

# Forschung, Wissenschaft

## Pyramidalisierte Brückenkopfolefine als reaktive Zwischenstufen\*

Günter Szeimies

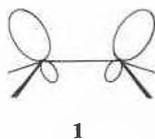
Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstrasse 23, D-8000 München 2

### Abstract

The generation of tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1(7)-ene (**8**), of tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1(6)-ene (**9**), and of 1,7- and 1,5-dehydroquadricyclane (**43a** and **b**) as reactive intermediates is described. These bridgehead olefins can be trapped with nucleophiles like organolithium compounds, lithium amides, and lithium sulfides, and with reactive 1,3-dienes like anthracenes, cyclopentadiene derivatives, furans, and isoindoles. These Diels-Alder reactions are a valuable route to small ring propellanes, the chemistry of which is briefly discussed.

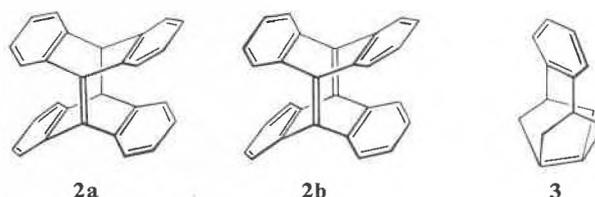
### I. Einführung

In der Klasse der Alkene gehören CC-Doppelbindungen mit pyramidalen olefinischen C-Atomen zwar zu den Raritäten, sie sind aber wohl häufiger anzutreffen als bisher vermutet. Nach theoretischen Untersuchungen [1] soll die Verdrillung einer Olefinbindung (Rotation der Substituenten eines Olefin-C-Atoms um die C=C-Bindungsachse aus der gemeinsamen Ebene der vier Substituenten und der beiden Olefin-C-Atome) stets von einer Pyramidalisierung an den entsprechenden C-Atomen begleitet sein. Die «verdrillt-pyramidalisierten» Olefinsysteme, die in den «*anti-Bredt-Olefinen*» realisiert sind [2–6], sollen aber von der folgenden Betrachtung ausgeschlossen bleiben. Wir wollen unser Interesse vielmehr auf «rein-pyramidalisierte» Alkene konzentrieren, bei denen an den olefinischen C-Atomen die Achsen der Atomorbitale, durch deren Wechselwirkung die (formale) CC-Doppelbindung zustande kommt, in einer Ebene liegen, so wie in **1** dargestellt.



Olefine dieses Bindungstyps sind nicht neu. *Greene* und Mitarbeiter [7] haben vor einigen Jahren die Synthese von **2a** und **b** und die Röntgenstruktur von **2b** veröffentlicht, während *Borden* und seine Gruppe [8] die

Existenz von **3** als reaktive Zwischenstufe sicherstellen konnten. Nur am Rande sei vermerkt, dass wahrscheinlich auch Norbornen und Norbornadien schwach pyramidalisierte CC-Doppelbindungen besitzen [9].



Eine Reihe von Molekülen mit einem in **1** angedeuteten Orbitalsystem als Teil einer CC-Dreifachbindung ist lange bekannt. Hierzu gehören die Alkine des Acht-, Sieben-, Sechs- und Fünfrings einschliesslich Dehydrobenzol [10].

Im folgenden sollen die Ergebnisse eigener Arbeiten vorgestellt werden, die zum Ziel hatten, Derivate des Bicyclo[1.1.0]-but-1(3)-ens (**4**) und des Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-ens (**5**) zu erzeugen und ihr Auftreten als kurzlebige Zwischenprodukte durch geeignete Abfangreaktionen darzulegen. Hierbei entstanden teilweise interessante neue Verbindungen, deren Chemie ebenfalls kurz beleuchtet wird.

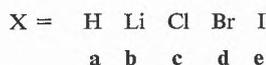
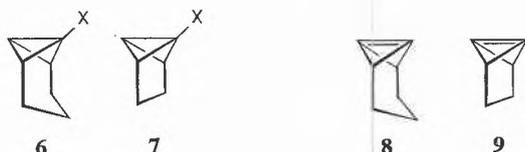


Theoretische Untersuchungen [11] sagen für die Stammkörper **4** und **5** nichtebene Strukturen mit pyramidalisierter Olefinbindung voraus. Dieses Resultat ist experimentell bisher noch nicht abgesichert. Bei den weiter unten diskutierten Brückenkopfolefinen ist **4** bzw. **5** als strukturelle Untereinheit in ein polycyclisches Ringsystem eingebaut, in dem eine planare Anordnung der olefinischen C-Atome und ihrer Substituenten nicht möglich, die Pyramidalisierung der CC-Doppelbindung also erzwungen ist.

\* Nach einem am 28. Januar 1981 vor der Chemischen Gesellschaft Zürich gehaltenen Vortrag.

## II. Bicyclo[1.1.0]but-1(3)-en-Derivate

Ergiebige Synthesewege zum Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**6a**) [12] und Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexan (**7a**) [13] machten diese Kohlenwasserstoffe zu geeigneten Modellen für die Generierung der Brückenkopfolefine **8** bzw. **9**. Der Austausch von Wasserstoff gegen Chlor an der Brückenkopfposition von **6a** bzw. **7a** zu dem Chlorid **6c** bzw. **7c** gelang über die entsprechende Organolithiumzwischenstufe (**6b** bzw. **7b**) und deren Reaktion mit *p*-Toluolsulfonylchlorid. **6c** und **7c** liessen sich zu 60% bzw. 48% isolieren [14, 15].



### 1. Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]hept-1(7)-en (**8**)

#### a) Nukleophile Addition

Erste Hinweise für das Auftreten von **8** als reaktive Zwischenstufe erhielten wir aus der Umsetzung von **6c** mit Alkyl- oder Aryllithium-Basen, bei der in brauchbarer Ausbeute 1 ständig substituierte Tricycloheptane **10** entstanden. In Tabelle 1 sind einige Resultate zusammengestellt.

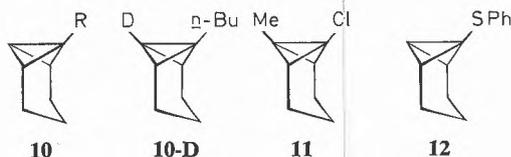


Tabelle 1: Ausbeuten der Tricycloheptane **10** bei der Reaktion von **6c** mit RLi

R	%-Ausbeute	Literatur
Methyl	90	[16]
<i>n</i> -Butyl	87	[16]
<i>s</i> -Butyl	30	[16]
<i>t</i> -Butyl	30	[16]
Phenyl	62	[16]
2-Methyl-propenyl	38	[17]
2-Pyridyl	38	[17]

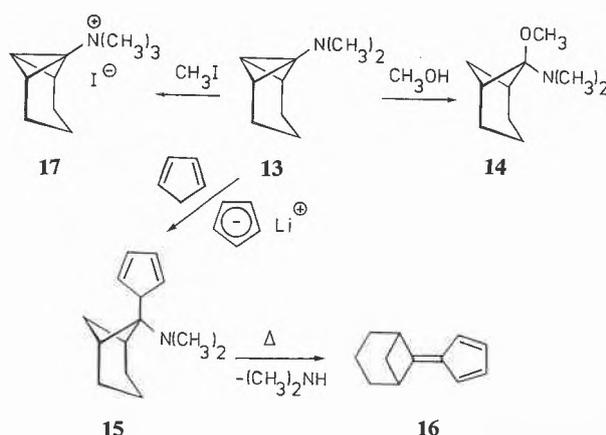
Für diese «nukleophilen Substitutionsreaktionen», die sich an einer Brückenkopfposition und an einem Dreiringkohlenstoffatom unter Retention der Konfiguration vollziehen, wurde ein Eliminierungs-Additionsmechanismus mit **8** als Zwischenprodukt gefordert. Die Beteiligung des zweiten Brückenkopf-C-Atoms in

**6c** am Austauschprozess ergab sich aus der Bildung von **10-D**, wenn **6c** mit *n*-Butyllithium zur Reaktion gebracht und anschliessend mit D<sub>2</sub>O aufgearbeitet wurde [16]. Als weitere Stütze für das Brückenkopfolefin **8** als Zwischenstufe der Substitutionsreaktionen von **6c** mag die Tatsache gelten, dass das Chlorid **11** und *n*-Butyllithium kein Austauschprodukt lieferte.

Auch das Ergebnis der Umsetzung von **6c** mit Lithiumthiolaten kann nur mit dem Auftreten einer aus **6c** generierten Zwischenstufe gedeutet werden: Die Mischung aus **6c** und Lithiumthiophenolat in THF liess keine Reaktion erkennen; bei Zusatz eines Moläquivalents einer starken, aber nicht nukleophilen Base wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder Lithiumtetramethylpiperidid (LTMP) konnte der Thioether **12** zu 51% isoliert werden [18].

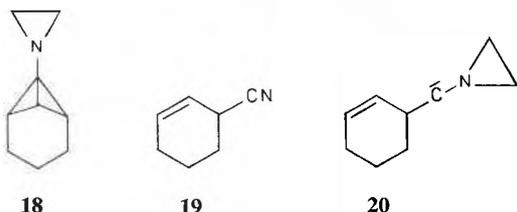
Nukleophile Lithiumamide und **6c** führten zu den entsprechenden 1-Aminotricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptanen. Das so zu 60% gewonnene Dimethylamino-Derivat **13** [18] erwies sich als recht empfindlich gegenüber elektrophilen Agenzien. Mit Methanol reagierte es spontan zum Norpinanon-Abkömmling **14**, Cyclopentadien nahm es zum Adduktgemisch (bezüglich der Lage der CC-Doppelbindungen im Fünfring) **15** auf, aus dem sich beim Erhitzen das Fulven **16** bildete. Mit Methyljodid entstand aus **13** das Ammoniumsalz **17** [18] (siehe Schema 1).

#### Schema 1:

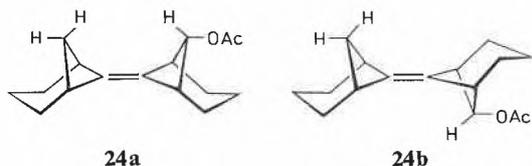
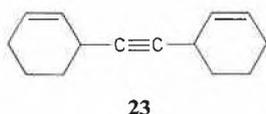


Das aus Lithiumaziridid und **6c** erzeugte Ethenimin **18** zerfiel beim Erhitzen auf 150–160°C zum Nitril **19** und zu Ethylen. Es konnte gezeigt werden, dass der Fragmentierungsprozess hochgradig stereoselektiv abläuft. Als Mechanismus bietet sich eine Spaltung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit in **18** zum Carben **20** an, von dem aus sich dann die cheletrope Eliminierung des Nitrils **19** vollzieht [19].

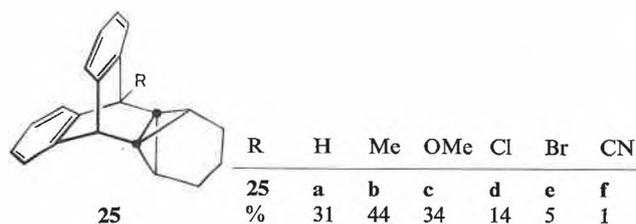
Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die Base **6b** hinreichend stark ist, um aus dem Chlorid **6c** Chlorwasserstoff abzuspalten. Die Reaktion des im Überschuss eingesetzten **6b** mit dem intermediären Brücken-



kopfolefin **8** erbrachte nach wässriger Aufarbeitung das Bi(tricycloheptyl) **21** zu 70%. Als Nebenprodukt liess sich aus dem gleichen Ansatz zu 4% das erwartete Kupplungstrimere **22** isolieren, das im gezielten Experiment (**6c** und – im Überschuss – am Brückenkopf lithiiertes **21**) zu 40% entstand [17, 20]. Bei thermischer Belastung (160°C) isomerisierte **21** zum Acetylen **23** von unbekannter Stereochemie, während **21** von Eisessig unter Lösung beider Bicyclobutan-Zentralbindungen in ein 1:5-Gemisch der Binorpinylidenacetate **24a** und **b** übergeführt wurde [20, 21]. Die Konstitution von **24b** ist durch Röntgenstrukturanalyse sichergestellt [22].

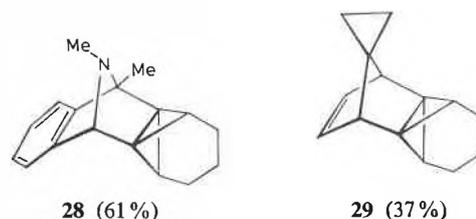
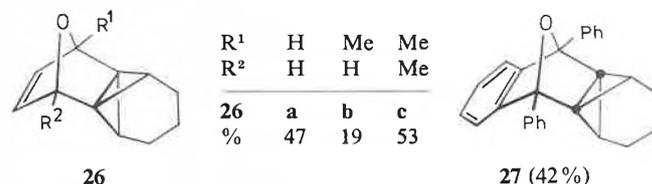


b) Diels-Alder-Additionsreaktionen von **8**  
Generierte man **8** aus **6c** mit LDA oder LTMP in THF im Temperaturbereich von –30° bis –20°C in Gegenwart von reaktiven, *cis*-konfigurierten 1,3-Dienen, konnte man die entsprechenden Diels-Alder-Addukte isolieren. So erhielt man mit Anthracen oder mit 9ständig substituierten Anthracenen als Dien-Kom-



ponente die Addukte **25** in Ausbeuten, die von der Elektronendonorfähigkeit des Restes R abhängen [23, 24].

Furan, 2-Methyl- und 2,5-Dimethylfuran, Diphenylisobenzofuran, aber auch Isoindol-Derivate und Spiro-[2.4]hepta-4,6-dien erwiesen sich als brauchbare Abfänger für **8** und lieferten die Addukte **26a–c**, **27**, **28** und **29** in den unter den Formelbildern angegebenen Ausbeuten [17, 24, 25].

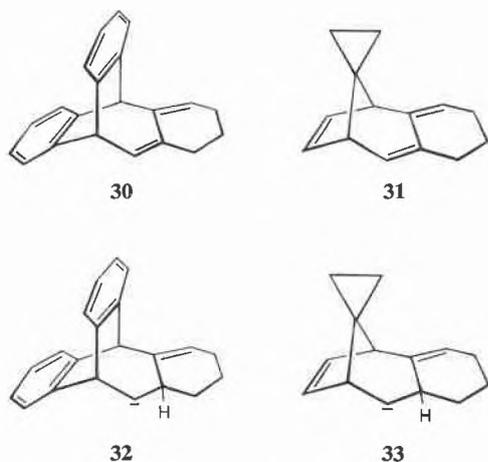


Allen diesen Verbindungen gemeinsam ist die [4.1.1]-Propellan- (bei **25**) bzw. die [3.1.1]Propellan-Struktur [26], die beide durch den hier vorgestellten Reaktionsweg erstmals synthetisierbar geworden sind, mittlerweile aber auch durch alternative Verfahren hergestellt werden konnten [27, 28].

Die Röntgenstrukturanalyse des [4.1.1]Propellans **25a** [29] und die des Oxa[3.1.1]propellans **27** [25] haben gezeigt, dass die Propellan-Zentralatome (in den Formelbildern von **25** und **27** durch ● gekennzeichnet) das Phänomen des «invertierten Tetraeders» aufweisen, d.h. sich ausserhalb des Tetraeders befinden, der jeweils von ihren vier Substituenten gebildet wird; diese liegen jeweils nur in einer Raumhälfte. Als Mass für diese hochgradige Tetraederverzerrung an den Propellan-C-Atomen kann ihr Abstand zur jeweils nächsten Tetraederfläche dienen. In **25a** beträgt dieser Abstand 0.32 Å, in **27** gar 0.40 Å.

Die «einseitige» Anordnung der Substituenten an den zentralen Propellan-C-Atomen unserer Addukte könnte leicht zu dem Schluss verführen, dass die Elektronendichte auf der ligandenfreien Seite dieser Zentren besonders niedrig wäre. Die chemischen Eigenschaften der Produkte **25–29** deuten eher auf das Gegenteil: Die Verbindungen sind völlig inert gegenüber nukleophilen, hingegen sehr reaktiv gegenüber elektrophilen Agenzien. Da die bisher gesammelten Resultate deutlich ausserhalb des Rahmens des hier abzuhandelnden Themas liegen, verzichten wir auf ihre Wiedergabe. Erwähnt sei allerdings, dass die Thermolyse der Pro-

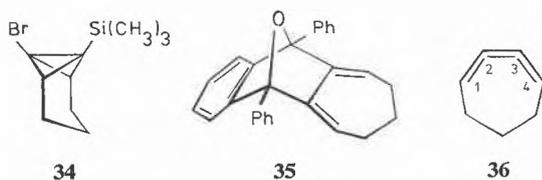
pellan-Addukte einem einheitlichen Mechanismus zu folgen scheint. Unter Wasserstoffverschiebung entsteht aus der Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan-Einheit jeweils ein *exo*-Methylen-cyclohexen-Derivat, so aus **25a** das Dien **30** und aus **29** das Isomere **31** [23, 25]. Vermutlich laufen diese Reaktionen über eine Spaltung des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems in **25** bzw. **29** zu den Carbenen **32** und **33**, die sich durch H-Wanderung zu den Endprodukten stabilisieren.



Mit Hilfe der Diels-Alder-Reaktion gelang es auch, die Existenz des Tricycloheptens **8** als frei auftretende Zwischenstufe weiter zu festigen. Durch Konkurrenzexperimente mit Diphenylisobenzofuran und 9-Methoxyanthracen als Abfänger für **8** konnte gezeigt werden, dass die Konkurrenzkonstante der zu **27** bzw. **25c** führenden Reaktion, unabhängig davon, ob man das Chlorid **7c**, das Bromid **7d** oder das Iodid **7e** als Quelle für **8** einsetzte, stets  $7.7 \pm 0.4$  betrug (LDA, THF,  $-20^\circ\text{C}$ ) [24]. Auch ein Wechsel der Base (Kalium-*tert*-butylat, THF,  $20^\circ\text{C}$ ) änderte diesen Wert nicht.

c) Alternative Erzeugung von **8** und seine thermische Isomerisierung

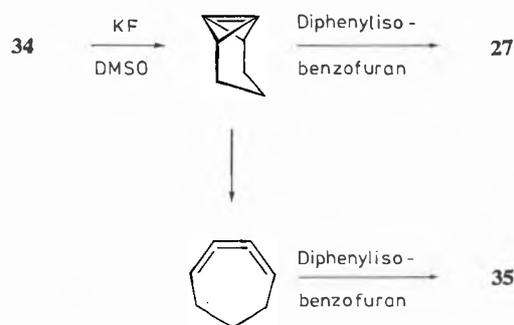
Wir haben kürzlich eine zweite Methode zur Generierung von **8** entdeckt [30], die sich auf Arbeiten von Chan und Massuda gründet [31]. Die Behandlung von 1-Brom-7-trimethylsilyl-tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan (**34**) mit Kaliumfluorid in Dimethylsulfoxid bei  $55^\circ\text{C}$  führt ebenfalls zur Bildung von **8**. Mit Cäsiumfluorid als Base gelingt diese Eliminierung schon bei Raumtemperatur.



Unter diesen Reaktionsbedingungen liess sich aus **34** und vier Äquivalenten Diphenylisobenzofuran das

Addukt **27** zu 75% erhalten. Bei geringer Abfänger-Konzentration, besonders aber bei steigender Temperatur, trat neben **27** zunehmend das Dien **35** als zweites Produkt auf; bei  $100^\circ\text{C}$  wurde praktisch nur noch **35** isoliert. Da diese Verbindung weder thermisch noch mittels elektrophiler Katalysatoren aus **27** erhalten wird, muss die Isomerisierung der Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit des Eduktes zum 1,3-Dien-Strukturelement des Produktes vor der Diels-Alder-Addition stattgefunden haben. Die hohe Ausbeute an **27** bei der Fluorid-Behandlung von **34** in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran im grossen Überschuss garantiert andererseits die Bildung des Brückenkopfolefins **8** als reaktive Zwischenstufe. Diese Voraussetzungen und die Konstitution von **35** veranlassen uns anzunehmen, dass **8** in einer thermischen Reaktion zum 1,2,3-Cycloheptatrien (**36**) isomerisiert. Die Doppelbindung zwischen C-2 und C-3 ist vom selben Typ wie in **1**; **36** sollte daher eine reaktive En-Komponente darstellen und, im Einklang mit unseren Beobachtungen, durch Cycloadditionsreaktionen abfangbar sein. Im Schema 2 sind die hier dargelegten Ausführungen noch einmal zusammengefasst.

Schema 2:

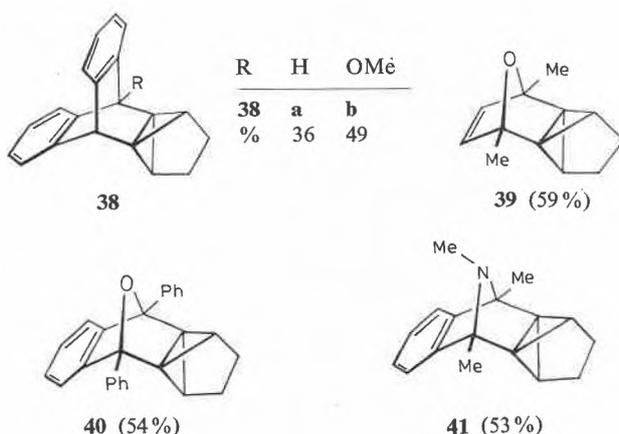
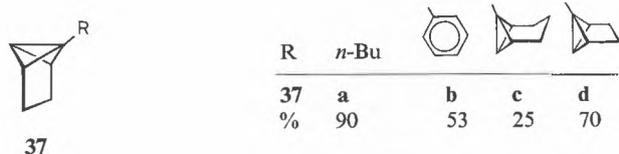


Generiert man **8** bei  $100^\circ\text{C}$  aus **34** in Gegenwart nur eines Moläquivalents eines 1,3-Diens, unterbleibt die Propellanbildung, wie oben bereits angedeutet, nahezu vollständig. Unter diesen Bedingungen dominiert die Isomerisierung  $\mathbf{8} \rightarrow \mathbf{36}$ , das dann mit 1,3-Dienen Addukte vom Typ **35** liefert. Mit Anthracen, 2,5-Dimethylfuran, Tetraphenylcyclopentadienon, 2,3-Dimethylbutadien und *trans*-1,4-Diphenylbutadien liessen sich solche Verbindungen in brauchbarer Ausbeute erhalten [17, 30]. Die Reaktion von **34** mit Cäsiumfluorid und Phenylazid bzw. Diphenylnitron als Abfänger erbrachte selbst bei  $25^\circ\text{C}$  nur 1,3-dipolare Cycloaddukte, bei denen die Tricycloheptan-Struktur des Eduktes zum Cycloheptadien isomerisiert war [17]. Gänzlich unklar ist hier noch, ob die Reaktionsprodukte über **36** entstanden sind, oder ob die 1,3-Dipole mit **8** zu Hetero[3.1.1]propellanen zusammentreten, deren Bicyclo[1.1.0]butan-Einheit sich schon unter milden Bedingungen verändert.

## 2. Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hex-1(6)-en (9)

Im Tricyclohexan **7a** sollte der Interplanarwinkel zwischen den Dreiringen deutlich kleiner sein als in **6a**. Es schien uns deshalb reizvoll zu untersuchen, ob auch in diesem System zwischen C-1 und C-6 eine CC-Doppelbindung plaziert werden könnte. Unsere anfänglichen Bedenken erwiesen sich als völlig unbegründet. Ausgehend vom Chlorid **7c** waren nukleophile Austauschreaktionen mit *n*-Butyllithium, Phenyllithium, 1-Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptyllithium und 1-Tricyclo[3.1.0.0<sup>2,6</sup>]hexyllithium zu den Tricyclohexan-Derivaten **37a-d** ohne Schwierigkeiten zu vollziehen [15, 17]. Bei der Einwirkung von LTMP oder LDA auf **7c** in THF bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von Anthracen, 9-Methoxyanthracen, 2,5-Dimethylfuran, Diphenylisobenzofuran oder Trimethylisindol bildeten sich die Addukte **38-41** in Ausbeuten, die unter den entsprechenden Formelbildern angegeben sind [15, 17]. Das Entstehen dieser Propellane sehen wir als wichtiges Indiz für das Auftreten von **9** als reaktive Zwischenstufe bei der Basenbehandlung von **7c** an.

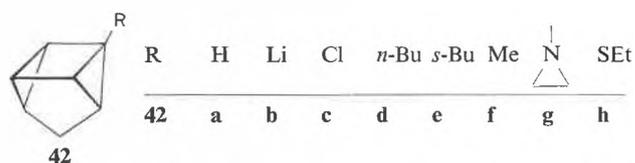
Die Konkurrenzkonstante der Addition von **9**, generiert aus **7c** durch LTMP in THF bei  $-20^{\circ}\text{C}$ , an Diphenylisobenzofuran und an 9-Methoxyanthracen war mit 4.1 nur gut halb so gross wie die von **8** gegenüber den gleichen Abfängern [17]. Es mag nicht unvernünftig sein, die geringere Selektivität von **9** auf seine gesteigerte Reaktivität zurückzuführen, die sich wiederum als Folge stärkerer geometrischer Deformationen im pyramidalen Olefinteil von **9** ergibt.



## III. Bicyclo[2.1.0]pent-1(4)-en-Derivate

Mit 178 Hz liegt die <sup>13</sup>C-H-Kopplungskonstante der Vierring-C-Atome mit den entsprechenden Protonen

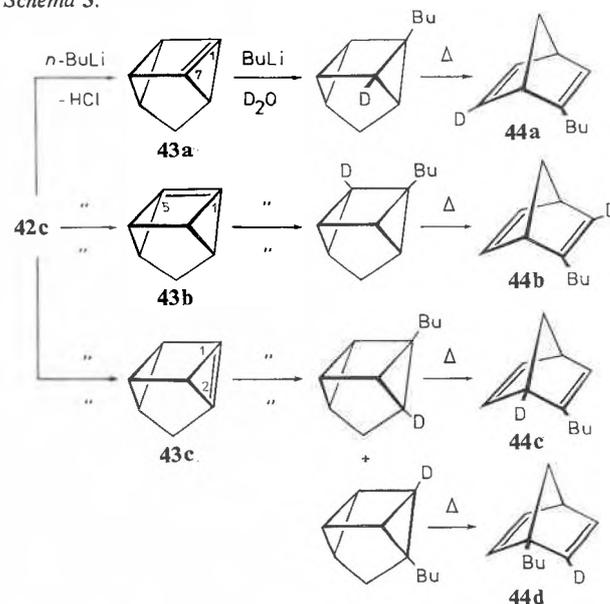
im Quadricyclan (**42a**) gut 20 Hz niedriger als die zwischen C-1 und 1-H in **6a** [17, 32]. Die direkte Metallierung von **42a** zu **42b** benötigte folglich etwas schärfere Reaktionsbedingungen als für **6a**. Mit dem Komplex aus *n*-Butyllithium und Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) in Hexan gelang die Überführung von **42a** zu **42b** innerhalb von 24 Stunden bei etwa  $50^{\circ}\text{C}$ . Bei der Umsetzung des auf diese Weise erzeugten **42b** mit Benzophenon, Aceton, Acetophenon und Acetaldehyd lagen die Ausbeuten der entsprechenden Alkohole zwischen 70–90%. Die Reaktion von **42b** mit *p*-Toluolsulfonylchlorid erbrachte 1-Chlorquadricyclan (**42c**) in Ausbeuten von 45–55%. Damit ist auch dieses Chlorid leicht zugänglich geworden [17].



### 1. Nukleophile Austauschreaktionen

Analog zu **6c** und **7c** gelang auch an **42c** der Austausch von Chlorid gegen organische Reste. Die Behandlung von **42c** mit *n*-Butyllithium, *s*-Butyllithium und Methylithium lieferten **42d**, **e** und **f** zu 62%, 39% bzw. 36%, während bei Einwirkung von Lithiumaziridid auf **42c** zu 30% das Aziridin-Derivat **42g** entstand [17]. Als mechanistisch aufschlussreich erwies sich wieder die Umsetzung von **42c** mit Lithiummethylthioat, bei der nur in Gegenwart einer Hilfsbase (LDA) der Thioether **42h** gebildet wurde (45%) [17]. Dieses Ergebnis macht für die Substitutionsreaktionen auch einen Eliminierungs-Additions-Prozess wahrscheinlich. Unklar war allerdings noch, welches der drei möglichen Brückenkopfolefine **43a**, **b** oder **c** als Zwischenstufe

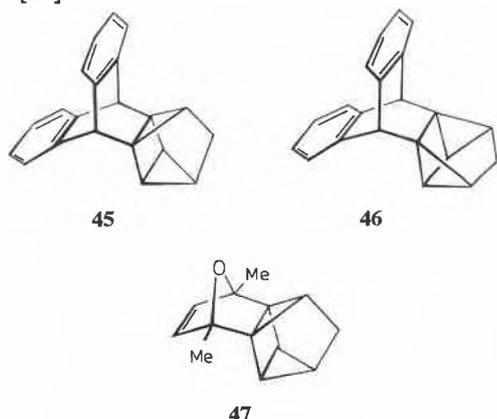
Schema 3:



durchlaufen wurde. Die im Schema 3 angegebene Reaktionssequenz brachte Klärung: Nach vollzogener Umsetzung von **42c** mit *n*-Butyllithium, Aufarbeitung mit Deuteriumoxid und thermischer Isomerisierung der isolierten Quadricyclane zu den entsprechenden Norbornadienen **44** zeigte die <sup>1</sup>H-NMR-Analyse des Produkts, dass ein 4 : 1-Gemisch aus **44a** und **b** vorlag [17]. Demnach erfolgte die HCl-Eliminierung aus **42c** durch *n*-Butyllithium hauptsächlich unter Bildung des 1,7-Dehydroquadricyclans (**43a**), während die Route über das 1,5-Dehydroquadricyclan (**43b**) nur in untergeordnetem Ausmass beschränkt und das 1,2-Dehydroquadricyclan (**43c**) gänzlich umgangen wurde. **43c** gehört übrigens nicht zu den rein-pyramidalisierten Brückenkopfolefinen.

## 2. Diels-Alder-Additionsreaktionen von **43a**

Die Existenz von **43a** als kurzlebige Zwischenstufe liess sich durch Diels-Alder-Abfangreaktionen weiter festigen. Nach Einwirkung von LTMP auf **42c** in Gegenwart von Anthracen bei 30–40°C konnte das Propellan **45** zu 40% isoliert und seine Konstitution durch Röntgenstrukturanalyse gesichert werden [33]. Für die Bildung des Isomeren **46**, des Additionsprodukts von **43b** an Anthracen, ergaben sich bisher keine eindeutigen Hinweise. Zu einem ähnlichen Resultat führte die Reaktion von **42c** mit LDA und 2,5-Dimethylfuran. Zu 45% wurde auch hier nur ein Addukt isoliert, dessen spektroskopische Daten auf das Vorliegen von **47** weisen [17].



## IV. Schlussbemerkung

Das hier vorgestellte, ausgewählte Material über die Erzeugung einiger pyramidalisierter Brückenkopfolefine und deren Folgechemie sollte darlegen, dass CC-Doppelbindungen dieses Typs selbst in hochgespannte Struktureinheiten eingeführt und dass über solche Zwischenstufen interessante neue Verbindungen synthetisiert werden können. Zwar bildet der nicht selten schwierige Zugang zu den Edukten der Brückenkopfolefine eine beträchtliche Schranke für die rasche Entwicklung dieses Gebiets, von dem wir dennoch annehmen, dass es über ein ausreichendes Potential an zukünftigen Überraschungen verfügt.

Den an den hier zitierten eigenen Untersuchungen beteiligten Mitarbeitern möchte ich für ihr Interesse und ihr Engagement aufrichtig danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt mein Dank für grosszügige finanzielle Förderung dieser Arbeiten.

## Literatur

- 1 W.L. Mock: Tetrahedron Lett. 1972, 475. L.Radom, J.A. Pople und W.L. Mock: ebenda 1972, 479.
- 2 G.Köbrich: Angew. Chem. 85 (1973) 494; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12 (1973) 464.
- 3 G.L. Buchanan: Chem. Soc. Rev. 3 (1974) 41.
- 4 R. Keese: Angew. Chem. 87 (1975) 568; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14 (1975) 528.
- 5 K.J. Shea: Tetrahedron 36 (1980) 1683.
- 6 K.B. Becker: Tetrahedron 36 (1980) 1717.
- 7 R.L. Viavattene, F.D. Greene, L.D. Cheung, R. Majeste und L.M. Trefonas: J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 4342.
- 8 R. Greenhouse, W.T. Borden, T. Ravindranathan, K. Hirotsu und J. Clardy: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 6955.
- 9 G. Wipff und K. Morokuma: Tetrahedron Lett. 1980, 4445.
- 10 R.W. Hoffmann: Dehydrobenzene and Cycloalkynes, Verlag Chemie, Weinheim 1967.
- 11 H.-U. Wagner, G. Szeimies, J. Chandrasekhar, P.v.R. Schleyer, J.A. Pople und J.S. Brinkley: J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 1210.
- 12 W.R. Moore, H.R. Ward und R.F. Merritt: J. Am. Chem. Soc. 83 (1961) 2019.
- 13 M. Christl und G. Brüntrup: Chem. Ber. 107 (1974) 3908.
- 14 G. Szeimies, F. Philipp, O. Baumgärtel und J. Harnisch: Tetrahedron Lett. 1977, 2135.
- 15 U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq: Angew. Chem. 90 (1978) 904; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17 (1978) 848.
- 16 G. Szeimies, J. Harnisch und O. Baumgärtel: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 5183.
- 17 Noch unveröffentlicht.
- 18 J. Harnisch, H. Legner, U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies: Tetrahedron Lett. 1978, 3683.
- 19 H.-G. Zoch, E. Künzel und G. Szeimies: Chem. Ber. 114 (1981) 968.
- 20 G. Szeimies, J. Harnisch und K.-H. Stadler: Tetrahedron Lett. 1978, 243.
- 21 J. Harnisch und G. Szeimies: Tetrahedron Lett. 1978, 247.
- 22 M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq: Univ. Louvain, Belgien, noch unveröffentlicht.
- 23 U. Szeimies-Seebach und G. Szeimies: J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 3966.
- 24 U. Szeimies-Seebach, A. Schöffler, R. Römer und G. Szeimies: Chem. Ber. 114 (1981) 1767.
- 25 U. Szeimies-Seebach, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq: Nouv. J. Chim. 3 (1979) 357.
- 26 D. Ginsburg: Propellanes: Structure and Reactions, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstrasse 1975.
- 27 K. Mlinaric-Majerski und Z. Majerski: J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 1418.
- 28 P. G. Gassman und G. S. Proehl: J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 6862.
- 29 J.-P. Declercq, G. Germain und M. Van Meerssche: Acta Crystallogr. Sect. B 34 (1978) 3472.
- 30 H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer und R. Schmitt: Angew. Chem. im Druck.
- 31 T.H. Chan und D. Massuda: J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 936.
- 32 E.W. Della, P.T. Hine und H.K. Patney: J. Org. Chem. 42 (1977) 2940.
- 33 J. Harnisch, O. Baumgärtel, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain und J.-P. Declercq: J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 3370.