

# Forschung, Wissenschaft

## Valenzisomere aromatischer Systeme Über die Chemie des Benzvalens\*

Ulrich Burger\*\*

Département de Chimie Organique, Université de Genève, Genève

### Abstract

A short account of the more recent chemistry of benzvalene is provided with the exclusion however of photochemical processes. In the first part we report on the lithiumorganic synthesis of benzvalene and a series of closely related compounds. The mechanism, scope, and limitations of the "Katz reaction" are discussed. Thereafter we review briefly the electrophilic additions of benzvalene. Distinction is made between those occurring with conservation of the bicyclobutane unit and those accompanied by skeletal rearrangement. The subsequent section is dedicated to the transition metal catalyzed benzvalene  $\rightarrow$  fulvene rearrangement and to the benzvalene automerization reaction. The final paragraph comments on the C-H acidity and the related  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  coupling constants of benzvalene and a few similar valenes.

Benzvalen (**1**), das Vinyloge des Tetrahedrans wurde erstmals 1967 von *Wilzbach, Ritscher* und *Kaplan* als Photoisomeres des Benzols nachgewiesen [1,2]. Anfang der siebziger Jahre berichtete *Katz* dann über eine ergiebige lithiumorganische Synthese, die Benzvalen im präparativen Massstab zugänglich machte [3]. Naturgemäss führte das zu einer stürmischen Entwicklung der chemischen, physikalischen [4] und theoretischen Studien [4, 5], so dass **1** heute der am besten untersuchte nicht-aromatische  $(\text{CH})_6$  Kohlenwasserstoff ist [6].

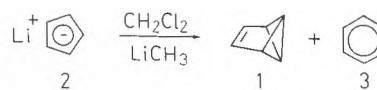
Wir wollen hier einen Einblick in die Vielfalt der Chemie des Benzvalens geben, wobei Aspekte, die in bezug zu unseren eigenen Arbeiten stehen, naturgemäss stärker betont sind, während andere, und das gilt insbesondere für die photochemischen Untersuchungen [2, 7], gänzlich ausgeklammert werden mussten. Im einzelnen werden wir auf die lithiumorganische Synthese von **1** und einiger nahe verwandter Verbindungen eingehen, dann ein Bild der Additionsreaktionen des Benzvalens skizzieren, auf thermische und Übergangsmetall-katalysierte Umlagerungen zu sprechen kommen, um schliesslich kurz auf die C-H Acidität zu verweisen.

\* Vorgetragen anlässlich der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 20./21. Oktober 1978 in Bern

\*\* Dr. U. Burger, Département de Chimie Organique, Université de Genève, 30, Quai Ernest Ansermet, CH-1211 Genève 4

### Bildungsreaktionen

Wie eingangs erwähnt, erfolgte der entscheidende Durchbruch in der präparativen Darstellung von **1**, als *Katz* [3] zeigen konnte, dass Lithiumcyclopentadienid (**2**) mit dem carbenoiden System Dichlormethan/Alkylolithium vornehmlich zu Benzvalen (45%) reagiert. Einziges Nebenprodukt ist Benzol (18%) (Schema 1).



Schema 1

Dieses Reaktionsprinzip, das wir im Folgenden als *Katz*-Reaktion bezeichnen wollen, hat seither Anwendung auf eine Reihe weiterer aromatischer oder einfach konjugierter Anionen gefunden. Bekannte Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt, wobei auch einige mechanistisch signifikante Grenzfälle (**9-11**) aufgenommen wurden.

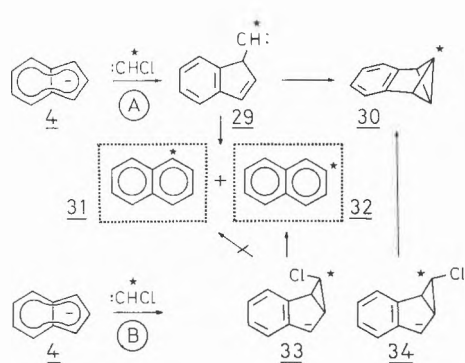
Wie die Beispiele **2** sowie **4-7** zeigen, kommt es dann zur Bildung der Bicyclobutaneinheit und damit zu einer Verbindung vom Benzvalentypus, wenn dem aromatischen Ausgangsanion ein fünf- oder sechsgliedriger Ring zugrunde liegt. Neben dem Valen tritt die dazu isomere aromatische Verbindung auf, aber kein *exo*-Methylenderivat. Andererseits belegt die Tabelle 1, dass Aromatizität des Ausgangsanions weder ein ausreichendes (Beispiel **11**), noch ein notwendiges (Beispiel **9**) Kriterium für die Bildung der Bicyclobutaneinheit ist.

Einzelheiten über den Mechanismus wurden durch Markierungsexperimente bei der *Katz*-Reaktion des Indenylanions (**4**) enthüllt [14]. So entsteht aus **4** beim Umsatz mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ /Butyllithium neben dem 1-D-Benzobenzvalen (**30**) sowohl  $\alpha$ - (**31**) als auch  $\beta$ -Deuterionaphthalin (**32**) (Schema 2).

Da nun Benzobenzvalen thermisch nicht in Naphthalin sondern in Benzofulven übergeht (*vide infra*), liegen in den isotopomeren Naphthalinmolekülen des Schemas 2 Originalprodukte der *Katz*-Reaktion vor. Das

**Tabelle 1:** Reaktionen aromatischer oder einfach konjugierter Anionen mit Dichlormethan/Alkylolithium

ANION	PRODUKTE	REF.
	<u>1</u> 45 % <u>3</u> 18 %	[3a]
	<u>12</u> 10 % <u>13</u> 18 %	[3a]
	<u>14</u> 15 % <u>15</u> 41 %	[8]
	<u>16</u> 45 % <u>17</u> 11 %	[9]
	<u>18</u> 23 % <u>19</u> 3.8 % <u>20</u> 11 %	[10]
	<u>21</u> 8 %	[11]
	<u>22</u> 6 % <u>23</u> 1 % <u>24</u> 30 %	[12 a, b]
	<u>25</u> 55 %	[12a]
	<u>26</u> 35 % <u>27</u> <u>28</u> 5 %	[13]



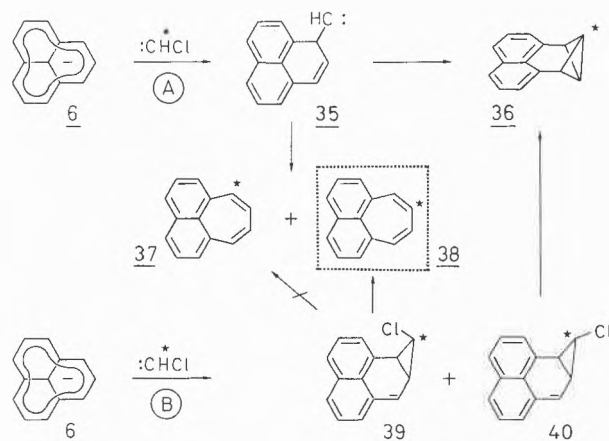
**Schema 2**

(\* = DEUTERIUM)

erlaubt den Schluss, dass das Indenylanion primär mit dem aus Dichlormethan/Butyllithium gebildeten Monochlorcarben (oder Carbenoid) unter Bildung des *exo*-cyclischen Carbens **29** reagiert. Das heisst, von den drei neuen CC-Bindungen der Bicyclobutaneinheit in **30** werden zunächst nur eine, und dann im cheletropen Ringschluss die beiden verbleibenden gebildet (Weg A des Schemas 2). Konkurrierend mit der Bildung von **30** führt die 1.2-Vinylverschiebung von **29** aus zum  $\beta$ -Deuteronaphthalin (**32**), während die 1.2-Phenylver-

schiebung  $\alpha$ -Deuteronaphthalin (**31**) ergibt. Eine einleitende Chlorocyclopropanierung zu **33** und **34**, entsprechend dem Weg B des Schemas 2, kann diesen Markierungsbefund nicht erklären, da dann nur **32**, aber kein **31** auftreten sollte.

Die Vermutung liegt nahe, dass auch die anderen *Katz*-Reaktionen der Tabelle 1 analog dem hier für das Indenylanion skizzierten Reaktionsweg A über ein *exo*-cyclisches Carben verlaufen. Es sei allerdings nicht verschwiegen, dass zumindest in einem Fall der Chlorocyclopropanierungsmechanismus aufgrund der Markierungsexperimente nicht ausgeschlossen werden konnte. So entsteht bei der *Katz*-Reaktion des Phenalenylanions (**6**) mit  $CD_2Cl_2$  neben dem Bicyclobutanderivat (**36**) stereospezifisch  $\beta$ -Deuteropleiadien (**38**) (Schema 3) [9]; selbst mit der Deuterium-NMR-Spektroskopie [15] liess sich kein  $\alpha$ -Isotopomeres (**37**) mehr nachweisen [12c]. Andererseits beruhigt es aber, dass aus dem Benzophenalenylanion (**7**) zwei verschiedene Benzopleiadiene (**19** und **20**) entstehen (Tabelle 1) [10]. Dieser Befund, und ebenso die Bildung der *exo*-Methylenverbindungen **24** und **25**, wäre schwerlich ohne die Zwischenstufe der entsprechenden *exo*-cyclischen Carbene zu verstehen [16].

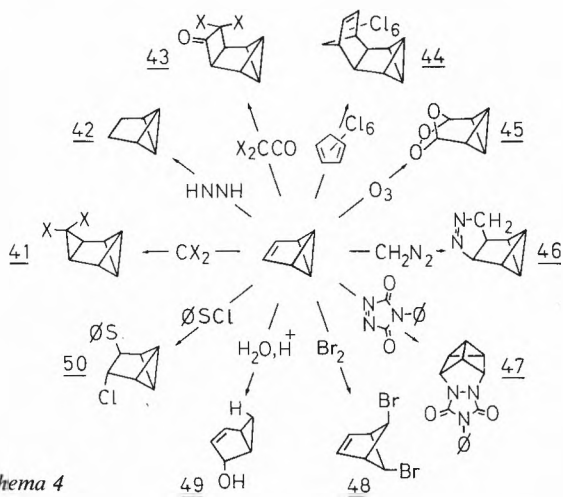


**Schema 3**

#### Additionsreaktionen des Benzvalens

Übereinstimmend mit dem Photoelektronenspektrum [4a] sagen alle quantenmechanischen Rechenverfahren [5] vorher, dass das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) des Benzvalens weitgehend  $\pi$ -Charakter aufweist. Damit sollten Frontorbital-kontrollierte elektrophile Additionen an der olefinischen Doppelbindung von **1** erfolgen. In der Tat sind vornehmlich dank der Arbeiten von *Christl* [17] zahlreiche unpolare, pericyclische und cheletrope Prozesse bekannt geworden, bei denen Benzvalen einfach als hochreaktives Olefin unter Erhalt der Bicyclobutaneinheit reagiert. Stark polare und ionische Additionen dagegen verlaufen überwiegend unter Skelettumlagerung, wobei der einleitende Angriff des Elektrophils aber immer noch bevorzugt an der Doppelbindung erfolgt.

Im Schema 4 ist eine repräsentative Auswahl bekannter Reaktionen wiedergegeben, wobei im oberen Halbkreis unpolare Prozesse und darunter ionisch verlaufende Additionen angegeben sind.



Schema 4

Halocarbone reagieren glatt mit **1** zu den Tetracycloheptanen (**41**) [17a]. Ebenso wie bei diesen Reaktionen bleibt die Bicyclobutaneinheit des Benzvalens auch bei der Diimin-Reduktion intakt (**42**) [17b]. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass Übergangmetallkatalysierte Hydrierungen von **1** zu Methylcyclopentan führen. Wie wir weiter unten zeigen werden, geht das auf eine vorgelagerte Benzvalen  $\rightarrow$  Fulven Umlagerung zurück [18]. Benzvalen reagiert wiederum klassisch mit Dichlorketen (**43**) [19] und elektronenarmen Dienen (**44**) [17c]. Darüber hinaus sind auch zahlreiche 1,3-dipolare Cycloadditionen untersucht worden (z. B. **46**) [17c]. Selbst bei der Ozonolyse bleibt das Bicyclobutanskelett intakt, wenn das Ozonid auch nicht – wie im Schema 4 vereinfachend geschrieben (**45**) – monomer, sondern polymer ist [17b]. Wie oben erwähnt, verlaufen polare Additionen meist unter Skelettumlagerung. So reagiert **1** mit 4-Phenyltriazolindion zu **47**, der Schlüsselverbindung der Prismansynthese [20a]. Ähnliche Reaktionen sind für die Addition des Chlorosulfonylisocyanats beschrieben worden [20b]. Die Bromierung von **1** ist nicht, wie man aufgrund der Struktur des Produktes (**48**) annehmen könnte, eine einfache Addition an die Bicyclobutaneinheit, sondern wird, wie Markierungsexperimente zeigten, ebenfalls am  $\pi$ -System von **1** eingeleitet [20c]. Ähnliches gilt möglicherweise für die Protonierung [3a, 21] und Oxymerkurierung [22] von **1**. Schliesslich sei auf den interessanten Fall der *trans*-Additionen von Sulfensäurechloriden (**50**) und Schwefeldichlorid an das  $\pi$ -System von **1** hingewiesen, die trotz der ionischen Natur der Prozesse nicht zur Skelettumlagerung führen [20b]. Grund hierfür ist die Tatsache, dass die intermediären Episulfoniumionen stabil sind und keiner spontanen *Wagner-Meerwein* Verschiebung unterliegen.

Jedes der im Schema 4 gezeigten Addukte hat seinerseits natürlich wiederum eine eigenständige Chemie, auf die wir hier nicht eingehen können. Man erkennt aber auch ohne dies, dass sehr mannigfaltige Synthesen ihren Ausgang vom Benzvalen nehmen können.

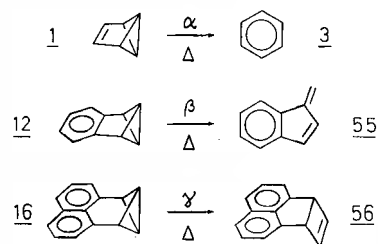
#### Thermische und katalysierte Umlagerungen

Neben den vorstehend geschilderten Additionen, die überwiegend Reaktionen der Doppelbindung sind, können **1** und seine Analogen Umlagerungen eingehen, die ihrerseits in enger Beziehung zu denjenigen des Bicyclobutans [23] stehen. Betrachtet man einmal die thermodynamischen Verhältnisse der in diesem Zusammenhang relevanten  $C_6H_6$ -Verbindungen, wobei zur Orientierung und in Ermangelung eines vollständigen experimentellen Satzes die nach der MINDO-3 Methode berechneten Bildungswärmen zugrunde gelegt seien [24] (Tabelle 2), so wird ersichtlich, dass **1** zwar thermodynamisch stabiler als Prisman (**51**) und das (unbekannte) Bicyclopropenyl (**52**) ist, aber energiereicher als Dewar-benzol (**53**), Fulven (**54**) und natürlich Benzol (**3**).

Tabelle 2: Nach der MINDO-3 Methode berechnete Bildungswärmen ( $\Delta H_f$  [kcal/mol]) einiger  $C_6H_6$ -Verbindungen [24].

<b>51</b>	<b>52</b>	<b>1</b>	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>3</b>
128.9	124.2	114.1	98.7	68.2	28.8

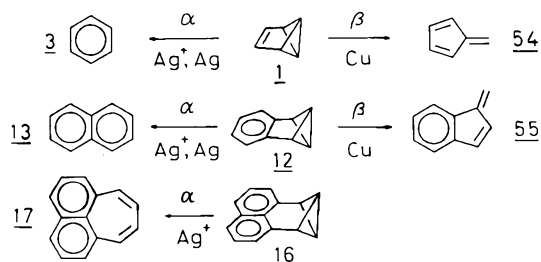
Beschränken wir unsere Betrachtungen auf die hier genannten Isomeren, so sind bei exergonischen Umlagerungen von **1** allenfalls die drei zuletzt genannten Verbindungen zu erwarten. Die entsprechenden Prozesse werden einem Terminologievorschlag von *Paquette* folgend [25] als  $\alpha$ -Umlagerung (**1**  $\rightarrow$  Benzol),  $\beta$ -Umlagerung (**1**  $\rightarrow$  Fulven) und  $\gamma$ -Umlagerung (**1**  $\rightarrow$  Dewarbenzol) bezeichnet, wobei vorweggenommen sei, dass letztere für den Grundkörper (**1**) unbekannt ist. Thermisch geht **1** in Benzol über [3, 26]. Das ist vielleicht weniger trivial, als es erscheinen mag, denn bereits beim Benzobenzvalen (**12**) tritt thermisch keine Aromatisierung mehr ein, sondern  $\beta$ -Umlagerung zum Benzofulven (**55**) [3a]. Das verwandte Tricyclo-[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hepta [*de*]naphthalin (**16**) schliesslich bildet bei der Thermolyse in einer  $\gamma$ -Umlagerung ein Cyclobutenderivat (**56**) [9] (Schema 5).



Schema 5

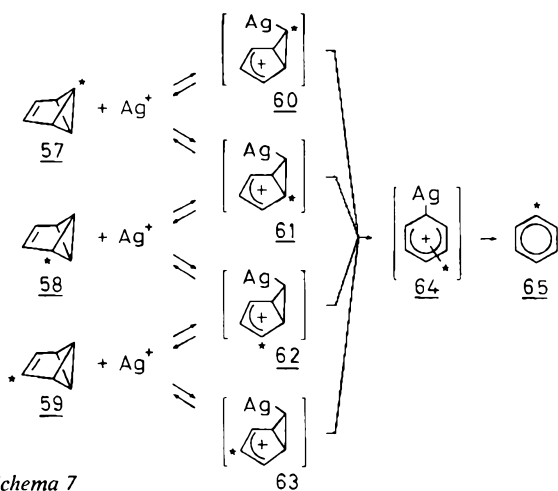
Diese wenigen Beispiele mögen illustrieren, dass die thermischen Umlagerungen keineswegs reine Angelegenheit der Bicyclobutaneinheit sind, sondern in hohem Masse von dem  $\pi$ -System und von sterischen Faktoren abhängen. Jedes der genannten Beispiele hat offensichtlich seine mechanistischen Eigenheiten [26, 27].

Einheitlicher in ihrem Endergebnis verlaufen dagegen die Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen der Benzvalene [28]. So gehen etwa **1**, **12** und **16** im Kontakt mit Silber – oder im homogenen System mit Silber(I)-Ionen –  $\alpha$ -Umlagerung ein [28, 26a, 9], während der Kontakt von **1** und **12** mit Kupfer und Gold zur  $\beta$ -Umlagerung führt [18] (Schema 6).



Schema 6

Die Silber(I)-Ionen-katalysierte Benzvalen  $\rightarrow$  Benzol Umlagerung liess sich mit Hilfe der  $^2\text{H}$ -FT-NMR-Spektroskopie verfolgen [28]. Dabei wurde ein bemerkenswertes Phänomen enthüllt. Die Deuteriummarkierung, die sich zunächst nur in 1-Position des Benzvalens befand, trat progressive in der 2- und dann 3-Position auf. Das heisst aber, dass  $\text{Ag}(\text{I})$ -Ionen im Benzvalen eine entartete Umlagerung induzieren. In Konkurrenz dazu tritt die Aromatisierung ein (Schema 7).

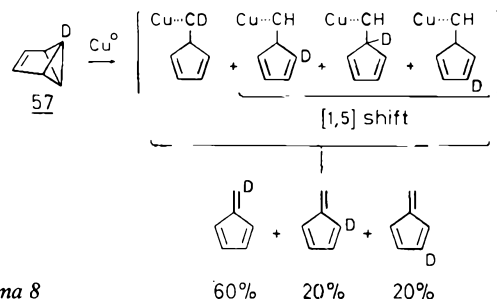


Schema 7

Wir deuten diesen Befund so, dass zunächst Addition des Silberions an eine der vier äquivalenten, lateralen Bicyclobutanbindungen von **57** erfolgt, wobei eine vorgelagerte  $\pi$ -Komplexierung einen beschleunigenden und dirigierenden Effekt haben mag. Das Resultat sind

zwei isotopomere Argentobicyclo[3.1.0]hexenylionen (**60** und **61**). Entscheidend für das Atomscrambling ist nun, dass diese silberorganischen Zwischenstufen offenbar wieder in Benzvalen und  $\text{Ag}(\text{I})$ -Ionen zerfallen können. Wie man sich leicht anhand des Schemas 7 überzeugt, gelangt die Markierung dadurch tatsächlich von dem nicht-allylischen Brückenkopf in Allylstellung (**58**) und schliesslich in die olefinische Position (**59**). Ob zusätzlich zu dem hier geschilderten Prozess noch eine 1.4-Verschiebung auf der Stufe der Argentocarbeniumionen zur Markierungsverteilung beiträgt, ist unbekannt. Der Befund, dass aus 1.6-Dideuterobenzvalen bei der Silbersalz-katalysierten Umlagerung ortho-, meta- und para-Dideuterobenzol entstehen [29], findet im vorstehenden seine zwangslose Erklärung. Andererseits muss diese induzierte Entartung aus geometrischen Gründen natürlich auf den Grundkörper (**1**) beschränkt sein. Folgerichtig tritt im 1-Deuterobenzobenzvalen keine Markierungsumverteilung mehr auf. Die Reaktion mit  $\text{Ag}(\text{I})$ -Ionen führt hier ausschliesslich zu  $\beta$ -Deuteronaphthalin [28].

Auch im Fall der Kupfer-katalysierten Benzvalen  $\rightarrow$  Fulven Umlagerung enthüllten Markierungsversuche Details über den Reaktionsablauf [18]. Ausgehend von 1-Deuterobenzvalen findet man die Markierung in allen möglichen Fulvenpositionen wieder (Schema 8).

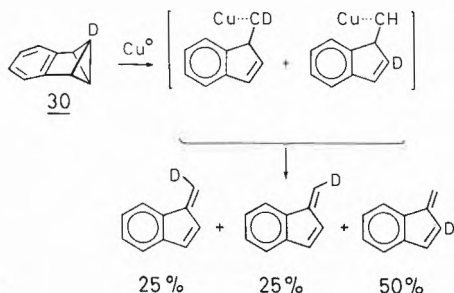


Schema 8

Dieser Befund lässt schliessen, dass ein intermediärer Kupfer-Cyclopentadienylcarben-Komplex auftritt. Die Markierungsverteilung erfolgt auf dieser Zwischenstufe in einer raschen Folge von 1.5-Verschiebungen über alle Ringpositionen. Dabei kann es sich um Hydridverschiebungen oder solche der gesamten Seitenkette handeln. Der Prozess wird durch eine irreversible 1.2-Wasserstoffverschiebung in die *exo*-Methylenposition und Freisetzung des Fulvens abgeschlossen, also in einem Vorgang, der im Falle des freien Carbens (oder Lithiumcarbenoids) nicht erfolgt (siehe oben). Die hier geschilderte Benzvalen  $\rightarrow$  Fulven-Umlagerung beinhaltet eine Retrocyclopropanierung und ist damit der Olefin-Cyclopropan-Metathesis [30] verwandt. Wir können allerdings nicht unterscheiden, ob die einleitende Metallacyclobutanbildung an einer lateralen oder an der zentralen Bicyclobutanbindung von **1** erfolgt [31], da beide Prozesse formal zu dem gleichen Kupfer-Carben-Komplex führen.

Der hier für die  $\beta$ -Umlagerung skizzierte Mechanismus kann auch im Falle der Reaktion des 1-Deuterobenz-

obenzvalens die Isotopenverteilung richtig erklären [18]. Deuterium kann jetzt nämlich – noch einmal aus geometrischen Gründen – nicht mehr in alle Fulvenpositionen gelangen (Schema 9).



Schema 9

### Die C–H-Acidität

Wir wollen diesen kurzen Überblick nicht beschliessen, ohne auf eine weitere Eigenschaft hinzuweisen, die Benzvalen mit anderen Bicyclobutanderivaten gemeinsam hat, nämlich die Acidität des nicht-allylischen Brückenkopfprotons (C(1)–H). **1** und seine Analogen reagieren glatt mit Alkylolithium unter H/Li-Austausch [3a, 20c]. Diese Reaktion eignet sich zur Markierung und Funktionalisierung der Moleküle. Die C(1)–H-Acidität findet in den sehr grossen  $^{13}\text{C}$ – $^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten ihren physikalischen Widerspiegel [32]. In Tabelle 3 sind einige repräsentative Beispiele hiefür zusammengestellt.

Tabelle 3: Kopplungskonstanten ( $^1J_{^{13}\text{C}-^1\text{H}}$  in Hz) einiger 1ständiger (acider) Brückenkopfprotonen.

[Hz]	205	205.1	213	211
REF.	[32]	[12a, 33]	[12a]	[12a]

### Dankwort

Der Autor ist Frau *Francine Dreier* und den Herren Dr. *François Mazenod* und *Jean-Paul Saulnier* für die tatkräftige Hilfe bei den hier zitierten eigenen Arbeiten zu tiefem Dank verpflichtet. Finanzielle Unterstützung wurde durch den Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.472–0.75 und 2.678–0.76), den Stipendienfonds der Basler Chemischen Industrie und Firmenich SA, Genf, bewilligt.

### Literaturverzeichnis

- 1a) *K. E. Wilzbach, J. S. Ritscher und L. Kaplan*: J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967) 1031;
- b) *L. Kaplan und K. E. Wilzbach*: ebenda 90 (1968) 3291.
- 2 Übersicht über die Photochemie des Benzols: *D. Bryce-Smith und A. Gilbert*: Tetrahedron 32 (1976) 1309.
- 3a) *T. J. Katz, E. J. Wang und N. Acton*: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 3782;
- b) *T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton und E. J. Carnahan*: Org. Synth. 53 (1973) 157.
- 4a) (PE-Spektrum) *P. Bischof, R. Gleiter und E. Müller*: Tetrahedron 32 (1976) 2769; *P. J. Harman, J. E. Kent, T. H. Gan, J. B. Peel und G. D. Willett*: J. Amer. Chem. Soc. 99 (1977) 943;
- b) (IR, Raman, UV) *H. F. Shurveil, D. W. T. Griffith und J. E. Kent*: J. of Raman Spectroscopy 2 (1974) 147; *D. W. T. Griffith, J. E. Kent und M. F. O'Dwyer*: Aust. J. Chem. 28 (1975) 1397; J. of Mol. Spectr. 58 (1975) 427.
- c) (Elektronenstrahlbeugung und Mikrowellenspektrum) *R. R. Karl Jr. und S. H. Bauer*: J. Mol. Structure 25 (1975) 1; *R. D. Suenram und M. D. Harmony*: J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 5915; 95 (1973) 4506.
- 5 *M. D. Newton, J. M. Schulman und M. M. Manus*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 17 und dortige Zitate.
- 6 Übersichtsartikel: *L. T. Scott und M. Jones Jr.*: Chem. Rev. 72 (1972) 181; *J. F. Liebman und A. Greenberg*: Chem. Rev. 76 (1976) 311.
- 7a) *N. J. Turro, P. Lechtken, A. Lyons, R. R. Hautala, E. Carnahan und T. J. Katz*: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 2035;
- b) *C. A. Renner, T. J. Katz, J. Pouliquen, N. J. Turro und W. H. Waddell*: ebenda 97 (1975) 2568.
- 8 *U. Burger und F. Dreier*: Helv. Chim. Acta 62 (1979) 540.
- 9a) *R. M. Pagni und C. R. Watson Jr.*: Tetrahedron Lett. 59 (1973); *C. R. Watson Jr., R. M. Pagni, J. D. Dodd und J. E. Bloor*: J. Amer. Chem. Soc. 98 (1976) 2551;
- b) *I. Murata und K. Nakasuji*: Tetrahedron Lett. 53 (1973).
- 10 *R. M. Pagni, M. Burnett und A. C. Hazell*: J. Org. Chem. 43 (1978) 2750; Tetrahedron Lett. 163 (1977).
- 11 *I. Murata, T. Tatsuoka und Y. Sugihara*: Tetrahedron Lett. 4261 (1973); vgl. *I. Murata, T. Nakazawa, M. Kato, T. Tatsuoka und Y. Sugihara*: ebenda 1647 (1975).
- 12a) *U. Burger, F. Dreier und F. Mazenod*: unveröffentlicht;
- b) In Cyclohexan/Cyclohexen tritt hier neben der Katz-Reaktion ein Radikalprozess auf [12a];
- c) *F. Mazenod*: Dissertation Universität Genf, 1977.
- 13a) *T. J. Katz und J. J. Cheung*: J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 7772; *T. J. Katz, J. J. Cheung und N. Acton*: ebenda 92 (1970) 6643;
- b) *K. Hojo, R. T. Seidner und S. Masamune*: ebenda 92 (1970) 6641.
- 14 *U. Burger und F. Mazenod*: Tetrahedron Lett. 2881 (1976).
- 15 Übersichtsartikel: *H. H. Mantsch, H. Saito und I. C. P. Smith*: Progr. in NMR Spectroscopy, 11 (1977) 211.
- 16 Vgl. a) *D. M. Lemal und K. S. Shim*: Tetrahedron Lett. 3231 (1964).
- b) *G. L. Closs, R. B. Larrabee*: ebenda 287 (1965).
- 17a) *M. Christl und G. Brüntrup*: Angew. Chem. 86 (1974) 197; *M. Christl, G. Freitag und G. Brüntrup*: Chem. Ber. 111 (1978) 2307;
- b) *M. Christl und G. Brüntrup*: Chem. Ber. 107 (1974) 3908;
- c) *M. Christl*: Angew. Chem. 85 (1973) 666; *M. Christl, H. J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel und G. Freitag*: Chem. Ber. 110 (1977) 3745.
- 18 *U. Burger und F. Mazenod*: Tetrahedron Lett. 2885 (1976).
- 19 *G. E. Gream, L. R. Smith und J. Meinwald*: J. Org. Chem. 39 (1974) 3461; 42 (1977) 927.
- 20a) *T. J. Katz und N. Acton*: J. Amer. Chem. Soc. 95 (1973) 2738;
- b) *T. J. Katz und K. C. Nicolaou*: ebenda, 96 (1974) 1948;
- c) *R. J. Roth und T. J. Katz*: ebenda, 94 (1972) 4770.
- 21 *J. A. Berson und N. M. Hasty Jr.*: J. Amer. Chem. Soc. 93 (1971) 1549.
- 22 *E. Müller*: Chem. Ber. 108 (1975) 1394.
- 23 *K. B. Wiberg und G. Szeimies*: Tetrahedron Lett. 1235 (1968); *K. B. Wiberg*: Tetrahedron 24 (1968) 1083.
- 24 *R. C. Bingham, M. J. S. Dewar und D. H. Lo*: J. Amer. Chem. Soc. 97 (1975) 1294.
- 25 *L. A. Paquette und G. Zon*: J. Amer. Chem. Soc. 96 (1974) 203, 215, 224.
- 26a) *N. J. Turro, C. A. Renner, T. J. Katz, K. B. Wiberg und H. A. Connor*: Tetrahedron Lett. 4133 (1976);

- b) *M.J.S. Dewar* und *S. Kirschner*: *J. Amer. Chem. Soc.* 97 (1975) 2932;
- c) *E. A. Halevi*: *Nouveau Journal de Chimie*, 1 (1977) 229.
- 27 *N.J. Turro*, *V. Ramamurthy*, *R. M. Pagni* und *J. A. Butcher Jr.*: *J. Org. Chem.* 42 (1977) 92.
- 28 *U. Burger* und *F. Mazenod*: *Tetrahedron Lett.* 1757 (1977) und dortige Zitate.
- 29 Vgl. *M.G. Hutchings*, *J.B. Johnson*, *W.G. Klemperer* und *R.R. Knight III*: *J. Amer. Chem. Soc.* 99 (1977) 7126.
- 30 *P.G. Gassmann* und *T.H. Johnson*: *J. Amer. Chem. Soc.* 98 (1976) 6058.
- 31 Vgl. dazu auch die komplexe Reaktion von **1** mit Dieisen-nonacarbonyl: *R. M. Moriarty*, *K. N. Chen* und *J. L. Flippen*: *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 6489.
- 32 *K. Wüthrich*, *S. Meiboom* und *L. C. Snyder*: *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 230.
- 33 Die <sup>13</sup>C-Resonanzen des Benzvalens erscheinen in DCCl<sub>3</sub> (25.2 MHz, TMS intern) bei δ [ppm] 36.4 (C(2)), 48.0 (C(1)) und 133.4 (C(3)) [12c].