

- [19] J. Ninio, L. E. Orgel, *J. Mol. Evol.* 12, 91 (1978).
- [20] H. L. Sleeper, R. Lohrmann, L. E. Orgel, *J. Mol. Evol.* 13, 203 (1979).
- [21] L. E. Orgel, unveröffentlicht, zit. nach [22]; R. Lohrmann, P. K. Bridson, L. E. Orgel, *Science* 208, 1464 (1980).
- [22] P. Schuster in H. Gutfreund: *Biochemical Evolution*, Cambridge University Press, Cambridge (U. K.) 1980.
- [23] M. Paecht-Horowitz, J. Berger, A. Katchalsky, *Nature* 228, 636 (1970).
- [24] A. Katchalsky, *Naturwissenschaften* 60, 215 (1973).
- [25] M. Paecht-Horowitz, *J. Mol. Evol.* 11, 101 (1978).
- [26] K. Dose, H. Rauchfuss: *Chemische Evolution und der Ursprung lebender Systeme*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1975.
- [27] R. W. Kaplan: *Der Ursprung des Lebens*, dtv/Thieme, Stuttgart, 2. Aufl. 1980.
- [28] C. Ponnamperna: *Exobiology*, North-Holland, Amsterdam 1972.
- [29] K. A. Koenvolden, J. G. Lawless, C. Ponnamperna, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 68, 486 (1971).
- [30] R. A. Kerr, *Science* 210, 42 (1980).
- [31] H. Wänke in: *Evolution der Planetenatmosphären und des Lebens*, 2. Deutsche Forschungsgemeinschaft – Kolloquium über Planetenforschung, 1979, S. 198.
- [32] E. Hefmann: *Chromatography*, 2. Aufl., Reinhold Publ., New York 1967, S. 636 ff; E. Stahl: *Dünnschicht-Chromatographie*, 2. Aufl., Springer, Berlin 1967, S. 758 ff.
- [33] A. Rich et al., *Science* 179, 285 (1973).
- [34] D. R. Kearns, R. G. Schulman, *Acc. Chem. Res.* 7, 33 (1974).
- [35] A. H. Wang, G. J. Quigley, F. J. Kolpak, J. L. Crawford, J. H. von Boom, G. van der Marel, A. Rich, *Nature* 282, 680 (1979).
- [36] H. Drew, T. Takano, S. Takano, K. Itakura, R. E. Dickerson, *Nature* 286, 567 (1980).
- [37] S. Arnott, R. Chadrsekaran, D. L. Birdsall, A. G. W. Leslie, R. L. Ratliff, *Nature* 283, 743 (1980).
- [38] F. M. Pohl, T. M. Jovin, *J. Mol. Biol.* 67, 375 (1972).
- [39] R. C. Hopkins, *Science* 211, 289 (1981).
- [40] J. C. W. Shepherd, *J. Mol. Evol.*, im Druck; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, im Druck.
- [41] M. Eigen, Max-Planck-Gesellschaft, Jahrbuch 1979, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, S. 17.
- [42] A. I. Oparin: *The Chemical Origin of Life*, Charles C. Thomas, Springfield, Ill. 1964.
- [43] C. W. Carter, J. Kraut, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 71, 283 (1974); G. M. Church, J. L. Sussmann, S. H. Kim, *ibid.* 74, 1458 (1977); W. F. Anderson, D. H. Ohlendorf, Y. Takeda, B. W. Matthews, *Nature*, im Druck. Wir danken Dr. G. Eichele, Biozentrum der Universität Basel (Schweiz), daß er uns auf diese Veröffentlichungen aufmerksam machte.
- [44] H. Kuhn, Ch. Kuhn, *Origin Life* 9, 137 (1978).
- [45] M. Eigen, P. Schuster, *Naturwissenschaften* 64, 541 (1977); 65, 7, 341 (1978); *The Hypercycle, A Principle of Natural Selforganization*, Springer, Berlin 1979.
- [46] F. H. Crick, S. Brenner, A. Klug, G. Pieczek, *Origins Life* 7, 389 (1976).
- [47] A. Malzke, A. Barta, E. Küchler: *On the Mechanism of Translocation: Relative Arrangement of tRNA and mRNA on the Ribosome*, im Druck, zit. nach [22].
- [48] J. J. Hopfield, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 75, 4338 (1978).
- [49] B. G. Barrell, B. F. C. Clark: *Handbook of Nucleic Acid Sequences*, Joynson-Bruvvers Ltd., Oxford 1974.
- [50] M. Sumper, R. Luze, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 72, 162 (1975); B. Küppers, M. Sumper, *ibid.* 72, 2630 (1975).
- [51] E. Domingo, R. A. Flavell, Ch. Weissmann, *Gene* 1, 3, 27 (1976).
- [52] E. C. Cox, C. Yanofsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 58, 1995 (1967).
- [53] H. Kuhn, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 1209 (1976); in H. Haken: *Synergetics, a Workshop*, Springer, Heidelberg 1977, S. 200.
- [54] C. E. Shannon, W. Weaver: *The Mathematical Theory of Communication*, University of Illinois Press, Urbana 1949.
- [55] O. Nicolis, I. Prigogine: *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, Wiley-Interscience, New York 1977, Kap. 7.
- [56] M. Eigen, *Naturwissenschaften* 58, 465 (1971).
- [57] R. Riedl: *Biologie der Erkenntnis*, 2. Aufl., Parey, Berlin 1980.
- [58] M. Eigen, *Angew. Chem.* 93, 221 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 233 (1981).
- [59] G. Schulz, *Angew. Chem.* 93, 143 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 143 (1981).
- [60] Im methylierten Polynucleotid Poly(dG-m⁵dC) erfolgt der Übergang in die Linkshelix bei Mg²⁺-Konzentrationen, die um drei Größenordnungen niedriger sind als bei nicht methylierten Polymeren, also unter üblichen physiologischen Bedingungen (*Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 78, 1619 (1981)).

Benzvalen – Eigenschaften und Synthesepotential

Von Manfred Christl^[*]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Dank der von Katz et al. ausgearbeiteten ergiebigen Synthese ist Benzvalen heute nicht nur das am besten untersuchte Valenzisomer des Benzols, sondern auch eines der am leichtesten herstellbaren Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate. In dem hochgespannten Kohlenwasserstoff verleiht die Wechselwirkung des σ -Systems mit der Doppelbindung dieser eine außerordentliche Reaktivität; Benzvalen zählt – was die Umsetzung mit elektronenarmen Substraten betrifft – zu den reaktivsten Olefinen. Darüber hinaus ist es difunktionell, da nach einer Addition an das π -System die Ringspannung des σ -Systems die Triebkraft für Umlagerungs- oder weitere Anlagerungsreaktionen bereitstellt. Der Fortschrittsbericht faßt zunächst die zum Teil ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften des Benzvalens zusammen und behandelt dann dessen Reaktivität. Dabei wird auch die Chemie der Folgeprodukte diskutiert, um zu zeigen, daß Benzvalen und seine Derivate als Bausteine bei der Synthese organischer Verbindungen Bedeutung haben. Am Ende findet sich eine Zusammenstellung substituierter Benzvalene.

1. Einleitung

Drei Voraussetzungen sind notwendig, damit eine Verbindung beim forschenden Chemiker überdurchschnittliche Neugierde weckt: sie muß gut zugänglich sein, sich durch eine hohe Reaktivität auszeichnen, und die Produkte ihrer

Umsetzungen müssen wiederum interessante Eigenschaften aufweisen. Cyclooctatetraen und Norbornen gehören gewiß zum Kreis jener Verbindungen, die diese Bedingungen erfüllen, und auch Benzvalen (1) kann mit Fug und Recht dazu gezählt werden.

Nachdem bereits die substituierten Derivate (243)^[1] und (245)^[2] (Abschnitt 4) bekannt geworden waren, identifizierten Wilzbach, Ritscher und Kaplan^[3] 1967 Benzvalen (1) als Photoprodukt von Benzol. Schon vier Jahre später veröffent-

[*] Prof. Dr. M. Christl
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

lichten Katz, Wang und Acton^[4,5] eine ergiebige Synthese, die ausgehend von Cyclopentadienyllithium, Dichlormethan und Methyllithium 20-g-Mengen von (1) zugänglich macht.

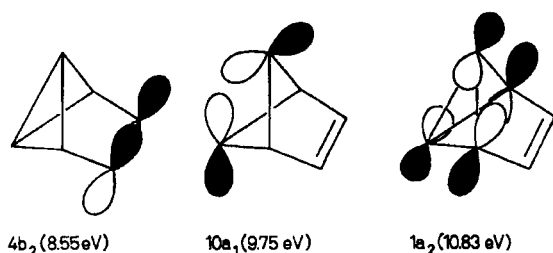


Dies ermöglichte die rasche und eingehende Untersuchung der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Benzvalen, so daß die Aussagen theoretischer Studien überprüft werden konnten^[6,7].

2. Spektroskopie des Benzvalens

Benzvalen (1) enthält zwei „funktionelle Gruppen“ – die olefinische Doppelbindung und das Bicyclo[1.1.0]butan-System – in enger Nachbarschaft, was zu starker Wechselwirkung zwischen diesen Strukturelementen führt. Das äußert sich im UV-Spektrum mit einer strukturierten Bande, deren Hauptmaximum bei $\lambda=217$ nm ($\epsilon \approx 2500$) liegt^[8]; 1,2-Dialkylethene und Bicyclo[1.1.0]butan^[9] weisen hingegen oberhalb 200 nm keine signifikante Absorption auf. Mindestens zum Teil geht diese verhältnismäßig langwellige Bande auf die Anhebung der Energie des π -Orbitals der Doppelbindung ($4b_2$) durch Wechselwirkung mit einem besetzten Orbital geeigneter Symmetrie des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems zurück; dies folgt aus dem Photoelektronenspektrum mit dem ersten Ionisationspotential bei 8.55 eV^[10-12] (Cyclopenten 9.01, 9.18 eV^[13a], Norbornen 8.97 eV^[13b]). Schema 1 zeigt die drei obersten besetzten Orbitale von (1). Die Zuordnung beruht auf Rechnungen^[6,10], nach denen die zweite Bande bei 9.75 eV zum Orbital gehört, das nahezu ausschließlich in der zentralen Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung lokalisiert ist ($10a_1$). Das der dritten Bande (10.83 eV) zuzuordnende Orbital ($1a_2$) ist maßgeblich am Aufbau der vier peripheren Bicyclo[1.1.0]butan-Bindungen beteiligt. Im Vergleich zu den Werten des unsubstituierten Bicyclo[1.1.0]butans (9.39 und 11.30 eV^[12]) ist in (1) das zweite Ionisationspotential erhöht und das dritte erniedrigt; dies wird hauptsächlich durch die Verkleinerung des Winkels zwischen den beiden Dreiringen – eine Folge der Ethenobrücke – verursacht^[10]. Interessanterweise ist im Homobenzvalen (118) die Reihenfolge der beiden obersten besetzten Orbitale vertauscht; das HOMO ist dort das σ -Orbital der zentralen Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung^[12,14].

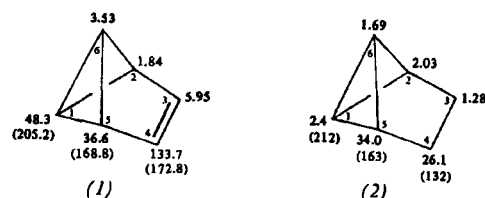
Durch Mikrowellenspektrum^[15] und Elektronenstrahlbeugungsmuster^[16] wurden die geometrischen Daten von (1) er-



Schema 1. Die drei obersten besetzten Orbitale von Benzvalen (1).

mittelt. Nach beiden Verfahren erhält man übereinstimmende Werte mit Ausnahme der CH-Bindungslängen, die mit 1.08 Å^[15] bzw. 1.14 Å^[16] angegeben werden. Der Interplanarwinkel ist von 121.7° im Bicyclo[1.1.0]butan^[17] auf 106° in (1) reduziert. Infolgedessen verkürzt sich die zentrale Bindung, die von Atomorbitalen mit mehr als 90% p-Charakter^[6] gebildet wird, von 1.497 Å im Bicyclo[1.1.0]butan (C1–C3)^[17] auf ca. 1.45 Å in (1) (C1–C6). Bei Bicyclo[1.1.0]butanen mit noch kleineren Diederwinkeln setzt sich diese Tendenz fort^[18]. Durch Messung des Stark-Effekts im Mikrowellenspektrum wurde das Dipolmoment von (1) zu 0.88 D^[19] bestimmt, womit es etwas größer ist als das von Bicyclo[1.1.0]butan (0.68 D)^[17]. Rechnungen^[6] für beide Moleküle zeigen, daß die *endo*-Seite des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems eine partiell negative Ladung trägt; der *endo*-Seite entspricht in (1) der Bereich der CC-Doppelbindung, die selbst jedoch nur 20% zum Dipolmoment beiträgt.

IR-^[20] und Ramanspektrum^[21] von (1) sind genau analysiert worden. Die mit 1556 cm⁻¹ ungewöhnlich niedrige Frequenz der C=C-Streckschwingung deutet – ebenso wie die NMR-Spektren (Schema 2) – zweifellos wieder auf Konjugation zwischen Doppelbindung und gespanntem σ -System hin. Das Signal der allylständigen Protonen (2,5-H) erscheint bei $\delta=1.84$, und damit bei erheblich höherem Feld als das der Protonen in 1, 6-Position (3.53)^[2]. Die im Vergleich zum gesättigten System (2)^[22] ungewöhnliche Tieffeldabsorption von 1, 6-H ist in Einklang mit den entsprechenden ¹³C-chemischen Verschiebungen: Mit $\delta=2.4$ und 34.0 zeigt (2) typische Werte für die zentralen bzw. seitlichen Kohlenstoffatome in Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten^[22,23]. In (1) wird die umgekehrte Reihenfolge angetroffen, wobei die Lage des C-2, 5-Signals kaum verändert ist; das Signal von C-1, 6 erscheint bei $\delta=48.3$, und es ist damit um 45.9 ppm nach tieferem Feld verschoben^[24,25]. Diese Tieffeldverschiebung rührt von der Wechselwirkung zwischen dem π^* -Orbital der Doppelbindung und dem a_2 -Orbital des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems her, und sie findet sich – nach Ringspannung abgestuft – auch bei anderen, in der Briefumschlag-Konformation fixierten Cyclopentenen^[24]. Ebenso wie die chemischen Verschiebungen zeigen die ¹³C-¹H-Kopplungskonstanten in (1) und (2) signifikante Unterschiede.



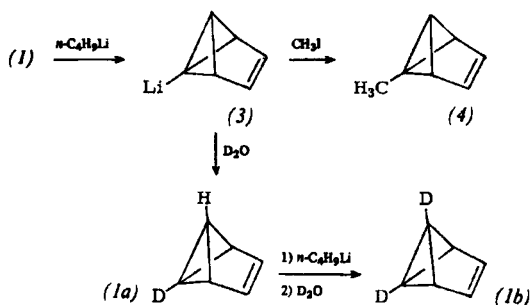
Schema 2. ¹H- (an Positionen 6, 2, 3) und ¹³C-NMR-Daten (an Positionen 1, 5, 4, in Klammern J^{13C-1H} in Hz) von Benzvalen (1) und Dihydrobenzvalen (2). δ -Werte, gemessen in C₆H₆ bzw. CDCl₃.

3. Reaktionen des Benzvalens

3.1. Metallierung

Wie die Wasserstoffatome der Brückenköpfe anderer Bicyclo[1.1.0]butan-Derivate^[26] sind auch 1,6-H in (1) verhältnismäßig acid; Benzvalen kann daher durch Butyllithium leicht zu 1-Benzvalenyllithium (3)^[27] metalliert werden. Mit

Iodmethan reagiert (3) zu 1-Methylbenzvalen (4)^[26] und mit schwerem Wasser zu 1-Deuteriobenzvalen (1a); dessen weitere Metallierung, gefolgt von D₂O-Zusatz, führt zu 1,6-Dideuteriobenzvalen (1b)^[27]. (1a), das auch in der Katzschen Synthese bei Verwendung von CD₂Cl₂ entsteht^[29], und (1b) sind für mechanistische Untersuchungen von großer Bedeutung.



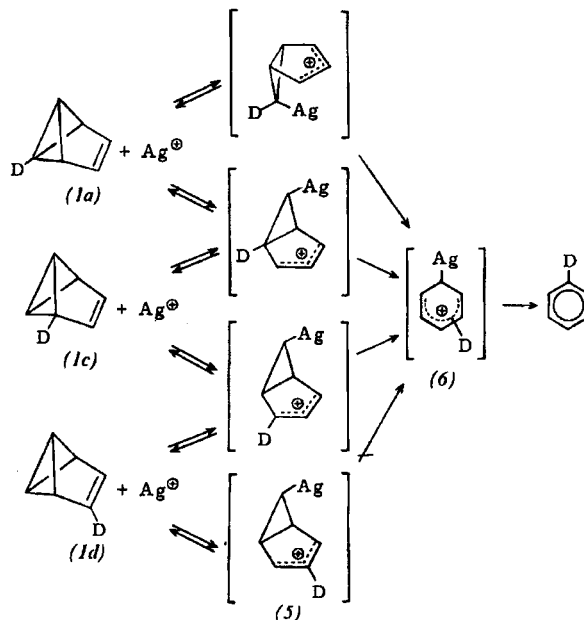
3.2. Isomerisierungen und Bildungsreaktionen

Wurde die Formel des Benzvalens schon 1937 von Hückel^[30] publiziert, so geht der Trivialname „Benzvalen“ – der systematische lautet Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hex-3-en – auf Viehe^[1,31] zurück; der Name sollte einerseits die Isomerie mit Benzol und andererseits die Möglichkeit der Automerisierung – z. B. durch 1,3-Verschiebung der Bindung C6–C2 – ausdrücken. Nach den damals noch nicht bekannten Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie^[32] ist dieser Vorgang, der suprafacial und unter Retention am wandernden C-Atom verlaufen müßte, rein thermisch verboten und auch nicht beobachtet worden.

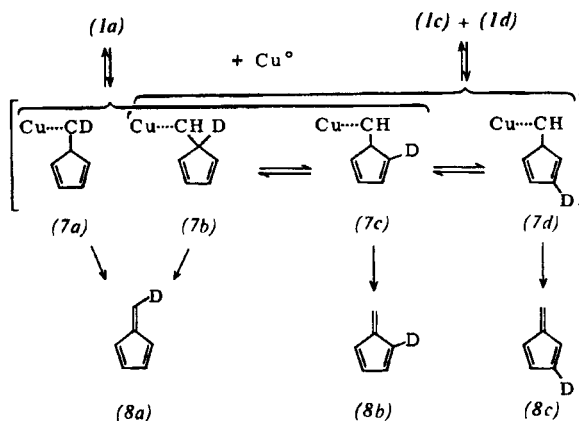
3.2.1. Silberionen und Metalle

Burger und Mazenod zeigten jedoch, daß Silber(I)-Ionen^[33] und Kupfer^[34] eine Automerisierung von (1) auslösen^[25]. Ag⁺-Ionen isomerisieren (1) zu Benzol. Wird (1a) verwendet, und bricht man die Reaktion ab, wenn erst die Hälfte des Edukts umgesetzt ist, so ist im zurückgewonnenen Benzvalen Deuterium in den Positionen 1, 2 und 3 zu finden [(1a), (1c), (1d)]. Die reversible Bildung zweier Kationen vom Typ (5) aus einem markierten Benzvalen deutet diesen Befund^[33]; auch die Entstehung von *o*-, *m*- und *p*-Dideuteriobenzol bei der Behandlung von (1b) mit Silbersalz^[35] ist so zu erklären. Deuteriobenzol, das Produkt der Isomerisierung von (1a), dürfte aus den Kationen (5) über Argentiobenzenium-Ionen (6) entstehen. Der *endo*-Angriff von Ag⁺ auf (1a), (1c) und (1d) wird in Analogie zur Protonierung (siehe Abschnitt 3.3.1) formuliert, bei der der stereochemische Ablauf bewiesen ist. In der Ag⁺-katalysierten „ α -Umlagerung“ von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan- zu 1,3-Cycloheptadien-Derivaten hat die Benzvalen-Isomerisierung ein Vorbild^[36].

Metallisches Silber und Eisen lagern (1) ebenfalls zu Benzol um, wohingegen Platin, Palladium, Gold, Nickel und Kupfer^[3] die Isomerisierung zu Fulven (8) katalysieren^[34]. Bei der Reaktion von (1a) mit Kupfer wurden nach ca. 100 s bei 25 °C die Benzvalen-Derivate (1a), (1c) und (1d) im Verhältnis 81:12:7 isoliert. Hier wird die reversible 1,2- oder 1,4-Retrocarbenaddition postuliert, bei der intermediär die Kupfer-Cyclopentadienylcarben-Komplexe (7a)–(7c) auftreten.



Der Befund, daß im Produkt das Verhältnis der Fulven-Derivate (8a):(8b):(8c) = 56:24:20 stark vom (1a):(1c):(1d)-Verhältnis abweicht, erfordert einen zweiten



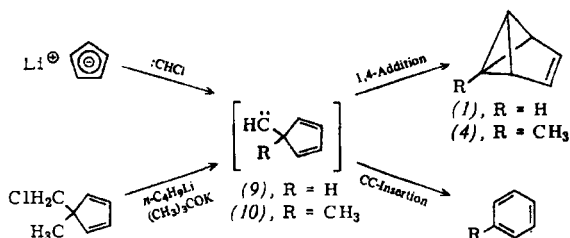
Umgruppierungsmechanismus, nämlich eine 1,5-Verschiebung im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung zwischen (7b), (7c) und (7d). Die irreversible 1,2-H-Verschiebung zum exocyclischen Kohlenstoffatom schließt die Fulvenbildung ab. Bei der Gaschromatographie von (1a) an einer Kupfersäule soll quantitativ (8a) entstehen^[37a].

3.2.2. Mechanismus der Benzvalen-Synthese nach Katz

Obige Prozesse spielen bei der von Katz entwickelten Synthese von (1) keine Rolle, da bei Verwendung von markiertem Dichlormethan ausschließlich in 1-Position markiertes Benzvalen entsteht^[29] und Benzol das einzige Nebenprodukt ist. Als Zwischenstufe dürfte das Cyclopentadienylcarben (9) auftreten, das unter Ringerweiterung Benzol bildet, aber in der Hauptreaktion in der bei Carbenen höchst seltenen 1,4-Addition zu (1) cyclisiert.

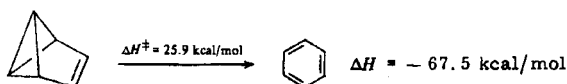
Die ebenfalls mögliche 1,2-Addition schlossen Burger und Gandillon im Falle des aus 5-Chlormethyl-5-methylcyclo-

pentadien erzeugten Methyl-Derivats (10) aus, da neben Toluol und Spiro[2.4]hepta-4,6-dien^[28b] nur 1-Methylbenzvalen (4) entstand^[28]. Frühere Berichte, daß mit ²H- oder ¹³C-markiertem Dichlormethan bei der Synthese von (1) ein in allen Positionen markiertes Benzvalen erhalten wird^[15,37b], betreffen somit nicht die Synthese selbst, sondern wohl die nachträgliche Automerisierung durch Metalle.



3.2.3. Thermolyse und thermochemische Daten

In Ether beträgt die Halbwertszeit der rein thermischen Isomerisierung von (1) zu Benzol bei 30°C 48 h^[28]. In *n*-Heptan wurde eine Aktivierungsenthalpie von 25.9 kcal/mol gemessen, wobei die Reaktionsenthalpie, die man bei der Ag⁺-katalysierten Umlagerung ermittelte, -67.5 kcal/mol beträgt^[38]. Da der Übergang zu Benzol so exotherm und die benötigte Aktivierung gering ist, verwundert es nicht mehr, daß (1) in reinem Zustand detoniert^[4]; in verdünnter Lösung kann es jedoch sicher gehandhabt werden.



Mit der Standardbildungsenthalpie des Benzols (19.8 kcal/mol)^[39] ergibt sich ein angenäherter ΔH_f° -Wert für (1) von 87.3 kcal/mol. Aus Gruppeninkrementen^[39] läßt sich ΔH_f° für spannungsfreies (1) zu 10.4 kcal/mol berechnen. Damit beträgt die Spannungsenergie von (1) ca. 77 kcal/mol, was nur wenig höher ist als die Summe der Spannungsenergien von Bicyclo[1.1.0]butan (67 kcal/mol) und Cyclopenten (5.9 kcal/mol)^[39].

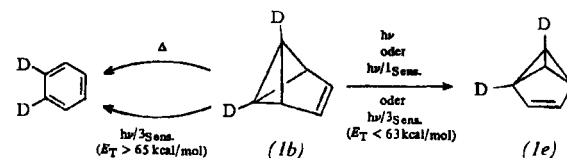
Nach MINDO/3-Rechnungen schätzte man ΔH_f° zunächst zu 114^[40], dann zu 102 kcal/mol^[10,41] ab. Der Vergleich mit dem MINDO/3-Wert für ΔH_f° von Benzol ergibt die nur wenig zu hohe Reaktionsenthalpie von 73 kcal/mol^[41] für die Umwandlung von (1) in Benzol. Obwohl der thermische Übergang eines *endo,endo*-überbrückten Bicyclo[1.1.0]butans in ein *cis,cis*-Butadien als Synchronprozeß verboten ist^[32], spricht die MINDO/3-Behandlung^[42] und auch andere Methoden^[43,44] für den *konzertierten* Ablauf der thermischen Umlagerung von (1) in Benzol, weil hier die Doppelbindung in einem Sechs-Elektronen-Prozeß mitwirkt. Die berechnete Aktivierungsenergie fällt mit 21.5 kcal/mol^[42] etwas zu niedrig aus.

Auch die Ergebnisse von Experimenten stützen die Vorstellung des einstufigen Verlaufs. Als Intermediate in Stufenprozessen sind das Diradikal (11) und das über *cis,cis,trans*-Cyclohexatrien gebildete Dewarbenzol denkbar^[45]. Wenn man die Aktivierungsenergien der thermischen Umwandlung von Dihydro- (2) und Homobenzvalen (118)^[46] zum Vergleich heranzieht oder mit Gruppeninkrementen^[39] ΔH_f°

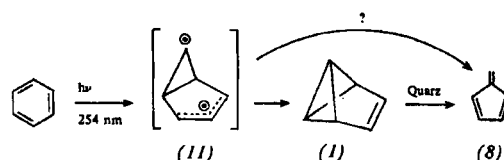
von (11) abschätzt, ist dessen Bildung - von (1) ausgehend - mit der Aktivierungsenthalpie von 25.9 kcal/mol nicht wahrscheinlich. Bei der Thermolyse von Dewarbenzol entstehen des Benzol (verbotener Prozeß^[32]) chemiluminesziert^[47]; solches aus (1) tut dies nicht^[38], obwohl die vom Übergangszustand aus freiwerdende Energie von ca. 93 kcal/mol zur Erzeugung des Benzol-Triplettzustands (ca. 82 kcal/mol) mehr als ausreicht. Daher kann Dewarbenzol keine Zwischenstufe in dieser Reaktion sein; das Fehlen der Chemilumineszenz bei pericyclischen Reaktionen wird als Hinweis auf einen konzertierten Verlauf gewertet, da die Theorie das Überkreuzen von Grundzustand- und Triplettzustand-Energiehyperflächen und damit Chemilumineszenz für verbotene pericyclische Reaktionen voraussagt. Wie für die Einstufenreaktion erwartet, führt die Thermolyse von (1b) zu *o*-Dideuteriobenzol^[38].

3.2.4. Photochemie und photochemische Bildung

Die direkte Belichtung dagegen, ebenso wie jene in Gegenwart von Pyren als Singulettensensibilisator oder von Triplettensensibilisatoren mit einer Triplettenergie (E_T) zwischen 53 und 63 kcal/mol führt zur Automerisierung, d. h. zuerst zu (1e) und dann zur Bildung von Benzvalen-Derivaten, in denen Deuterium statistisch auf alle Positionen verteilt ist^[48].



Hier begegnen wir der schon erwähnten 1,3-Verschiebung, die Viehe^[1,31] bei der Namengebung vor Augen hatte. Sensibilisatoren höherer Triplettenergie erzeugen einen zweiten, energiereicheren Benzvalen-Triplettzustand, der sich nicht nennenswert in den energieärmeren, sondern in den Benzol-Triplettzustand umwandelt. Endprodukt ist dann *o*-Dideuteriobenzol mit einer Quantenausbeute von nahe vier^[48], wohl weil Triplett-Benzol die Isomerisierung von (1) in Benzol stark sensibilisiert^[51] und somit ein Kettenprozeß abläuft.



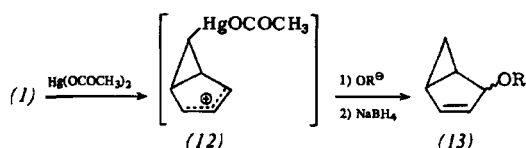
Wie schon in der Einleitung erwähnt, wurde (1) erstmals bei der Photolyse von Benzol erhalten^[3], nachdem bei diesem Prozeß bereits die Bildung von Fulven (8) entdeckt worden war^[49]. Von jedem dieser Isomere können maximal 300-500 mg pro Liter reinen Benzols durch direkte Belichtung bei 254 nm gewonnen werden^[45]. Verdünnt man Benzol durch Alkane, so erhöht sich die Ausbeute an (1) und (8)^[3]. Als gemeinsame Zwischenstufe wird das Diradikal (11) diskutiert^[45,50]; möglicherweise ist (8) das Folgeprodukt von (1), das Quarz-katalysiert entsteht^[45,51]. Bei der direkten Gasphasenphotolyse von Benzol wird (1) nur dann in meßbarer Konzentration erhalten, wenn Zusätze seine Schwingungsre-

laxation erleichtern und die Benzol-sensibilisierte Rückreaktion verhindern^[51]. Die Bestrahlung von flüssigem Benzol bei 160–200 nm führt zu (1) und (8) sowie zu Dewarbenzol^[52].

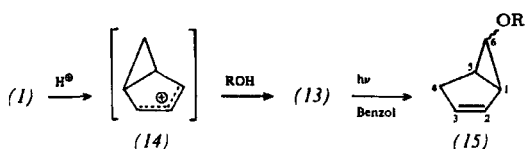
3.3. Stufenweise Additionen an Benzvalen

3.3.1. Oxymercuration und Einwirkung von Säuren

In Analogie zur Zwischenstufe (5) bei der Ag⁺-katalysierten Isomerisierung dürfte bei der Oxymercuration^[53] von (1) das Kation (12) auftreten, das nun aber durch Nucleophile wie Acetat- oder Methanolat-Ionen (R = CO—CH₃ bzw. CH₃) abgefangen wird. Aufarbeitung mit NaBH₄ erbringt in geringer Ausbeute die Bicyclo[3.1.0]hexenylacetate bzw. -methylether (13).

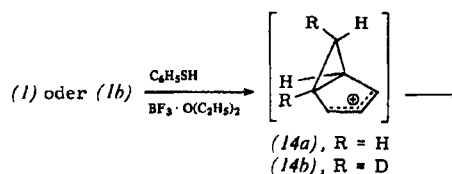


Säuren reagieren mit (1) ebenfalls zu Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivaten. Insbesondere wurden Verbindungen des Typs (13) bei der Photolyse von Benzol in acidifizierten hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln (ROH = CH₃CO₂H, CF₃CH₂OH, CH₃OH, H₂O) isoliert^[54], teilweise noch bevor die intermediäre Bildung von (1) aufgeklärt worden war. Die neben (13) entstehenden 6-substituierten Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivate (15) gehen durch Benzol-sensibilisierte Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung aus (13) hervor.

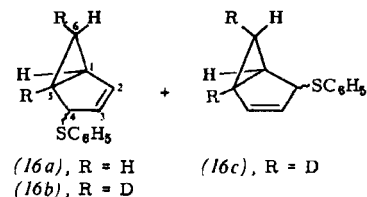


An Deuterium-markierten Substraten^[4,54] konnte gezeigt werden, daß ein Proton das Bicyclo[1.1.0]butan-Brückenkohlenstoffatom von der *endo*-Seite her, also in Analogie zu anderen Bicyclo[1.1.0]butanen^[55] unter Retention angreift. Ob dann das Nucleophil ROH in *exo*- oder *endo*-Position an das Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kation (14) herantritt, hängt von der Acidität des Mediums ab. In stark saurer Lösung existiert „freies“ (14), das ein Nucleophil bevorzugt von der sterisch günstigeren *exo*-Seite her anlagert; in schwach sauren Medien wird das protonenübertragende und damit ohnehin *endo*-orientierte Nucleophil stärker zum Zuge kommen, so daß bis zu 50% *endo*-(13) entstehen^[54].

In Gegenwart von Bortrifluorid-Ether addiert sich Thiophenol wie eine Säure an (1), woraus in hoher Ausbeute (16a) weit überwiegend in der *exo*-Konfiguration gebildet wird^[56]. Übereinstimmend mit oben geschilderten Ergebnissen taucht bei Verwendung von (1b) ein Deuteriumatom ausschließlich in der 6-*exo*-Position, das zweite gleichmäßig verteilt in der 1- und 5-Position auf; man isoliert ein 1:1-Gemisch aus (16b) und (16c)^[57]. Wegen des Deuteriumatoms an einem Brückenkohlenstoffatom ist (14b) im Gegensatz zu (14a) nicht mehr symmetrisch, so daß das Schwefel-



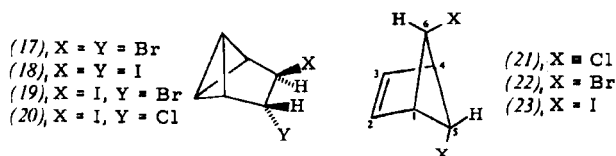
(14a), R = H
(14b), R = D



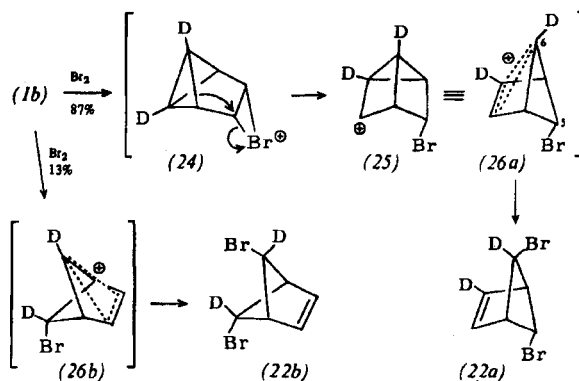
nucleophil zwei unterschiedliche, aber gleichreaktive elektrophile Zentren vorfindet.

3.3.2. Halogene

Das Ergebnis der Umsetzung von (1) mit Halogenen hängt von der Natur des Halogens und von den Reaktionsbedingungen ab. Iod in CHCl₃, Iod und Tetrapropylammoniumbromid oder Tetraethylammoniumchlorid in Acetonitril reagieren mit (1) in Ether zu den *trans*-Addukten (18)–(20)^[58]. Unter diesen Bedingungen wird das zunächst gebildete Iodonium direkt durch ein Iodid-, Bromid- oder Chloridion geöffnet. Mit Pyridiniumhydrobromidperbromid oder auch dem Dimethylsulfid-Brom-Komplex entsteht nur noch eine kleine Menge *trans*-Addukt (17)^[58], Hauptprodukt ist jetzt das *endo,anti*-5,6-Dibrombicyclo[2.1.1]hexen (22), das bei der Umsetzung von (1) mit Brom in CCl₄ das einzige Produkt (quantitative Ausbeute) ist^[27,59,60]. Analog erhält man mit Chlor in CCl₄ und Iod in Acetonitril nur noch (21)^[59,60]

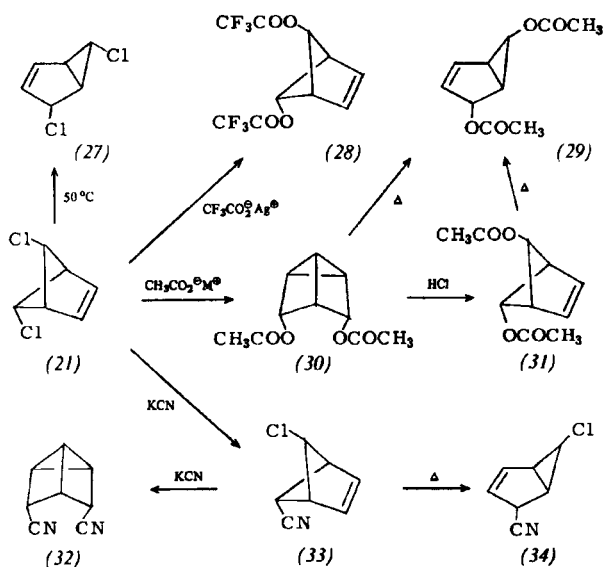


bzw. (23)^[58]. Formal sind die Verbindungen (21)–(23) Addukte der Halogene an die C1—C6-Bindung von (1). Mechanistisch trifft dies aber nur zum kleinen Teil zu, wie anhand der Chlorierung und Bromierung von (1b) gezeigt wurde^[27,60]. Zu 87% greift Brom die Doppelbindung an; eine Wagner-Meerwein-Umlagerung des entstehenden Bromoniumions (24) ergibt (25), das nichts anderes als das 6-Bicy-



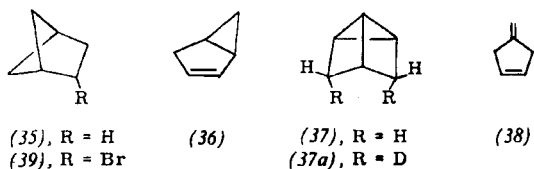
clo[2.1.1]hexenyl-Kation (26a) in einer klassischen Schreibweise ist. Der Angriff eines Bromidions auf C6 von der Rückseite führt zu (22a). Der Weg zu (22b) sollte mit der Übernahme eines Bromkations durch C1 von (1b) beginnen. Dabei dürfte die zentrale Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung unter Inversion gelöst und das kationische Zentrum gemäß (26b) nichtklassisch stabilisiert werden. Der abschließende Schritt zu (22b) entspricht jenem von (26a) nach (22a).

Die Halogenaddukte (21)–(23) sind reaktiv, was bei (21) und (22) synthetisch genutzt wurde. (21) lagert sich schon bei 50 °C in das Bicyclo[3.1.0]hexen-Derivat (27) um; bei (22) läuft dieser Prozeß viermal so schnell ab^[60]. Mit Silbertrifluoracetat in Benzol erhält man aus (21) das Bistrifluoracetat (28)^[58], mit Kaliumacetat in Acetonitril oder Silberacetat in Benzol dagegen das Bicyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-Derivat (30), das beim Erhitzen in (29) und beim Behandeln mit HCl in (31) übergeht^[59,60]. Das Bicyclo[2.1.1]hexen-Derivat (31) kann thermisch ebenfalls zu (29) umlagern. In Acetonitril setzt sich (21) mit Kaliumcyanid im Überschuß zu (32) um, bei Verwendung von nur einem Äquivalent ist die Zwischenstufe (33) isolierbar, die thermisch zu (34) isomerisiert. Die detaillierte Untersuchung der Umwandlungen der Bicyclo[2.1.1]hexen-Derivate (21), (22), (31) und (33) offenbart vielfältige und unerwartet komplexe Reaktionsabläufe^[60].



Die Doppelbindung im Bicyclo[2.1.1]hexen-Derivat (22) wurde katalytisch hydriert; der anschließende Ersatz der Bromatome durch Wasserstoff mit Triphenylzinnhydrid führte zu Bicyclo[2.1.1]hexan (35)^[27,60].

Der Kohlenwasserstoff (36) ließ sich durch stufenweise Debromierung des Bromanalogs von (27), zuerst mit LiAlH_4 und dann mit Natrium in *tert*-Butylalkohol/Tetrahydrofuran herstellen, ein Beweis für die Bicyclo[3.1.0]hexen-Struktur.

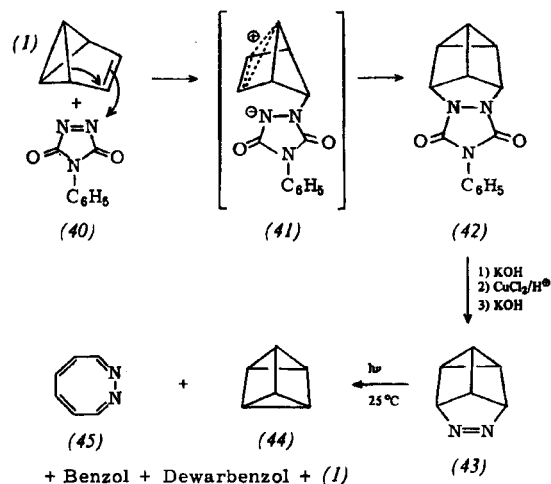


Die Umsetzung von (22) mit LiAlH_4 im Überschuß bietet einen ökonomischen Weg^[27] zum zwar bekannten, aber bisher sehr schwer zugänglichen C_6H_8 -Kohlenwasserstoff (37); Nebenprodukt ist (36). Mit LiAlD_4 bildet sich (37a); die beiden Deuteriumatome tauchen also *endo*-ständig auf, was einen Mechanismus über Bicyclo[2.1.1]hexenyl-Kationen nahelegt^[37b]. Wird weniger als der fünffache Überschuß LiAlH_4 zur Reduktion von (22) verwendet, entsteht das Monobromid (39)^[27]. Silbersalze und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ isomerisieren (37) zum Bicyclo[3.1.0]hexen (36) und 4-Methylencyclopenten (38), wobei mit Ag^\oplus bevorzugt (36) und mit Rhodium(I) bevorzugt (38) gebildet wird.

3.3.3. 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (40) und Chlorsulfonylisocyanat

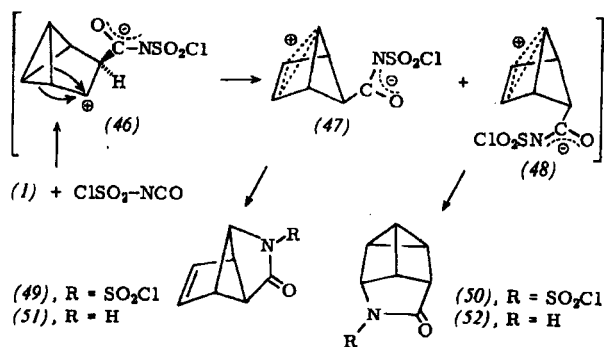
Die Addition des Triazolindions (40) an Benzvalen (1) verläuft nach einem ähnlichen Mechanismus wie die von Brom an (1)^[61]; diese Annahme wird durch die Ergebnisse der Umsetzung von (40) mit (1b) gestützt. Wahrscheinlich in elektrophiler Addition unter Wagner-Meerwein-Umlagerung bildet sich das nichtklassische Zwitterion (41), das sich zu (42) stabilisiert. Mit bekannten Methoden läßt sich daraus die unabhängig synthetisierbare^[62] Azoverbindung (43) herstellen, die bei der Thermolyse nur Benzol liefert^[63a,64], aber durch ihre Photolyse den einzigen Zugang zum unsubstituierten Prisman (44) eröffnet^[61]; dieses detoniert in reinem Zustand, isomerisiert in Lösung jedoch erst bei 90 °C langsam zu Benzol.

Die direkte Belichtung von (43) führt bei 25 °C hauptsächlich zu Dewarbenzol und Benzol, sowie zu geringen Mengen an (1), (44) und 1,8-Diazacyclooctatetraen (45)^[63a]; die Tieftemperaturphotolyse liefert dagegen neben Benzol und (45)



wenig (1) und Dewarbenzol, aber *kein* (44)^[64]. Unter Acetophenon-Sensibilisierung isomerisiert (43) zu (45) (67%) und zerfällt in Benzol und N_2 (33%); dabei wird Benzol als Folgeprodukt von (45) angesehen^[63,65], dessen Synthese und Eigenschaften ausführlich beschrieben wurden^[65]. (45) geht wohl aus dem ersten Triplettzustand von (43) hervor; die C_6H_8 -Isomere bilden sich aus dessen Singulettzustand durch Spaltung der CN-Bindung. Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit des Produktverhältnisses bei der direkten Photolyse von (43) spricht für die Konkurrenz zwischen Sin-

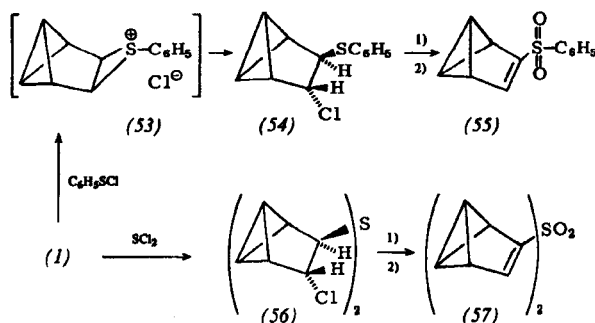
gulett-Triplett-Übergang und Spaltung der CN-Bindung; der Bindungsbruch benötigt thermische Aktivierung^[63a].



Während Chlorsulfonylisocyanat (CSI) in Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten das gespannte σ -Bindungssystem angreift^[66], addiert es sich bei (1) an die Doppelbindung; der postulierte Mechanismus wird durch das Ergebnis der Umsetzung von (1b) mit CSI gestützt^[67]. Erste Zwischenstufe sollte das Zwitterion (46) mit Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexylkation-Teilstruktur sein, in dem sowohl die zum Substituenten *trans*-ständige seitliche Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung zum benachbarten kationischen Zentrum wandert als auch die *cis*-ständige. Es müßte also ein Gemisch der Zwitterionen (47) und (48) resultieren; diese cyclisieren zu den *N*-Chlorsulfonyllactamen (49) bzw. (50), die durch Natronlauge zu den unsubstituierten Lactamen (51) bzw. (52) hydrolysiert werden; Dimethylformamid reagiert mit den *N*-Chlorsulfonyllactamen (49) und (50) zum Bicyclo[2.1.1]hexen-Derivat (33) und einem Isomer davon.

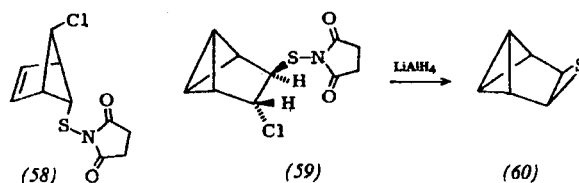
3.3.4. Sulfonylchloride und Thiole

Der Mechanismus der Addition von Sulfonylchloriden an Olefine ist umstritten, das Auftreten eines freien Episulfoniumions wie in (53) zumindest zweifelhaft^[68]. Jedenfalls zeigt die quantitative Bildung des *trans*-Addukts (54)^[67] aus (1) und Benzolsulfonylchlorid, daß eine Umlagerung ausbleibt und beweist damit, daß ein zu (46) analoges, offenes Carbokation nicht auftreten kann.

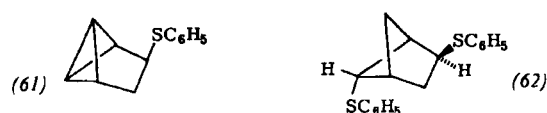


1) 3-ClC₆H₄CO₂H; 2) NaN[Si(CH₃)₃]₂

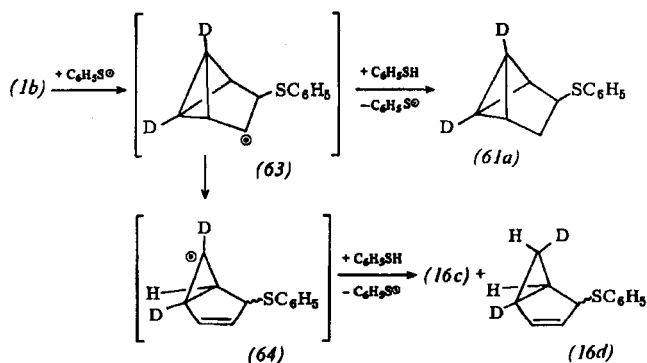
Schwefeldichlorid reagiert mit zwei Molekülen (1) zu (56). *m*-Chlorperbenzoesäure oxidiert die Thioether (54) und (56) zu den Sulfonen, die durch Eliminierung von HCl mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid das 3-Benzvalenylphenylsulfon (55) bzw. das explosive Bis-3-benzvalenylsulfon (57) ergeben.



Ein neues Verfahren^[69] zur Synthese von Thiiränen ermöglichte die einfache Bereitung des Benzvalenthiiirans (60)^[70]. *N*-(chlorthio)succimid reagiert mit (1) zu einem Gemisch aus (58) und (59). Wahrscheinlich verbessert der Succinimid-Rest im intermediären Episulfoniumion die Abgangsgruppenqualität des Schwefels, so daß teilweise Umlagerung eintritt und (58) entsteht. Das Hauptprodukt (59) setzt sich mit LiAlH₄ glatt zu (60) um, einem stabilen Isomer des nicht bekannten, unsubstituierten Thiopins.



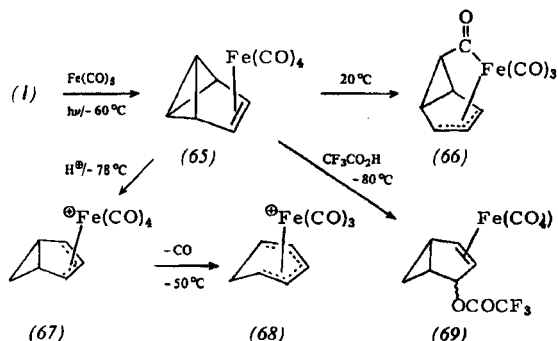
Die Addition von Thiophenol an (1) ergibt vier Produkte: *exo*- und *endo*-(16a) im Verhältnis 6:1, (61) und (62)^[56]. Das Bisaddukt (62) entsteht nach der schnellen Anlagerung von C₆H₅SH an (1) – in Analogie zu bekannten Reaktionen^[71,72] – langsam aus (61) und Thiophenol. Auch säurekatalysiert setzt sich (1) mit C₆H₅SH zu (16a) um (siehe Abschnitt 3.3.1); unkatalysiert bildet es sich jedoch auf einem anderen Weg^[56,57], wie durch Verwendung von (1b) bewiesen wurde.



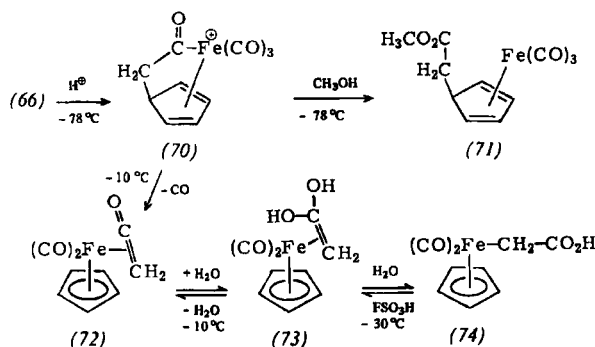
Es liegt eine Radikalkettenreaktion vor^[73], bei der sich das Phenylthio-Radikal, durch Luftsauerstoffoxidation aus Thiophenol entstanden, an die Doppelbindung in (1b) addiert. Dem resultierenden (63) stehen zwei Wege offen: Wasserstoffabstraktion aus Thiophenol führt zu (61a), Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Radikalumlagerung ergibt (64), das nichtstereospezifisch von Thiophenol ein Wasserstoffatom abstrahiert und (16c) und (16d) im Verhältnis 1:3 ergibt^[57]. Die nach dem Mechanismus erwartete Abhängigkeit des (16a):(61)-Verhältnisses von der Thiophenolkonzentration wird gefunden. Damit ist es durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen möglich, (16), (61) oder (62) in nahezu reiner Form und mit hoher Ausbeute aus (1) zu gewinnen^[56]. Wie Thiophenol reagiert Methylmercaptan mit (1) zu den Methyl-Analoga von (16) und (61)^[57].

3.3.5. Carbonylisen-Verbindungen

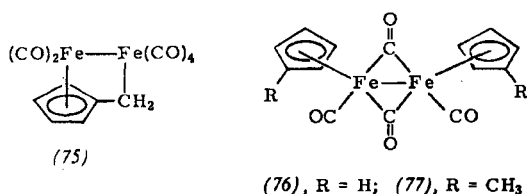
Tiefemperatur-Photolyse von Pentacarbonylisen in Gegenwart von (1) führt zum π -Komplex (65), der oberhalb 10 °C rasch zum Acylkomplex (66) isomerisiert^[74]. (65) wird bei -78 °C mit Trifluoressigsäure im Überschuß zum komplexierten Bicyclo[3.1.0]hexenyl-Kation (67) protoniert. Dieses setzt oberhalb -50 °C ein Molekül CO frei und erweitert den Ring zum komplexierten Cyclohexadienyl-Kation (68).



Mit nur einem Äquivalent Trifluoressigsäure setzt sich (65) zum Neutralkomplex (69) mit *endo*-ständiger Trifluoroacetoxygruppe um. Bei -10 °C stellt sich ein Gleichgewicht zwischen *exo*- und *endo*-(69) ein, bei dem jedoch das *exo*-Isomer bevorzugt ist; daneben zerfällt (69) auch zu (68).



(66) läßt sich mit Fluorschwefelsäure in SO₂ClF bei -78 °C zum Kation (70) protonieren, aus dem man mit Methanol den Tricarbonylisenkomplex (71) des Cyclopentadienylsäuremethylästers erhält. Beim Aufwärmen auf -10 °C verliert (70) ein Molekül CO; dabei entsteht der kationische Ketenkomplex (72). (1) ist also in der Sphäre des Eisenatoms zum Cyclopentadienylliganden abgebaut worden. (72) kann zur Säure (74) hydrolysiert werden; Zwischenstufe ist der Ketenhydratkomplex (73), der aus (74) durch Einwirkung von Fluorschwefelsäure bei -30 °C regeneriert und bei -10 °C zu (72) dehydratisiert wird. (66) thermolysiert bei 40 °C in Methanol zum Methyläster von (74) und Benzol.



Im Gegensatz zur photochemisch induzierten Reaktion von (1) mit Fe(CO)₅ kann bei der thermischen Umsetzung mit Fe₂(CO)₉ bei 20 °C kein Primäraddukt gefaßt werden^[74,75]. Neben Hexacarbonyl(fulven)dieisen (75) erhält man die zweikernigen Cyclopentadienyl- und Methylcyclopentadienyl-Komplexe (76) bzw. (77), vermutlich über die gemeinsame Vorstufe (66).

3.3.6. Die Angriffsorte der verschiedenen Elektrophile

In den bisher beschriebenen Umsetzungen sind die Reaktionspartner von (1) Elektrophile; auch Thio-Radikale werden als solche betrachtet. Die meisten Elektrophile attackieren ausschließlich die Doppelbindung von (1): 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion, Chlorsulfonylisocyanat, Sulfonylchloride, Thio-Radikale und Carbonylisen-Verbindungen. Auch die Halogene übertragen ein Kation hauptsächlich auf die Doppelbindung, wenngleich im Falle von Brom und Chlor in geringem Ausmaß der *endo*-Angriff auf C1 unter Inversion zu konkurrieren scheint.

Protonen, Quecksilber- und wahrscheinlich ebenso Silberionen greifen – wie bei Bicyclo[1.1.0]butan-Derivaten üblich – von der *endo*-Seite her an C1 an, aber unter Retention.

Möglicherweise sind die Reaktionen an der Doppelbindung von (1) HOMO-kontrolliert, da das HOMO im wesentlichen durch das π -Orbital repräsentiert wird (siehe Abschnitt 2). Die *endo*-Additionen an das σ -System von (1) könnten durch die *endo*-seitig lokalisierte negative Partialladung begünstigt sein. Diesen Vorstellungen steht entgegen, daß Quecksilber- und Silberionen weiche Elektrophile sind.

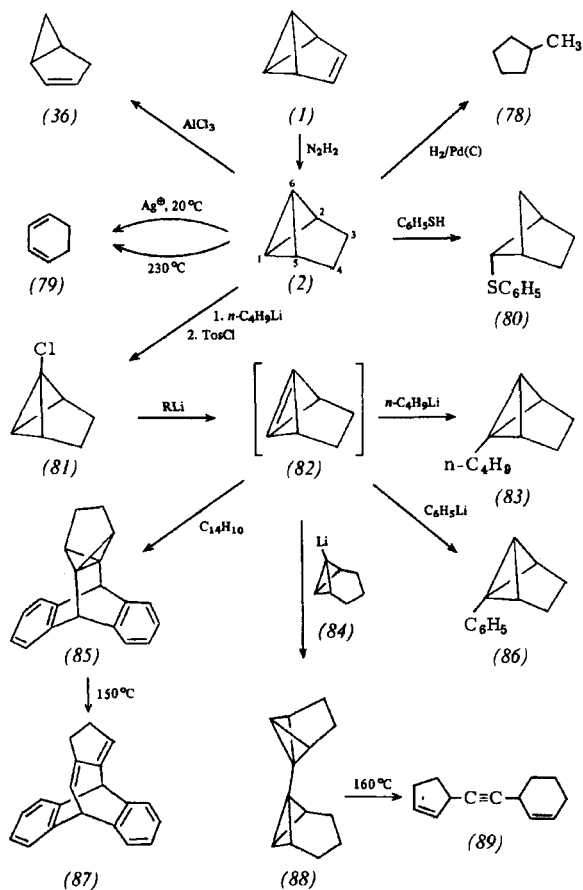
3.4. Konzentrierte Additionen an die Benzvalen-Doppelbindung

Elektrophile, die sich mehrstufig an (1) addieren, können dessen σ - oder π -System angreifen; für konzentrierte Additionen ist das σ -System jedoch nicht mehr befähigt, so daß alle Produkte, die nach diesem Reaktionstyp entstehen, das Kohlenstoffgerüst des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexans (2) enthalten.

3.4.1. Hydrierung mit Diimin und *cis*-Hydroxylierung

Die Doppelbindung von (1) kann nicht mit katalytisch aktiviertem Wasserstoff hydriert werden, da unter den Bedingungen dieser Umsetzung Dihydrobenzvalen (2) zum Methylcyclopentan (78) weiterreagiert^[76]. Außerdem dürfte (1) bei Kontakt mit den üblichen Hydrierkatalysatoren in Fulven umlagern (siehe Abschnitt 3.2.1), bevor es zur Wasserstoffaufnahme kommt. Dagegen überträgt Diimin glatt zwei Wasserstoffatome auf die Doppelbindung von (1)^[22]. (2), das in geringer Ausbeute neben anderen C₆H₈-Isomeren auch beim Belichten von 3-Cyclopentenyl diazomethan entsteht^[76], ist so in 10 g-Mengen verfügbar und kann in vielen Reaktionen umgewandelt werden (Schema 3).

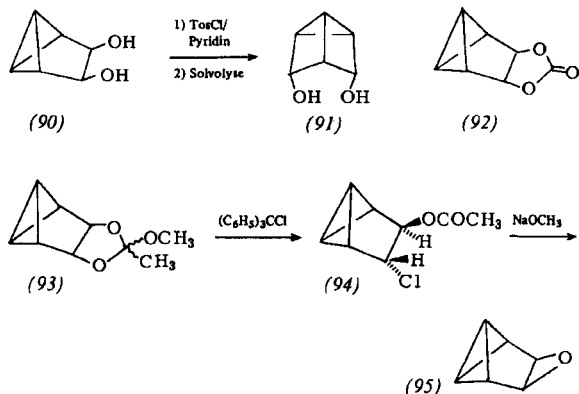
Silberionen-katalysiert isomerisiert (2) schon bei 20 °C zum 1,3-Cyclohexadien (79)^[22], rein thermisch – die Kinetik dieser Umlagerung wurde bestimmt^[46] – jedoch erst oberhalb 230 °C. Mit AlCl₃ entsteht aus (2) das Bicyclo[3.1.0]hexen (36). Thiophenol addiert sich an (2) zum Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivat (80)^[71,72]. Analog zu (1) kann (2) mit *n*-Butyllithium metalliert und dann mit D₂O deuteriert werden; Wiederholung dieser Prozedur ergibt das 1,6-Dideute-



Schema 3. Folgeprodukte von Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (2).

rio-Derivat^[22]. Szeimies et al.^[77] stellten aus lithiertem (2) und Tosylchlorid das 1-Chlor-Derivat (81) her, aus dem mit Organolithiumverbindungen die zu (1) isomere reaktive Zwischenstufe (82) erzeugt werden kann. Als hochgespanntes Brückenkopffolefin addiert (82) *n*-Butyllithium, Phenyllithium und Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-1-ylithium (84) unter Bildung der Kohlenwasserstoffe (83), (86) bzw. (88). Letzterer isomerisiert bei 160 °C quantitativ zum substituierten Acetylen (89). Generiert man (82) in Gegenwart von Anthracen, so wird es in einer Diels-Alder-Addition abgefangen; das gebildete Propellan (85) lagert bei 150 °C in das Dien (87) um.

Das *cis*-Glykol (90) läßt sich mit KMnO₄ unter Standardbedingungen oder besser mit *tert*-Butylhydroperoxid unter

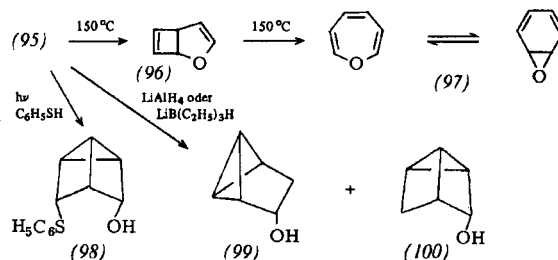


OsO₄-Katalyse aus (1) herstellen^[78]. Mit Tosylchlorid in Pyridin bildet sich sein Ditosylat, das in gepuffertem wäßrigen Aceton zu dem zu (90) isomeren tricyclischen Dialkohol (91) solvolysiert werden kann^[70]. Das cyclische Carbonat (92) erhält man aus (90) und Phosgen in Pyridin. Unter Benzoesäurekatalyse entsteht aus (90) und Trimethylorthoacetat ein Gemisch zweier Orthoester (93); daraus läßt sich mit Tritylchlorid das Chlorhydrinacetat (94) herstellen, das in Benzvalenoxid (95) umgewandelt werden kann^[78].

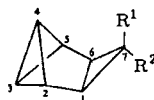
3.4.2. [2 + 1]-Cycloadditionen:

Epoxidation und Halogencarbenaddition

Die direkte Epoxidation von (1) mit den üblichen Peroxysäuren gelingt nicht. Nur Benzoylperoxycarbaminsäure liefert bei gleichzeitiger Bildung von Benzamid und Carbondioxid mit guter Ausbeute (95)^[78]. Vorversuche zur Thermolyse in Lösung bei 150 °C sprechen für die Umlagerung in das Oxepin-Benzoloxid-System (97) über das 2-Oxabicyclo[3.2.0]hexa-3,6-dien (96)^[70]. Unter Belichtung addiert sich Thiophenol an (95) zum umgelagerten Tricyclus (98); mit komplexen Hydriden wird (95) zu den isomeren Alkoholen (99) und (100) im Verhältnis 1:1 reduziert.

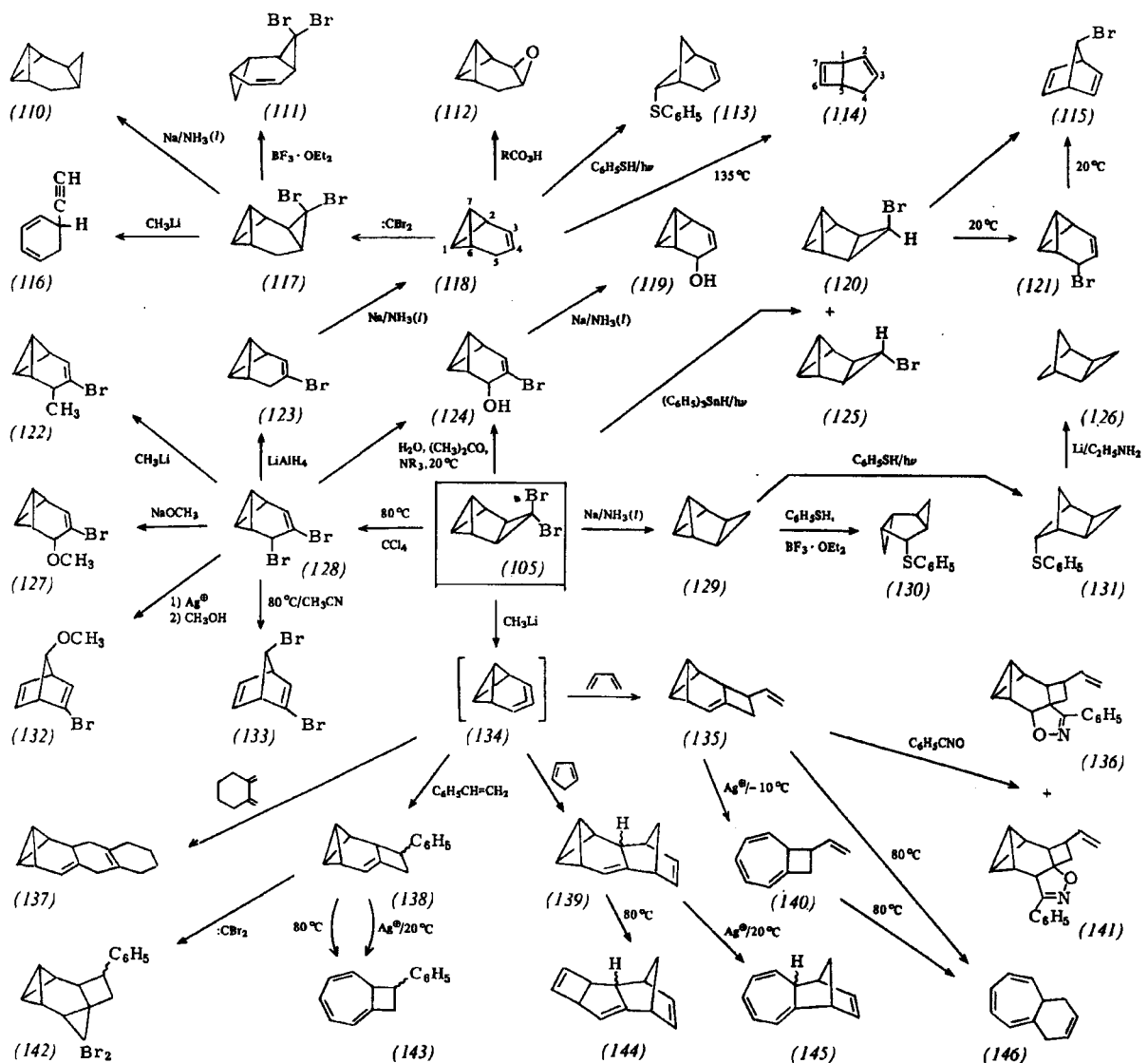


Die Addition von Halogencarbenen an (1) bietet die Möglichkeit zur Herstellung vieler unterschiedlicher, neuer Kleinringpolycyclen. Difluor-, Chlorfluor-, Dichlor-, Dibrom-, Chlor-, Chlorphenyl- und Bromphenylcarben setzen sich mit (1) zu den Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan-Derivaten (101)–(107)^[79] sowie (108) und (109) um^[80].



	(101)	(102)	(103)	(104)	(105)	(106)	(107)	(108)	(109)
R ¹	F	F	Cl	Cl	Br	Cl	H	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
R ²	F	Cl	F	Cl	Br	H	Cl	Cl	Br

Die bisher durchgeführten Umsetzungen von (105) und seinen Folgeprodukten sind in Schema 4 zusammengestellt. Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak führt ebenso wie bei (104) zum Stammkohlenwasserstoff (129)^[79], der wie seine Hetero-Analoga (60), (95) und (207) wegen der großen Differenz der chemischen Verschiebungen von C3 und C4 ein bemerkenswertes ¹³C-NMR-Spektrum aufweist^[24]. Erst oberhalb 180 °C isomerisiert (129) thermisch über Bicyclo[3.2.0]hepta-2,6-dien (114) zu Cycloheptatrien. Der Mechanismus dieser Umlagerung wurde durch kinetische Messungen und durch Markierungsexperimente mit Deuterium untersucht^[46]. Ag⁺-katalysiert isomerisiert (129)

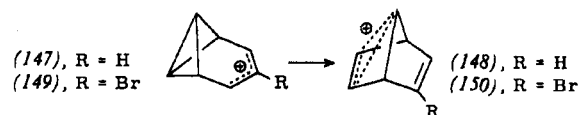


Schema 4. Folgeprodukte des 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptans (105).

schon bei 0°C sehr rasch; verwendet man [3,4-D₂]- (129) als Edukt, so hat man eine einfache Synthese für 3,4-Dideuteriocycloheptatrien zur Verfügung^[79]. Thiophenol kann auf zwei Wegen an (129) addiert werden: in Gegenwart von Bortrifluorid-Ether an eine seitliche Bindung des Bicyclo-[1.1.0]butan-Systems zu (130), bei Belichtung aber an die zentrale Bindung zu (131), das zum unsubstituierten Tricyclo-[3.1.1.0^{2,4}]heptan (126) entschweifelt werden kann^[72].

(104) und (105) werden mit Triphenylzinnhydrid unter Belichten zu den Monochlor- (106) und (107) bzw. Monobrom-Derivaten (120) und (125) partiell enthalogeniert; ebenso werden (102) und (103) mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu den entsprechenden Monofluorverbindungen reduziert. Die *endo*-Bromverbindung (120) ist wie das Chlor-Derivat (106) thermisch recht labil. Sie lagert schon bei 20°C in 7-Bromnorborenen (115) um, wobei als Zwischenstufen das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptenyl- (147) und das 7-Norborenyl-Kation (148) auftreten. NMR-spektroskopisch wurde nachgewiesen, daß ein Nebenschlußgleichgewicht mit (121) besteht^[81].

Auch die Umwandlungen von (105) in (128)^[81] und (124)^[82] sowie von (128) in (124) verlaufen über das intermediäre Kation (149), das durch Bromidionen oder Wasser abgefangen wird, bevor es zu (150) weiterreagiert. Diese Umlagerung kann von (128) ausgehend entweder durch Erhitzen



auf 80°C in Acetonitril^[81] – dabei entsteht das Norbornadien (133) – oder Ag^+ -katalysiert^[82] – dabei entsteht, wenn mit Methanol aufgearbeitet wird, (132) – initiiert werden. (124) ergibt mit Natrium in flüssigem Ammoniak den auch auf anderem Weg^[83] herstellbaren, bromfreien Alkohol (119)^[82]. Dessen Reaktion mit Fluorschwefelsäure bei -120°C ^[84] und die Solvolyse seines 3,5-Dinitrobenzoesäureesters^[82] lassen wieder auf die Umlagerung (147) → (148) schließen.

Die Umsetzung von (128) mit Methylolithium, Natriumethanolat oder LiAlH_4 führen ohne Gerüstumlagerung zu (122)^[57], (127)^[82] bzw. (123)^[81]. Analog der Reaktionsfolge (105) → (128) → (123) lassen sich (103) und (104) umwandeln. Enthalo-genierung von (123) und der entsprechenden Chlorverbindung mit Natrium in flüssigem Ammoniak^[81] oder der zu (128) analogen Dichlorverbindung mit Natrium und *tert*-Butylalkohol^[57] ergibt das unsubstituierte Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (118) mit guter Ausbeute. Diese Synthese aus Benzvalen macht (118) in größeren Mengen bequem zugänglich; zwei andere Wege sind wenig ergiebig^[85, 86].

Beim Erhitzen lagert sich (118) ca. 500mal so schnell um – Halbwertszeit bei 135 °C ca. 1 h – wie das Isomer (129)^[46]; einziges Produkt ist (114). Setzt man 1,7-dideuteriertes (118) ein, bildet sich selektiv das in den Positionen 6 und 7 markierte (114). Dagegen erhält man Ag^\ominus -katalysiert schon bei Raumtemperatur 2,3-Dideuteriocycloheptatrien^[81]. Im Gegensatz zu Benzvalen (siehe Abschnitt 3.3.4) addiert (118) Thiophenol, durch Belichten erheblich beschleunigt, ausschließlich an der zentralen Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung zum Norpinen-Derivat (113)^[56]. Als Grund für die verschiedenen Reaktionsorte wird der unterschiedliche Charakter der HOMOs von (1) und (118) angesehen. Die Epoxidation von (118) mit Benzoylperoxy-carbaminsäure ergibt das Epoxid (112)^[87], die Dibromcarbenaddition das Dibromcyclopropan-Derivat (117)^[88]. Dieses ist thermisch sehr viel stabiler als (105) und liefert bei längerem Erhitzen stets das Dibrom-*trans*-bishomobenzol (111)^[57, 89]. Diese Umlagerung soll konzertiert verlaufen^[89], obwohl es starke Hinweise auf eine Säurekatalyse (z. B. durch HBr-Spuren) gibt^[57]. Tatsächlich wandelt sich (117) unter Einwirkung von Bortrifluorid-Ether in (111) um^[57]. (110)^[90] isomerisiert säurekatalysiert zum *trans*-Bishomobenzol; es kann aus (117) mit Natrium in flüssigem Ammoniak^[88] oder aber auf einem kürzeren, sehr effizienten Weg^[90] erhalten werden. Dagegen lagert sich (110) thermisch bei 210 °C hauptsächlich zu *trans*-Tricyclo[4.2.0.0^{2,4}]oct-7-en um^[88].

Extrem unterschiedlich reagieren die homologen Dibromcyclopropan-Derivate (105) und (117) mit Methylolithium. Das wohl zunächst aus (117) hervorgehende Cyclopropylen stabilisiert sich durch Gerüstumlagerung zum Acetylen-Derivat (116)^[88]. Klarheit über den Mechanismus erlangte man durch Umsetzung von (117), das isopenmarkiert^[88] oder methylsubstituiert war^[91]. Das Cyclopropylen aus (105) ergibt durch Ringerweiterung die neue reaktive Zwischenstufe (134), ein gespanntes Allen, das durch aktivierte Olefine in wahrscheinlich zweistufig ablaufenden [2+4]- und [2+2]-Cycloadditionen abgefangen werden kann. Mit 1,2-Bismethylencyclohexan reagiert (134) zum Pentacyclus (137)^[87], mit Styrol zu den beiden Isomeren des tetracyclischen Systems (138)^[92]. Die Doppelbindung in (138) ist recht reaktiv; sie wird epoxidiert^[87], durch Diimin glatt hydriert^[92], und sie addiert Dibromcarben zur Spiroverbindung (142). Ag^\ominus -katalysiert entsteht aus (138) das auch anders herstellbare^[93] Cycloheptatrien-Derivat (143)^[87]. Dieses wird auch rein thermisch bei 80 °C aus (138) erhalten, was im Vergleich zur Umlagerung (118) → (114) ungewöhnlich ist und vermutlich auf der Labilität des Cyclobutan-Strukturelements^[87] beruht. Das zu (138) analoge 1,1-Diphenylethen-Addukt^[92] von (134) verhält sich gleich^[87]. Dagegen lagern beide Isomere von (139), dem Addukt aus Cyclopentadien und

(134)^[92], thermisch wie (118) um und liefern (144)^[87]. Ag^\ominus -katalysiert erhält man die beiden Cycloheptatrien-Derivate (145). Analog in Struktur^[92] und thermischem Zerfall^[87] zu (139) sind die Produkte, die aus (134) und Furan oder 1,3-Cyclohexadien gebildet werden. Anomal – aber ähnlich wie (138) – verhält sich das Butadien-Addukt (135)^[92]. Erhitzen auf 80 °C erzeugt nicht nur das Cycloheptatrien-System, sondern bewirkt auch eine Vinylcyclobutan-Cyclohexen-Umlagerung, so daß (146) entsteht^[87]. Das gleiche Ziel wird erreicht, wenn man bei –10 °C mit Silberionen zunächst das Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst isomerisiert und das entstehende (140) dann auf 80 °C erhitzt. Die Reaktivität der Methylencyclobutan-Doppelbindung offenbart sich bei Anlagerung von Benzonitriloxid an (135) zu (136) und (141): In der intramolekularen Konkurrenz zeigt sich, daß sie trotz der höheren Substitution reaktiver ist als die Vinylgruppe.

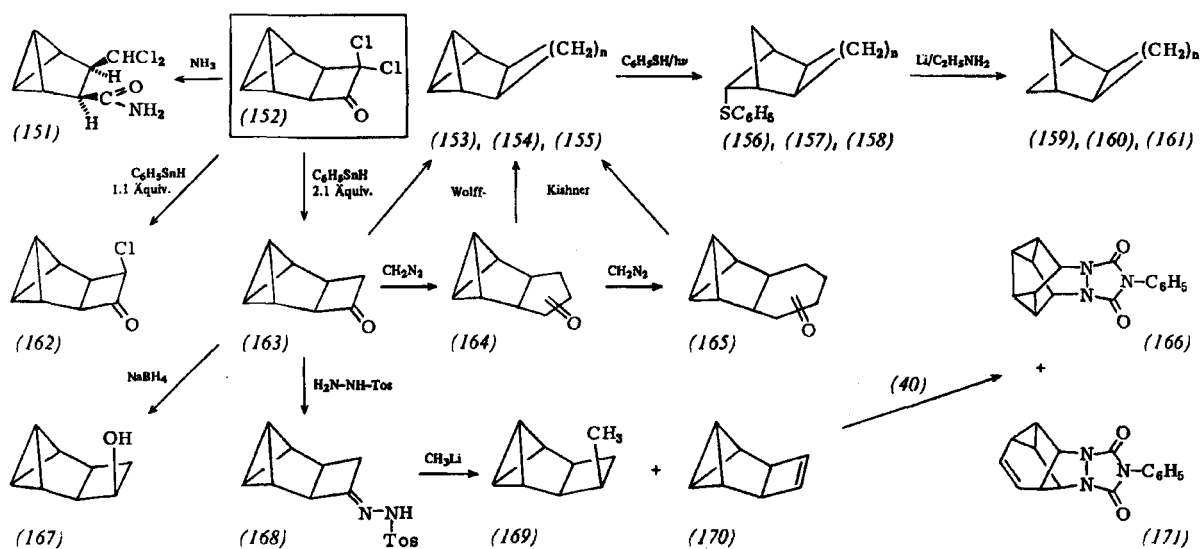
3.4.3. [2+2]-Cycloadditionen:

Dichlorketen und Singulett-sauerstoff

Bisher ist nur die Addition eines Ketens an Benzvalen (1) bekannt: Dichlorketen ergibt mit hoher Ausbeute 8,8-Dichlortetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-7-on (152)^[94]. Monochlorketen reagiert mit (1) schon nicht mehr. Schema 5 faßt bisher ausgeführte Reaktionen von (152) und seinen Folgeprodukten zusammen.

Ammoniak öffnet den Dichlorcyclobutanon-Ring zum Carbonsäureamid (151); Dimethylamin und Hydrazin reagieren analog. Die partielle oder vollständige Enthalo-genierung von (152) gelingt mit Triphenylzinnhydrid und führt zu (162) bzw. (163). Das Keton (163) wird von NaBH_4 zum *endo*-Alkohol (167) reduziert, dessen Tosylat sich nicht unter β -Eliminierung zum Olefin (170) umsetzen ließ. Das Keton (163) eröffnete jedoch über das Tosylhydrazon (168) den Zugang zum gewünschten neuen C_8H_8 -Isomer (170), wobei Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid als Base die beste Ausbeute gibt. Bei Einwirkung von Methylolithium auf (168) entsteht ein Gemisch aus (169) und (170), dessen Zusammensetzung vom Lösungsmittel abhängt. Ag^\ominus -katalysiert, rein thermisch (>140 °C) oder auch photochemisch isomerisiert (170) zu Cyclooctatetraen. 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (40) addiert sich stufenweise an (170), wobei sich der kationische Teil des zunächst entstehenden Zwitterions erst umlagert und dann mit dem anionischen Stickstoff des Heterocyclus zum bekannten Hauptprodukt (166) weiterreagiert. Als eines der Nebenprodukte wurde (171) identifiziert. Die Wolff-Kishner-Reduktion von (163) ergibt glatt den gesättigten Kohlenwasserstoff (153), der in der Gasphase bei 430 °C in ein Gemisch bekannter C_8H_{10} -Isomere und ihrer Folgeprodukte zerfällt.

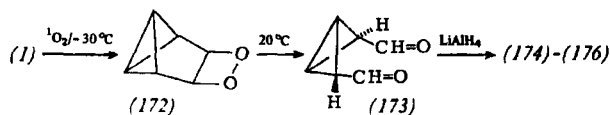
(163) kann mit Diazomethan unter sukzessiver Ringerweiterung zum Cyclopentanon (164) und zum Cyclohexanon (165), jeweils mit ungewisser Position der Carbonylgruppe umgesetzt werden^[72]. Die Kohlenwasserstoffe (154) und (155) lassen sich daraus ebenfalls durch Wolff-Kishner-Reduktionen herstellen. Unter Belichten addiert sich Thiophenol an die zentrale Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung von (153)-(155); die resultierenden Tricycloalkylphenylthioether (156)-(158) lassen sich mit Lithium in Ethylamin reduktiv zu den tricyclischen Kohlenwasserstoffen (159)-(161) mit anelliertem Vier-, Fünf- bzw. Sechsering entschweifeln. An diesen Verbindungen sowie an (126) und den entsprechenden Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Verbindungen (129) und (153)-(155)



Schema 5. Folgeprodukte des 8,8-Dichlortetracyclo[4.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan-7-ons (152). (153), (156) und (159), n = 2; (154), (157) und (160), n = 3; (155), (158) und (161), n = 4.

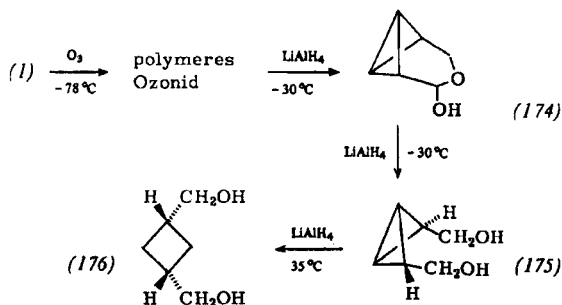
wurde der Effekt der Ringanellierung auf die ¹³C-NMR-chemischen Verschiebungen gespannter Cyclopentane studiert^[95].

Der Mechanismus der Anlagerung von Singulett-Sauerstoff an Olefine unter Dioxetanbildung ist noch umstritten^[96]. Reagiert Norbornen mit ¹O₂ nur sehr träge^[97], so kommt es bei (1) – wahrscheinlich wegen des energiereicheren HOMOs (siehe Abschnitt 2) – schon bei –30 °C glatt zur [2+2]-Cycloaddition, woraus das Dioxetan (172) hervorgeht^[78]. Dieses wandelt sich in einer für solche Verbindungen charakteristischen, von Chemilumineszenz begleiteten^[70] [2+2]-Cycloreversion in den Dialdehyd (173) um. Bei dessen Reduktion mit LiAlH₄ entstehen je nach Bedingungen die Produkte (174)–(176) (siehe Abschnitt 3.4.4) – ein zusätzlicher Beweis für die Struktur des Dialdehyds (173).

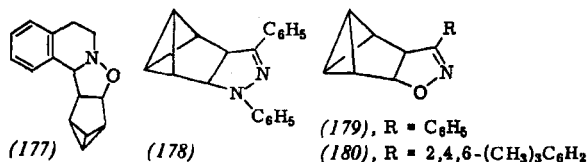


3.4.4. [2+3]-Cycloadditionen: 1,3-dipolare Cycloadditionen

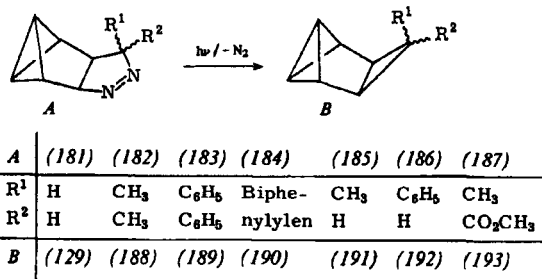
Bei –78 °C bildet sich aus (1) und O₃ ein polymeres Ozonid^[22], das, wie die Aufeinanderfolge von 1,3-dipolarer Cycloaddition an der Doppelbindung, Cycloreversion und erneute Cycloaddition erwarten läßt und die reduktive Aufarbeitung mit LiAlH₄ zeigt, noch das intakte Bicyclo[1.1.0]butan-Gerüst enthält^[78].



Mit drei Äquivalenten LiAlH₄ entsteht bei –30 °C in Tetrahydrofuran ein 1:3-Gemisch aus dem Halbacetal (174) und dem Dialkohol (175), der bei Verwendung von sechs Äquivalenten LiAlH₄ das einzige Produkt ist. Reduziert man bei 35 °C, so wird überraschenderweise auch die zentrale Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung von (175) unter Bildung des bekannten Cyclobutan-Derivats (176) gespalten.



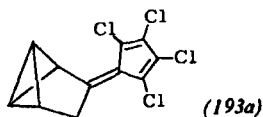
3,4-Dihydroisochinolin-N-Oxid, ein Nitron, reagiert mit (1) zum hexacyclischen Addukt (177); (1) und Diphenylnitrilimin setzen sich zum 2-Pyrazolin-Derivat (178) um^[98], Benzonnitriloxid und sein 2,4,6-Trimethyl-Analogon geben mit (1) die Isoxazolinverbindungen (179) bzw. (180).



Ausführlicher wurde die Anlagerung von Diazoalkanen an (1) untersucht: Symmetrische Verbindungen wie Diazomethan, 2-Diazopropan, Diphenyldiazomethan und Diazo-fluoren ergeben mit (1) die einheitlichen 1-Pyrazoline (181)^[98]–(184)^[99], unsymmetrische wie Diazoethan und Phenyl-diazomethan jeweils ein Gemisch, (185) bzw. (186), der beiden möglichen Isomere. Diazoessigsäureethylester ist

nicht mehr reaktiv genug, um mit der Isomerisierung von (1) zu Benzol konkurrieren zu können^[99]. Dagegen reagiert 2-Diazopropionsäuremethylester mit (1) und bildet das Gemisch (187)^[100].

Tetrachlordiazocyclopentadien setzt sich nur sehr langsam mit (1) um, und das nicht beobachtete Primäraddukt geht schon bei Raumtemperatur unter Stickstoffeliminierung in das Fulven (193a) über^[99].

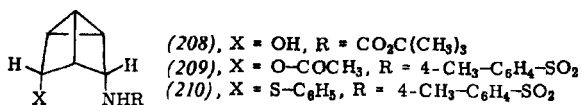


Die photochemische Stickstoffabspaltung aus den 1-Pyrazolinen (181)–(187) bietet nach der Addition von Halogen-carbenen an (1) die zweite Möglichkeit, Tetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan-Derivate zu synthetisieren. Zwar kann die Stammsubstanz (129) über die Dichlorverbindung (104) mit besserer Ausbeute hergestellt werden, jedoch ist für die 7-Alkyl- (188) und (191)^[99], für die 7-Aryl- (189), (190) und (192)^[99] sowie für die 7-Carbonsäuremethylester-Derivate (193)^[100] die 1-Pyrazolin-Photolyse die Methode der Wahl.



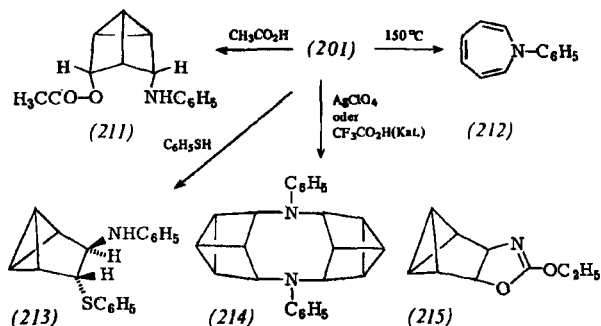
R		
(194)	C ₆ H ₅	(201)
(195)	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	-
(196)	2,4,6-(CH ₃) ₃ C ₆ H ₂	(202)
(197)	CH ₂ -C ₆ H ₅	(203)
(198)	CO ₂ C ₂ H ₅	(204)
(199)	CO ₂ C(CH ₃) ₃	(205)
(200)	4-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₂	(206)
-	H	(207)

Da Azide schon gegenüber Norbornen besonders reaktiv sind, war ihre glatte Anlagerung an (1) nicht unerwartet. Phenyl-, *p*-Nitrophenyl-, Mesityl- und Benzylazid sowie Azidoameisensäureethyl- und *tert*-butylester ergeben mit (1) die Triazolone (194)–(199)^[70,101] in brauchbaren Ausbeuten; Tosylazid reagiert mit (1) unmittelbar zum 7-*p*-Toluolsulfonyl-7-azatetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (206), dem Produkt der Stickstoffeliminierung aus dem wahrscheinlich zunächst gebildeten Triazolone (200). (201) – (203) können photochemisch aus (194), (196) bzw. (197), (204) und (205) thermisch aus den Triazolinen (198) bzw. (199) hergestellt werden. (204) kann mit LiAlH₄, (206) mit Naphthalin- oder besser mit Biphenylnatrium zum unsubstituierten Aziridin (207) reduziert werden. Es läßt sich am Stickstoff metallieren und dann zu (203) benzylieren sowie zu (206) sulfonieren.



Das Aziridin (205) ist aus (199) auch durch Umsetzung mit basischem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I zu erhalten. Solches der Aktivitätsstufe III bewirkt zwar auch die

Stickstoffabspaltung, jedoch findet man dann nach Umlagerung – die wahrscheinlich über kationische Zwischenstufen verläuft – und Wasseraddition das *endo,endo*-disubstituierte Tricyclo[2.2.0.0^{2,6}]hexan-Derivat (208)^[102]. (206) reagiert mit Essigsäure und Thiophenol ebenfalls zu Verbindungen dieses Typs^[70]. Vermutlich wird dabei am Stickstoff protoniert und die CN-Bindung gespalten; nach Wagner-Meerwein-Umlagerung wird ein Kation vom Typ (41) erhalten, das Nucleophile zu (209) bzw. (210) addiert.

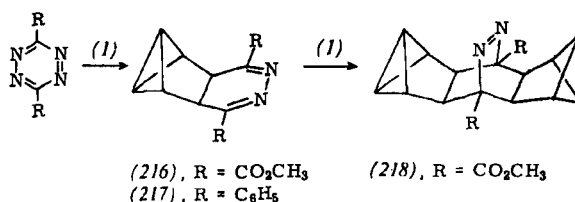


Das *N*-Phenyl-Derivat (201) reagiert mit Essigsäure zwar unter Gerüstumlagerung zu (211), mit Thiophenol jedoch zum unumgelagerten (213). Das Aziridiniumion von (201) lagert sich wegen der weniger guten Abgangsgruppenqualität von NHC₆H₅ – im Vergleich zu NHTos im protonierten (206) – nicht so leicht um, so daß Thiophenol den Dreiring direkt zu (213) öffnet; da Essigsäure weniger nucleophil ist, lagert sich das tetracyclische Gerüst von (201) um, bevor das Nucleophil angreift. Mit noch schwächeren Nucleophilen – etwa bei der Behandlung von (201) mit katalytischen Mengen Silberperchlorat oder Trifluoressigsäure – konkurriert als Nucleophil die Anilino-Gruppe, und es tritt Dimerisierung zu (214) ein.

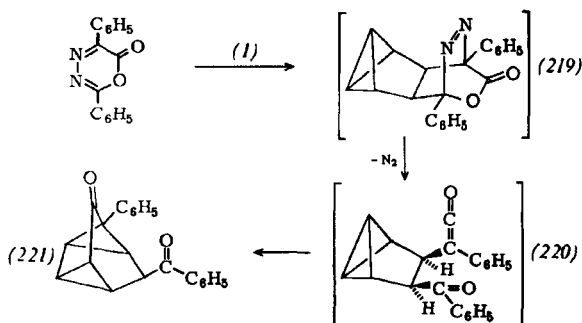
(201) thermolysiert bei 150 °C unter Abbau dreier σ - und Aufbau dreier π -Bindungen zum *N*-Phenylazepin (212)^[101], das auch auf anderem Weg herstellbar ist. Wie *N*-Acylaziridine im Allgemeinen erweitert (204) beim Erhitzen auf 120 °C lediglich den Aziridinring, so daß unter Erhaltung des Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Systems das Oxazolin-Derivat (215) entsteht.

3.4.5. [2+4]-Cycloadditionen: Diels-Alder-Additionen

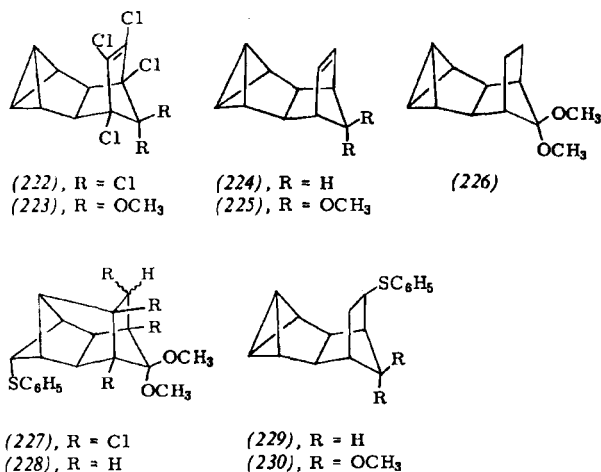
Das energiereiche π -Orbital prädestiniert Benzvalen als gutes Dienophil in Diels-Alder-Additionen mit inversem Elektronenbedarf. 3,6-Bismethoxycarbonyl- und 3,6-Diphenyl-1,2,4,5-tetrazin lagern sich an (1) in der für diese Diene typischen Weise und liefern nach der Stickstoffeliminierung die Dihydropyridazine (216) bzw. (217)^[103]. (216) reagiert mit (1) im Überschuss in einer weiteren Diels-Alder-Addition zur octacyclischen Azoverbindung (218)^[103], deren Konfiguration durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist^[18].



Auch das erst vor kurzem entdeckte 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazin-6-on kann als Dien fungieren^[104]. Mit (1) bildet sich – vermutlich über das Primäraddukt (219) und das daraus in einer $[\sigma_2 + \sigma_2 + \sigma_2]$ -Cycloreversion unter Stickstoffabspaltung hervorgehende Keten (220) – der Tetracyclus (221)^[105]. Im letzten Schritt addiert sich die CC-Doppelbindung der Ketenfunktion in einer neuartigen Cycloaddition an die benachbarte Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung.

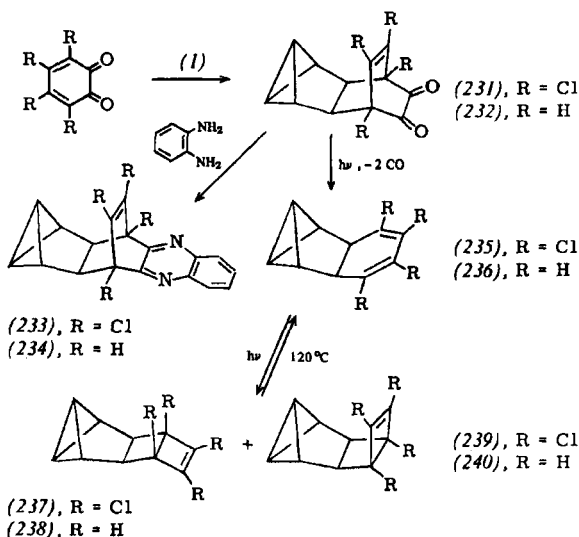


Cyclopentadien reagiert nicht mehr mit (1), Hexachlorcyclopentadien und Tetrachlorcyclopentadienondimethylketal setzen sich jedoch entsprechend der Alderschen *endo*-Regel mit guten Ausbeuten zu den Pentacyclen (222)^[103] bzw. (223) um^[106a]. Deren Chloratome lassen sich mit Natrium in flüssigem Ammoniak bzw. Natrium und *tert*-Butylalkohol unter Bildung von (224) bzw. (225) durch Wasserstoff ersetzen. Die Doppelbindung im Ketal (225) kann mit Diimin reduziert werden, wobei (226) entsteht.

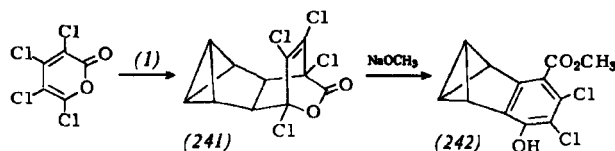


Die Thiophenoladditionen an (223)–(225), wahrscheinlich handelt es sich dabei um Radikalkettenreaktionen, sind besonders bemerkenswert^[106a]. Ausgelöst durch das Phenylthio-Radikal, beginnt die Reaktion bei (223) am Bicyclo[1.1.0]butan-System, setzt sich in einem transanularen Ringschluß unter Einbeziehung der Doppelbindung fort und gibt letztlich den pentacyclischen Thioether (227). Geht man von (225) aus, wird dieser Weg, der dann bei (228) endet, nur noch von etwa der Hälfte der Moleküle beschritten. Der andere Teil addiert Thiophenol an die Doppelbindung zu (230). Das Analogon (229) erhält man als einziges Produkt aus (224) und Thiophenol. Von der sterischen Hinderung durch die *syn*-ständige Methoxygruppe in (223) und (225)

und von dem induktiven Effekt der Chloratome in (223) befreit, ist in (224) die Doppelbindung gegenüber Thiophenol weit reaktiver als die zentrale Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung; dies ist verständlich, betrachtet man die Energien der obersten besetzten Orbitale in Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan (2)^[10] und Norbornen^[13b], die als Modelle für die Teilstrukturen in (224) dienen.



Tetrachlor-*o*-benzochinon reagiert mit (1) momentan, *o*-Benzochinon selbst langsamer^[103]. Die Konfiguration der pentacyclischen α -Diketone (231) und (232) konnte durch NMR-Daten der mit *o*-Phenylendiamin leicht entstehenden Chinoxaline (233) und (234) bewiesen werden. Beim Belichten eliminieren die α -Diketone (232) und (231) je zwei Moleküle CO und ergeben dabei den neuen C₁₀H₁₀-Kohlenwasserstoff (236) bzw. sein Tetrachlor-Derivat (235). Weitere, nun kurzwelligere Bestrahlung führt in elektrocyclischer Reaktion zu den isomeren Cyclobuten-Derivaten (238) und (240) bzw. (237) und (239); bei 120 °C wandeln sich diese wieder in die Edukte (236) bzw. (235) um^[57]. Die Doppelbindungen in (236) übernehmen von Diimin je zwei Wasserstoffatome, entsprechend einem zweiten Syntheseweg für (155)^[72] (vgl. Abschnitt 3.4.3).



α -Pyron reagiert mit (1) nicht; dagegen liefert Tetrachlor- α -pyron mit hoher Ausbeute das Lacton (241), dessen Konfiguration noch nicht ermittelt wurde^[106a]. Bei 150 °C spaltet es in Lösung CO₂ ab und bildet (235). Natriummethanolat in Methanol wandelt (241) unter Öffnung des Lactonrings und HCl-Eliminierung in (242), das erste substituierte Benzobenzvalen (Naphthvalen) um.

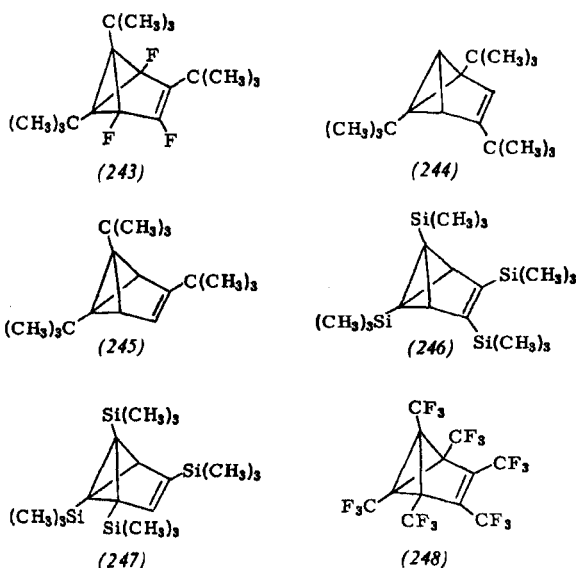
Aus Dithionoxalsäuredimethylester – einem 1,4-Dithia-1,3-butadien – und (1) bildet sich das Diels-Alder-Addukt (242a)^[106b].

4. Substituierte Benzvalene

Obwohl substituierte Benzvalene nicht so leicht zugänglich sind wie (1), kommt ihnen aufgrund der teilweise erheblich veränderten Eigenschaften große Bedeutung zu. Das erste Benzvalen-Derivat überhaupt, das Tri-*tert*-butyl(trifluor)benzvalen (243), wurde von *Viehe et al.*^[1] neben anderen Produkten bei der spontanen Trimerisierung von *tert*-Butyl(fluor)acetylen erhalten. 1,2,4-Tri-*tert*-butylbenzvalen (244) bildet sich beim Belichten von 1,3,5-Tri-*tert*-butylbenzol^[107]; es wandelt sich bei weiterer Bestrahlung zum Teil in das 1,3,6-Isomer (245) um, das auch bei der Photolyse von 1,2,4-Tri-*tert*-butylbenzol^[2] entsteht.

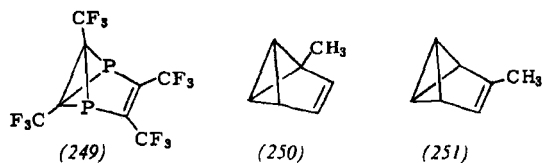


Analog erhält man durch Belichtung von 1,2,4,5-Tetrakis(trimethylsilyl)benzol neben anderen Isomeren die beiden substituierten Benzvalene (246) und (247)^[108]. Hexakis(trifluormethyl)benzol isomerisiert photochemisch zum Benzvalen-Derivat (248)^[109, 110] mit quantitativer Ausbeute; mit ihm sind eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden.

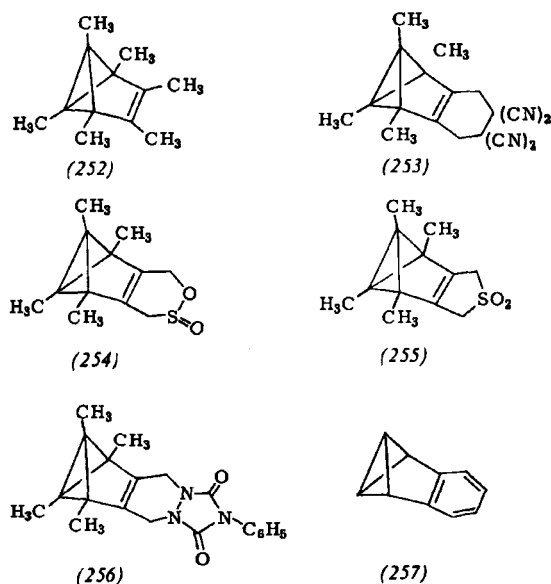


(248) wandelt sich thermisch wieder in Hexakis(trifluormethyl)benzol um^[109], jedoch ist die Aktivierungsenthalpie mit 38.0 kcal/mol^[111] erheblich höher als bei der Isomerisierung von (1) (siehe Abschnitt 3.2.3). (248) reagiert – analog zu (1) – mit Phenylazid zum entsprechenden Triazol^[112]. In Diels-Alder-Additionen setzt sich (248) wegen der durch die Trifluormethylgruppen veränderten elektronischen Situation mit anderen Dienen um als (1): Cyclopentadien^[112], Pyrrol^[112], Butadien^[113] und dessen methylsubstituierte Derivate^[114], Furan und Methylfuran^[114] sowie Cyclobutadien^[115, 116]. 1,3-Cyclohexadien addiert sich nicht an (248), sondern hydriert dessen Doppelbindung^[114]. Ebenfalls im Gegensatz zu (1) ist aus (248) das monomere Ozonid erhältlich^[117], mit dem eine Reihe interessanter Reaktionen ausgeführt wurden^[118]. Aceton-sensibilisierte Belichtung von (248)

in Gegenwart von Dialkylacetylenen führt zu [2+2]-Cycloaddukten^[119].



Photochemisch bildet sich aus Tetrakis(trifluormethyl)-1,4-diphospha-benzvalen (249)^[120], 2- und 3-Methylbenzvalen (250) und (251) entstehen neben etwas Toluol bei der Umsetzung von Methylcyclopentadienyllithium mit Dichlormethan und Methylolithium^[28]. 1-Methylbenzvalen (4) tritt dabei nicht auf, kann aber auf anderen Wegen synthetisiert werden (siehe Abschnitte 3.1 und 3.2.2).

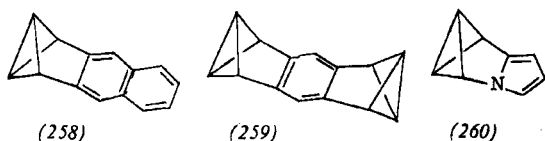


Hexamethylbenzvalen (252) wird als Zwischenstufe bei der thermischen Isomerisierung von Hexamethylprisman zu Hexamethylbenzol vermutet^[121]. Seine Derivate (253)^[122], (254)^[123], (255)^[123] und (256)^[124] wurden von *Hogeveen et al.* aus 1,2,5,6-Tetramethyl-3,4-bismethylen-tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan durch Reaktion mit Tetracyanethen, Schwefeldioxid bzw. dem Triazolindion (40) hergestellt.

Benzobenzvalen (Naphthalen) (257) wird analog zur Synthese von (1) aus dem Indenylanion durch Umsetzung mit Chlorcarben gewonnen^[4]. Der Mechanismus seiner Bildung^[29] sowie seiner Ag⁺- und Cu-katalysierten Umlagerung^[34] in Naphthalin bzw. Benzofulven wurde untersucht. (257) ist thermisch stabiler als (1); es lagert in CCl₄ bei 80 °C mit einer Halbwertszeit von ca. 30 h in Benzofulven um^[4]. Säuren addieren sich an eine seitliche Bicyclo[1.1.0]butan-Bindung von (257)^[4]. Unter den Bedingungen einer Radikalreaktion wirkt Thiophenol nicht auf (257) ein^[57, 71].

Die Anthracen-Isomere (258) und (259) gehen analog zu (257) aus dem Dianion des *s*-Indacens durch Reaktion mit Chlorcarben hervor^[125]. Mit dieser Methode erhielt man auch den Heterocyclen (260) aus dem 4-Azapentalenylan-

ion^[126]. Bei der Thermolyse lagert (258) in Fulveno[*b*]naphthalin und (259) über die Stufe eines Benzvalenobenzofulvens in ein Gemisch aus 1,5- und 1,7-Bismethylendihydro-s-indacen um^[125].



Weitere substituierte Benzvalene lassen sich von (1) ausgehend herstellen: die Benzvalenylsulfone (55) und (57) (siehe Abschnitt 3.3.4) und das Naphthalen (242) (siehe Abschnitt 3.4.5).

5. Rückblick und Ausblick

Die Fülle der besprochenen Befunde legt ein beredtes Zeugnis davon ab, daß Benzvalen, obwohl erst vor kaum mehr als einer Dekade entdeckt, nicht nur eine Kuriosität in der Kohlenwasserstoffchemie darstellt. Voraussetzung dafür, daß sich die Chemie dieses Valenzisomers des Benzols so entwickelte, war die gute Verfügbarkeit und die hohe Reaktivität; sie ermöglichte die Synthese einer Vielfalt neuer Kleinringpolycyclen. Darüber hinaus sind eine Reihe reaktiver Zwischenstufen und die Mechanismen zahlreicher Umlagerungen per se von Interesse. Weiterhin wurden am Benzvalen selbst und einigen Folgeprodukten durch spektroskopische Messungen Effekte gefunden, die wahrscheinlich auf Wechselwirkungen zwischen σ - und π -Systemen bzw. zwischen zwei σ -Systemen beruhen; ein genaueres Verständnis dieser Effekte könnte zur Erklärung bindungstheoretischer Fragen beitragen.

Diese Arbeit ist aber bestimmt kein Abschlußbericht! Einerseits ist das Synthesepotential der neuen Verbindungen noch nicht völlig ausgeschöpft; andererseits gehören fast alle der bisher mit Benzvalen umgesetzten Reaktionspartner zu den klassischen Doppelbindungsreagentien, so daß nun weitere Substrate zu suchen sind, die, obwohl möglicherweise gegenüber gewöhnlichen Olefinen inert, die besondere Reaktivität der Benzvalendoppelbindung nutzen können.

Die am Bicyclo[1.1.0]butan-System des Benzvalens bzw. seiner Folgeprodukte angreifenden Reaktionspartner sind nicht sehr zahlreich; dies liegt daran, daß die Chemie der Bicyclo[1.1.0]butane nicht systematisch untersucht ist. Als Ursache dafür muß man, von wenigen Ausnahmen abgesehen, die Probleme bei der Synthese von Verbindungen dieses Typs anführen. Über das Benzvalen sind nun viele Derivate des Bicyclo[1.1.0]butans gut zugänglich, was die Forschungsaktivität auch auf diesem Gebiet erheblich fördern sollte.

Das Beispiel Benzvalen zeigt, daß die Chemie der Kleinringkohlenwasserstoffe auch heute noch keineswegs nur die Spielwiese antiquierter Esoteriker ist; nicht selten wurden wichtige Erkenntnisse in der Chemie gerade durch kleine und einfache Moleküle erzielt.

Mein Dank gilt den an unseren Untersuchungen mit Begeisterung beteiligten Mitarbeitern Dipl.-Chem. H. Leininger, Dipl.-Chem. R. Lang, Dipl.-Chem. E. Brunn, Dipl.-Chem. S. Brengel, Lehramtsanwärter R. Herbert, Frau G. Brüntrup,

Frau M. Lechner, Frau G. Freitag und Frau P. Kemmer. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich auch im Namen der Mitarbeiter für großzügige finanzielle Förderung. Den zur Herstellung von (1) notwendigen Dimethylether stellte dankenswerterweise die Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG zur Verfügung.

Eingegangen am 20. Oktober 1980 [A 367]

- [1] H. G. Viehe, R. Merényi, J. F. M. Oth, J. R. Senders, P. Valange, *Angew. Chem.* 76, 922 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 3, 755 (1964).
- [2] K. E. Wiltzsch, L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4004 (1965).
- [3] K. E. Wiltzsch, J. S. Ritscher, L. Kaplan, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1031 (1967).
- [4] T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 3782 (1971).
- [5] T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. Carnahan, *Org. Synth.* 53, 157 (1973).
- [6] M. D. Newton, J. M. Schulman, M. M. Manus, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 17 (1974), zit. Lit.
- [7] W. L. Jorgensen, W. T. Borden, *Tetrahedron Lett.* 1975, 223; W. L. Jorgensen, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3082 (1975).
- [8] D. W. T. Griffith, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, *J. Mol. Spectrosc.* 58, 427 (1975).
- [9] K. B. Wiberg, *Adv. Alicyclic Chem.* 2, 185 (1968).
- [10] P. Bischof, R. Gleiter, E. Müller, *Tetrahedron* 32, 2769 (1976).
- [11] P. J. Harman, J. E. Kent, T. H. Gan, J. B. Peel, G. D. Willet, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 943 (1977).
- [12] R. Gleiter, *Top. in Curr. Chem.* 86, 197 (1979).
- [13] a) P. Bischof, E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 53, 1677 (1970); b) P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *ibid.* 52, 1745 (1969).
- [14] P. Bischof, R. Gleiter, R. T. Taylor, A. R. Browne, L. A. Paquette, *J. Org. Chem.* 43, 2391 (1978).
- [15] R. D. Suenram, M. D. Harmony, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4506 (1973).
- [16] R. R. Karl, Jr., S. H. Bauer, *J. Mol. Struct.* 25, 1 (1975).
- [17] K. W. Cox, M. D. Harmony, G. Nelson, K. B. Wiberg, *J. Chem. Phys.* 50, 1976 (1969).
- [18] H. Irngartinger, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 91, 750 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 694 (1979).
- [19] R. D. Suenram, M. D. Harmony, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5915 (1972).
- [20] D. W. T. Griffith, J. E. Kent, M. F. O'Dwyer, *Aust. J. Chem.* 28, 1397 (1975).
- [21] H. F. Shurvell, D. W. T. Griffith, J. E. Kent, *J. Raman Spectrosc.* 2, 147 (1974).
- [22] M. Christl, G. Brüntrup, *Chem. Ber.* 107, 3908 (1974).
- [23] M. Christl, *Chem. Ber.* 108, 2781 (1975).
- [24] M. Christl, R. Herbert, *Org. Magn. Reson.* 12, 150 (1979).
- [25] Übersicht: U. Burger, *Chimia* 33, 147 (1979).
- [26] G. L. Closs, R. B. Larrabee, *Tetrahedron Lett.* 1965, 287.
- [27] R. J. Roth, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4770 (1972).
- [28] a) U. Burger, G. Gandillon, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4281; b) U. Burger, G. Gandillon, J. Mareda, *Helv. Chim. Acta* 64, 844 (1981).
- [29] U. Burger, F. Mazenod, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2881.
- [30] E. Hüchel, *Z. Elektrochem.* 43, 752 (1937).
- [31] H. G. Viehe, *Angew. Chem.* 77, 768 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 746 (1965).
- [32] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81, 797 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 781 (1969).
- [33] U. Burger, F. Mazenod, *Tetrahedron Lett.* 1977, 1757.
- [34] U. Burger, F. Mazenod, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2885.
- [35] T. J. Katz, C. A. Renner, unveröffentlichte Ergebnisse, zitiert in M. G. Hutchings, J. B. Johnson, W. G. Klempner, R. R. Knight III, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 7126 (1977).
- [36] L. A. Paquette, G. Zon, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 203, 215, 224 (1974).
- [37] a) R. D. Suenram, M. D. Harmony, *J. Chem. Phys.* 58, 5842 (1973); b) R. D. Suenram, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 4869 (1975).
- [38] N. J. Turro, C. A. Renner, T. J. Katz, K. B. Wiberg, H. A. Connon, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4133.
- [39] S. W. Benson: *Thermochemical Kinetics*, 2. Aufl., Wiley, New York 1976.
- [40] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1294 (1975).
- [41] G. Faorni, C. Rubino, R. Todeschini, *J. Mol. Struct.* 53, 267 (1979).
- [42] M. J. S. Dewar, S. Kirschner, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2932 (1975).
- [43] J. J. C. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 5177 (1977).
- [44] J. Athara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 51, 1788 (1978).
- [45] Übersicht: D. Bryce-Smith, A. Gilbert, *Tetrahedron* 32, 1309 (1976).
- [46] M. Christl, U. Heinemann, W. Kristof, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2299 (1975).
- [47] P. Lechtken, R. Breslow, A. H. Schmidt, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3025 (1973).
- [48] C. A. Renner, T. J. Katz, J. Pouliquen, N. J. Turro, W. H. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 2568 (1975).

- [49] J. M. Blair, D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc. London 1957, 287.
- [50] D. Bryce-Smith, H. C. Longuet-Higgins, Chem. Commun. 1966, 593.
- [51] L. Kaplan, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc. 90, 3291 (1968).
- [52] H. R. Ward, J. S. Wishnok, J. Am. Chem. Soc. 90, 1085, 5353 (1968).
- [53] E. Müller, Chem. Ber. 108, 1394 (1975).
- [54] L. Kaplan, D. J. Rausch, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc. 94, 8638 (1972), zit. Lit.
- [55] K. B. Wiberg, G. Szeimies, J. Am. Chem. Soc. 92, 571 (1970).
- [56] M. Christl, R. Lang, R. Herber, G. Freitag, Angew. Chem. 92, 465 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 457 (1980).
- [57] M. Christl, G. Freitag, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [58] R. J. Roth, A. B. Woodside, Synth. Commun. 10, 645 (1980).
- [59] R. J. Roth, Synth. Commun. 9, 751 (1979).
- [60] R. J. Roth, T. J. Katz, J. Org. Chem. 45, 961 (1980).
- [61] T. J. Katz, N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973).
- [62] B. M. Trost, R. M. Cory, J. Am. Chem. Soc. 93, 5572 (1971); B. M. Trost, R. M. Cory, P. H. Scudder, H. B. Neubold, J. Am. Chem. Soc. 95, 7813 (1973).
- [63] a) N. J. Turro, C. A. Renner, W. H. Waddell, T. J. Katz, J. Am. Chem. Soc. 98, 4320 (1976); b) N. J. Turro, V. Ramamurthy, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 173 (1979).
- [64] B. M. Trost, R. M. Cory, J. Am. Chem. Soc. 93, 5573 (1971).
- [65] B. M. Trost, P. H. Scudder, R. M. Cory, N. J. Turro, V. Ramamurthy, T. J. Katz, J. Org. Chem. 44, 1264 (1979).
- [66] L. A. Paquette, G. R. Allen, Jr., M. J. Broadhurst, J. Am. Chem. Soc. 93, 4503 (1971).
- [67] T. J. Katz, K. C. Nicolaou, J. Am. Chem. Soc. 96, 1948 (1974).
- [68] W. A. Smit, N. S. Zefirov, I. V. Bodrikov, M. Z. Krimer, Acc. Chem. Res. 12, 282 (1979).
- [69] M. U. Bombala, S. V. Ley, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1979, 3013.
- [70] H. Leininger, geplante Dissertation, Universität Würzburg 1981.
- [71] G. Szeimies, A. Schloßer, F. Philipp, P. Dietz, W. Mickler, Chem. Ber. 111, 1922 (1978).
- [72] R. Herber, M. Christl, Chem. Ber. 112, 2012 (1979).
- [73] Übersicht: K. Griesbaum, Angew. Chem. 82, 276 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 273 (1970).
- [74] R. Aumann, H. Wörmann, Chem. Ber. 112, 1233 (1979).
- [75] R. M. Moriarty, K.-N. Chen, J. L. Flippen, J. Am. Chem. Soc. 95, 6489 (1973).
- [76] D. M. Lemal, K. S. Shim, Tetrahedron Lett. 1964, 3231.
- [77] U. Szeimies-Seebach, J. Harnisch, G. Szeimies, M. Van Meerssche, G. Germain, J.-P. Declercq, Angew. Chem. 90, 904 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 848 (1978).
- [78] H. Leininger, M. Christl, Angew. Chem. 92, 466 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 458 (1980).
- [79] M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, Chem. Ber. 111, 2307 (1978).
- [80] E. Brunn, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1980.
- [81] M. Christl, G. Freitag, G. Brüntrup, Chem. Ber. 111, 2320 (1978).
- [82] M. Christl, G. Freitag, Angew. Chem. 88, 508 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 493 (1976).
- [83] H. Prinzbach, H. Babsch, H. Fritz, Tetrahedron Lett. 1976, 2129.
- [84] H. Volz, J.-H. Shin, H. Prinzbach, H. Babsch, M. Christl, Tetrahedron Lett. 1978, 1247.
- [85] G. W. Klumpp, J. J. Vrieling, Tetrahedron Lett. 1972, 539.
- [86] R. T. Taylor, L. A. Paquette, Tetrahedron Lett. 1976, 2741.
- [87] R. Lang, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1979 und geplante Dissertation.
- [88] M. Christl, M. Lechner, Angew. Chem. 87, 815 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 765 (1975).
- [89] R. T. Taylor, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 99, 5824 (1977).
- [90] R. T. Taylor, L. A. Paquette, Angew. Chem. 87, 488 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 496 (1975).
- [91] L. A. Paquette, R. T. Taylor, Tetrahedron Lett. 1976, 2745.
- [92] M. Christl, R. Lang, M. Lechner, Liebigs Ann. Chem. 1980, 980.
- [93] E. E. Waali, W. M. Jones, J. Am. Chem. Soc. 95, 8114 (1973).
- [94] G. E. Gream, L. R. Smith, J. Meinwald, J. Org. Chem. 39, 3461 (1974); L. R. Smith, G. E. Gream, J. Meinwald, ibid. 42, 927 (1977).
- [95] M. Christl, R. Herber, Chem. Ber. 112, 2022 (1979).
- [96] K. A. Zaklika, B. Kaskar, A. P. Schaap, J. Am. Chem. Soc. 102, 386 (1980), zit. Lit.
- [97] C. W. Jefford, A. F. Boschung, Helv. Chim. Acta 57, 2257 (1974).
- [98] M. Christl, Angew. Chem. 85, 666 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 660 (1973).
- [99] M. Christl, E. Brunn, Angew. Chem. 93, 474 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 5 (1981).
- [100] F.-G. Klärner, persönliche Mitteilung; B. Muskulus, Diplomarbeit, Universität Bochum 1978.
- [101] M. Christl, H. Leininger, Tetrahedron Lett. 1979, 1553.
- [102] Die in [101] für (208) angegebene *exo,exo*-Stereochemie bedurfte der Revision.
- [103] M. Christl, H.-J. Lüddecke, A. Nagyrevi-Neppel, G. Freitag, Chem. Ber. 110, 3745 (1977).
- [104] W. Steglich, E. Buschmann, G. Gansen, L. Wilschowitz, Synthesis 1977, 252.
- [105] U. Jordan, S. Brengel, M. Christl, Angew. Chem., im Druck.
- [106] a) S. Brengel, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1980; b) K. Hartke, G. Henssen, T. Kessel, Liebigs Ann. Chem. 1980, 1665.
- [107] I. E. Den Besten, L. Kaplan, K. E. Wilzbach, J. Am. Chem. Soc. 90, 5868 (1968).
- [108] R. West, M. Furue, V. N. M. Rao, Tetrahedron Lett. 1973, 911.
- [109] M. G. Barlow, R. N. Haszeldine, R. Hubbard, Chem. Commun. 1969, 202; J. Chem. Soc. C 1970, 1232.
- [110] D. M. Lemal, J. V. Staros, V. Austel, J. Am. Chem. Soc. 91, 3373 (1969).
- [111] D. M. Lemal, L. H. Dunlap, Jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 6562 (1972).
- [112] M. G. Barlow, G. M. Harrison, R. N. Haszeldine, R. Hubbard, M. J. Ker-shaw, D. R. Woodward, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 2010.
- [113] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, Y. Hanzawa, M. Honda, Tetrahedron Lett. 1975, 3819.
- [114] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, Y. Hanzawa, M. Honda, Y. Iitaka, T. Date, Tetrahedron Lett. 1976, 2545.
- [115] R. N. Warrenner, E. E. Nunn, M. N. Paddon-Row, Tetrahedron Lett. 1976, 2639.
- [116] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, Y. Hanzawa, M. Honda, W. Miyashita, Y. Iitaka, Tetrahedron Lett. 1977, 1795.
- [117] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, Y. Hanzawa, M. Honda, Y. Iitaka, Tetrahedron Lett. 1975, 3001.
- [118] S. Masamune, T. Machiguchi, M. Aratani, J. Am. Chem. Soc. 99, 3524 (1977); Y. Kobayashi, Y. Hanzawa, Y. Nakanishi, Tetrahedron Lett. 1977, 3371; Y. Kobayashi, Y. Hanzawa, Y. Nakanishi, T. Kashiwagi, ibid. 1978, 1019; Y. Kobayashi, Y. Hanzawa, W. Miyashita, T. Kashiwagi, T. Nakano, I. Kumadaki, J. Am. Chem. Soc. 101, 6445 (1979).
- [119] Y. Kobayashi, I. Kumadaki, A. Ohsawa, Y. Hanzawa, M. Honda, Tetrahedron Lett. 1976, 2703.
- [120] Y. Kobayashi, S. Fujino, H. Hamana, I. Kumadaki, Y. Hanzawa, J. Am. Chem. Soc. 99, 8511 (1977).
- [121] J. F. M. Oth, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 87, 1185 (1968).
- [122] H. Hogeveen, P. W. Kwant, J. Org. Chem. 39, 2624 (1974).
- [123] R. F. Heldeweg, H. Hogeveen, J. Am. Chem. Soc. 98, 2341 (1976).
- [124] H. Hogeveen, W. F. J. Huurdeman, J. Am. Chem. Soc. 100, 860 (1978).
- [125] G. Gandillon, B. Bianco, U. Burger, Tetrahedron Lett. 22, 51 (1981).
- [126] U. Burger, F. Dreier, Helv. Chim. Acta 62, 540 (1979).