-1,6-dimethanol (20l)* als farblose Kristalle vom Schmp. 154–157°C.

**15l**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.29–1.70 (m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 1.90 (br. s, 1H, 6-H), 2.00 (enges m, 2H, 2-, 5-H), 2.20 (s, 1H, OH), 7.08–7.39 (m, 10H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.33 (d, C-6), 26.22 (s und t, C-1, -3, -4), 37.53 (d, C-2, -5), 78.09 (s, COH), 126.85, 126.97, 127.73 (3 d, 2C, 1C, 2C, Aromaten-C), 146.42 (s,

Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 262 (10) [M<sup>+</sup>], 244 (3), 183 (55), 165 (13), 105 (100), 77 (40).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O (262.4) Ber. C 86.99 H 6.92 Gef. C 87.14 H 6.67

**20l**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.76 (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.15 (s, 2H, 2-, 5-H), 3.86 (s, 2H, OH), 6.90–7.25 (m, 20H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 26.02 (t, C-3, -4), 32.53 (s, C-1, -6), 39.44 (d, C-2, -5), 78.15 (s, COH), 126.06, 126.52, 127.64 (3 d, 2C, 1C, 2C, Aromaten-C), 146.51 (s, Aromaten-C). — MS (20 eV): *m/z* (%) = 444 (1) [M<sup>+</sup>], 426 (5), 321 (9), 262 (39), 244 (75), 183 (33), 167 (50), 105 (100).

17. *Benzo[*c*]tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en-1-ylmethanol (12c)*: Zu einer Lösung aus 2.05 g (14.4 mmol) **12a** in 4 ml Ether tropfte man unter Eisbadkühlung 14.4 mmol BuLi in 10 ml Ether und rührte 1.5 h bei Raumtemp., wobei sich die Lösung von Blaußgelb nach Tiefrot verfärbte und ein Teil des *Benzo[*c*]tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en-1-ylolithiums (12b)* als Niederschlag ausfiel, der durch Zusatz von 3 ml THF wieder gelöst wurde. Zugabe von 455 mg (15.2 mmol) Paraformaldehyd und Aufarbeitung erfolgten wie bei II.1. Destillation des öligen Rückstands lieferte 534 mg (26%) unverbrauchtes **12a** im Siedebereich 40–60°C (Bad)/4 × 10<sup>-6</sup> Torr und 1.31 g (53%) **12c** bei 90–105°C (Bad)/4 × 10<sup>-6</sup> Torr als blaßgelbes, zähflüssiges Öl. Beim Aufnehmen des Destillationsrückstands in wenig Ether fielen 291 mg (10%) *Benzo[*c*]tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en-1,7-dimethanol (12i)*<sup>29)</sup> als farblose Kristalle vom Schmp. 74–75°C aus.

**12c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.71 (t, *J* = 3 Hz, 1H, 7-H), 2.55 (enges m, 1H, 6-H), 2.63 (enges m, 2H, 5-H<sub>2</sub>), 2.81 (m, 1H, 2-H), 3.28 (t, *J* = 6 Hz, 1H, OH), 3.89 (d, *J* = 6 Hz, CH<sub>2</sub>OH), 6.80–7.25 (m, 4H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.69 (d, C-7), 17.11 (s, C-1), 24.41 (t, C-5), 39.29 (d, C-6), 47.74 (d, C-2), 61.64 (t, CH<sub>2</sub>OH), 125.28, 125.67, 125.91, 127.73 (4 d, Aromaten-C), 130.82, 137.72 (2 s, Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 172 (16) [M<sup>+</sup>], 141 (93), 129 (72), 128 (100).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O Ber. 172.089 Gef. 172.088 (MS)

**12i**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.79 (m, 3H, 5-H<sub>2</sub>, 6-H), 3.11 (m, 1H, 2-H), 4.10 (m, 2H, OH), 4.22 (m, 4H, CH<sub>2</sub>OH), 6.90–7.30 (m, 4H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.69 (s, C-1, -7), 24.26 (t, C-5), 38.83 (d, C-6), 41.53 (d, C-2), 58.64 (t, CH<sub>2</sub>OH), 125.40, 126.15, 127.00, 127.76 (4 d, Aromaten-C), 131.27, 137.36 (2 s, Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 202 (6) [M<sup>+</sup>], 184 (30), 154 (100).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (202.3) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 76.91 H 6.78

18. *Tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]oct-3-ylmethanol (13c)*: Die Lösung aus 98.9 mmol BuLi und 10.0 g (94.2 mmol) **13a** in 70 ml Ether hielt man 48 h bei Raumtemp. und fügte dann zu der Suspension unter Rühren und Eisbadkühlung, wie unter II.1 beschrieben, 3.11 g (104 mmol) Paraformaldehyd zu. Nach der zu II.1 analogen Aufarbeitung isolierte man 9.63 g (75%) **13c** als farbloses Öl vom Sdp. 60°C Bad/0.001 Torr, das gemäß NMR-Spektroskopie als 3:1-Gemisch von *anti*- und *syn*-Isomerem vorliegt. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.05–0.29 (m, 1H, *exo*-8-H), 0.29–1.15 (m, 3H, 1-, 7-H, *endo*-8-H), 1.15–1.36 (m, 1H, 4-H), 1.55–1.93 (m, 2H, 6-H<sub>2</sub>), 2.17–2.46 (m, 2H, 5-H, OH), 2.79 (m, 1H, 2-H), 3.88 (d, *J* = 7 Hz, 2H, *syn*-CH<sub>2</sub>OH), 3.96 (d, *J* = 6 Hz, 2H, *anti*-CH<sub>2</sub>OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *syn/anti*-**13c**: δ = 3.73/4.48 (d, C-7), 6.63/6.36 (d, C-1), 8.21/8.45 (d, C-4), 12.39/11.75 (t, C-8), 18.23/18.33 (t, C-6), 19.45/18.87 (s, C-3), 39.44/39.98 (d, C-5), 44.92/44.46 (d, C-2), 63.24/62.88 (t, CH<sub>2</sub>OH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 136 (6) [M<sup>+</sup>], 118 (18), 117 (42), 108 (22), 107 (28), 105 (83), 104 (10), 93 (16), 91 (83), 79 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O Ber. 136.0888 Gef. 136.088 (MS)

## III. Brückenkopfbromierung der Bicyclo[1.1.0]but-1-ylcarbinole

1. *7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-ylmethanol (10e)*: Zu 467 mmol BuLi in 500 ml Ether tropfte man bei 0°C 27.0 g (217 mmol) **10c** in 50 ml Ether, rührte die Mischung 17 h bei Raumtemp., fügte weitere 100 ml Ether zu und gab unter heftigem Rühren bei -10°C spatelstippenweise innerhalb von 10 min 58.7 g (250 mmol) TsBr hinzu. Man rührte 1 h bei Raumtemp., tropfte dann 250 ml 1 N NaOH zu, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Schicht dreimal mit je 100 ml Ether, trocknete die vereinigten Etheranteile mit Magnesiumsulfat und destillierte das nach Entfernen des Solvens zurückbleibende Öl im Hochvakuum. Hierbei erhielt man 31.5 g (71%) **10e** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 42–46°C/0.001 Torr, die beim Abkühlen zu einer bei ca. 20°C schmelzenden Kristallmasse erstarrte. Zwei weitere Ansätze vergleichbarer Größe erbrachten 71 und 67% an **10e**. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 1.90 (s, 1H, OH), 2.80 (s, 2H, 2-, 6-H), 4.10 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.78 (t, C-3, -5), 20.26 (t, C-4), 22.10 (s, C-1), 26.02 (s, C-7), 48.95 (d, C-2, -6), 62.19 (t, CH<sub>2</sub>OH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 204 (25), 202 (25) [M<sup>+</sup>], 187 (8), 185 (8), 123 (32), 105 (100), 93 (64), 91 (79), 79 (78), 77 (65), 67 (35), 64 (28), 41 (50), 39 (65).

C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>BrO (203.1) Ber. C 47.31 H 5.46 Gef. C 47.53 H 5.61  
C<sub>8</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 201.9993 Gef. 201.999 (MS)

2. *1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)ethanol (16b)*: 70 mmol BuLi, 4.40 g (31.8 mmol) **14b** und 8.30 g (35.3 mmol) TsBr wurden, wie bei III.1 beschrieben, in 50 ml Ether zur Reaktion gebracht. Die analoge Aufarbeitung lieferte 4.90 g (71%) **16b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 75–80°C/0.001 Torr. Ein zweiter Ansatz doppelter Größe führte zu einer 76proz. Ausb. an **16b**. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.33 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (enges m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 2.15 (d, *J* = 5 Hz, 1H, OH), 2.76 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 4.15 (m, 1H, CH–OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.72 (t, C-3, -5), 20.38 (t, C-4), 21.80 (q, CH<sub>3</sub>), 25.84, 26.93 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 46.92, 47.16 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 67.00 (d, CHOH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 218 (12), 216 (12) [M<sup>+</sup>], 203 (5), 201 (5), 175 (5), 173 (5), 137 (20), 119 (25), 91 (52), 43 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>13</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 216.01499 Gef. 216.017 (MS)

3. *1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-2-methyl-1-propanol (16c)*: 66.0 mmol BuLi, 5.00 g (30.1 mmol) **14c** und 7.50 g (31.9 mmol) TsBr wurden in 55 ml Ether, wie bei III.1 beschrieben, umgesetzt. Die Kurzwegdestillation des öligen Rohprodukts erbrachte 6.20 g (84%) **16c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60–70°C (Bad)/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.99 (d, *J* = 7 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.17–1.55 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 1.65 und 1.72 [2 m, je 1H, OH, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.60 und 2.90 (2 enge m, je 1H, 2-, 6-H oder umgekehrt), 3.60 (m, 1H, CH–OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 18.02, 18.48 (2 q, CH<sub>3</sub>), 19.51, 19.66, 20.26 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 23.29, 25.35 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 34.47 (d, CHMe<sub>2</sub>), 45.01, 50.13 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 75.84 (d, COH). — MS (20 eV): *m/z* (%) = 246 (24), 244 (24) [M<sup>+</sup>], 203 (57), 201 (57), 122 (23), 93 (49), 69 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>17</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 244.0463 Gef. 244.047 (MS)

4. *1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)cyclohexylmethanol (16d)*: 71.0 mmol BuLi, 7.00 g (33.9 mmol) **14d** und 8.00 g (34.0 mmol) TsBr wurden in 60 ml Ether wie bei III.1 umgesetzt. Das Rohöl wurde bei 110°C Bad/0.001 Torr einer Kurzwegdestillation unterworfen. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Hauptfraktion zeigte, daß noch unverbrauchtes **14d** zugegen war. Dieses wurde bis 90°C (Bad)/0.001 Torr abdestilliert. Der Rückstand (6.90 g, 71%) erwies sich gemäß <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum als nahezu reines **16d**. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.06–1.97 (br. m, 18H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, 11 Cyclohexyl-

H, OH), 2.62, 2.90 (2 enge m, je 1H, 2-, 6-H oder umgekehrt), 3.64 (t, *J* = 4.5 Hz, 1H, CH–OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.51, 19.66, 20.32 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 23.53, 25.56 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 26.14 (t, 2 Cyclohexyl-C), 26.72, 28.68, 29.11 (3 t, Cyclohexyl-C), 44.37 (d, Cyclohexyl-C), 45.01, 50.22 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 75.39 (d, CHOH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 286 (26), 284 (26) [M<sup>+</sup>], 203 (98), 201 (100), 187 (10), 159 (16), 121 (62), 93 (80), 83 (88).

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub><sup>81</sup>BrO Ber. 286.07558 Gef. 286.076 (MS)

5. *1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-trans-2-buten-1-ol (16e)*: 88.0 mmol BuLi, 6.58 g (40.1 mmol) **14e** in 60 ml Ether und 10.3 g (43.8 mmol) TsBr wurden gemäß III.1 umgesetzt. Die Destillation des Rohöls erbrachte 7.10 g (73%) **16e** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 77–79°C/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.40 (enges m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 1.75 (m und d, *J* = 5 Hz, 4H, OH, CH<sub>3</sub>), 2.73 (m, 2H, 2-, 6-H), 4.36 (enges m, 1H, CH–OH), 5.34–5.95 (m, 2H, Vinyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.69 (q, CH<sub>3</sub>), 19.66, 19.72, 20.32 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 24.84, 26.53 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 47.13, 47.52 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 71.57 (d, CHOH), 128.03, 131.03 (2 d, Vinyl-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 244 (4), 242 (4) [M<sup>+</sup>], 27 (10), 225 (10), 163 (25), 145 (48), 133 (49), 105 (63), 91 (95), 79 (100).

C<sub>11</sub>H<sub>15</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 242.03064 Gef. 242.036 (MS)

6. *1-(7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)-2-propen-1-ol (16f)*: 205 mmol BuLi, 14.5 g (95.5 mmol) **14f** in 140 ml Ether und 24.8 g (105 mmol) TsBr wurden gemäß III.1 umgesetzt. Die Destillation des Rohmaterials lieferte 9.23 g (42%) **16f** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60–65°C/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (enges m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 2.11 (s, 1H, OH), 2.78 (m, 2H, 2-, 6-H), 4.48 (d, *J* = 5 Hz, 1H, CH–OH), 5.05–5.53 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 5.75–6.18 (m, 1H, =CH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.63 (t, C-3, -5), 20.29 (t, C-4), 24.66, 26.41 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 47.16, 47.46 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 71.66 (d, CHOH), 115.79 (t, =CH<sub>2</sub>), 138.03 (d, =CH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 230 (22), 228 (22) [M<sup>+</sup>], 149 (28), 131 (39), 121 (28), 107 (45), 91 (83), 57 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 228.0149 Gef. 228.013 (MS)

7. *(7-Bromtricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-yl)phenylmethanol (16g)*: 138 mmol BuLi, 12.5 g (62.4 mmol) **14g** in 105 ml Ether und 17.7 g (75.3 mmol) TsBr wurden nach III.1 umgesetzt. Die Destillation des Rohprodukts lieferte 13.6 g (77%) **16g** als blaßgelbes, zähflüssiges Öl vom Sdp. 140–145°C/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.01–1.70 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 2.20 (d, *J* = 4 Hz, 1H, OH), 2.65, 2.98 (2 enge m, je 1H, 2-, 6-H oder umgekehrt), 5.01 (d, *J* = 4 Hz, 1H, CH–OH), 7.20–7.55 (m, 5H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.60, 20.26, 20.44 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 25.90, 26.47 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 46.22, 48.64 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 73.06 (d, CHOH), 126.70 (2C), 127.76, 128.39 (2C) (3 d, Aromaten-C), 142.30 (s, Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 280 (3), 278 (3) [M<sup>+</sup>], 199 (44), 181 (26), 165 (16), 141 (20), 105 (100), 91 (56).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 278.03064 Gef. 278.029 (MS)

8. *(6-Bromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)methanol (11e)*: Wie bei III.1 beschrieben, wurden 119 mmol BuLi, 6.10 g (55.4 mmol) **11c** und 15.0 g (63.8 mmol) TsBr zur Reaktion gebracht. Die Destillation des öligen Rohprodukts lieferte 8.80 g (84%) **11e** vom Sdp. 60°C (Bad)/0.001 Torr als farblose Flüssigkeit, die zu einem Feststoff mit Schmp. 30°C erstarrte. Mehrere Ansätze vergleichbarer Größe führten zu Ausbeuten an **11e** zwischen 82 und 88%. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.28–1.70 (m, 5H, 3-, 4-H<sub>2</sub>, OH), 2.45 (s, 2H, 2-, 5-H), 4.25 (enges m, 2H, CH<sub>2</sub>OH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.29, 23.77 (2 s, C-1, -6 oder umgekehrt), 26.17 (t, C-3, -4), 43.77

(d, C-2, -5), 58.34 (t, CH<sub>2</sub>OH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 190 (10), 188 (10) [M<sup>+</sup>], 109 (25), 91 (100), 81 (45), 79 (45).

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>BrO (189.1) Ber. C 44.47 H 4.80 Gef. C 44.57 H 5.17  
C<sub>7</sub>H<sub>9</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 187.98369 Gef. 187.975 (MS)

9. *1-(6-Bromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)-trans-2-buten-1-ol (17e)*: 69.9 mmol BuLi in 40 ml Ether, 4.75 g (31.6 mmol) **15e** und 8.20 g (34.9 mmol) TsBr wurden analog zu III.1 umgesetzt. Durch Destillation des öligen Rohmaterials isolierte man 5.40 g (75%) **17e** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 87°C/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25–1.70 (m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 1.71 (d, *J* = 5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 1H, OH), 2.41 (s, 2H, 2-, 5-H), 4.74 (d, *J* = 5 Hz, 1H, CH–OH), 5.45–5.95 (m, 2H, Vinyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.60 (q, CH<sub>3</sub>), 24.05, 25.11 (2 s, C-1, -6 oder umgekehrt), 26.08, 26.17 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 42.62, 43.07 (2 d, C-2, -5 oder umgekehrt), 68.85 (d, CHOH), 127.49, 131.12 (2 d, Vinyl-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 230 (5), 229 (5), 228 (5) [M<sup>+</sup>], 227 (5), 215 (11), 213 (11), 187 (8), 149 (33), 131 (41) 91 (63), 69 (100).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 227.0072 Gef. 227.007

10. *1-(6-Bromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)-2-propen-1-ol (17f)*: 88.8 mmol BuLi, 5.50 g (40.4 mmol) **15f** in 60 ml Ether und 10.4 g (44.2 mmol) TsBr wurden wie bei III.1 zur Reaktion gebracht. Die Kurzwegdestillation des rotbraunen Rohöls lieferte 5.00 g (58%) **17f** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 62–65°C (Bad)/0.001 Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25–1.70 (m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.08 (d, *J* = 5 Hz, 1H, OH), 2.44 (s, 2H, 2-, 5-H), 4.78 (t, *J* = 5 Hz, 1H, CH–OH), 5.03–5.44 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 5.73–6.16 (m, 1H, =CH). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 23.87, 24.90 (2 s, C-1, -6 oder umgekehrt), 26.05, 26.17 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 42.71, 43.10 (2 d, C-2, -5 oder umgekehrt), 69.12 (d, CHOH), 115.55 (t, =CH<sub>2</sub>), 138.06 (d, =CH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 216 (11), 214 (11) [M<sup>+</sup>], 135 (33), 117 (69), 107 (33), 77 (70), 55 (100).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>BrO (215.1) Ber. C 50.26 H 5.15 Gef. C 50.95 H 5.32  
C<sub>9</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 213.9993 Gef. 213.998 (MS)

11. *(6-Bromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)(4-methoxyphenyl)methanol (17j)*: 37.0 mmol BuLi, 4.00 g (18.5 mmol) **15j** in 25 ml Ether und 4.20 g (17.9 mmol) TsBr wurden wie bei III.1 zur Reaktion gebracht. Der Versuch, das Rohmaterial durch Destillation bei 140–150°C (Bad)/10<sup>-4</sup> Torr zu reinigen, führte zur Zersetzung des Produkts. Das Rohöl eines zweiten Ansatzes gleicher Größe wurde bei 85°C (Bad)/10<sup>-4</sup> Torr von flüchtigen Verunreinigungen befreit. Es blieben 4.80 g (91%) einer blaßgelben, zähen Flüssigkeit zurück, dessen NMR-Spektren das Vorliegen von praktisch reinem **17j** erkennen ließen. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27–1.64 (m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.12 (d, *J* = 4 Hz, 1H, OH), 2.21–2.50 (m, 2H, 2-, 5-H), 3.73 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.21 (d, *J* = 4 Hz, 1H, CH–OH), 6.72–7.27 (m, 4H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 24.41 und 26.41 (2 s, C-1, -6 oder umgekehrt), 25.99, 26.14 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 42.74, 43.40 (2 d, C-2, -5 oder umgekehrt), 55.25 (q, OCH<sub>3</sub>), 70.16 (d, CHOH), 113.52, 127.67 (2 d, Aromaten-C), 134.51, 159.20 (2 s, Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 296 (12), 294 (12) [M<sup>+</sup>], 215 (25), 197 (17), 137 (100), 135 (86), 109 (55).

C<sub>14</sub>H<sub>15</sub><sup>81</sup>BrO<sub>2</sub> Ber. 296.02355 Gef. 296.016 (MS)

12. *(6-Bromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)-1-naphthylmethanol (17k)*: 113 mmol BuLi, 12.2 g (51.6 mmol) **15k** in 55 ml Ether und 13.2 g (56.1 mmol) TsBr wurden gemäß III.1 umgesetzt. Beim Destillationsversuch zersetzte sich das Rohprodukt spontan bei 130°C (Bad)/10<sup>-4</sup> Torr unter Schwarzfärbung und Bromwasserstoff-Entwicklung. Aus dem Rohmaterial eines zweiten Ansatzes gleicher Größe wurden die flüchtigen Bestandteile bis 100°C (Bad)/10<sup>-4</sup> Torr entfernt. Die NMR-Analyse des Rückstands (13.5 g, 83%) zeigte, daß dieser weitgehend aus **17k** bestand. — <sup>1</sup>H-NMR

(CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.45 (enges m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.31 und 2.40 (AB-System, *J* = 4 Hz, 2-, 5-H oder umgekehrt), 2.48 (d, *J* = 4 Hz, 1H, OH), 5.98 (d, *J* = 4 Hz, 1H, CH–OH), 7.24–8.20 (m, 7H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.05, 26.05 (2 s, C-1, -6 oder umgekehrt), 25.68, 25.87 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 43.12, 43.92 (2 d, C-2, -5 oder umgekehrt), 68.12 (d, CHOH), 123.91, 124.12, 125.12, 125.46, 125.82, 128.36, 128.52 (7 d, Aromaten-C), 130.49, 133.69, 137.69 (3 s, Aromaten-C). — MS (20 eV): *m/z* (%) = 316 (13), 314 (13) [M<sup>+</sup>], 236 (40), 217 (38), 157 (100), 129 (95).

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 314.03064 Gef. 314.047 (MS)

13. *(6-Bromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)diphenylmethanol (17l)*: 45.0 mmol Lithiumbromid-haltiges MeLi, 5.35 g (20.4 mmol) **15l** in 40 ml Ether und 5.64 g (24.0 mmol) TsBr wurden analog III.1 zur Reaktion gebracht. Das zähflüssige Rohprodukt wurde durch Destillation bei 145–148°C/10<sup>-4</sup> Torr gereinigt, wobei 4.60 g (66%) **17l** als blaßgelbes Öl anfielen. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.60 (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.28 (s, 2H, 2-, 5-H), 2.53 (s, 1H, OH), 7.27 (br. s, 10H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.66, 30.23 (2 s, C-1, -6 oder umgekehrt), 25.90 (t, C-3, -4), 43.31 (d, C-2, -5), 78.42 (s, COH), 126.58, 127.15, 127.79 (3 d, 2C, 1C, 2C, Aromaten-C), 145.36 (s, Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 342 (2), 340 (2) [M<sup>+</sup>], 261 (35), 183 (64), 165 (20), 105 (100), 77 (50).

C<sub>19</sub>H<sub>17</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 340.04629 Gef. 340.045 (MS)

14. *(2-Bromphenyl)(6-bromtricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1-yl)phenylmethanol (17m)*: 70.0 mmol BuLi, 8.08 g (30.8 mmol) **15l** in 60 ml Ether und 8.70 g (37.0 mmol) TsBr brachte man gemäß III.1 zur Reaktion und arbeitete analog auf. Aus dem Rohmaterial destillierte man die flüchtigen Anteile bis 160°C (Bad)/0.001 Torr ab, wodurch 4.10 g (51%) **15l** zurückgewonnen wurden. Nach Auflösen des Rückstands in Pentan kristallisierten beim Abkühlen 3.00 g (23%) **17m** als farbloses Pulver vom Schmp. 112–115°C. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.65 (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.06 und 2.50 (AB-System, *J* = 5 Hz, 2-, 5-H oder umgekehrt), 3.48 (s, 1H, OH), 6.99–7.58 (m mit s bei 7.17, 9H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 25.05, 29.08 (2 s, C-1, -6 oder umgekehrt), 25.99, 26.11 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 43.74, 44.40 (2 d, C-2, -5 oder umgekehrt), 80.48 (s, COH); Aromaten-C bei 122.85 (s), 126.79 (d, 2C), 126.97 (d), 127.27 (d), 127.76 (d, 2C), 129.27 (d), 129.94 (d), 134.85 (d), 143.69 (s), 143.87 (s). — MS (20 eV): *m/z* (%) = 422 (1), 420 (2), 418 (1) [M<sup>+</sup>], 262 (20), 244 (11), 183 (42), 167 (15), 105 (100).

15. *(7-Brombenzo[*c*]tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en-1-yl)methanol (12e)*: 61.6 mmol BuLi, 4.92 g (28.6 mmol) **12e** in 35 ml Ether und 7.73 g (32.9 mmol) TsBr brachte man, wie bei III.1 beschrieben, zur Reaktion und arbeitete analog auf. <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie zeigte, daß das Rohöl (7.13 g, 99%) vorwiegend aus **12e** bestand, das sich beim Versuch der Destillation bei 2 × 10<sup>-6</sup> Torr ab 100°C zu undefinierten Produkten veränderte. **12e** wurde deshalb ungereinigt weiterverarbeitet. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.20 (t, *J* = 6 Hz, 1H, OH), 2.68–3.03 (m, 3H, 5-, 6-H), 3.22 (d, *J* = 4 Hz, 1H, 2-H), 4.13 (d, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 6.70–7.12 (m, 4H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 20.45, 22.02 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 23.78 (t, C-5), 45.49 (d, C-6), 48.28 (d, C-2), 60.21 (t, CH<sub>2</sub>OH), 125.70, 126.61, 127.88 (4 d, Aromaten-C), 130.18, 134.88 (2 s, Aromaten-C). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 252 (4), 250 (4) [M<sup>+</sup>], 154 (21), 141 (100). C<sub>12</sub>H<sub>10</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 249.99934 Gef. 249.998 (MS)

16. *(4-Bromtetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]oct-3-yl)methanol (13e)*: 72.1 mmol BuLi, 4.57 g (33.6 mmol) **13e** (3:1-Gemisch von *anti*- und *syn*-Isomeren, siehe II.18) in 80 ml Ether und 9.06 g (38.5 mmol) TsBr wurden gemäß III.1 umgesetzt. Die Kurzwegdestillation des Rohöls lieferte 5.75 g (80%) **13e** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 70–80°C (Bad)/0.001 Torr. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte, daß

ein 3:1-Gemisch aus *syn*- und *anti*-Isomerem (in Bezug auf Brom und C-8) vorlag. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.00–1.20 (m, 4H, 1-, 7-H, 8-H<sub>2</sub>), 1.56–2.15 (m, 2H, 6-H<sub>2</sub>), 2.15–2.55 (m, 1H, OH), 2.67–2.76 (enges m, 1H, 5-H), 3.02–3.26 (enges m, 1H, 2-H), 3.95 (d, *J* = 7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH von *anti*-**13e**), 4.02 (d, *J* = 6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>OH von *syn*-**13e**). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): *anti/syn*-**13e**: δ = 4.30/4.30 (d, C-7), 6.09/6.21 (d, C-1), 12.21/12.21 (t, C-8), 17.42/17.60 (t, C-6), 22.08/21.54 und 24.11/24.63 (2 s, C-3, -4 oder umgekehrt), 46.19/45.83 (d, C-5), 50.70/50.25 (d, C-2), 62.00/61.67 (t, CH<sub>2</sub>OH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 216 (5), 214 (5) [M<sup>+</sup>], 199 (4), 197 (4), 198 (5), 196 (5), 185 (20), 183 (20), 135 (16), 134 (12), 118 (21), 117 (91), 104 (65), 91 (100), 79 (73).

C<sub>9</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>BrO Ber. 213.99934 Gef. 213.999 (MS)

#### IV. Versuche zum Austausch der Hydroxylgruppe der 3-Brombicyclo[1.1.0]but-1-ylcarbinole gegen Chlor oder Brom

##### 1. Unter Erhaltung der Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur

a) *1-Brom-7-(chlormethyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (10f)*: Die Lösung von 7.50 g (36.9 mmol) **10e** und 15.0 g (57.2 mmol) Triphenylphosphan (Ph<sub>3</sub>P) in 130 ml Tetrachlormethan erhitzte man 12 h unter Rückfluß, wobei sich aus der Lösung Triphenylphosphanoxid als Feststoff ausschied. Nach dem Abkühlen fügte man 50 ml Pentan zu und filtrierte das Ph<sub>3</sub>PO ab. Das Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der halbste Rückstand dreimal mit je 50 ml Pentan digeriert, die Lösung vom Feststoff dekantiert, der Rest noch einmal mit 50 ml Pentan versetzt und der unlösliche Anteil (Ph<sub>3</sub>PO und unverbrauchtes Ph<sub>3</sub>P) abfiltriert. Aus den vereinigten Pentan-Auszügen wurde das Solvens i. Vak. entfernt und das ölige Rohprodukt i. Hochvak. destilliert. Bei 35°C/0.001 Torr gingen 6.50 g (80%) **10f** als farblose Flüssigkeit über. Drei weitere Ansätze mit 31.5 g, 28.3 g bzw. 27.6 g **10e** lieferten nach der analogen Arbeitsweise **10f** in Ausbeuten von 70, 65 bzw. 71%. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.42 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 2.75 (m, 2H, 2-, 6-H), 3.88 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 19.48 (t, C-3, -5), 20.05 (t, C-4), 21.80 (s, C-7), 27.08 (s, C-1), 44.50 (t, CH<sub>2</sub>Cl). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 222 (9), 220 (7) [M<sup>+</sup>], 187 (15), 185 (15), 159 (10), 157 (10), 141 (15), 105 (100), 91 (50), 79 (64), 77 (55), 65 (14), 51 (35).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub><sup>79</sup>Br<sup>35</sup>Cl Ber. 219.96545 Gef. 219.965 (MS)

b) *1-Brom-7-(1-chlorethyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (18b)*: Die Mischung aus 6.00 g (27.6 mmol) **16b** und 10.9 g (41.6 mmol) Ph<sub>3</sub>P in 90 ml CCl<sub>4</sub> wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Wie bei IV.1.a) beschrieben wurde aufgearbeitet. Die Destillation des öligen Rückstands lieferte 5.00 g (77%) **18b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 36–39°C/0.001 Torr, die sich allerdings bei Raumtemp. in wenigen Stunden unter Bildung von Produkten mit olefinischen NMR-Signalen nach Gelb verfärbte. **18b** war im Tiefkühlfach des Eisschranks und, gelöst in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, auch bei Raumtemp. mehrere Stunden stabil. In CDCl<sub>3</sub> bildeten sich nach kurzer Zeit olefinische Umlagerungsprodukte. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.12 (enges m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 1.35 (d, *J* = 7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.53 (enges m, 2H, 2-, 6-H), 4.18 (q, *J* = 7 Hz, 1H, CH–OH). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 19.54, 19.63, 20.35 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 23.26 (q, CH<sub>3</sub>), 26.93, 28.86 (2 s, C-1, -7 oder umgekehrt), 46.67, 48.67 (2 d, C-2, -6 oder umgekehrt), 57.37 (d, CHOH). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 238 (10), 236 (50), 234 (40), 201 (32), 199 (32), 171 (41), 155 (30), 119 (66), 91 (100), 79 (45), 57 (35), 41 (55).

C<sub>9</sub>H<sub>12</sub><sup>79</sup>Br<sup>35</sup>Cl Ber. 233.9811 Gef. 233.979 (MS)

c) *1-Brom-7-(1-chlor-2-methylpropyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (18c)*: Die Lösung von 2.00 g (8.16 mmol) **16c** und 2.35 g (8.96 mmol) Ph<sub>3</sub>P in 20 ml CCl<sub>4</sub> erhitzte man 15 h unter Rückfluß und arbeitete analog IV.1.a) auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohöls

zeigte, daß neben **18c** auch bedeutende Anteile von olefinischem Material entstanden waren. Durch Destillation bei 80°C (Bad)/0.001 Torr wurden 1.10 g einer blaßgelben Flüssigkeit erhalten, die nach <sup>1</sup>H-NMR-Analyse zu etwa 50% aus **18c** bestand; die NMR-spektroskopisch ermittelte Ausbeute an **18c** betrug 26%. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.03 (d, *J* = 6.5 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.47–2.17 [m, überlagert von Signalen der Nebenprodukte, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, CH–(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 2.93 (m, 2H, 2-, 6-H), 4.05 (d, *J* = 4 Hz, 1H, CHCl).

d) *1-Brom-7-(chlorcyclohexylmethyl)tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (18d)*: Die Umsetzung von 1.05 g (3.68 mmol) **16d** mit 1.07 g (4.08 mmol) Ph<sub>3</sub>P in 20 ml CCl<sub>4</sub> erbrachte nach Erhitzen unter Rückfluß (15 h) und nach der bei IV.1.a) beschriebenen Aufarbeitung fast ausschließlich polymeres Material.

Die Mischung von 0.52 g (1.82 mmol) **16d** und 0.48 g (1.83 mmol) Ph<sub>3</sub>P in 2.0 ml Hexachloraceton bei 0°C lieferte nach 2 h und einer zu IV.1.a) analogen Aufarbeitung ein Rohprodukt, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum neben geringen Anteilen an **16d** auf das Vorliegen eines Polymers deutete.

Zur Lösung von 1.20 g (4.20 mmol) **16d** und 0.87 g (8.6 mmol) Triethylamin in 5 ml Dichlormethan tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 2.08 g (6.34 mmol) **27** in 5 ml Dichlormethan, wobei ein farbloser Feststoff ausfiel. Anschließend rührte man 2 h bei Raumtemp. und arbeitete dann den nun rotbraunen Ansatz mit Wasser und Ether auf. Die organische Phase wurde nach Trocknen mit MgSO<sub>4</sub> vom Solvens befreit, der teilweise kristalline Rückstand in Pentan aufgenommen und das schwerlösliche *N,N*-Diphenylbenzamid abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Aus dem zähflüssigen Rückstand wurden alle flüchtigen Anteile bis zu einer Badtemp. von 100°C/0.001 Torr abdestilliert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohöls (0.680 g, 53%) zeigte, daß dieser weitgehend aus **18d** bestand und nur geringe Olefinanteile enthielt. — <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.02–1.94 (br. m, 17H, 3-, 4-H<sub>2</sub>, 5-H, 11 Cyclohexyl-H), 2.54, 2.89 (2 m, 2H, 2-, 6-H oder umgekehrt), 4.01 (d, *J* = 4 Hz, 1H, CHCl). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 306 (2), 304 (9), 302 (7) [M<sup>+</sup>], 268 (8), 266 (7), 223 (22), 187 (100), 145 (33), 105 (63), 91 (65).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub><sup>79</sup>Br<sup>35</sup>Cl Ber. 302.0437 Gef. 302.041 (MS)

e) *1-Brom-6-(chlormethyl)tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (11f)*: Die Lösung von 8.80 g (46.5 mmol) **11e** und 14.04 g (53.5 mmol) Ph<sub>3</sub>P in 160 ml CCl<sub>4</sub> wurde 4 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde entsprechend IV.1.a) aufgearbeitet. Aus dem Rohöl wurden durch Kurzwegdestillation 8.15 g (84%) **11f** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 60°C (Bad)/0.001 Torr erhalten. Zwei weitere Ansätze ähnlicher Größe lieferten 78 bzw. 82% **11f**. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.50 (enges m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.40 (s, 2H, 2-, 5-H), 4.03 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.29, 25.05 (2 s, C-6, -1), 26.05 (t, C-3, -4), 41.01 (t, CH<sub>2</sub>Cl), 44.68 (d, C-2, -5). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 208 (5), 206 (4) [M<sup>+</sup>], 173 (13), 171 (9), 127 (6), 92 (47), 91 (100), 77 (10), 65 (38), 51 (16).

C<sub>7</sub>H<sub>8</sub><sup>79</sup>Br<sup>35</sup>Cl Ber. 205.9498 Gef. 205.948 (MS)

f) *1-Brom-6-(3-chlor-1-propenyl)tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (37)*: Zur Lösung von 3.28 g (24.6 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 200 ml Dichlormethan tropfte man unter Rühren und Eisbadkühlung 1.66 g (26.7 mmol) Me<sub>2</sub>S, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Man kühlte die Suspension auf –20°C und tropfte unter Rühren eine Lösung von 4.80 g (22.3 mmol) **17f** in 5 ml Dichlormethan zu, ließ die Mischung langsam auf Raumtemp. kommen und rührte dann noch 5 h bei 20°C. Nach dieser Zeit hatte sich der Niederschlag wieder gelöst. Man schüttelte die Dichlormethan-Phase dreimal mit je 150 ml ges. wäßriger Natriumchloridlösung aus, trocknete den organischen Anteil mit MgSO<sub>4</sub>, entfernte das Solvens i. Vak. und destillierte den Rückstand. Bei 75°C (Bad)/

0.001 Torr isolierte man 3.00 g (58%) einer farblosen Flüssigkeit, die nach  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse ein 4:1-Gemisch aus **37** und *exo-5-Brom-endo-5-chlor-6-(2-propenyliden)bicyclo[2.1.1]hexan* (**30f**) darstellte. Durch langsame Destillation bei 65°C/0.001 Torr konnte aus dem Gemisch nahezu reines **30f** erhalten werden, während der Rückstand hauptsächlich **37** enthielt, dem nur wenig **30f** beige-mischt war.

**37**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.51$  (enges m, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.56 (s, 2H, 2-, 5-H), 4.11 (d,  $J = 6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 5.58–6.15 (m, 2H, Vinyl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.90, 28.47$  (2 s, C-1, -6 oder umgekehrt), 25.90 (t, C-3, -4), 44.92 (t,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 45.04 (d, C-2, -5), 126.36, 128.00 (2 d, Vinyl-C). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 236 (1), 234 (5), 232 (4) [ $\text{M}^+$ ], 198 (21), 196 (20), 153 (11), 117 (100), 115 (57).  $\text{C}_9\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$  Ber. 231.96545 Gef. 231.967 (MS)

**30f**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.30$ –2.07 (m, 4H, 2-, 3-H<sub>2</sub>), 3.27, 3.47 (2 m, je 1H, 1-, 4-H oder umgekehrt), 4.91–5.33 (m, 2H, = $\text{CH}_2$ ), 5.71–6.48 (m, 2H, = $\text{CH}-\text{CH}=\text{C}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.20, 23.87$  (2 t, C-2, -3 oder umgekehrt), 59.88, 61.55 (2 d, C-1, -4 oder umgekehrt), 71.88 (s, C-5), 117.25 (t, = $\text{CH}_2$ ), 117.40, 134.15 (2 d, Vinyl-C), 144.20 (s, C-6). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 234 (3), 232 (2) [ $\text{M}^+$ ], 198 (6), 196 (6), 153 (20), 117 (70), 106 (55), 91 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$  Ber. 231.96545 Gef. 231.987 (MS)

g) *1-Brom-7-(chlormethyl)benzo[*c*]tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-3-en* (**12f**): Die Mischung aus 7.13 g (28.4 mmol) rohem, nach III.15 erhaltenem Bromalkohol **12e** und 8.16 g (31.1 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  in 100 ml  $\text{CCl}_4$  wurde 14 h unter Rückfluß erhitzt. Analog zu IV.1.a) wurde aufgearbeitet. Bei der Destillation des öligen Rohprodukts gingen bei 100°C (Bad)/ $4 \times 10^{-6}$  Torr 4.23 g (55%) **12f** als farblose Flüssigkeit über, die nur geringfügig durch Material mit olefinischen  $^1\text{H-NMR}$ -Signalen verunreinigt war. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 2.65$ –3.00 (2 m, 3H, 5-H<sub>2</sub>, 6-H), 3.20 (d,  $J = 4$  Hz, 1H, 2-H), 4.03 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 6.70–7.19 (m, 4H, Aromaten-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.99, 22.78$  (2 s, C-1, -7), 23.60 (t, C-5), 42.50 (t,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 45.80 (d, C-6), 48.71 (d, C-2), 125.88, 126.82, 126.91, 127.94 (4 d, Aromaten-C), 130.15, 134.12 (2 s, Aromaten-C). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 270 (8), 268 (6) [ $\text{M}^+$ ], 234 (16), 232 (13), 155 (53), 153 (55), 141 (100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$  Ber. 267.96545 Gef. 267.964 (MS)

h) *3-Brom-4-(chlormethyl)tetracyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>]octan* (**13f**): Die Lösung von 5.88 g (27.3 mmol) des 3:1-Gemisches aus *syn*- und *anti*-**13e** (siehe III.16) und 8.29 g (31.6 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  in 90 ml  $\text{CCl}_4$  wurde 13 h unter Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wurde gemäß IV.1.a) aufgearbeitet. Aus dem Rohprodukt erhielt man durch Kurzwegdestillation bei 65°C (Bad)/0.001 Torr 4.65 g (73%) **13f** als farbloses Öl. Die NMR-Analyse zeigte, daß **13f** als 3:1-Gemisch von *syn*- und *anti*-Isomeren (in Bezug auf Brom und C-8) vorlag. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): *syn*- und *anti*-**13f**:  $\delta = 0.04$ –0.33 (m, 1H, 8-*exo*-H), 0.33–1.13 (m, 3H, 1-, 7-H, 8-*endo*-H), 1.70 (enges m, 2H, 6-H<sub>2</sub>), 2.53–2.77 (m, 1H, 5-H), 3.04–3.26 (m, 1H, 2-H), 3.86 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  *anti*-**13f**), 3.99 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  *syn*-**13f**). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): *syn/anti*-**13f**:  $\delta = 4.36/4.15$  (d, C-7), 6.00/5.91 (d, C-1), 12.24/12.24 (t, C-8), 17.39/17.30 (t, C-6), 21.05/21.05 und 25.84/25.84 (2 s, C-3, -4), 44.16/45.31 (t,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 46.22/47.07 (d, C-5), 50.64/51.64 (d, C-2). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 234 (4), 232 (3) [ $\text{M}^+$ ], 199 (10), 197 (10), 185 (5), 183 (5), 173 (10), 171 (10), 153 (10), 118 (38), 117 (100), 104 (18), 103 (18), 91 (70).

$\text{C}_9\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$  Ber. 231.96545 Gef. 231.968 (MS)

## 2. Unter Verlust der Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur

a) *exo-6-Brom-endo-6-chlor-7-(trans-2-butenyliden)bicyclo[3.1.1]-heptan* (**29e**): Zur Lösung von 2.60 g (19.5 mmol) *N*-Chlorsuccinimid

in 70 ml Dichlormethan spritzte man unter Rühren und Eisbadkühlung 1.55 ml (1.31 g, 21.1 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}$  und kühlte den Kolbeninhalt auf –15°C. Zu der Suspension im Eisbad tropfte man 4.30 g (17.7 mmol) **16e** in 5 ml Dichlormethan und rührte 3 h. Während dieser Zeit löste sich der Feststoff langsam auf. Die Aufarbeitung erfolgte gemäß IV.1.f). Die Destillation des Rohmaterials lieferte bei 90°C (Bad)/0.001 Torr eine blaßgelbe Flüssigkeit, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Vorliegen eines komplexen Gemisches anzeigte, das **29e** als Hauptkomponente enthielt. Nach Auflösen des Destillats in wenig Ether schieden sich bei –18°C 1.43 g (31%) **29e** als blaßgelbe Kristalle aus, die bei 20–25°C zu einem blaßgelben Öl zerfloßen. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$ –2.32 (m, 6H, 2-, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 1.75 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.32, 3.50 (2 m, je 1H, 1-, 5-H oder umgekehrt), 5.39–6.29 (m, 3H, Vinyl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.42$  (t, C-3), 18.26 (q,  $\text{CH}_3$ ), 30.26, 30.93 (2 t, C-2, -4 oder umgekehrt), 60.24, 61.73 (2 d, C-1, -5 oder umgekehrt), 77.75 (s, C-6), 122.25, 127.37, 128.33 (3 d, Vinyl-C), 138.54 (s, C-7). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 264 (3), 262 (22), 260 (18) [ $\text{M}^+$ ], 181 (15), 145 (82), 133 (81), 129 (65), 105 (60), 91 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$  Ber. 259.9967 Gef. 259.996 (MS)

b) *exo-6-Brom-endo-6-chlor-7-(2-propenyliden)bicyclo[3.1.1]-heptan* (**29f**): 3.41 g (25.5 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 100 ml Dichlormethan, 1.96 ml (1.66 g, 26.7 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}$  und 5.32 g (23.2 mmol) **16f** wurden, wie bei IV.2.a) beschrieben, zur Reaktion gebracht. Analog IV.1.f) wurde aufgearbeitet. Die Destillation des Rohmaterials bei 60–100°C (Bad)/0.001 Torr lieferte eine Flüssigkeit, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf das Vorliegen eines Mehrkomponentengemisches deutete. Durch fraktionierende Destillation ließen sich aus dem Gemisch bei 65°C (Bad)/0.001 Torr 680 mg (12%) **29f** als farbloses Öl isolieren, das allerdings eine geringe Menge einer unbekannteren Verbindung enthielt. Bei 80–85°C (Bad)/0.001 Torr gingen 1.76 g (31%) einer farblosen Flüssigkeit über, deren spektroskopische Daten das Vorliegen von *exo-7-Brom-1-(trans-3-chlor-1-propenyl)bicyclo[4.1.0]hept-2-en* (**33**) anzeigte.

**29f**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$ –2.15 (m, 6H, 2-, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 3.23–3.70 (m, 2H, 1-, 5-H), 4.95–6.38 (m, 4H, Vinyl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.39$  (t, C-3), 30.44, 31.05 (2 t, C-2, -4 oder umgekehrt), 60.34, 61.76 (2 d, C-1, -5 oder umgekehrt), 77.21 (s, C-6), 116.01 (t, = $\text{CH}_2$ ), 122.82, 132.70 (2 d, Vinyl-C), 142.33 (s, C-7). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 250 (2), 248 (7), 246 (5) [ $\text{M}^+$ ], 167 (11), 131 (44), 119 (31), 91 (100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$  Ber. 245.9811 Gef. 245.986 (MS)

**33**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$ –2.20 (m, 5H, 4-, 5-H<sub>2</sub>, 6-H), 3.14 (d,  $J = 4.4$  Hz, 1H, 7-H), 4.07 (d,  $J = 6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 5.45–6.28 (m, 4H, Vinyl-H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.96$  (t, C-5), 20.42 (t, C-4), 24.60 (s, C-1), 33.14, 33.19 (2 d, C-6, -7 oder umgekehrt), 45.10 (t,  $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 125.91, 126.05, 126.82, 135.88 (4 d, Vinyl-C). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 250 (1), 248 (5), 246 (4) [ $\text{M}^+$ ], 169 (14), 167 (34), 131 (92), 91 (100).

c) *7-Benzyliden-6,6-dibrombicyclo[3.1.1]heptan* (**28g**): Die Umsetzung des Bromalkohols **16g** sowohl mit  $\text{Ph}_3\text{P}$  in siedendem  $\text{CCl}_4$  als auch mit *N*-Chlorsuccinimid/ $\text{Me}_2\text{S}$  bei –20°C gemäß IV.1.a) bzw. IV.1.f) führte zu komplexen Produktgemischen, in denen das gewünschte Dihalogenid, wenn überhaupt, nur in geringen Anteilen enthalten war.

Die Lösung von 5.00 g (17.9 mmol) **16g**, 9.40 g (35.8 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  und 25.0 ml (18.2 g, 18.0 mmol) Triethylamin in 65 ml 1,2-Dichloroethan wurde bei –30°C unter Rühren mit 11.6 g (35.6 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan versetzt. Man rührte die Suspension 2 h bei –20°C, filtrierte den entstandenen Feststoff ab und befreite die Lösung von leichtflüchtigen Anteilen i. Vak. Man digerierte den



hellbraunen, festen Rückstand dreimal mit je 100 ml Ether, trocknete die vereinigten Etherextrakte mit  $\text{MgSO}_4$ , entfernte das Solvens i. Vak. und erhielt durch Kurzwegdestillation des Rohprodukts bei  $140^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr 1.75 g (29%) **28g**, das zu einem farblosen Feststoff vom Schmp.  $88-90^\circ\text{C}$  erstarrte. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.38-2.50$  (m, 6H, 2-, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 3.44, 3.73 (2 t,  $J = 6$  Hz, je 1H, 1-, 5-H oder umgekehrt), 6.40 (s, 1H, Vinyl-H), 7.20 (br. s, 5H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.48$  (t, C-3), 32.08, 32.92 (2 t, C-2, -4 oder umgekehrt), 62.06, 63.36 (2 d, C-1, -5 oder umgekehrt), 68.73 (s, C-6), 122.94, 126.82, 127.15, 128.55 (4 d, Vinyl-C, Aromaten-C), 136.51, 139.87 (2 s, Aromaten-C, C-7). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 344 (0.5), 342 (1), 340 (0.5) [ $\text{M}^+$ ], 262 (9), 180 (100), 165 (50), 141 (20), 105 (28), 91 (50).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Br}_2$  (342.1) Ber. C 49.16 H 4.13 Gef. C 49.34 H 4.07

d) *exo-5-Brom-endo-5-chlor-6-(trans-2-butenyliden)bicyclo[2.1.1]hexan (30e)*: Wie bei IV.1.f) beschrieben, wurden 3.20 g (24.0 mmol) *N*-Chlorsuccinimid und 1.90 ml (1.61 g, 25.9 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}$  in 100 ml Dichlormethan bei  $0^\circ\text{C}$  gemischt. Die Suspension wurde bei  $-20^\circ\text{C}$  mit 5.00 g (21.8 mmol) **17e** in 10 ml Dichlormethan versetzt und 4 h bei Raumtemp. gerührt. Gemäß IV.1.f) wurde aufgearbeitet. Die Destillation des Rohmaterials lieferte 3.85 g (71%) **30e** als farbloses Öl vom Sdp.  $75-80^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr. **30e** veränderte sich bei Raumtemp. innerhalb weniger Stunden vollständig unter Schwarzfärbung, war aber im Tiefkühlfach des Eisschranks, in dem es zu einer farblosen, bei etwa  $20^\circ\text{C}$  schmelzenden Masse kristallisierte, mehrere Tage haltbar. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50$  bis 2.15 (m, 4H, 2-, 3-H<sub>2</sub>) und 1.75 (d,  $J = 6$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.20 und 3.43 (2 d,  $J = 6$  Hz, je 1H, 1-, 4-H oder umgekehrt), 5.42–6.05 (m, 3H, Vinyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.17$  (q, CH<sub>3</sub>), 23.23, 23.99 (2 t, C-2, -3 oder umgekehrt), 59.73, 61.43 (2 d, C-1, -4 oder umgekehrt), 72.27 (s, C-5), 115.92, 127.46, 128.45 (3 d, Vinyl-C), 140.93 (s, C-6). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 250 (3), 248 (11), 246 (8), 212 (9), 210 (8), 167 (22), 131 (100), 117 (47), 91 (57).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$  Ber. 245.9811 Gef. 245.984 (MS)

e) *5,5-Dibrom-6-(trans-2-butenyliden)bicyclo[2.1.1]hexan (35a)*: 2.00 g (13.3 mmol) **15e** und 29.0 mmol BuLi reagierten in 21 ml Ether 15 h bei Raumtemp. Die Suspension versetzte man bei  $-10^\circ\text{C}$  unter Rühren portionsweise mit 6.80 g (28.9 mmol) TsBr, rührte 3 h bei Raumtemp. und arbeitete wie bei III.1 auf. Die Kurzwegdestillation des Rückstands lieferte bei  $75-100^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr 2.10 g einer farblosen Flüssigkeit, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auf ein 1:1-Gemisch von **17e** und **35a** deutete. Erneute Destillation der Mischung führte bei  $95^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr zu 0.70 g (23%) **17e** und bei  $110-115^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr zu 0.960 g (25%) **35a** als blaßgelbes Öl.

**35a**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.50-2.50$  (m, 4H, 2-, 3-H<sub>2</sub>), 1.75 (d,  $J = 6$  Hz, CH<sub>3</sub>), 3.23, 3.48 (2 d,  $J = 6$  Hz, je 1H, 1-, 4-H oder umgekehrt), 5.43–6.04 (m, 3H, Vinyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.20$  (q, CH<sub>3</sub>), 24.20, 24.93 (2 t, C-2, -3 oder umgekehrt), 60.34, 62.03 (2 d, C-1, -4 oder umgekehrt), 60.76 (s, C-5), 116.58, 127.43, 128.55 (3 d, Vinyl-C), 140.24 (s, C-6). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 294 (4), 292 (8), 290 (4) [ $\text{M}^+$ ], 212 (36), 210 (36), 197 (11), 195 (11), 131 (100), 91 (56).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}^{79}\text{Br}_2$  Ber. 289.9306 Gef. 289.931 (MS)

f) *5,5-Dibrom-6-(2-propenyliden)bicyclo[2.1.1]hexan (35b)*: 1.13 g (5.25 mmol) **17e**, 2.79 g (10.6 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  und 7.40 ml (5.38 g, 53.2 mmol) Triethylamin in 24 ml 1,2-Dichlorethan wurden bei  $-30^\circ\text{C}$  mit 3.18 g (9.77 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Die Aufarbeitung des Ansatzes erfolgte wie bei IV.2.c). Durch Destillation des rotbraunen Rückstands erhielt man bei  $70-75^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001

Torr 230 mg (16%) **35b** als blaßgelbes Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.48-2.20$  (m, 4H, 2-, 3-H<sub>2</sub>), 3.25, 3.48 (2 m, je 1H, 1-, 4-H oder umgekehrt), 4.93–5.33 (m, 2H, =CH<sub>2</sub>), 5.75–6.45 (m, 2H, =CH–CH=). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.29$ , 24.93 (2 t, C-2, -3 oder umgekehrt), 60.26 (s, C-5), 60.55, 62.21 (2 d, C-1, -4 oder umgekehrt), 116.40 (t, =CH<sub>2</sub>), 117.19, 133.00 (2 d, Vinyl-C), 143.75 (s, C-6). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 280 (7), 278 (13), 276 (7) [ $\text{M}^+$ ], 198 (33), 196 (33), 117 (100), 91 (47), 77 (39).

$\text{C}_9\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$  Ber. 277.9129 Gef. 277.909 (MS)

g) *exo-5-Brom-endo-5-chlor-6-[(4-methoxyphenyl)methylen]bicyclo[2.1.1]hexan (30j)*: 4.72 g (35.3 mmol) *N*-Chlorsuccinimid, 2.80 ml (2.38 g, 38.3 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}$  in 190 ml Dichlormethan und 9.50 g (32.2 mmol) **17j** setzte man, wie bei IV.1.f) beschrieben, um und arbeitete analog auf. Das Rohmaterial behandelte man mit siedendem Pentan und filtrierte die unlöslichen Anteile ab. Aus der Pentan-Lösung kristallisierten beim Abkühlen 4.90 g (49%) **30j** als farblose Pulver vom Schmp.  $67-69^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.65-2.20$  (m, 4H, 2-, 3-H<sub>2</sub>), 3.33, 3.72 (2 d,  $J = 6$  Hz, je 1H, 1-, 4-H oder umgekehrt), 3.78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.11 (s, 1H, Vinyl-H), 6.74–7.25 (AA'BB'-System, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.02$ , 24.66 (2 t, C-2, -3 oder umgekehrt), 55.22 (q, OCH<sub>3</sub>), 61.00, 62.49 (2 d, C-1, -4 oder umgekehrt), 72.27 (s, C-5), 114.04 (d, 2C, Aromaten-C), 115.52 (d, Vinyl-C), 128.30 (s, 2C, Aromaten-C), 140.72 (s, C-6), 158.59 (s, Aromaten-C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 316 (1), 314 (6), 312 (4) [ $\text{M}^+$ ], 278 (4), 276 (4), 235 (26), 233 (64), 198 (57), 121 (100), 99 (53).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{BrClO}$  (313.6) Ber. C 53.62 H 4.50  
Gef. C 53.55 H 4.40

Versuche zur Synthese von **30j** aus **17j** mit  $\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4$  und mit **27** erbrachten geringere Ausbeuten an **30j**, das zudem schwer abtrennbare Verunreinigungen enthielt.

h) *exo-5-Brom-endo-5-chlor-6-(1-naphthylmethyliden)bicyclo[2.1.1]hexan (30k)*: 6.96 g (52.1 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 200 ml Dichlormethan, 3.80 ml (3.22 g, 51.8 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}$  und 13.7 g (43.5 mmol) **17k** brachte man, wie bei IV.1.f) beschrieben, zur Reaktion und arbeitete entsprechend auf. Die  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse des Rohmaterials zeigte, daß **30k** zu 80% entstanden war. Die anhaftenden Verunreinigungen konnten weder durch Kristallisation noch durch Destillation entfernt werden; im Bereich von  $130-140^\circ\text{C}$  zersetzte sich das Produkt zu einer schwarzen, teerartigen Masse, die kein **30k** mehr enthielt. Die weiteren Umsetzungen wurden deshalb mit dem Rohmaterial durchgeführt, an dem auch die spektroskopische Charakterisierung von **30k** vorgenommen wurde. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.70-2.31$  (m, 4H, 2-, 3-H<sub>2</sub>), 3.48 (m, 2H, 1-, 4-H), 6.76 (s, 1H, Vinyl-H), 7.21–8.07 (m, 7H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.20$ , 24.05 (2 t, C-2, -3 oder umgekehrt), 60.67, 62.15 (2 d, C-1, -4 oder umgekehrt), 72.21 (s, C-5), 113.34 (d, Vinyl-C), 124.03, 124.82, 125.30, 125.70, 125.79, 128.24, 128.55 (7 d, Aromaten-C), 132.03, 133.51, 133.60 (3 s, Aromaten-C), 144.24 (s, C-6). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 336 (1), 334 (4), 332 (3) [ $\text{M}^+$ ], 299 (3), 297 (3), 254 (11), 218 (29), 197 (35), 167 (40), 141 (100).  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$  Ber. 331.99675 Gef. 331.998 (MS)

i) *exo-5-Brom-endo-5-chlor-6-(diphenylmethyliden)bicyclo[2.1.1]hexan (30l)*: 8.28 g (62.0 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 220 ml Dichlormethan, 4.80 ml (4.07 g, 65.5 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}$  und 17.6 g (51.6 mmol) **17l** brachte man, wie bei IV.1.f) beschrieben, zur Reaktion und arbeitete entsprechend auf. Flüchtige Anteile wurden aus dem Rohmaterial bei  $120-135^\circ\text{C}$  (Bad)/ $10^{-4}$  Torr abdestilliert. Nach Auflösen des Rückstands in Ether kristallisierten beim Abkühlen 10.4 g (56%) **30l** als farbloses Pulver vom Schmp.  $138-139.5^\circ\text{C}$ . —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.72-2.25$  (m, 4H, 2-, 3-H<sub>2</sub>), 3.49 (s, 2H,



1-, 4-H), 7.18 (10H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.93$  (m, C-2, -3), 61.45 (C-1, -4), 72.27 (s, C-5), 126.73 (s, Vinyl-C), 127.06, 128.09, 128.82 (3 d, 1C, 2C, 2C, Aromaten-C), 140.03 (s, Aromaten-C), 140.39 (s, C-6). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 362 (1), 360 (9), 358 (7) [ $\text{M}^+$ ], 279 (61), 243 (100), 165 (57), 101 (19), 91 (27).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{BrCl}$  (359.7) Ber. C 63.45 H 4.48 Gef. C 64.51 H 4.54  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{16}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$  Ber. 358.0124 Gef. 358.013 (MS)

j) *exo-5-Brom-6-[(2-bromphenyl)phenylmethyl]-endo-5-chlorbicyclo[2.1.1]hexan (30m)*: Der Ansatz aus 1.00 g (7.49 mmol) *N*-Chlorsuccinimid in 35 ml Dichlormethan, 0.60 ml (0.51 g, 8.2 mmol)  $\text{Me}_2\text{S}$  und 2.65 g (6.30 mmol) **17m** wurde gemäß IV.1.f) zur Reaktion gebracht. Kristallisation des Rohmaterials aus Ether lieferte 1.30 g (47%) **30m** als farbloses Pulver vom Schmp. 106–108 °C. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.84$ – $2.15$  (m, 4H, 2-, 3- $\text{H}_2$ ), 3.08, 3.69 (2 d,  $J = 7$  Hz, je 1H, 1-, 4-H), 7.00–7.32 (m, 9H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 23.62$ , 23.90 (2 t, C-2, -3 oder umgekehrt), 61.43 (d, C-1, -4), 72.12 (s, C-5), 123.91 (s, Aromaten-C), 126.97, 127.21 (2 d, Aromaten-C), 127.57 (d, 2C, Aromaten-C), 127.85 (s, Vinyl-C), 128.21 (2C), 128.91, 131.39, 131.94 (4 d, Aromaten-C), 138.48, 140.15, 141.45 (3 s, Aromaten-C, C-6). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 440 (8), 438 (11), 436 (5) [ $\text{M}^+$ ], 361 (14), 359 (50), 357 (40), 242 (95), 165 (82), 120 (43), 36 (100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{15}^{79}\text{Br}^{35}\text{Cl}$  Ber. 435.92293 Gef. 435.924 (MS)

#### V. *endo-6-Halo-7-methylenbicyclo[3.1.1]heptane aus Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1-ylcarbinolen*

a) *endo-6-Chlor-7-methylenbicyclo[3.1.1]heptan (31a)*: Die Lösung von 2.68 g (21.6 mmol) **10c** und 6.80 g (25.9 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$  in 100 ml  $\text{CCl}_4$  wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Gemäß IV.1.a) wurde aufgearbeitet. Die Destillation des Rückstands lieferte 0.350 g (11%) **31a** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 44–48 °C (Bad)/15 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.33$ – $2.39$  (m, 6H, 2-, 3-, 4- $\text{H}_2$ ), 2.95 (enges m, 2H, 1-, 5-H), 4.33 (t,  $J = 6$  Hz, 1H, 6-H), 4.93 (s, 2H, = $\text{CH}_2$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.93$  (t, C-3), 26.56 (t, C-2, -4), 50.40 (d, C-1, -5), 56.61 (d, C-6), 104.04 (d, = $\text{CH}_2$ ), 148.02 (s, C-7). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 144 (5), 141 (14) [ $\text{M}^+$ ], 79 (64), 78 (45), 77 (45), 65 (23), 51 (27).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}$  (141.6) Ber. C 67.37 H 7.77 Gef. C 67.99 H 7.93  
 $\text{C}_8\text{H}_{11}^{35}\text{Cl}$  Ber. 142.05493 Gef. 142.054 (MS)

b) *endo-6-Brom-7-(2-methylpropyliden)bicyclo[3.1.1]heptan (32c)*: Der Ansatz aus 3.00 g (18.0 mmol) **14c** in 50 ml 1,2-Dichloroethan, 8.40 g (32.0 mmol)  $\text{Ph}_3\text{P}$ , 22.0 ml (16.0 g, 158 mmol) Triethylamin und 10.3 g (31.6 mmol) 1,2-Dibromtetrachlorethan wurde, wie in IV.2.c) beschrieben, zur Reaktion gebracht. Fraktionierende Destillation des Rückstands erbrachte bei 65–68 °C/0.001 Torr 1.20 g (36%) **32c** als farblose Flüssigkeit. Das Massenspektrum des Destillats wies auf Spuren von *endo-6-Chlor-7-(2-methylpropyliden)bicyclo[3.1.1]heptan (31c)*.

**32c**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.00$  (d,  $J = 7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.28–2.60 [m, 7H, 2-, 3-, 4- $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 2.78–3.24 (m, 2H, 1-, 5-H), 4.51 (t,  $J = 6$  Hz, 1H, 6-H), 5.20 (d,  $J = 9$  Hz, 1H, =CH). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.99$  (t, C-3), 23.23, 23.69 (2 q,  $\text{CH}_3$ ), 27.59, 27.99 (2 t, C-2, -4), 29.05 [d,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ], 47.80, 49.49 (2 d, C-1, -5 oder umgekehrt), 52.88 (d, C-6), 127.55 (d, =CH), 134.76 (s, C-7). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 230 (2), 228 (2) [ $\text{M}^+$ ], 166 (30), 148 (44), 131 (70), 129 (72), 105 (100).

c) *endo-6-Chlor-7-cyclopentylidenbicyclo[3.1.1]heptan (31h)*: Zur Lösung von 8.33 g (46.7 mmol) **14h** in 40 ml Ether und 8 ml Pyridin tropfte man bei –30 °C unter Rühren langsam 6.73 ml (11.14 g, 93.6 mmol) Thionylchlorid und rührte 18 h bei Raumtemp. Nach Hydrolyse mit wäßrigem 2 N Ammoniak, Abtrennen und Trocknen

der organischen Phase mit  $\text{MgSO}_4$  lieferte die Destillation des nach Entfernen der leichtflüchtigen Anteile i. Vak. zurückbleibenden Öls 3.72 g (40%) **31h** als blaßgelbe Flüssigkeit vom Sdp. 73–76 °C/0.001 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15$ – $2.43$  (br. m, 14H, 2-, 3-, 4- $\text{H}_2$ , 8 Cyclopentan-H), 2.78–3.03 (m, 2H, 1-, 5-H), 4.25 (t,  $J = 6$  Hz, 1H, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.54$  (t, C-3), 25.14, 26.84, 29.90 (3 t, C-2, -4, 4 Cyclopentan-C), 48.52 (d, C-1, -5), 57.55 (d, C-6), 126.49, 132.88 (2 s, Vinyl-C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 198 (4), 196 (12) [ $\text{M}^+$ ], 161 (100), 132 (42), 117 (50), 91 (99).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}^{35}\text{Cl}$  Ber. 196.10188 Gef. 196.100 (MS)

d) *endo-6-Chlor-7-cyclohexylidenbicyclo[3.1.1]heptan (31i)*: Zur Lösung von 5.50 g (28.6 mmol) **14i** in 30 ml Ether und 14 ml Pyridin tropfte man bei –30 °C unter Rühren 4.40 ml (7.28 g, 61.2 mmol) Thionylchlorid und rührte 6 h bei Raumtemp. Nach Zugabe von 100 ml 2 N Ammoniak nahm man die organischen Anteile in 100 ml Ether auf, schüttelte die Etherschicht zweimal mit je 100 ml Wasser aus, trocknete die Etherphase mit  $\text{MgSO}_4$  und reinigte den nach Entfernen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand durch Destillation. Bei 68–71 °C/0.001 Torr gingen 2.76 g (46%) **31i** als blaßgelbe Flüssigkeit über. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$ – $2.43$  (br. m, 16H, 2-, 3-, 4- $\text{H}_2$ , 10 Cyclohexan-H), 2.90–3.16 (m, 2H, 1-, 5-H), 4.34 (t,  $J = 6$  Hz, 1H, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.30$  (t, C-3), 25.75 (t, C-2, -4), 26.72, 28.44, 30.53 (3 t, 1C, 2C, 2C, Cyclohexan- $\text{CH}_2$ ), 46.86 (d, C-1, -5), 57.64 (d, C-6), 127.09 [s, = $\text{C}(\text{CH}_2)_2$ ], 130.85 (s, C-7). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 212 (9), 210 (28) [ $\text{M}^+$ ], 196 (25), 174 (71), 161 (100), 149 (46), 117 (27), 91 (89), 81 (92), 67 (60).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{Cl}$  (210.7) Ber. C 74.09 H 9.09 Gef. C 75.45 H 9.30  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{19}^{35}\text{Cl}$  Ber. 210.11753 Gef. 210.116 (MS)

e) *cis- oder trans-1,4-Bis(endo-6-chlorbicyclo[3.1.1]hept-7-yliden)cyclohexan (38a oder b)*: Zur Lösung von 1.10 g (3.66 mmol) **21** (**a** oder **b**) in 25 ml Ether und 1.1 ml Pyridin gab man bei –20 °C 1.00 ml (1.66 g, 14.0 mmol) Thionylchlorid, rührte 14 h bei Raumtemp. und arbeitete gemäß V.d) auf. Das Rohmaterial wurde in wenig Ether gelöst. Beim Abkühlen fielen 0.250 g (20%) **38a** oder **b** als blaßgelber Feststoff vom Schmp. 197 °C (Zers.) aus. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.05$ – $2.30$  (br. m, 20H, 2-, 3-, 4- $\text{H}_2$ , 8 Cyclohexan-H), 2.90–3.09 (m, 4H, 1-, 5-H), 4.28 (t,  $J = 6$  Hz, 2H, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.11$  (t, C-3), 25.78 (t, C-2, -4), 31.20 (t, Cyclohexan-C), 46.86 (d, C-1, -5), 57.52 (d, C-6), 128.82 [s, = $\text{C}(\text{CH}_2)_2$ ], 129.30 (s, C-7). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 338 (11), 336 (13) [ $\text{M}^+$ ], 264 (64), 149 (55), 91 (41), 74 (55), 59 (91), 57 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}^{35}\text{Cl}_2$  Ber. 337.14117 Gef. 336.109 (MS)

#### VI. Synthese der [1.1.1]Propellane

##### 1. Aus Vorstufen mit Bicyclo[1.1.0]butan-Struktur

a) *Tetracyclo[5.1.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan (5a)<sup>4)</sup>*: Zu einer Lösung von 5.00 g (22.6 mmol) **10f** in 45 ml Ether tropfte man bei –30 °C unter Stickstoff und unter Rühren 26.6 mmol Lithiumbromid-haltiges MeLi in 15 ml Ether. Man ließ auf Raumtemp. kommen, rührte weitere 45 min, fügte unter Eisbadkühlung langsam 50 ml 2 N Ammoniak zu, trennte die organische Phase und wusch sie zweimal mit je 50 ml 2 N Ammoniak. Diese Operationen wurden unter  $\text{N}_2$  durchgeführt. Nach Trocknen der Etherschicht mit  $\text{MgSO}_4$  destillierte man den größten Teil des Lösungsmittels über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen ab und entfernte den Rest des Ethers i. Vak. aus einem 0 °C-Bad. Aus dem Rückstand kondensierten bei 20 °C (Bad)/0.001 Torr 1.71 g (71%) **10f** in einen auf –78 °C gekühlten Schlenk-Kolben, in dem das Propellan zu einer farblosen Kristallmasse erstarrte. Die Ausbeuten zahlreicher Ansätze gleicher Größenordnung schwankten zwischen 65 und 82%. **10f** war als Feststoff bei –78 °C über Wochen beständig. In Abwesenheit von Spuren elektrophiler Ka-

talysatoren waren Lösungen von **10f** in  $C_6D_6$  unter Stickstoff bei Raumtemp. über 24 h unverändert. Aus reinem, flüssigem **10f** schied sich bei Raumtemp. in kurzer Zeit feste, polymere Anteile ab. — IR (Pentan):  $\tilde{\nu} = 1190\text{ cm}^{-1}$ , 1115, 1060, 815, 675, 595. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.05\text{--}1.28$  (m, 4H, 3-, 5-H<sub>2</sub>), 1.35–1.63 (m mit s bei 1.55, 4H, 4-, 8-H<sub>2</sub>), 2.75 (m, 2H, 2-, 6-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 9.42$  (s, C-1, -7), 18.94 (t, C-4), 20.81 (t, C-3, -5), 66.55 (t,  $J_{13C,1H} = 162\text{ Hz}$ , C-8), 86.51 (d,  $J_{13C,1H} = 159\text{ Hz}$ , C-2, -6). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 106 (40) [ $M^+$ ], 91 (100), 78 (55), 65 (20), 51 (30), 39 (35).

b) *8-Methyltetracyclo[5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan (5b)*: Zu einer Lösung von 9.30 mmol Lithiumbromid-haltigem MeLi in 15 ml Ether unter  $N_2$  tropfte man bei  $-35^\circ\text{C}$  unter Rühren 2.00 g (8.49 mmol) **18b** in 6 ml Ether, rührte 1 h bei Raumtemp. und hydrolysierte durch Zugabe von 25 ml 1 N NaOH. Unter  $N_2$  wurde die wäßrige Phase abgetrennt und die Etherschicht mit  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Solvens i. Vak. lieferte die Kurzwegdestillation des gelben Öls bei  $30\text{--}35^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr 0.670 g (66%) **5b** als farblose Flüssigkeit, die in entgastem Pentan unter  $N_2$  bei  $-18^\circ\text{C}$  mehrere Tage haltbar war. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.87$  (d,  $J = 6.2\text{ Hz}$ , 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06–1.65 (m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 2.10 (q,  $J = 6.2\text{ Hz}$ , 1H, 8-H), 2.52 (m, 1H, 6-H, *anti* zu CH<sub>3</sub>), 3.56 (m, 1H, 2-H, *syn* zu CH<sub>3</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 8.06$  (q, CH<sub>3</sub>), 15.05 (s, C-1, -7), 19.63 (t, C-4), 20.57 (t, C-3, -5), 76.23 (d, C-8), 81.90 (d, C-2, *syn* zu CH<sub>3</sub>), 84.66 (d, C-6, *anti* zu Me). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 120 (25) [ $M^+$ ], 119 (20), 105 (77), 91 (85), 84 (100), 79 (53).

$C_9H_{12}$  Ber. 120.09390 Gef. 120.093 (MS)

c) *8-Isopropyltetracyclo[5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan (5c)*: Wie bei VI.1.b) beschrieben, setzte man 5.00 mmol MeLi in 6 ml Ether mit 1.30 g (4.93 mmol) **18c** um und arbeitete die Reaktionsmischung analog auf. Die Destillation des blaßgelben Rohmaterials erbrachte 440 mg (60%) **5c** als farblose Flüssigkeit vom Sdp.  $30^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.92$  (d,  $J = 6\text{ Hz}$ , 6H, CH<sub>3</sub>), 0.90–1.73 [m, 7H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1.90 (d,  $J = 6\text{ Hz}$ , 1H, 8-H), 2.49 (m, 1H, 6-H, *anti* zu CHMe<sub>2</sub>), 3.48 (m, 1H, 2-H, *syn* zu CHMe<sub>2</sub>). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 14.21$  (s, C-1, -7), 19.66, 20.54, 20.63 (3 t, C-3, -4, -5), 22.14 [d, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 23.41 (q, CH<sub>3</sub>), 81.78 (d, C-2, *syn* zu CHMe<sub>2</sub>), 85.05 (d, C-6, *anti* zu CHMe<sub>2</sub>), 91.96 (d, C-8). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 148 (44) [ $M^+$ ], 133 (71), 119 (46), 105 (93), 91 (100), 79 (71), 69 (56).

$C_{11}H_{16}$  Ber. 148.12520 Gef. 148.124 (MS)

d) *8-Cyclohexyltetracyclo[5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan (5d)*: Der Ansatz aus 4.40 mmol MeLi und 1.30 g (4.28 mmol) **18d** in 8 ml Ether wurde gemäß VI.1.b) zur Reaktion gebracht. Die Destillation des Rohmaterials lieferte bei  $75\text{--}80^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr 460 mg (57%) **5d** als farbloses Öl. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 0.95\text{--}2.00$  (m, 18H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, 8-H, 11 Cyclohexan-H), 2.50 (m, 1H, 6-H, *anti* zu  $c\text{-}C_6H_{11}$ ), 3.50 (m, 1H, 2-H, *syn* zu  $c\text{-}C_6H_{11}$ ). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 13.75$  (s, C-1, -7), 19.64 (t, C-4), 20.60, 20.69 (2 t, C-3, -5 oder umgekehrt), 26.38, 26.62, 31.80 (3 t, 2C, 2C, 1C, Cyclohexan-CH<sub>2</sub>), 34.32 (d, Cyclohexan-CH), 81.84 (d, C-2), 85.17 (d, C-6), 90.56 (d, C-8). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 188 (6) [ $M^+$ ], 122 (30), 108 (33), 105 (35), 92 (44), 84 (100), 67 (80).

$C_{14}H_{20}$  Ber. 188.15650 Gef. 188.157 (MS)

e) *Tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan (6a)*: Der Ansatz aus 5.73 g (27.6 mmol) **11f** in 70 ml Ether und 30.4 mmol bromidhaltiges MeLi in 18 ml Ether wurde analog zu VI.1.a) zur Reaktion gebracht. Aus dem Rohprodukt wurden bei  $20^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr 1.20 g (47%) **6a** in einen auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Schlenk-Kolben kondensiert, in dem das Material zu einer farblosen Kristallmasse erstarrte. Die Ausbeuten weiterer Ansätze ähnlicher Größe lagen zwischen 45 und 51%. — IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1188\text{ cm}^{-1}$ , 1079, 609. —  $^1\text{H-NMR}$

( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.54$  (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.32 (s, 2H, 7-H<sub>2</sub>), 2.73 (s, 2H, 2-, 5-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 11.78$  (s, C-1, -6), 25.11 (t, C-3, -4), 70.73 (t, C-7), 84.11 (d, C-2, -5). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 92 (51) [ $M^+$ ], 91 (100), 79 (10), 77 (7), 65 (20), 51 (8), 39 (18).

$C_7H_8$  Ber. 92.06260 Gef. 92.063

f) *Alternative Synthese von 6a über Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1,6-diyldilithium (11j)*: Zu einer Lösung von 7.86 mmol BuLi in 4 ml Ether tropfte man bei  $0^\circ\text{C}$  300 mg (3.74 mmol) **11a** in 2 ml Ether und ließ 4 d bei Raumtemp. rühren. Man verdünnte die Suspension von **11j** mit 50 ml Ether und tropfte bei  $-30^\circ\text{C}$  unter intensivem Rühren 0.300 ml (0.727 g, 4.12 mmol) Chloriodmethan zu. Nach der bei VI.1.a) angegebenen Aufarbeitung isolierte man 173 mg (50%) **6a** mit den bei VI.1.e) beschriebenen Eigenschaften. — In einem weiteren Ansatz gleicher Größe verwendete man an Stelle von Chloriodmethan 0.24 ml (3.74 mmol) Dichlormethan. Die Ausb. an **6a** lag unter 3%.

g) *7-Vinyltetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan (6f)*: Zu 6.48 mmol MeLi in 8 ml Ether tropfte man bei  $-20^\circ\text{C}$  1.32 g (5.65 mmol) **37** in 2 ml Ether, ließ auf  $0^\circ\text{C}$  kommen und arbeitete nach 2 h analog VI.1.b) auf. Die Kurzwegdestillation des Rohmaterials lieferte bei  $50^\circ\text{C}$  (Bad)/0.001 Torr 0.320 g (48%) **6f** als farblose Flüssigkeit. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.49$  (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.59 (d,  $J = 4\text{ Hz}$ , 1H, 5-H), 3.44 (d,  $J = 4\text{ Hz}$ , 1H, 2-H), 3.47 (d,  $J = 8\text{ Hz}$ , 1H, 7-H), 4.78–5.80 (m, 3H, Vinyl-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 17.42$  (s, C-1, -6), 23.63, 24.87 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 79.33 (d, C-2), 83.05 (d, C-5), 89.23 (d, C-7), 118.10 (t, =CH<sub>2</sub>), 132.00 (d, =CH). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 118 (19) [ $M^+$ ], 117 (31), 91 (16), 84 (100).

$C_9H_{10}$  Ber. 118.07826 Gef. 118.077 (MS)

h) *Benzo[c]tetracyclo[5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]oct-3-en (7)*: Zu 606 mg (2.25 mmol) **12f** in 10 ml Ether tropfte man bei  $-30^\circ\text{C}$  2.47 mmol BuLi in 3 ml Hexan und rührte die smaragdgrüne Lösung 90 min bei Raumtemp. Nach der bei VI.1.a) angegebenen Aufarbeitung erhielt man durch Destillation des Rohmaterials bei  $45^\circ\text{C}$  (Bad)/ $10^{-6}$  Torr eine blaßgelbe Flüssigkeit, deren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum neben Signalen von **7** auch solche von olefinischen Nebenprodukten unbekannter Konstitution enthielt. Das Destillat wurde deshalb in 0.5 ml entgastem Pentan aufgenommen, die Lösung 12 h bei  $-30^\circ\text{C}$  unter  $N_2$  aufbewahrt, die Mutterlauge von den ausgefallenen Kristallen dekantiert und der Rückstand mit wenig kaltem Pentan gewaschen. Man erhielt 34 mg (10%) **7** als farblose Kristalle, die bei etwa  $0^\circ\text{C}$  schmolzen. Die Umsetzung von **12f** mit BuLi oder MeLi wurde mehrfach wiederholt.  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse des Rohmaterials zeigte, daß die Bildung olefinischer Nebenprodukte bei der Reinigungsdestillation eintritt. **7** ist das am wenigsten beständige [1.1.1]Propellan dieser Arbeit. Lösungen von **7** in  $C_6D_6$  oder  $CDCl_3$  waren für die Dauer der Aufnahme des  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums nicht ausreichend stabil, wobei die Isomerisierung zu olefinischem Material vermutlich durch Spuren elektrophiler Reagenzien unbekannter Natur ausgelöst werden. — IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1097\text{ cm}^{-1}$ , 596. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $C_6D_6$ ):  $\delta = 1.63$ , 1.76 (AB-System,  $J = 1.7\text{ Hz}$ , 8-H<sub>2</sub>), 2.73 (enges m, 3H, 5-H<sub>2</sub>, 6-H), 3.28 (m, 1H, 2-H), 6.45–7.03 (m, 4H, Aromaten-H). —  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7.57$  (s, C-1, -7), 25.59 (t, C-5), 67.42 (t, C-8), 84.29, 86.23 (2 d, C-2, -6).

$C_{12}H_{10}$  Ber. 154.07825 Gef. 154.080 (MS)

i) *Alternative Synthese von 7 über Benzo[c]tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepta-1,7-diyldilithium (12j)*: Die Lösung von 15.5 mmol BuLi und 1.00 g (7.03 mmol) **12a** in 15 ml Ether hielt man 24 h bei Raumtemp., verdünnte die tiefrote Suspension mit 90 ml Ether und tropfte unter Rühren bei  $-30^\circ\text{C}$  0.62 ml (1.50 g, 8.50 mmol) Chloriodmethan in 4 ml Ether zu. Die bei VI.1.a) angegebene Aufarbeitung lieferte ein Rohprodukt, das gemäß VI.1.h) gereinigt wurde.

## Synthesen substituierter [1.1.1]Propellane

Man isolierte 141 mg (13%) **7** als farblose Kristallmasse, die bei etwa 0°C schmolz.

j) *Pentacyclo[6.1.0.0<sup>1,7</sup>.0<sup>2,8</sup>.0<sup>3,5</sup>]nonan (8)*: 3.00 g (12.8 mmol) **13f** (3:1-Gemisch aus *syn*- und *anti*-Isomerem, siehe IV.1.h) in 40 ml Ether wurden mit 14.8 mmol bromidhaltigem MeLi in 11 ml Ether wie bei VI.1.a) umgesetzt. Aus dem Rohprodukt destillierte man bei 20°C (Bad)/0.001 Torr 1.02 g (67%) **8** als farblose Flüssigkeit in eine auf -33°C gekühlte Vorlage. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Materials wies auf Spuren eines olefinischen Nebenprodukts unbekannter Konstitution. — IR (Hexan):  $\tilde{\nu} = 1105\text{ cm}^{-1}$ , 1029, 615. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 0.30\text{--}1.31$  (m, 4H, 3-H, 4-, 5-H), 1.40 (enges m, 2H, 9-H<sub>2</sub>), 1.75–2.18 (m, 2H, 6-H<sub>2</sub>), 2.49 (enges m, 1H, 7-H), 3.18 (t,  $J = 4.3$  Hz, 1H, 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 3.60$  (d, C-5), 8.45, 9.45 (2 s, C-1, -8), 8.72 (d, C-3), 15.48 (t, C-4), 20.78 (t, C-6), 65.30 (t, C-9), 83.45 (d, C-7), 88.72 (d, C-2). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 118 (32) [M<sup>+</sup>], 117 (100), 116 (17), 115 (57), 103 (29), 91 (88).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub> [M<sup>+</sup> – H] Ber. 117.070 Gef. 117.069 (MS)

2. Aus 7-Alkyliiden-6,6-dihalobicyclo[3.1.1]heptanen und 6-Alkyliiden-5,5-dihalobicyclo[2.1.1]hexanen durch Carbenoid-Cyclisierung  
a) *8-(trans-1-Propenyl)tetracyclo[5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan (5e)*: 4.80 mmol bromidhaltiges MeLi in 6 ml Ether wurden mit 1.14 g (4.36 mmol) **29e** in 2 ml Ether analog zu VI.1.b) umgesetzt. Die Kurzwegdestillation des öligen Rückstands lieferte bei 60–70°C (Bad)/0.001 Torr 200 mg (31%) **5e** als farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.12\text{--}1.74$  (m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>, überlagert von Signal bei 1.52, d,  $J = 6$  Hz, CH<sub>3</sub>), 2.62 (m, 1H, 6-H), 2.73 (d,  $J = 6$  Hz, 1H, 8-H), 3.65 (m, 1H, 2-H), 5.25–5.78 (m, 2H, Vinyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 15.14$  (s, C-1, -7), 17.85 (q, CH<sub>3</sub>), 19.38 (t, C-4), 20.51 (t, C-3, -5), 81.99 (d, C-2), 83.42 (d, C-6), 85.51 (d, C-8), 122.97, 130.03 (2 d, Vinyl-C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 146 (100) [M<sup>+</sup>], 131 (93), 117 (37), 105 (57), 91 (60), 87 (57).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub> Ber. 146.10955 Gef. 146.108 (MS)

b) *8-Phenyltetracyclo[5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan (5g)*: Die Umsetzung von 6.00 mmol MeLi in 5 ml Ether mit 1.72 g (5.03 mmol) **28g** in 8 ml Ether wurde entsprechend VI.1.b) durchgeführt. Aus dem zähen Rohöl erhielt man durch Kurzwegdestillation bei 100°C (Bad)/0.001 Torr 0.320 g (35%) **5g** als farblose Flüssigkeit. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.06\text{--}1.67$  (m, 6H, 3-, 4-, 5-H<sub>2</sub>), 2.72 (m, 1H, 6-H), 3.41 (m und s, je 1H, 2-, 8-H), 6.90–7.45 (m, 5H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 14.96$  (s, C-1, -7), 19.32, 20.44, 20.54 (3 t, C-3, -4, -5 in unbekannter Folge), 82.46 (d, C-2), 86.11 (d, C-6), 87.26 (d, C-8), 127.40, 128.27, 130.79 (3 d, Aromaten-C), 134.42 (s, Aromaten-C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 182 (100) [M<sup>+</sup>], 167 (76), 141 (51), 128 (24), 115 (25), 91 (56).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub> Ber. 182.10955 Gef. 182.111 (MS)

c) *7-(trans-1-Propenyl)tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan (6e)*: 7.27 mmol MeLi in 5 ml Ether und 1.50 g (6.06 mmol) **30e** in 2 ml Ether brachte man bei -35°C analog zu VI.1.b) zur Reaktion und arbeitete entsprechend auf. Durch Destillation des gelben Rohöls isolierte man bei 60°C (Bad)/0.001 Torr 0.450 g (56%) **6e** als farblose Flüssigkeit, die unter N<sub>2</sub> bei -18°C mehrere Tage unverändert gelagert werden konnte. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.48$  (d,  $J = 5.5$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.55 (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.59 (d,  $J = 4$  Hz, 1H, 5-H), 3.45 (d,  $J = 4$  Hz, 1H, 2-H), 3.53 (d,  $J = 7$  Hz, 1H, 7-H), 5.08–5.73 (m, 2H, Vinyl-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 17.33$  (s, C-1, -6), 17.72 (q, CH<sub>3</sub>), 23.69, 24.90 (2 t, C-3, -4 oder umgekehrt), 78.78 (d, C-2), 82.93 (d, C-5), 88.87 (d, C-7), 125.40, 129.18 (2 d, Vinyl-C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 132 (82) [M<sup>+</sup>], 117 (100), 105 (18), 91 (45), 84 (29), 55 (27).

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub> Ber. 132.0939 Gef. 132.092 (MS)

d) *7-Vinyltetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan (6f)*: 4.70 mmol MeLi in 5 ml Ether und 1.20 g (4.32 mmol) **35b** in 2 ml Ether brachte man bei -20°C wie bei VI.1.b) zur Reaktion und arbeitete analog auf. Die Destillation des Rohprodukts erbrachte bei 50°C (Bad)/0.001 Torr 0.210 g (41%) **6f** als farblose Flüssigkeit, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum übereinstimmte mit dem des Propellans aus VI.1.g).

Führte man die oben beschriebene Reaktion mit **30f** anstelle von **35b** durch, so erhielt man 39% **6f**.

e) *7-(4-Methoxyphenyl)tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan (6j)*: 5.20 mmol MeLi in 5 ml Ether und 1.50 g (4.78 mmol) **30j** setzte man bei -20°C, wie bei VI.1.b) beschrieben, um und arbeitete entsprechend auf. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des farblosen Rohöls (810 mg, 85%) zeigte, daß dieses aus nahezu reinem **6j** bestand. Nach Destillation bei 90–100°C (Bad)/0.001 Torr erhielt man **6j** als farblose Flüssigkeit, die in der auf -78°C gekühlten Vorlage zu einer farblosen Kristallmasse erstarrte, die bei etwa 10°C schmolz. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.55$  (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.74 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H, 5-H), 3.32 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.37 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H, 2-H), 4.22 (s, 1H, 7-H), 6.60–7.27 (AA'BB'-System, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 17.75$  (s, C-1, -6), 24.11, 24.87 (2 t, C-3, -4), 54.73 (q, OCH<sub>3</sub>), 79.36 (d, C-2), 84.50 (d, C-5), 90.75 (d, C-7), 113.46, 130.82 (2 d, Aromaten-C), 127.52, 159.35 (2 s, Aromaten-C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 198 (100) [M<sup>+</sup>], 197 (31), 167 (17), 121 (22), 91 (20). C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O Ber. 198.10446 Gef. 198.105 (MS)

f) *7-(1-Naphthyl)tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan (6k)*: 16.4 mmol MeLi in 20 ml Ether und 5.00 g (15.0 mmol) rohes **30k** (siehe IV.2.h) in 10 ml Ether brachte man wie bei VI.1.b) bei -20°C zur Reaktion und arbeitete analog auf. Die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Rohprodukts (2.30 g) zeigte, daß **6k** zu 35% entstanden, daß es aber durch beträchtliche Anteile von polymerem Material verunreinigt war. Kristallisationsversuche aus Pentan, Pentan/Ether und Cyclohexan waren nicht erfolgreich. Den Versuch der Destillation bei 130°C (Bad)/0.001 Torr überstand **6k** nicht. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.51$  (s, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.83 (d,  $J = 4$  Hz, 5-H), 3.18 (d,  $J = 4$  Hz, 2-H), 4.38 (s, 7-H), 6.93–8.10 (m, Aromaten-C).

g) *7,7-Diphenyltetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan (6l)*: 6.70 mmol MeLi in 8 ml Ether und 2.00 g (5.56 mmol) **30l** in 10 ml Ether brachte man wie bei VI.1.b) bei -20°C zur Reaktion und arbeitete analog auf. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierte der Rückstand zu 1.20 g (88%) **6l** als farblose Rhomben vom Schmp. 60–62°C (aus Pentan). Mit einem dieser Kristalle wurde die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3054\text{ cm}^{-1}$ , 3028, 2964, 2908, 2873, 1497, 1447, 1312, 754, 704, 659, 635, 552, 530. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.74$  (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 3.05 (s, 2H, 2-, 5-H), 6.86–7.51 (m, 10H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 22.75$  (s, C-1, -6), 24.56 (t, C-3, -4), 82.27 (d, C-2, -5), 110.71 (s, C-7), 127.36, 128.45, 129.39 (3 d, 2C, 4C, 4C, Aromaten-C), 141.09 (s, Aromaten-C). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 244 (100) [M<sup>+</sup>], 229 (28), 215 (23), 167 (42), 165 (58), 91 (10).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub> (244.3) Ber. C 93.40 H 6.60 Gef. C 93.19 H 6.48  
Ber. 244.1252 Gef. 244.128 (MS)

h) *7-(2-Bromphenyl)-7-phenyltetracyclo[4.1.0.0<sup>1,5</sup>.0<sup>2,6</sup>]heptan (6m)*: 1.26 mmol MeLi in 3 ml Ether versetzte man bei -20°C unter Rühren mit der Suspension von 0.460 g (1.05 mmol) **30m** in 3 ml Ether und arbeitete nach 3 h analog zu VI.1.b) auf. Nach Entfernen aller flüchtigen Anteile im Hochvak. bis 50°C (Bad) blieben 0.260 g (77%) **6m** als zähes Öl zurück, dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum keine Nebenprodukte erkennen ließ. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.45$  (s, 4H, 3-, 4-H<sub>2</sub>), 2.89 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H, 5-H), 3.19 (d,  $J = 4.5$  Hz, 1H, 2-H), 6.37–7.65 (9H, Aromaten-H).

### 3. Aus 7-Alkyliden-endo-6-halobicyclo[3.1.1]heptanen durch Carbenoid-Cyclisierung

a) *Darstellung von 5a*: Unter N<sub>2</sub> tropfte man unter Rühren bei -40°C zu einer Lösung von 37 mmol LDA in 20 Ether 2.80 g (19.6 mmol) **31a** in 5 ml Ether und rührte den rötlichen Ansatz 38 h bei Raumtemp. Unter Eisbadkühlung tropfte man 10 ml Wasser zu, trocknete die Etherphase mit MgSO<sub>4</sub> und entfernte den größten Teil des Lösungsmittels durch Destillation bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonnen. Der flüssige Rückstand wurde bei 25 Torr fraktionierend destilliert. Bei 50–52°C gingen 1.30 g (62%) einer farblosen Flüssigkeit über, die durch das <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum als **5a** identifiziert wurde.

b) *Darstellung von 5c*: 10.0 mmol LDA in 8 ml Ether und 1.00 g (4.36 mmol) **32c** brachte man wie bei VI.3.a) zur Reaktion und arbeitete analog auf. Die Destillation des öligen Rückstands lieferte bei 50–60°C (Bad)/0.001 Torr 0.500 g (77%) einer farblosen Flüssigkeit, die durch <sup>1</sup>H-NMR- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie als **5c** erkannt wurde.

c) *Spiro[cyclopentan-1,8'-tetracyclo[5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan] (5h)*: 14 mmol LDA in 15 ml Ether und 1.35 g (6.86 mmol) **31h** in 5 ml Ether brachte man wie bei VI.3.a) bei -40°C zur Reaktion und arbeitete analog auf. Die Destillation des Rohöls bei 55–58°C (Bad)/0.001 Torr lieferte 0.480 g (44%) **5h** als blaßgelbe Flüssigkeit, deren <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Bildung einer geringen Menge eines olefinischen Nebenprodukts unbekannter Konstitution anzeigte. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.35–2.83 (m, 14H, 3', 4', 5'-H<sub>2</sub>, 8 Cyclopentan-H), 3.25 (enges m, 2H, 2', 6'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 19.55 (s, C-1', -7'), 20.34 (t, C-4'), 20.82 (t, C-3', -5'), 26.36, 27.54 (2 t, Cyclopentan-C), 82.13 (d, C-2', -6'), 94.38 (s, C-8).

d) *Spiro[cyclohexan-1,8'-tetracyclo[5.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan] (5i)*: 70.0 mmol LDA in 60 ml Ether und 5.80 g (27.5 mmol) **31i** in 30 ml Ether wurden wie bei VI.3.a) umgesetzt. Die Destillation des Rohöls lieferte 2.40 g (50%) **5i** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 41–43°C/10<sup>-5</sup> Torr. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.08–1.75 (m, 16H, 3', 4', 5'-H<sub>2</sub>, 10 Cyclohexan-H), 3.55 (enges m, 2H, 2', 5'-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 17.90 (s, C-1', -7'), 19.42 (t, C-4'), 21.11 (t, C-3', -5'), 26.56, 27.29, 27.84 (3 t, 2C, 1C, 2C, Cyclohexan-C), 79.33 (d, C-2', -6'), 93.35 (s, C-8).

e) *Dispiro[tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan-8,1'-cyclohexan-4',8'-tetracyclo[4.1.0.0<sup>1,6</sup>.0<sup>2,7</sup>]octan] (45)*: 17.0 mmol LDA in 20 ml Ether und 1.12 g (3.32 mmol) **38** (a oder b, siehe V.e) wurden bei -50°C analog VI.3.a) zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde bei 20°C (Bad)/0.001 Torr von flüchtigen Anteilen befreit, der Kristallbrei in Ether/Pentan gelöst und die Lösung bei -30°C aufbewahrt. Innerhalb von 2 d kristallisierten 160 mg (18%) **45** als farblose Nadeln vom Schmp. 171°C (Zers.). Mit einem dieser Kristalle wurde die Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. — IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3058 cm<sup>-1</sup>, 2931, 2861, 1444, 1019, 691, 573. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 1.08–1.38 (m, 4H, 4-H<sub>2</sub>), 1.45–1.73 (m mit s bei 1.62, 16H, 3-, 5-H<sub>2</sub>, 8 Cyclohexan-H), 3.48 (enges m, 4H, 2-, 6-H). — <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 18.54 (s, C-1, -7), 19.45 (t, C-4), 21.04 (t, C-3, -5), 26.52 (t, Cyclohexan-C), 79.75 (d, C-2, -6), 92.88 (s, C-8). — MS (70 eV): m/z (%) = 264 (54) [M<sup>+</sup>], 131 (73), 117 (77), 103 (23), 91 (100), 41 (46).

*Röntgenstrukturanalysen von 61 und 45*: Die Messungen erfolgten mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Molybdän-K<sub>α</sub>-Strahlung. Die Strukturen wurden mit MULTAN gelöst<sup>30</sup>. Differenz-Fourier-Synthesen zeigten alle Wasserstoffatome; diese wurden auf idealisierte Positionen gesetzt. Die weitere Optimierung der Strukturen erfolgte nach der Methode der Blockverfeinerung. Daten und Atompositionen siehe Tab. 15–17<sup>31</sup>.

### CAS-Registry-Nummern

**5a**: 98577-41-4 / **5b**: 120546-02-3 / **5c**: 120546-03-4 / **5d**: 120546-04-5 / (*E*)-**5e**: 120546-08-9 / **5g**: 120546-09-0 / **5h**: 120546-16-9 / **5i**: 120546-14-7 / **6a**: 109900-65-4 / (*E*)-**6e**: 120546-10-3 / **6f**: 120546-05-6 / **6j**: 120546-11-4 / **6k**: 120546-12-5 / **6l**: 120546-13-6 / **6m**: 120577-38-0 / **7**: 120546-06-7 / **8**: 120546-07-8 / **10a**: 287-13-8 / **10b**: 66464-70-8 / **10c**: 98577-36-7 / **10e**: 98577-38-9 / **10f**: 98577-39-0 / **10i**: 120545-37-1 / **11a**: 287-12-7 / **11b**: 68108-94-1 / **11c**: 120545-47-3 / **11d**: 120577-39-1 / **11e**: 120545-72-4 / **11f**: 120545-83-7 / **11i**: 120545-48-4 / **11j**: 96412-94-1 / **12a**: 56594-63-9 / **12b**: 99818-55-0 / **12c**: 120545-64-4 / **12e**: 120577-35-7 / **12f**: 120545-85-9 / **12i**: 120545-63-3 / **13a**: 55701-54-7 / *syn*-**13c**: 120545-65-5 / *anti*-**13c**: 120662-07-9 / *syn*-**13e**: 120545-79-1 / *anti*-**13e**: 120662-08-0 / *syn*-**13f**: 120545-86-0 / *anti*-**13f**: 120662-09-1 / **14b**: 120545-38-2 / **14c**: 120545-39-3 / **14d**: 120545-40-6 / (*E*)-**14e**: 120545-41-7 / **14f**: 120545-42-8 / **14g**: 120545-43-9 / **14h**: 120545-44-0 / **14i**: 120545-45-1 / (*E*)-**15e**: 120545-49-5 / **15f**: 120545-52-0 / **15h**: 120545-58-6 / **15j**: 120545-55-3 / **15l**: 120545-61-1 / **16b**: 120545-66-6 / **16c**: 120545-67-7 / **16d**: 120545-68-8 / (*E*)-**16e**: 120545-69-9 / **16f**: 120545-70-2 / **16g**: 120545-71-3 / (*E*)-**17e**: 120545-73-5 / **17f**: 120545-74-6 / **17j**: 120545-75-7 / **17k**: 120545-76-8 / **17l**: 120545-77-9 / **17m**: 120545-78-0 / **18b**: 120545-80-4 / **18c**: 120545-81-5 / **18d**: 120545-82-6 / **20e** Isomer 1: 120545-50-8 / **20e** Isomer 2: 120545-51-9 / **20f** Isomer 1: 120545-53-1 / **20f** Isomer 2: 120545-54-2 / **20j** Isomer 1: 120545-56-4 / **20j** Isomer 2: 120545-57-5 / **20k** Isomer 1: 120545-59-7 / **20k** Isomer 2: 120545-60-0 / **20l**: 120545-62-2 / **21a**: 120545-46-2 / **28g**: 120545-90-6 / (*E*)-**29e**: 120545-87-1 / **29f**: 120545-88-2 / (*E*)-**30e**: 120545-91-7 / (*E*)-**30f**: 120577-36-8 / **30j**: 120545-94-0 / **30k**: 120545-95-1 / **30l**: 120545-96-2 / **30m**: 120545-97-3 / **31a**: 120662-10-4 / **31c**: 120577-37-9 / **31h**: 120545-99-5 / **31i**: 120546-00-1 / **32c**: 120545-98-4 / (*E*)-**33**: 120545-89-3 / (*E*)-**35a**: 120545-92-8 / **35b**: 120545-93-9 / (*E*)-**37**: 120545-84-8 / **38**: 120546-01-2 / **45**: 120546-15-8 / MeCHO: 75-07-0 / *i*PrCHO: 78-84-2 / MeCH=CHCHO: 4170-30-3 / CH<sub>2</sub>=CHCHO: 107-02-8 / PhCHO: 100-52-7 / *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO: 123-11-5 / PhCOPh: 119-61-9 / Cyclohexancarbaldehyd: 2043-61-0 / Cyclopentanon: 120-92-3 / Cyclohexanon: 108-94-1 / 1,4-Cyclohexandion: 637-88-7 / 1-Naphthaldehyd: 119-61-9

<sup>1)</sup> M. D. Newton, J. M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 773; W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *ibid.* **94** (1972) 779.

<sup>2)</sup> K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5239.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> K. B. Wiberg, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 1227. — <sup>3b)</sup> K. B. Wiberg, W. P. Dailey, F. H. Walker, S. T. Waddell, L. S. Crocker, M. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7247. — <sup>3c)</sup> J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 591. — <sup>3d)</sup> R. P. Messmer, P. A. Schultz, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7407. — <sup>3e)</sup> D. Feller, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4133. — <sup>3f)</sup> K. B. Wiberg, R. F. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 985, 1001.

<sup>4)</sup> K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6410.

<sup>5)</sup> J. Belzner, U. Bunz, K. Semmler, G. Szeimies, K. Opitz, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* **122** (1989) 397.

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> K. B. Wiberg, S. T. Waddell, K. Laidig, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 1553. — <sup>6b)</sup> K. B. Wiberg, S. T. Waddell, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 151. — <sup>6c)</sup> K. B. Wiberg, S. T. Waddell, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 289.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> J. Belzner, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5839. — <sup>7b)</sup> U. Bunz, K. Polborn, H.-U. Wagner, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1785.

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> P. Kaszynski, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5225. — <sup>8b)</sup> P. Kaszynski, J. Michl, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4593. — <sup>8c)</sup> A. C. Friedli, P. Kaszynski, J. Michl, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 455.

<sup>9)</sup> G. Kottirsch, K. Polborn, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 5588.

<sup>10)</sup> L. A. Paquette, R. T. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 5708.

<sup>11)</sup> U. Szeimies-Seebach, A. Schöffner, R. Römer, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1767.

<sup>12)</sup> K. B. Wiberg, G. M. Lampman, R. P. Ciula, D. S. Connor, P. Schertler, K. Lavanish, *Tetrahedron* **21** (1965) 2749.

<sup>13)</sup> R. Appel, M. Halstenberg in *Organophosphorus Reagents in Organic Chemistry* (J. I. G. Cadogan, Hrsg.), S. 387–431, Academic Press, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco 1979.

- <sup>14)</sup> T. Fujisawa, S. Iida, T. Sato, *Chem. Lett.* **1984**, 1173, und dort zitierte Literatur.
- <sup>15)</sup> E. J. Corey, C. U. Kim, M. Takeda, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 4339.
- <sup>16)</sup> G. Bringmann, S. Schneider, *Synthesis* **1983**, 139. Wir danken Prof. Bringmann für den Hinweis auf dieses Reagens.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> K. B. Wiberg, B. A. Hess jr., *J. Org. Chem.* **31** (1966) 2250. — <sup>17b)</sup> G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz, W. Mickler, *Chem. Ber.* **111** (1978) 1922.
- <sup>18)</sup> A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **100** (1988) 283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 296; A.-D. Schlüter, *Macromolecules* **21** (1988) 1208; K. Opitz, A.-D. Schlüter, *Angew. Chem.* **101** (1989) 513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 456.
- <sup>19)</sup> P. Seiler, J. Belzner, U. Bunz, G. Szeimies, *Helv. Chim. Acta* **72** (1988) 2100.
- <sup>20)</sup> A.-D. Schlüter, H. Huber, G. Szeimies, *Angew. Chem.* **97** (1985) 406; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 404.
- <sup>21)</sup> U. H. Brinker, W. Erdle, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1260.
- <sup>22)</sup> A. M. Orendt, J. C. Facelli, D. M. Grant, J. Michl, F. H. Walker, W. P. Dailey, S. T. Waddell, K. B. Wiberg, M. Schindler, W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **68** (1985) 421.
- <sup>23)</sup> L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7257.
- <sup>24)</sup> W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2019; P. G. Gassmann, G. D. Richmond, *ibid.* **92** (1970) 2090.
- <sup>25)</sup> M. Christl, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* **107** (1974) 3908.
- <sup>26)</sup> I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoko, Y. Sugihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1647.
- <sup>27)</sup> R. T. Taylor, L. A. Paquette, *Angew. Chem.* **87** (1975) 488; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 496; L. A. Paquette, *Synthesis* **1975**, 348.
- <sup>28)</sup> R. Otto, O. v. Gruber, *Liebigs Ann. Chem.* **142** (1867) 92.
- <sup>29)</sup> Siehe auch A.-D. Schlüter, *Dissertation*, Univ. München, 1984.
- <sup>30)</sup> B. A. Frenz in *Computing in Crystallography* (H. Schenk, R. Olthof-Hasekamp, H. van Koningsveld, G. C. Bassi, Hrsg.), S. 64 bis 71, Delft University Press, Delft 1978.
- <sup>31)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53685, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[36/89]