

Dissertation der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Beiträge zur Chemie des Bicyclo[1. 1. 1]pentans

von

Uwe Bunz

aus

Neheim-Hüsten

1990

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 12 (3) der
Promotionsordnung vom 5. 3. 1981 betreut von
Prof. Dr. G. Szeimies.

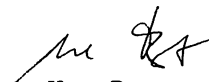


HS 142 / 933

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte
Hilfe angefertigt.

München, den 4.10.1990


Uwe Bunz

Dissertation eingereicht am: 4.10.1990

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 19.11.1990

Diese Arbeit entstand vom Februar 1988 bis Mai 1990 unter Anlei-
tung von Prof. Dr. Günter Szeimies am Institut für Organische
Chemie der Universität München.

Meinem Lehrer, Herrn Szeimies, danke ich für die mir überlasse-
nen Freiräume in der experimentellen Arbeit, sowie seine stete
Bereitschaft zur kritischen Diskussion und sein stetig förderndes
Interesse am Fortgang dieser Dissertation.

Ich möchte all denen danken, die privat oder fachlich zum Gelin-
gen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Dr. Manfred Kämper vom Anorganischen Institut danke
ich für die sehr großzügige Überlassung von Hochdruck-Geräten,
ohne die die Disulfid-Additionen nur schwer möglich gewesen wä-
ren, sowie für viele - nicht nur chemisch - engagierte Diskussio-
nen.
- Herrn Dr. Polborn danke ich für die Anfertigung dreier Röntgen-
strukturen.
- Herrn Paul Sailer (ETH-Zürich) für die sehr aufwendige Rönt-
genstruktur des Grundkörper-Propellans.
- Herrn Prof. Ermer für die Röntgenstruktur einer Disäure.
- Herrn Prof. Gleiter und seinem Team (Universität Heidelberg)
für die Aufnahme von Photoelektronenspektren.
- Für die Aufnahme von Hochfeld-NMR-Spektren seien Frau Dipl.
Chem. Seiberlich, Frau Dipl. Chem. Thomann, Herrn Dr. Karaghi-
ossoff, Herrn Dr. Lerche, Herrn Kundu gedankt, sowie ganz be-
sonders Herrn Ph. D. David Stephenson, der mit großer Geduld
mehrere INADEQATE-Spektren für mich anfertigen konnte.
- Herrn Huber und seinem Team für die rasche und zuverlässige
Aufnahme von ^{13}C -NMR- und IR-Spektren.

-Für die Aufnahmen der Massenspektren sei Herrn Seidel und Herrn Dr. Seligmann (Pharmazeutisches Institut) gedankt.

- Meinen Forschungspraktikanten Thomas Müller, Herbert Hommer, Fabian Kurth und Tom Schilling für tatkräftige Mithilfe bei dem experimentellen Programm.

-Herrn Schulz und Frau Schwarz für die rasche Durchführung auch schwieriger Elementaranalysen.

-Maria N. P. Kormali für die großzügige Überlassung einer Charge Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan sowie von Diacetylbicyclo[1.1.1]pentan und Diacetyltricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan.

-Meinen Freunden und Kollegen im Arbeitskreis Szeimies.

-Susi Glück, Stephen Hashmi und Henry Giera für die Suche nach lästigen Tippfehlern im Typoskript.

-Sowie *at last but not at least* meiner Mutter, die mein Studium durch großzügige Finanzierung erst ermöglicht hat.

- I -

Inhalt

A. Einleitung und Problemstellung	1
1. Einleitung	1
2. Problemstellung	23
B. Allgemeiner Teil	25
1. Tricyclo[1.1.1.0 ^{1,3}]pentan (7): Synthese und Struktur	25
1.1. Solvensfreies 7	25
1.2. Methylbromid-freies 7	27
1.3. Struktur von 7	28
2. Reaktion von 7 mit organischen Disulfiden	34
2.1. Resultate	34
2.2. Diskussion	37
3. Verkürzte Bindungen in Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten	38
3.1. Einführung	38
3.2. Röntgenstruktur des Thioethers 11c und des Bis-sulfons 11h	39
3.3. MNDO-Rechnungen an gekoppelten Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten	41
4. Reaktion von 7 mit organischen Halogeniden	44
4.1. Einführung	44
4.2. Resultate	44
4.3. Diskussion	49
5. Synthese der Bicyclo[1.1.1]pentylacetylene	55
5.1. Einführung	55
5.2. Monoacetylene	55
5.3. 1,3-Bisacetylene des Bicyclo[1.1.1]pentans	61
5.4. Haykupplungen	68

5.5. Röntgenstruktur von 34a	70
5.6. Versuchte Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung von 27a mit 31b	72
6. Das Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüst, ein ausgezeichnetes Relais für π/σ -Konjugation	74
6.1. Einführung	74
6.2. Ergebnisse und Diskussion	75
7. 1,3-Dilithiobicyclo[1.1.1]pentan und seine 2-sub- stituierten sowie methylenverbrückten Derivate	83
7.1. Einführung	83
7.2. Ergebnisse am Grundkörper 7	84
7.3. Resultate der Reduktion substituierter [1.1.1]Propellane	89
7.4. Bicyclo[1.1.0]butane:	95
7.5. Diskussion	96
7.6. Weitere Lithium-substituierte Bicyclo- [1.1.1]pentane	103
8. IR- und NMR-spektroskopische Eigenschaften der Bicyclo[1.1.1]pentane	105
8.1. Infrarot-Spektren	105
8.2. Kernresonanzspektren	107
9. Bicyclo[1.1.1]pentychlorcarben: Erzeugung und Umlagerung	111
9.1. Einführung	111
9.2. Resultate	112
9.3. Interpretation des Reaktionsverlaufes	118
9.4. Reaktion von [1'-D]-1r und Trichlormethyl- bicyclo[1.1.1]pentan (111) mit Methyllithium	122
9.5. Abfangversuche in Gegenwart von 2,5-Dimethylfuran und Cyclopenten	124

Experimenteller Teil

1. Allgemeines	126
1.1. Analytik	126
1.2. Arbeitsweise	127
1.3. Synthese der Ausgangsmaterialien	127
1.4. Bestrahlungsapparatur	127
2. Synthesen des Tricyclo[1.1.1.0 ^{1,3}]pentans (7)	128
2.1. Synthese mit Methyllithium	128
2.2. Darstellung solvensfrei	129
3. Umsatz von Tricyclo[1.1.1.0 ^{1,3}]pentan (7) mit Disulfiden	130
3.1. Allgemeine Vorschrift	130
3.2. Umsatz von 7 mit Diethyldisulfid (18b)	131
3.3. Umsatz von 7 mit Dimethyldisulfid (18a)	132
3.4. Umsatz von 7 mit Diphenyldisulfid (18d)	135
3.5. Umsatz von 7 mit 3,3'-Dithiobis(propansäure- diethylester) (18e)	136
4. Photolyse des Propellans (7) mit organischen Halogeniden	137
4.1. Umsatz von 7 mit 1,1,1-Trichlorethan	137
4.2. Umsatz von 7 mit 1,1-Dichlorethan	139
4.3. Umsatz von Tetracyclo[5.1.0.0 ^{1,6} .0 ^{2,7}]octan (9) mit 1,1-Dichlorethan	141
4.4. Umsatz von 7 mit 1,1,2-Tribromethan	142
4.5. Umsatz von 7 mit 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetra- chlorethan	143
4.6. Umsatz von 7 mit tert.-Butylbromid	144
4.7. Umsatz von 7 mit Iodmethan	144
4.8. Umsatz von 7 mit Bromoform	146
4.9. Umsatz von 7 mit Dichlormethan.	146

5. Darstellung der Bis(1-chlor-1-vinyl)bicyclo[1.1.1]pentane	148
5.1. 1,3-Bis(1-chlor-1-vinyl)bicyclo[1.1.1]pentan (1y)	148
5.2. 1,7-Bis(1-chlor-1-vinyl)tricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]octan (12f)	149
6. Darstellung der Bicyclo[1.1.1]pentylacetylene durch HX-Eliminierung und Kupplung	150
6.1. Bicyclo[1.1.1]pent-1-ykethin (26a)	150
6.2. 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pent-3-ykethin (27a)	151
6.3. (1-Chlorbicyclo[1.1.1]pent-3-yl)ethin (26b)	152
6.4. (3-Chlor-1',1''-bisbicyclo[1.1.1]pent-3'-yl)-ethin (27b)	152
6.5. 1-Bicyclo[1.1.1]pentylpropiolsäure (26c)	153
6.6. 1-Tricyclo[4.2.0.0 ^{2,6}]octylethin (28)	154
6.7. 1,3-Diethinylbicyclo[1.1.1]pentan (31a)	155
6.8. 1,3-Bis(bromethinyl)bicyclo[1.1.1]pentan (31b)	156
6.9. 1,7-Diethinyltricyclo[4.2.0.0 ^{2,6}]octan (32)	157
6.10. 1,4-Di(bicyclo[1.1.1]pent-1-yl)buta-1,3-diin (34a) durch Hay-Kupplung	158
6.11. Di(1-chlorbicyclo[1.1.1]pent-3-yl)buta-1,3-diin (34b) durch Hay-Kupplung	159
6.12. Di(3,1'-bisbicyclobicyclo[1.1.1]pent-1-yl)buta-1,3-diin (35) durch Hay-Kupplung	160
6.13. Versuchte Cadiot Chodkiewicz-Kupplung von 27a mit 31b: Bicyclo[1.1.1]pent-1,3-ylen-di-((1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-buta-1,3-diin) (36)	161
7. Reduktionen und Oxidationen	162
7.1. Bicyclo[1.1.1]pentan (1a)	162

7.2. 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11b)	162
7.3. 1,3-Bismercaptopbicyclo[1.1.1]pentan (1n)	163
7.4. 3,3'-Bismercpto-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11g)	163
7.5. 1,3-Bis(methylsulfonyl)bicyclo[1.1.1]pentan (1o)	164
7.6. 3,3'-Bis(methylsulfonyl)-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11h)	165
8. Lithium-substituierte Bicyclo[1.1.1]pentane	166
8.1. Erzeugung und Funktionalisierung des 1,3-Dilithiobicyclo[1.1.1]pentans (1aa)	166
8.1.1. 1,3-Dilithiobicyclo[1.1.1]pentan (1aa)	166
8.1.2. 1,3 Bis(trimethylsilyl)bicyclo[1.1.1]pentan (1bb)	167
8.1.3. Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-dicarbonsäure (1b)	169
8.1.4. 1,3-Dideuteroibicyclo[1.1.1]pentan (1cc)	170
8.1.5. Umsetzung mit Benzaldehyd	170
8.1.6. Umsetzung mit Dimethyldisulfid	172
8.2. Erzeugung und Funktionalisierung von 1,3-Dilithio-2-(n-pentyl)-bicyclo[1.1.1]pentan (40a)	172
8.2.1. Erzeugung von 40a und Protonierung zum 2-(n-Pentyl)bicyclo[1.1.1]pentan (40b)	172
8.2.2. 2-(n-Pentyl)bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-dicarbonsäure (40c)	173
8.3. Erzeugung und Funktionalisierung von 1,6-Dilithiotricyclo[3.2.0.0 ^{2,6}]heptan (41a)	174
8.3.1. Tricyclo[3.2.0.0 ^{2,6}]heptan (41b)	174
8.3.2. 1,6-Bistrimethylsilyl-tricyclo[3.2.0.0 ^{2,6}]heptan (41c)	175

8.4. Erzeugung und Funktionalisierung von	176
1,7-Dilithiotricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]octan (12h)	176
8.4.1. Tricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]octan (12g)	176
8.4.2. 1,7-Bistrimethylsilyl-tricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]-octan (12i)	176
8.4.3. Tricyclo[4.2.0.0 ^{2,7}]octan-1,7-dicarbon-säure (12j)	177
8.5. Umsatz von Bicyclo[1.1.0]butanen mit 14	
8.5.1. Umsatz von Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]heptan (42) mit 14	178
8.5.2. Umsatz von 1,1'-Bistricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]-heptan (43) mit 14	178
8.6. 3,3'-Dilithio-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11s)	179
8.6.1. 3,3'-Bistrimethylsilyl-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]-pentyl (11q)	179
8.6.2. 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentyl-3,3'-dicarbonsäure (11t)	179
8.7. Di-(3-methylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-keton (51)	180
9. Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylchlorcarben: Erzeugung und Umlagerung	181
9.1. Reaktion von 1r mit Methylolithium	181
9.2. Reaktion des Trichlormethylbicyclo[1.1.1]-pentans (11i) mit Methylolithium	184
9.3. 1,3-Dimethyl-2-oxabicyclo[3.1.0]hex-3-en-〈6-spiro-2〉-1-chlorbicyclo[2.1.1]hexan (56)	184
9.4. Bicyclo[3.1.0]hexan-〈6-spiro-2〉-1-chlorbi-cyclo[2.1.1]-hexan (57)	185
9.5. Abfangversuche mit Phenanthren und Acenaphthylen	186

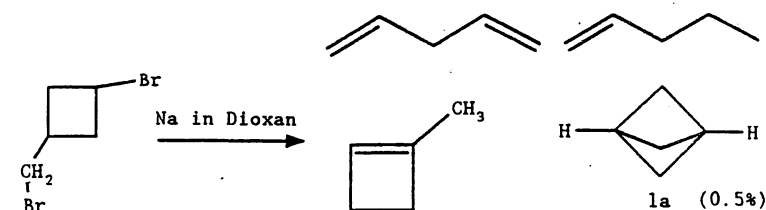
9.6. Darstellung und Umsetzung des	187
(Deuterodichlormethyl)bicyclo[1.1.1]-pentan	
Anhang	
1. Röntgenstrukturanalyse von 7	188
2. Röntgenstrukturanalyse von 11c und von 11h	193
3. Röntgenstrukturanalyse von 34a	202
Zusammenfassung	205
Literaturverzeichnis	208

A. Einleitung und Problemstellung

1. Einleitung

Bei der Durchsicht der Literatur über Bicyclo[1.1.1]pentan (1) fällt eine ausgeprägte Strukturierung auf, das Gebiet läßt sich in drei Themenkreise ordnen: Zum einen den synthetisch-präparativen Sektor, der sich mit dem Aufbau des Gerüsts, seiner Derivate und seiner Folgechemie befaßt, auf der anderen Seite die theoretische Behandlung, die MO-Rechnungen auf der Basis semiempirischer und *ab initio* -Methoden, welche wesentliche chemische und physikalische Eigenschaften vorhersagen, und schließlich dazwischen spektroskopische Arbeiten, die vorgenannte Eigenschaften an Modellverbindungen durch Vermessung studieren.

Zum erstenmal wurde **1a**, das kleinste bicyclische Gerüst ohne Nullbrücke, 1964 von Wiberg, Connor und Lampman¹ dargestellt. Schlüsselschritt ihrer Synthese war dabei die cyclisierende Enthalogenierung von 1-Brom-3-brommethylcyclobutan mit Natrium



in Dioxan, die **1a** neben 1,4-Pentadien, Methylcyclobuten und Penten in 0.5% Ausbeute lieferte. Als besser aber erwies es sich, die Enthalogenierung des Dibromides mit Natrium-Naphthalid in

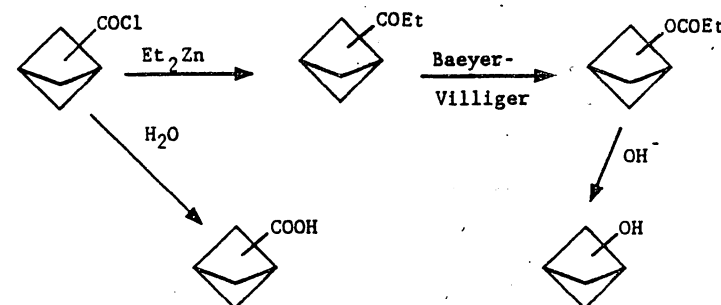
Glyme², oder elektrochemisch in HMPT³ durchzuführen. Dabei entstand **1a** in 6.5% bzw. 13% Ausbeute. Auch hier waren Nebenprodukte 1,4-Pentadien und Methylcyclobuten, die durch Brom-Addition abgetrennt wurden. Das so erhaltene Rohprodukt mußte zweimal(!) im präparativen Maßstab gaschromatographiert werden, um etwa 250-300 mg reines Bicyclo[1.1.1]pentan **1a** gewinnen zu können. Wahrlich aufwendig!

Das Protonenresonanzspektrum von **1a** zeigt zwei Singuletts im Integralverhältnis 1:3, die CH₂-Gruppen sind nicht mit den Brückenkopfprotonen gekoppelt. Dies ist eine Folge der gegenseitigen Orientierung der beiden Protonensorten zueinander; bei einem Diederwinkel von 90° werden die vicinalen Kopplungen (Karplus-Beziehung) minimal.

Die Fernkopplung zwischen den beiden Brückenkopfprotonen ermittelte man durch Auswertung der ¹³C-Satelliten im Protonenresonanzspektrum zu 18 Hz, was einen exzeptionell großen Wert für eine Kopplung über vier Bindungen darstellt (s.u.)¹.

Durch Cyclisierung von 1-Brom-3-brommethyl-3-methylcyclobutan erhielt Wiberg auf dieselbe Weise und in ähnlichen Ausbeuten wie im Fall von **1a** das 1-Methylbicyclo[1.1.1]pentan, dessen radikalische Chlorierung mit *tert*-Butylhypochlorit machte einzig das 1-Chlor-methylbicyclo[1.1.1]pentan in 7% Ausbeute zugänglich^{1b}; die sekundären und tertiären Wasserstoffe des Käfigs erwiesen sich als nahezu inert gegen Abstraktion unter diesen Bedingungen. Eine kongruente Beobachtung wurde gemacht, wenn man ein 1:1-Gemisch aus **1a** und Cyclohexan unter Belichtung mit einem Unterschub an elementarem Chlor behandelte: Nur Cyclohexan nahm unter diesen Bedingungen Chlor auf². Der Reaktivitätsunterschied zwischen der aktivsten Position in **1a** und Cyclohexan betrug nach Angabe der Autoren mindestens zwei Zehnerpotenzen. Wurde **1a** in reinem *tert*-Butylhypochlorit photolysiert, so isolierte man

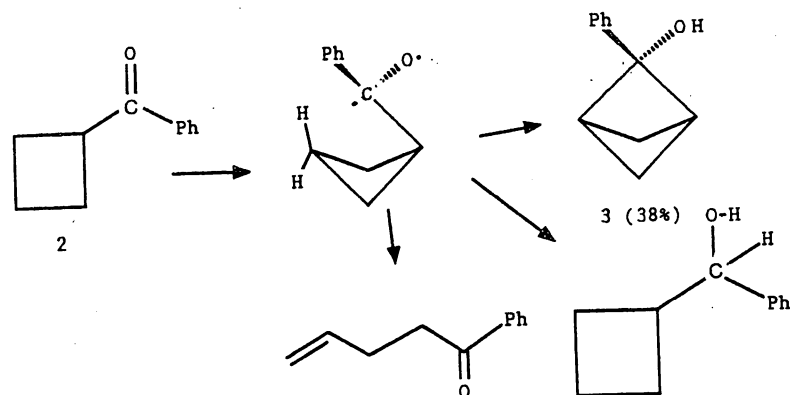
neben Edukt ein 8:1-Gemisch der isomeren 1- und 2-Chlorbicyclo[1.1.1]pentane, dessen Trennung am Gaschromatographen erfolgte. Mit Oxalylchlorid² wurde **1a** in ein 6:1-Gemisch der isomeren 1- und 2-Bicyclo[1.1.1]pentancarbonsäurechloride in einer Gesamtausbeute von 73% übergeführt, deren Hydrolyse die Bicy-



clo[1.1.1]pentancarbonsäuren ergab. Reaktion der Säurechloride mit Diethylzink zu den isomeren Ethylbicyclo[1.1.1]pentylketonen und nachfolgende Baeyer-Villiger-Oxidation machte es möglich, die isomeren Hydroxybicyclo[1.1.1]pentane zu synthetisieren. Die Trennung der Isomerengemische wurde wieder gaschromatographisch erreicht.

Einen weiteren Zutritt zu diesem System bietet die von Padwa⁴⁻⁷ und Alexander⁴⁻¹¹ gefundene intramolekulare, photochemische Cyclisierung von Cyclobutylphenylketon (**2**), bei der 2-Hydroxy-2-phenylbicyclo[1.1.1]pentan (**3**) in 38% Ausbeute neben dem Photoreduktionsprodukt Cyclobutylphenylcarbinol und dem Photofragmentierungsprodukt Homoallylphenylketon entstand. Diese Reaktion lieferte nur spezielle Bicyclo[1.1.1]pentane, neben **3** noch **4**⁸ und **5**^{7c}. Bei dem Versuch 3-Phenylcyclobut-1-ylphenylketon

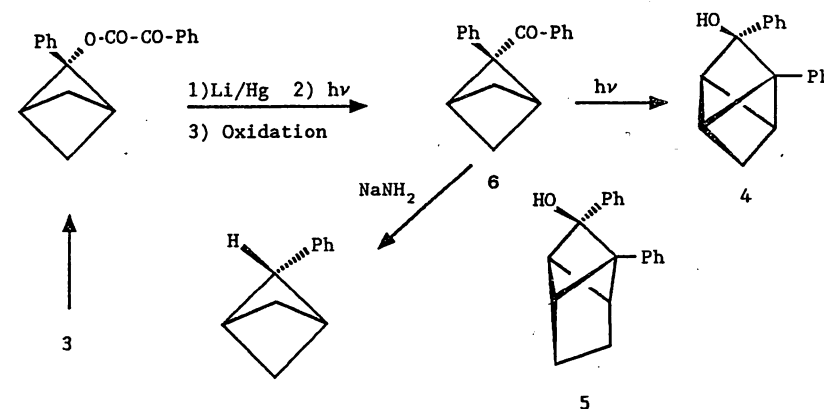
zu belichten, wurde nur nicht cyclisiertes Material gefunden^{7b}.



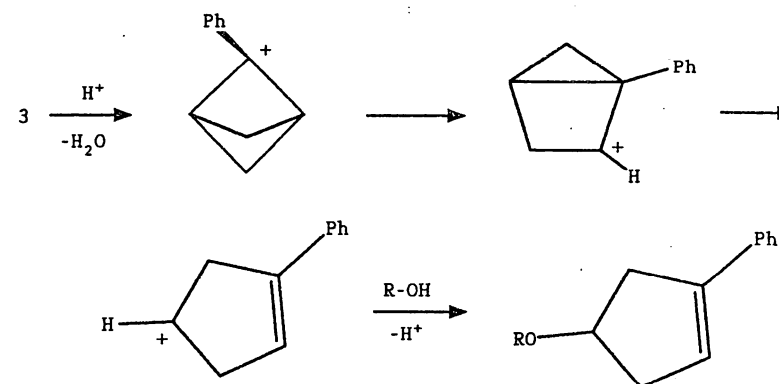
Mechanistisch ist das Verhalten der Cyclobutylphenylketone in der Weise zu verstehen, daß bei Bestrahlung eine $n\pi^*$ -angeregte Spezies entsteht, in der sich die Ketogruppe unter den leicht gefalteten Vierring schiebt, so daß der axiale Wasserstoff der 3-Stellung des Cyclobutylrestes in unmittelbare Nähe der C=O-Gruppe gelangt. Abstraktion des H-Atoms durch den Sauerstoff erzeugt ein 1,4-Diradikal, welches in einer Norrish-Typ-II-Reaktion zum gewünschten Produkt cyclisiert oder in das Ketoolefin zerfällt.

Obwohl **3** in respektabler Menge darstellbar ist, finden sich nur zwei Arbeiten^{8,9} in der Literatur, in denen es zur Synthese weiterer Bicyclo[1.1.1]pentan-Abkömmlinge genutzt wurde: man veresterte die Hydroxygruppe mit Benzoylameisensäurechlorid und reduzierte die Ketogruppe durch Aluminiumamalgam zum Alkohol. Die nun folgende, photochemische CO_2 -Extrusion bildete den Schlüsselschritt zu weiterer Funktionalisierung des Gerüsts. **6** wurde nach Oxidation der Hydroxygruppe durch Bestrahlung in **4**⁸ umgewandelt, Haller-Bauer-Spaltung des Ketons **6** machte das 2-Phenylbicyclo[1.1.1]pentan zugänglich⁹.

Versuche, die Hydroxygruppe von **3** direkt synthetisch zu nutzen, sind in der Literatur nicht beschrieben, wohl wegen der extremen Empfindlichkeit des Materials gegen Säuren und Basen: Versuche

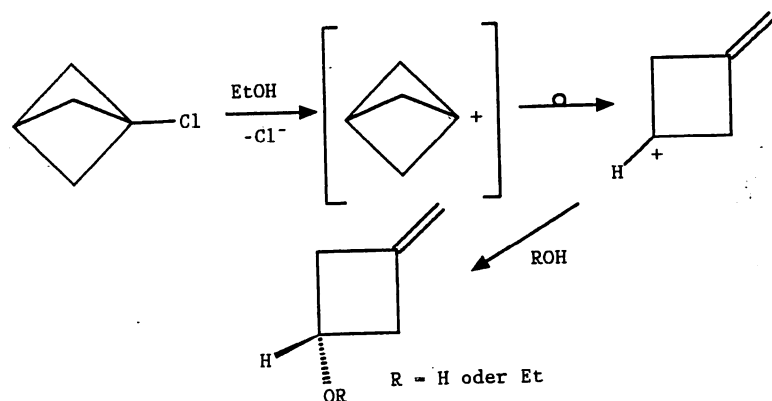


man das Hydroxylproton zu entfernen, erhielt man sofort unter Aufbrechen des Vierringes Cyclobutylphenylketon. Solvolyse



von **3** in Eisessig oder seines p-Nitrobenzoates im Aceton/Wasser-Gemisch führte zu Produkten mit der 3-Phenylcyclo-

pent-3-en-1-ol-Teilstruktur⁶. Die Geschwindigkeit der Solvolyse ist gegenüber einfachen Cyclobutylalkoholen bzw. deren p-Nitrobenzoaten deutlich erhöht. Diese Ergebnisse fügten sich zwanglos ein in die von Wiberg etwas früher durchgeführten Solvolysenstudien am 2-Chlorbicyclo[1.1.1]pentan¹² und am N-Phenylurethan des 2-Hydroxybicyclo[1.1.1]pentans¹³. Wie Padwa fand Wiberg Solvolyseprodukte mit Cyclopent-3-en-3-ol-Struktur. Die bereitwillige Solvolyse ist aber kein Privileg der 2-Position: 1-Chlorbicyclo[1.1.1]pentan¹² reagierte in Ethanol zu einer Mischung aus 3-exo-Methylencyclobutan-1-ol und seinem

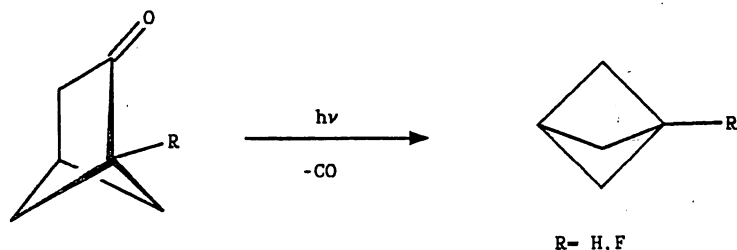


Ethylether, die Solvolysengeschwindigkeit war deutlich höher als bei dem isomeren 2-Chlorid. 1-Chlorbicyclo[1.1.1]pentan zeigte sogar eine größere S_N1 -Aktivität als *t*-Butylchlorid. Das ist für ein Brückenkopfhalogenuid ein außergewöhnliches Verhalten, beobachtet man sonst doch¹⁴ eine extreme Abnahme der Solvolysengeschwindigkeit bei sukzessiver Verkleinerung der Brücken in bicyclischen Systemen. 1-Chlornorbornan z.B. solvolysiert um ca. 13 Zehnerpotenzen langsamer als *t*-Butylchlorid. Was ist der Grund für diese abnorme Erhöhung der Reaktivität?

Zwei Varianten der Erklärung bieten sich an. Zum einen könnte das Nachlassen der Ringspannung bei synchroner Ringöffnung und Bildung der Solvolyseprodukte ursächlich sein; die zweite Variante ist ungewöhnlicher und hängt eng mit der Struktur des Bicyclus zusammen: 1968 wurde das N-Phenylurethan des 2-Hydroxy-2-phenylbicyclo[1.1.1]pentans der Röntgenstrukturanalyse⁵ unterworfen; das wesentliche und interessante Merkmal seiner molekularen Geometrie war dabei der Abstand der beiden Brückenkopf-C-Atome, der mit 1.89 Å "is significantly shorter than these other nonbonded contacts and to the authors knowledge, 'is the shortest carbon-carbon nonbonded contact known", was durch unabhängige Elektronenbeugungs- und Mikrowellen-spektroskopische Untersuchungen am Grundkörper und am 1-Chlorbicyclo[1.1.1]pentan voll bestätigt wurde¹⁵. Geht man davon aus, daß der "natürliche" van der Waals-Abstand zweier Kohlenstoffatome etwa 2.6 Å beträgt, so muß eine nicht unbeträchtliche *through-space* Wechselwirkung der beiden Brückenköpfe miteinander existieren, die sich im Bild der MO-Theorie als "rear lobe overlap" der beiden Brückenkopf-C-X-Bindungen darstellt. Entfernt man nun die Abgangsgruppe vom einen Brückenkopf, so kann der kleine Orbitallappen des zweiten Brückenkopfes die entstehende positive Ladung offenbar sehr gut stabilisieren. Nach Rechnungen von Della *et al.*¹⁶ entsteht dann -als Minimum auf der Energiehyperfläche- das extrem pyramidalisierte Brückenkopfkation des Bicyclo[1.1.1]pentans, welches mit sehr kleiner Aktivierungsenergie (ca. 1 kcal/mol) zum 3-exo-Methylencyclobut-1-ylkation umlagert. Dieses kann mit dem Solvens abreagieren. Die Struktur des berechneten Brückenkopfkations ist bemerkenswert: Mit dem 6-31G*-Basissatz schrumpft der C-1, C-3-Abstand von 1.89 Å im Neutramolekül auf 1.54(!) Å im Kation (1.64 Å in einer älteren Studie von Schleyer¹⁷ *et al.*), was in

Richtung einer nichtklassischen Elektronenmangelstruktur mit hypervalentem Kohlenstoff weist. Die angewandten Rechenverfahren erbrachten dabei qualitativ ähnliche Ergebnisse.

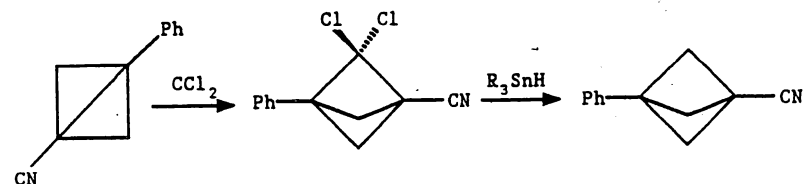
Eine alternative Synthese des Grundkörpers 1a entwickelten Meinwald und Dimmel¹⁸, indem sie Bicyclo[2.1.1]hexan-2-on in der Gasphase photolysierten. Bei dieser lichtangeregten CO-Extrusion konnte ein 2:3-Gemisch aus 1,4-Pentadien und 1a isoliert werden. Nach Angabe der Autoren war die Ansatzgröße nicht beliebig zu vergrößern, da bei der Reaktion entstandenes Polymer schnell den Leuchtfinger zusetzte. Versuche, das bicyclische Keton über das α -Diazoketon einer Ringkontraktion zu unterwerfen, verliefen wenig erfolgreich¹⁹.



Della^{20,21} gelang es, ausgehend vom 1-Methyl- und vom 1-Fluor-bicyclo[2.1.1]hexan-2-on nach der Methode von Meinwald und Dimmel photolytisch das 1-Fluor- bzw. 1-Methylbicyclo[1.1.1]pentan in analytischen Mengen darzustellen. Das Fluorid fiel dabei rein an, ungesättigte Isomere entstanden überraschenderweise nicht. Srinivasan konnte zeigen, daß bei Quecksilber-sensibilisierter Bestrahlung von 1,4-Pentadien und einiger seiner methylierten Derivate Bicyclo[1.1.1]pentan, bzw. 1-Methyl- oder 1,3-Dimethylbicyclo[1.1.1]pentan neben Hausan- und Vinylcyclopropan-Abkömmlingen entstehen. Mit Hilfe der präparativen Gaschroma-

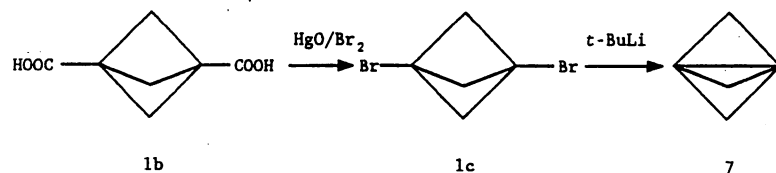
tographie gelang es ihm, die drei Bicyclo[1.1.1]pentane von ihren Isomeren zu trennen²².

Im Grunde war die Situation für den präparativ orientierten Chemiker bis hierher unbefriedigend, weil nur mit großem Kraftaufwand einige speziell substituierte Bicyclo[1.1.1]pentane in kleinen Mengen dargestellt werden konnten: "...were no attractive general synthetic route to the bicyclo[1.1.1]pentane ring system...the only 1,3-disubstituted example was the 1,3-dichloro derivative made in low yield by chlorination of the hydrocarbon²³....which is itself not obtainable in quantity.... and there appears to be no satisfactory entry to the 1,3-disubstituted system²⁴". Diese Situation änderte sich dann 1977 durch die Entdeckung Applequists *et al.*^{23,24}, daß einige 3-substituierte



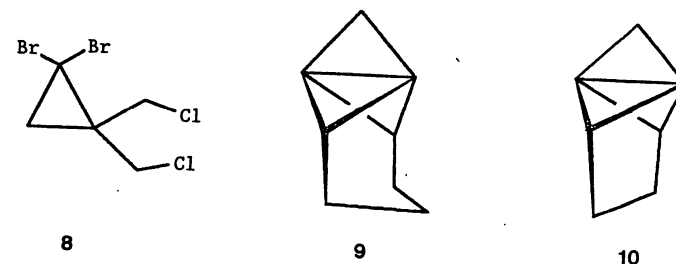
Bicyclo[1.1.0]butan-1-carbonsäureester oder -carbonitrile mit Dichlorcarben in Ausbeuten zwischen 16% und 46% zu den entsprechenden 3-substituierten 2,2-Dichlorbicyclo[1.1.1]pentan-1-carbonsäureestern oder -carbonitrilen reagierten. Durch reduktive Abspaltung der Chloratome erhielt man die entsprechenden unsubstituierten Verbindungen. 3-Phenylbicyclo[1.1.1]pentancarbonsäure konnte auf diesem Weg in 40proz. Ausbeute

gewonnen werden. In einer eleganten Reaktion mit RuO_2 und NaOCl baute Applequist den Phenylring dann zur Säurefunktion ab. Die entstandene 1,3-Dicarbonsäure **1b** war ihrerseits nach Standardmethoden vielseitig veränderbar: Neben Della²⁵, der den über partielle Hydrolyse erhaltenen Halbester nach Barton in mehreren Schritten zur Bicyclo[1.1.1]pentancarbonsäure abzubauen konnte, erhielten Wiberg und Walker²⁶ unter den Bedingungen der oxidativen Decarboxylierung mit Brom und rotem Quecksilberoxid 1,3-Dibrombicyclo[1.1.1]pentan **1c**, das mit *tert*-Butyllithium in einer Enthalogenerungsreaktion glatt das hochgespannte [1.1.1]Propellan **7** bildete.



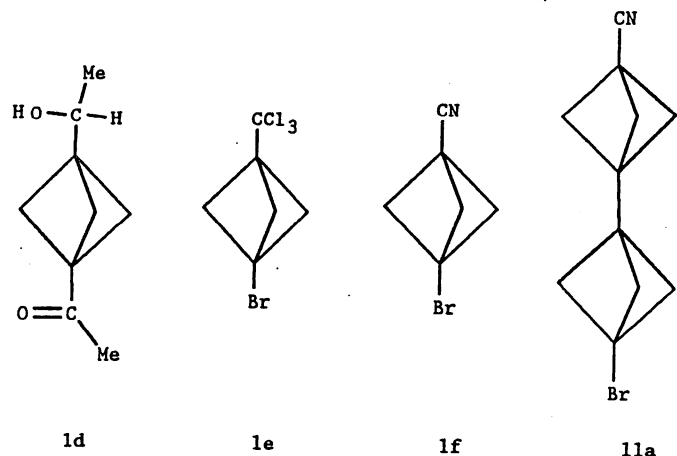
Man kann die Situation umkehren: Hätte man eine ergiebige Propellansynthese, so sollte es möglich sein, durch selektive Öffnung der Zentralbindung Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate darzustellen, die in 1- oder/und 3-Stellung substituiert sind. 1985 gelang dies mit der Synthese des [1.1.1]Propellanes **7** und mehrerer seiner 2,4-*endo*, *endo*-überbrückten Derivate in der Arbeitsgruppe von Szeimies^{27, 28}. Am Anfang stand die Überlegung, daß Bicyclo[1.1.1]pentan und Bicyclo[1.1.0]butan ähnlich stark gespannt sind (66.6 kcal/mol²⁹ versus 63.9 kcal/mol³⁰) und es möglich war, aus dem Dibromid **1c** **7** zu generieren; es sollte also auch möglich sein, **7** aus einem geeignet substituierten Bicy-

clo[1.1.0]butanderivat darzustellen: Behandelte man 1,1-Dibrom-2,2-bischlormethylcyclopropan (**8**) mit *n*-Butyllithium in Ether,

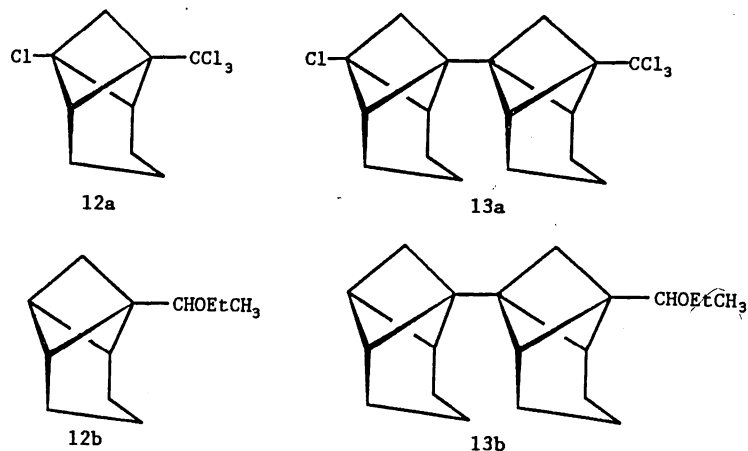


so erhielt man über die isolierbare Zwischenstufe des 1-Brom-2-chlormethylbicyclo[1.1.0]butan tatsächlich **7** in Ausbeuten um 80%. Erfreulicherweise ist das Tetrahalogenid **8** in einer einstufigen Synthese durch Addition von Dibromcarben an kommerziell erhältliches 2-Chlor-2-chlormethyl-1-propen im 200-g-Maßstab darstellbar. Gegenüber der Synthese von Wiberg bedeutet dies eine Zeitersparnis um zwei Größenordnungen, **7** gehört damit zu den am einfachsten darstellbaren Kleinringverbindungen. In ihrer ersten Publikation²⁷ schon berichteten die Autoren über die Reaktion von **7** mit Thiophenol, die das 1-Phenylthiobicyclo[1.1.1]pentan **1g** in 34proz. Ausbeute (bezogen auf **8**) zugänglich machte. Kurze Zeit später beschrieben Wiberg *et al.*^{31a}, die Reaktionen von **7** mit Bromcyan, Bromtrichlormethan, Diphenyldisulfid, Deuterochloroform, Iod, *tert*-Butylhypochlorit und Acetaldehyd, welche sich glatt unter selektiver Spaltung der Zentralbindung von **7** zu den jeweiligen 1,3-disubstituierten Bicyclopentanen vollzogen, sehr wahrscheinlich in einer Radikalkettenreaktion. **7** reagierte dabei mit Acetaldehyd zum 1-Acetyl-3-(1-hydroxyethyl-1-yl)-bicyclo[1.1.1]pentan, dem 1:2-Addukt. Bromcyan ergab hauptsächlich di- (**11a**) und trimere Addukte mit 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentan- bzw.

1,1':3',1''-Terbicyclo[1.1.1]pentaneinheiten. Diese Telomere stellen neuartige Strukturen, mit Stäbchen- oder Balkenform dar. Schon etwas früher wurde ein Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Derivat in



der Literatur beschrieben. Das 3,3'-Diphenyl-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentan erhielt man zufällig bei der oxidativen Decarboxylierung von 3-Phenylbicyclo[1.1.1]pentan-1-carbonsäure mit Xenondifluorid in 39% Ausbeute³².



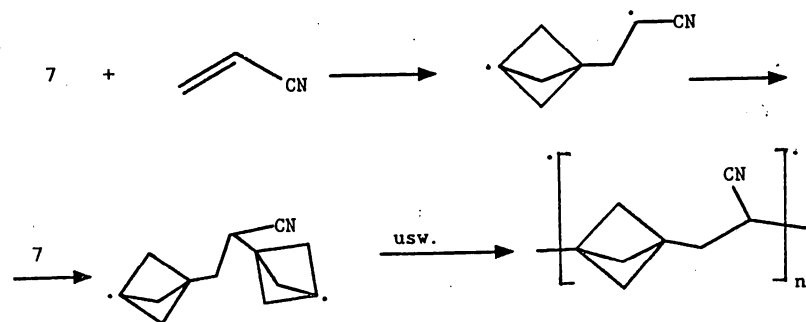
Im Münchener Laboratorium wurde die Chemie des Tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octans (9) von Belzner und Szeimies³³ intensiv untersucht. Man fand, daß dieses [1.1.1]Propellan-Derivat bereitwillig mit Diethylether, Tetrachlorkohlenstoff, aber auch mit Monohalogeniden wie *t*-Butylchlorid, Methyliodid und Benzylbromid bei Belichten, oder Addition einer katalytischen Menge Dibenzoylperoxid unter Erhitzen reagierte. Mit Tetrachlorkohlenstoff und Ether erhielt man neben den monomeren 12 auch dimeren 13, sowie kleine Mengen der trimeren Addukte. In einigen Fällen wurde partielle Umlagerung der Brückenkopf-halogenierten Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate zu Bicyclo[4.2.0]oct-1-enen beobachtet. Weitere radikalische Additionen an 7 sind beschrieben worden mit: Benzaldehyd, Pivaldehyd, *n*-Butyraldehyd, Diphenylphosphin, Dimethoxyphosphinoxid, Triethylsilan, Triethylamin, Aceton, Butanon, Ameisensäuremethylester, Tetrahydrofuran, Dioxan, Stickstoffdioxid³⁴, Tri-*n*-butylstannan³³, Biacetyl³⁵, Malodinitril, Malonsäurediethylester³⁶, Diacetyldisulfid³⁷, polycyclische, organische Halogenide³⁸.

Die Additionen führten zum Teil zu monomeren und zum Teil zu oligomeren Produkten, abhängig von Konzentration und Natur des Reagens.

Einen weiteren Impuls erhielt das Gebiet durch Michl³⁵⁻³⁸. Er entwickelte die Chemie der oligo-Bicyclo[1.1.1]pentane unter dem Aspekt der Brauchbarkeit für molekulare Konstruktionselemente, molekulares "Lego", aus denen er sein ultimates Ziel- makroskopische Gegenstände, Werkzeuge, Maschinen in molekularer Dimension nachzubauen hofft. Die oligo-Bicyclo[1.1.1]pentane, für die er den Namen *n*-Staffane einführte (*n* verweist dabei auf die Zahl der gekoppelten Bicyclo[1.1.1]pentan-Einheiten), sollen als Träger oder Balken dienen, die Substituenten in 3- und 3''-Position, (Brückenkopfs substituenten) als Verbindungselemente zu Bausteinen, mit denen rechte Winkel aufgebaut, oder

mehrere solcher "Balken" koordiniert werden könnten. Es sollte nach Michl möglich sein, diese Strukturen je nach Bedarf leitend oder nichtleitend, mit Eingriffmöglichkeiten, wie Schaltern, Relais, etc. zu konstruieren.

Bei Untersuchung der radikalischen Addition von **7** an Methylformiat fand Michl³⁶ neben den von ihm gebrauchten, mono- und difunktionalisierten *n*-Staffanen (*n* = 1-5) auch polymeres Material, welches er durch Festkörperkernresonanz charakterisieren konnte. Es handelte sich um Polybicyclo[1.1.1]pentan, ein hauptkettensteifes Polymer, das auch Schlüter durch Autopolymerisation von sauberem **7** erhielt³⁹.



Mit Acrylnitril reagierte das Propellan unter Copolymerisation zu einem 1:1-Polymer mit alternierender Struktur (dieses enthielt noch die Bicyclo[1.1.1]pentaneinheit). Eingeleitet wird die Reaktion nach Meinung der Autoren⁴⁰ durch Bildung eines 1,5-Diradikals, welches dann weiteres **7** bzw. Olefin aufnimmt. Wiberg fand bei der Reaktion von **7** mit acceptorsubstituierten Olefinen nur Produkte, bei denen die Bicyclo[1.1.1]pentanstruktur fehlte^{31b}.

Organolithiumbasen zeigten sich befähigt, die Polymerisation von

7 zu starten. Hierbei wurde selektiv nur die zentrale Bindung geöffnet, es entstanden Makromoleküle mit Polybicyclo[1.1.1]pentanstruktur. Untersucht wurde dies von Schlüter am Beispiel des Tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octans⁴¹ und des 2-Pentyltricyclo[1.1.1.0]-



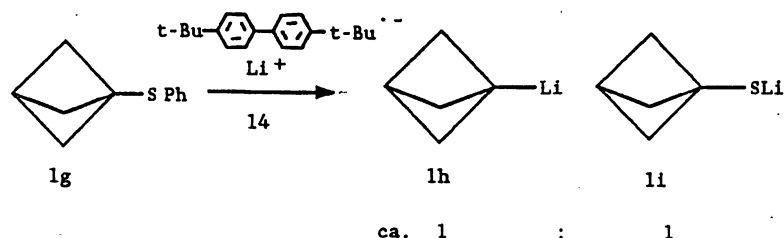
pentans. Die Autoren⁴² verwendeten als Starter Phenyllithium und *t*-Butyllithium. Die erhaltenen Polymere wiesen je nach verwendetem Propellan verschiedene Eigenschaften und Löslichkeiten auf. Die erste Umsetzung von Propellan mit *t*-Butyllithium wurde allerdings von Semmler *et al.*²⁷ beobachtet.

Die Darstellung Brückenkopf-Metall-substituierter Bicyclo[1.1.1]pentane durch die Addition von Grignard-Verbindungen an die Propellane **7** und **9** lieferte in manchen, aber nicht allen Fällen, bei Einsatz eines Überschusses an Propellan auch Bisbicyclo[1.1.1]pent-1-yl-Grignard-Verbindungen neben den monomeren. Höhere Oligomere oder Polymere wurden - im Gegensatz zur Reaktion von **7** mit Organolithiumbasen - überhaupt nicht beobachtet. Elektrophile Funktionalisierung der Grignard-Verbindungen machte eine Palette von Bicyclo[1.1.1]-Derivaten zugänglich⁴³.

Wiberg entwickelte auf der Basis des Thiophenol-Adduktes **1g** die Möglichkeit, das unsubstituierte 1-Lithiobicyclo[1.1.1]pentan **1h**

darzustellen, indem er den Thioether mit 4,4'-Di-*t*-Butylbiphenyllithium (14) in Tetrahydrofuran (THF) bei tiefer Temperatur spaltete⁴⁴; allerdings entstand als Nebenprodukt Phenyllithium, was die präparative Brauchbarkeit der Reaktion deutlich einschränkte.

Einen synthetisch wertvollen Zutritt zu in 2-Stellung funktionalisierten Bicyclo[1.1.1]pentanen fanden Robinson und Michl⁴⁵



durch Chlorierung von 1,3-Dibrombicyclo[1.1.1]pentan und Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-dicarbonsäure unter Belichtung. Dabei entstand allerdings nicht das Mono- sondern immer das 2,2-Dichlorderivat, eine Folge der gegenüber dem unsubstituierten Käfig erhöhten Reaktivität des 2-Chlorbicyclo[1.1.1]pentan-Abkömmlings. Weitere Chlorierung wird durch sterische und vermutlich auch induktive Effekte verhindert, Anwendung härterer Bedingungen führte zur Zerstörung des Gerüsts.

Zum erstenmal befaßten sich Theoretiker 1972 eingehender mit dem Bicyclo[1.1.1]pentan. Drei Arbeitsgruppen publizierten unabhängig voneinander die Ergebnisse ihrer *ab initio* Studien⁴⁶⁻⁴⁸. Newton und Schulman⁴⁶ führten eine partielle Geometrieoptimierung der Struktur durch: sie verwendeten dazu den 4-31G-Basis-

satz. Der berechnete Gleichgewichtsabstand der Brückenköpfe liegt in ihrer Studie bei 1.89 Å, ist also 0.045 Å größer als der von Chiang und Bauer durch Elektronenbeugung^{15b} experimentell gefundene Wert. Durch einen Satz isodesmischer Reaktionen wurde die Bildungsenthalpie von 1a zu 49 bis 53 kcal berechnet. Mit Hilfe der Franklin-Tabelle⁴⁹ erhielten die Autoren als Spannungsenergie 60 bis 64 kcal. In den Studien von Lehn⁴⁸ und Whitman⁴⁷ wurde auf Geometrieoptimierung verzichtet, die Rechnungen wurden auf der Basis der Geometrie von Chiang und Bauer¹⁵ durchgeführt. Tabelle 2 gibt einen Überblick:

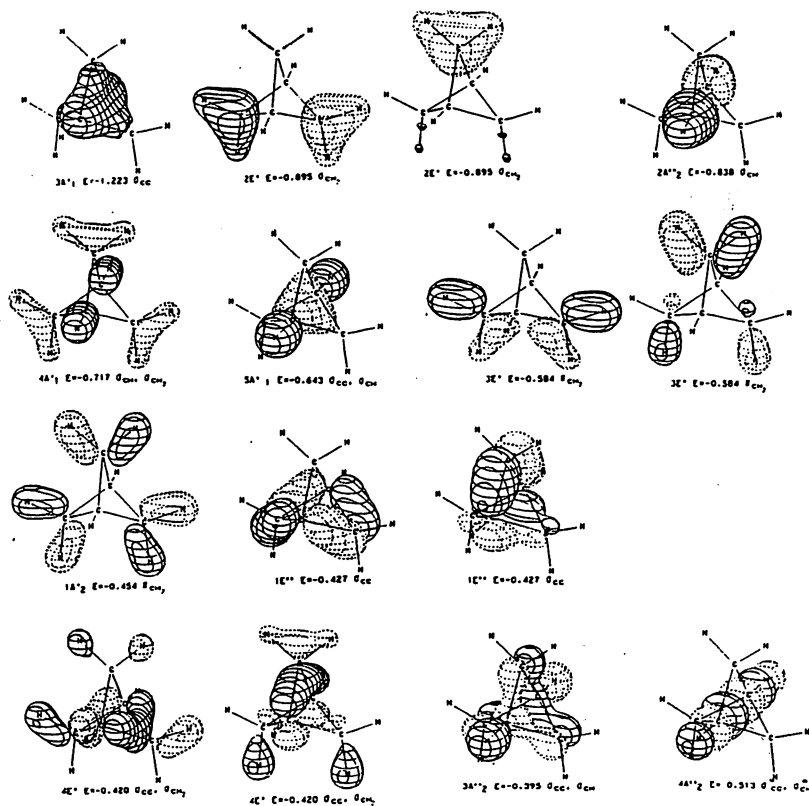
Tab. 1: *ab initio* Berechnungen an 1

	Schulman	Lehn, Wipff	Whitman	Wiberg
totale Energie (au)	-193.6061	-193.8272	-	-193.918816
bent-bond-Winkel	15°	15°	-	-
overlap-Population				
C ₁ -C ₂	0.494	0.71	0.746	-
C ₁ -C ₃	-0.908	-0.22	-0.554	-
C ₂ -H	0.784	0.79	0.764	-
C ₁ -H	0.781	0.78	0.753	-
C ₂ -C ₄	-0.514	-	-	-
Ladungen				
C ₂ , C ₄ , C ₅	-0.192	-	-0.145	-
C ₁ , C ₃	-0.331	-	-0.102	-
Brückenkopf-H	0.159	-	0.076	-
Brücken-H	0.151	-	0.092	-
Hybridisierungen				
C ₁ -C ₂	sp ^{3.46}	sp ^{2.85}	sp ^{3.59}	-
C ₁ -H	sp ^{2.22}	sp ^{2.35}	sp ^{4.87}	-
C ₂ -H ₂	sp ^{2.62}	sp ^{2.72}	sp ^{3.84}	-

Vergleicht man die in Tab.2 aufgelisteten Daten, so lassen sich trotz gewisser Divergenzen qualitativ konsistente Schlüsse ziehen: 1) Es handelt sich bei diesen C-C-Bindungen um "gespannte" Bindungen. Als Kriterium dafür gelten die im Vergleich zu Ethan (0.75) niedrigere Overlap-Population, der erhöhte p-Charakter (Ethan: sp^{2.70}) und der mit 15° doch beträchtliche bent-bond-Charakter (Ethan: 0°)⁴⁸. 2) Ein weiteres, in allen drei Rechnungen auftretendes Merkmal ist die stark antibindende Wechselwirkung

zwischen den beiden Brückenköpfen, die eine Folge des geringen Abstandes derselben voneinander ist. Mit Hilfe der INDO-Störungsmethode konnten Newton und Schulman⁴⁶ die Fernkopplung zwischen den beiden Brückenkopfprotonen zu 23.5 Hz (18 Hz experimentell¹) berechnen. Sie schlossen daraus, daß die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung für die Kopplung verantwortlich ist. Weiterhin fanden sie eine starke Abhängigkeit derselben vom C-1-C-3-Abstand: Nimmt er zu, so wurde die berechnete Kopplung stetig und monoton kleiner.

Besonderes Interesse verdienen die Valenzorbitale von 1, die in Lit.



48 diskutiert sind. Diese lassen sich in drei Gruppen unterteilen: Zum ersten sechs Orbitale, welche die C-H-Bindungen der Methylengruppen repräsentieren (die Abbildungen sind dem Buch von Jörgensen und Salem⁵⁰ entnommen), drei Orbitale ($2A''_2$, $5A'_1$, $3A''_2$) beschreiben die C-H-Bindungen der Brückenköpfe. Die restlichen fünf Orbitale ($3A'_1$, $1E''$, $4E'$) dienen der Beschreibung der C-C-Bindungen des Käfiges. Das $3A'_1$ Orbital ähnelt dem inneren Walsh-Orbital sowohl des Cyclopropan⁵¹, sowie dem des Cyclobutans⁵², die vier restlichen E-Orbitale, deren Energiedifferenz je paarweise gering ist, sehr den Walsh-Orbitalen des Cyclobutans. Das Orbitalpaar $5A'_1$ und $3A''_2$ kann man sich als bindende bzw. antibindende Kombination der C-H-Brückenkopfbindungen vorstellen. Dabei ist deren Energieaufspaltung beträchtlich (0.247 au, 155 kcal), sie ist die Folge des geringen "nonbonded" Abstandes der Brückenköpfe und positioniert das $5A'_1$ -Orbital unter, das $3A''_2$ -Orbital dagegen über den Walsh-artigen $1E''$ - und $4E'$ -Orbitalen; $3A''_2$ bildet somit das HOMO des Bicyclo[1.1.1]pentans. Das ist insofern bemerkenswert, als in Kleinringverbindungen wie Cyclopropan, Cyclobutan oder Bicyclo[1.1.0]butan ein Orbital mit großem C-C-Bindungsanteil das HOMO bildet. In 1a hat das HOMO wesentlich C-H-bindende Anteile. Das erklärt auch die im Vergleich zu z.B. Cyclopropan veränderte Reaktivität. Während dasselbe unter C-C-Bindungsspaltung reagiert, wird bei der Chlorierung von 1a die Brückenkopf-C-H-Bindung unter Substitution bevorzugt angegriffen.

1982 wurde von Wiberg²⁹ eine weitere *ab initio* Rechnung an 1a vorgestellt. Er verwendete den 6-31G** Basissatz auch zur Geometrieoptimierung und errechnete Bindungslängen und -winkel, die mit denen von Chiang und Bauer gefundenen gut übereinstimmen (r_{C-C} 1.545 Å (1.545), r_{C1-H} 1.083 Å (1.100), r_{C2-H} 1.085 Å (1.100), $\angle C1C2C3$ 74.4° (73.3±1°), $\angle HC2H$ 111.0° (103.9±5°); Werte in Klammern von Chiang und Bauer). ΔH_f betrug 49.6 kcal, die Spannungs-

nergie errechnete sich zu 66.6 kcal/mol, was mit den Werten von Newton und Schulman in Kongruenz war.

Verknüpft mit der erstaunlichen Stabilität des [1.1.1]Propellans im Gegensatz zu seinen [2.1.1]- und [2.2.1]-Homologen ist die Frage nach der hohen Spannungsenergie des Bicyclo[1.1.1]pentans. Nach Ansicht Wibergs⁵³ könnte ein beträchtlicher Teil der Spannung durch den sehr geringen 1,3-Abstand der Brückenköpfe hervorgerufen werden, 1.85 Å in 1a gegen 2.57 Å in ungespannten Ringen. Träfe dies zu, so sollte bei Abzug von Elektronen aus dem entsprechenden Orbital durch Einführung elektronenziehender Substituenten an die Brückenkopfposition der Abstand der Brückenköpfe voneinander geringer werden; die mit dem 3-21G Basissatz berechneten Gleichgewichtsgeometrien verschiedener 1,3-disubstituierter Bicyclo[1.1.1]pentane zeigten tatsächlich eine starke Abhängigkeit des 1,3-Abstandes vom Substituenten. Methyl- und Silylsubstituenten vergrößerten denselben etwas, Chlor und Fluor führten dagegen zu einer Schrumpfung von 0.08 Å bzw. 0.07 Å.

Die erstaunliche Stabilität des [1.1.1]Propellans ist also zumindestens zum Teil durch das Verschwinden der antibindenden Wechselwirkung in 1a zu erklären. Auch Jackson und Allen⁵⁴ publizierten 1984 eine Studie, die der Frage der Natur der zentralen Bindung in 7 nachging. Die Autoren klassifizierten diese als "σ-bridged π-bond"; 7 ist in ihren Augen eine Elektronenmangelverbindung, gewissen Boranen nicht unähnlich. Durch Protonierung von 7 erhält man das Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylkation, welches ein Minimum auf der Energiehyperfläche (4-31G) darstellte. Der C1-C3-Abstand wurde hier zu nur 1.59 Å berechnet.

Bei 1 ist der σ-bridged-π-Bindungstyp nach Meinung der Autoren zwar noch vorhanden, aber weniger stark ausgeprägt aufgrund des Vorliegens der beiden C-H-Bindungen. Das 1,3-Dibor-Analoge von 1 soll 7 allerdings sehr ähnlich sein, der 1,3-Ab-

stand schrumpft in der Diborverbindung auf 1.60 Å zusammen. Das entspricht einer starken, bindenden Wechselwirkung; der Abstand ist zudem kürzer, als normalerweise in Boranen gefunden.

Versuche, ΔH_f und Spannungsenergie von 1 mit Kraftfeldrechnungen^{55, 56} zu erhalten, lieferten ebenso wie die Anwendung⁵⁷ des maximum-overlap-Prinzips unbefriedigende, numerisch zu große Werte. Eine MINDO-Rechnung von Baird⁵⁸ lieferte als ΔH_f 49.9 kcal, die Spannung rechnete sich zu 68.8 kcal, dies sind auch im Vergleich zu den *ab initio* Studien vernünftige Werte.

Die Gruppen von Della^{20, 21, 25, 60-65} und von Barfield^{59-61, 65} beschäftigten sich eingehender mit den ¹³C-kernresonanzspektroskopischen Eigenschaften des Bicyclo[1.1.1]pentans und einiger seiner in 1-Stellung substituierten Derivate. Von besonderem Interesse waren dabei die ¹³C-¹³C, ¹H-¹³C, ¹H-¹H, ¹H-¹⁹F, ¹³C-¹⁵N und ¹H-¹⁵N-Kopplungskonstanten⁶³ der Brückenkopf-Substituenten untereinander und mit den ihnen gegenüberliegenden Brückenköpfen, sowie in einem Beispiel der Brückenköpfe untereinander. Es ergab sich dabei folgendes Bild: Die Kopplungsinformation wird wesentlich über die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung weitergegeben. Dabei ließen sich deutlich zwei Transmissionsschienen trennen. Zum einen erfolgte die Kopplung über die drei identischen Bindungswege des Käfigs (through bond), zum anderen direkt - durch den Überlapp der rückwärtigen Orbitallappen der Substituenten - über den Raum. Drei unterschiedliche Situationen ließen sich diskriminieren, in der ersten verstärkten sich die Kopplungen gegenseitig, in der zweiten waren sie vom Vorzeichen her unterschiedlich, die resultierende Kopplung entsprach der gebildeten Differenz, und im dritten Fall war überhaupt nur einer der beiden Wege wesentlich beteiligt. Amüsanterweise traten alle drei Fälle im Bicyclo[1.1.1]pentan-System auf. Als Beispiel für die

erste Situation sei die $^3J(\text{C}-\text{C})$ -Kopplung im 1-Methylbicyclo[1.1.1]pentan^{20, 62, 65} vorgestellt. Zwischen dem Kohlenstoff der Methylgruppe und dem weiter entfernten Brückenkopf beträgt sie 9.71 Hz. Mittels der INDO SCF MO-Rechnung wird diese Kopplungskonstante zu 8.95 Hz berechnet. Um nun den Einfluß der nichtbindenden Wechselwirkung (nbW) zu bestimmen, modifizierte man die Methode dahingehend, daß Elemente der Fockmatrizen, die den Orbitalen an C_1 und C_3 des Käfiges zugehörig waren, in einer weiteren Rechnung gleich Null gesetzt wurden⁵⁹. Damit eliminierte man die über die nbW erfolgende Transmission der Kopplung und erhielt im obigen Fall einen Wert von 22.05 Hz (*through-bond*-Anteil). Der nbW-Anteil ergab sich dann als Differenz zu 13.1 Hz. Die zweite Situation wurde im 1-Fluorbicyclo[1.1.1]pentan^{21, 60} gefunden. Man bestimmte $^3J(\text{F}-\text{C})$ zu 42.5 Hz (ber. 41.1 Hz), der berechnete nbW-Anteil betrug 23.1 Hz. Grund für die Additivität ist ein Vorzeichenwechsel der vicinalen Kopplung, wenn man Kohlenstoff gegen Fluor austauscht.

In demselben Molekül ermittelte man eine $^4J(\text{F}-\text{H})$ von 70.6 Hz (ber. 72.12 Hz), deren nbW-Anteil zu 64.2 Hz berechnet wurde. Die Kopplung beruht also wesentlich auf *through-space*-Effekten. Dagegen wurde die zu 25.16 Hz gemessene Kopplung der beiden Brückenköpfe in der Bicyclo[1.1.1]pentan-1-carbonsäure⁶⁵ bis auf einen Rest von ca. 1 Hz als Folge der dreifachen Kopplung über zwei C-C-Bindungen bestimmt.

Durch Vergleich mit anderen bicyclischen Systemen wurde festgestellt, daß der auf nbW beruhende Anteil der Kopplung exponentiell mit sinkendem Abstand der Brückenköpfe zunimmt, sowie vom Diederwinkel abhängig ist. Maximale Kopplungsinformation wird bei einem Diederwinkel von 180° übertragen.

Die Brückenkopfs substituente des Bicyclo[1.1.1]pentans üben einen weiteren Effekt, und zwar auf die chemische Shift des ihnen

gegenüberliegenden Brückenkopfes aus. Dieser γ -Effekt kann dabei -vorausgesetzt es handelt sich um genügend elektronegative Substituenten- für beträchtliche Hochfeldverschiebung sorgen. Sie nimmt z.B. im 1-Fluor- oder im 1-Aminobicyclo[1.1.1]pentan Werte von 18.8 bzw. 11.9 ppm an.

Maillard und Walton^{66, 67} berichteten in einer interessanten Arbeit über die Generierung und ESR-spektroskopische Beobachtung des Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl-Radikals. 1a wurde dabei in Di-*tert*-butylperoxid belichtet. Man beobachtete ein zu zwei Septetts aufgespaltenes Dublett. Die Hyperfeinaufspaltung für das Brückenkopfproton beträgt dabei 69.6 G, ein enormer Wert; die entsprechende Aufspaltung im homologen Bicyclo[2.1.1]hex-1-yl-Radikal liegt bei 24.14 G (berechnet). In einer eleganten Analyse zeigte Ohsaku⁶⁸, daß der *through space* Anteil nur etwa 8% beträgt. Der Löwenanteil kommt von den drei Kopplungen über die Bindungen der Methylengruppen (70%). Zwei weitere interessante Eigenschaften weist dieses System auf. Erstens findet keine Umlagerung bis zu einer Temperatur von $+30^\circ\text{C}$ zu dem energetisch günstigeren *exo*-Methylencyclobut-3-yl-Radikal statt (d.h. die Aktivierungsenergie für diese Umlagerung ist ≥ 14 kcal/mol) und zweitens wurden keine Signale, die auf das Bicyclo[1.1.1]pent-2-yl-Radikal hindeuten, gefunden.

2. Problemstellung

In dieser Arbeit sollte die Folgechemie von 7 und eingeschränkt auch die einiger seiner Derivate untersucht werden. Zu Beginn dieser Arbeit waren einige Grundreaktionen von 7 bereits bekannt. Diese Reaktionen sollten auf ihre Modifizierbarkeit hin

untersucht werden, und zusätzlich sollten neue Reaktionstypen und Synthesestrategien entwickelt werden, um ausgehend von **7** strukturell neuartige und interessante Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate zu synthetisieren und ihre Eigenschaften zu eruieren. Besonders interessant erschien es uns, die Brauchbarkeit von Bicyclo[1.1.1]pentan-Einheiten als Relais für die intramolekulare Energieübertragung zu untersuchen, da die Orbitale des Gerüsts gewisse π -artige Eigenschaften aufweisen, welche eine Konjugation über formal gesättigte Bindungen erwarten lassen. Des weiteren sollte die Chemie der neuen Bicyclo[1.1.1]pentan - Derivate erschlossen und ihre Verwendbarkeit als Synthesebausteine oder Vorläufer für weitere reaktive Teilchen erkundet werden. Um diese Projekte angehen zu können, sollte nach einer Synthese für **7** gesucht werden, die das Material solvensfrei und in Grammengen liefert, da bisher **7** nur als verdünnte, etherische Lösung²⁷ dargestellt werden konnte.

B. Allgemeiner Teil

1. Tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan (**7**): Synthese und Struktur

1.1. Solvensfreies **7**

1985 publizierten Semmler und Szeimies²⁷ eine einfache Eintopf-Synthese von **7**²⁶; dabei wurde das Tetrahalogenid **8** in Ether mit zwei Äquivalenten Methyllithium (MeLi) oder *n*-Butyllithium (BuLi) umgesetzt. Wir (s. diese Arbeit) und andere^{31,34,36} haben diese Synthese genutzt: Sie bietet bequemen Zugang zu einer Reihe von Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten.

Dennoch erhielt man **7** durch diese Vorschrift nur als etwa 3proz. etherische Lösung, die sich durch fraktionierende Destillation nicht konzentrieren ließ und bei der überdies das bei dem Halogen-Metall-Austausch entstandene organische Halogenid nur schwer abtrennbar war.

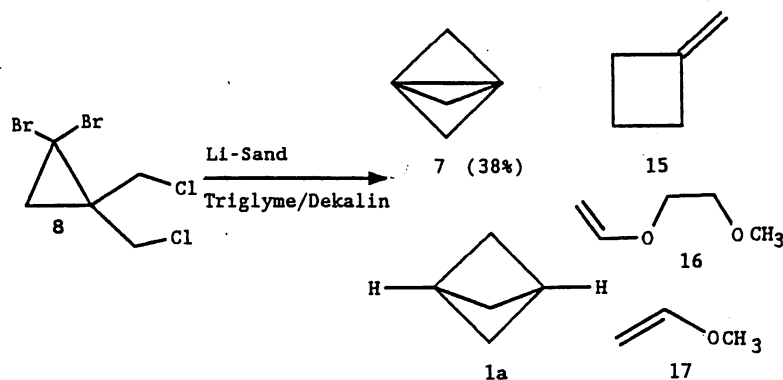
Obwohl **7** durch präparative Gaschromatographie²⁶ rein erhalten werden konnte, erschien es uns sehr wichtig, eine Variante der Grundreaktion zu entwickeln, die **7** solvensfrei zugänglich macht.

Ein wesentlicher Einsatz des solvensfreien Materials wäre z. B. die Reaktion mit Reagentien, deren Additionsneigung an die Zentralbindung von **7** geringer oder ähnlich der des Diethylethers ist; denn dieser ist befähigt, unter gegebenen Umständen an Propellane zu addieren³³ und damit zu störenden Nebenprodukten Anlaß zu geben.

In Zusammenarbeit mit Schlüter^{69a} haben wir gefunden, daß **8** durch Umsatz mit Lithiumsand (welcher noch 1 % Natrium ent-

hielt) in 7 übergeführt werden konnte. Als Solvens für diese Umsetzung wurde ursprünglich eine 4:1-Mischung aus Triglyme und *n*-Dekan verwendet, doch stellte sich später heraus, daß die Reaktion mit derselben Ausbeute in der sehr viel preiswerteren 1:5-Mischung aus Triglyme und Dekalin ablief. Der Kohlenwasserstoff diente zur Aufrechterhaltung einer konstanten Reaktionstemperatur und war gleichzeitig als Siedekomponente für das rasche Entfernen von 7 aus der Reaktionslösung verantwortlich. Triglyme als Polyether ist befähigt, Lithium zu komplexieren, Lithiumsalze zu lösen und erleichterte somit die Bildung der durchlaufenen Organolithium-Zwischenstufen.

8 wurde in Dekalin gelöst und zu einer bei 78°C *in vacuo* unter Rückfluß gehaltenen Mischung aus Lithiumsand und dem Lösungsmittelgemisch getropft. Alles bei dieser Reaktion entstehende flüchtige Material kondensierte man in eine auf -78°C ge-



kühlte Falle, in der sich neben 7 noch Bicyclo[1.1.1]pentan (1a), *exo*-Methylcyclobutan (15), wenig Bisether 16 und Methylvinylether (17) fanden. Des weiteren wurden Spuren von Dekalin mitgeschleppt.

Zur Identifizierung der Nebenprodukte unterwarf man das Rohmaterial der Trennung am Gaschromatographen. Dazu wurde eine mit Carbowax belegte, präparative Säule verwendet. Die Retentionszeit von 7 betrug bei 40°C Säulentemperatur 15 Minuten, während das strukturell sehr ähnliche Bicyclo[1.1.1]pentan 1a zusammen mit 15 und 17 schon nach etwa 6 Minuten Retentionszeit isoliert werden konnte. 1a und 15 stellten den Hauptanteil dieser Fraktion dar. Die Identifizierung der Nebenprodukte 1a^{1,70}, 15⁷¹ und 17⁷² erfolgte über ihre literaturbekannten ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektren, sowie durch ein gekoppeltes GC-MS-Experiment, bei dem 16 als zusätzliches Nebenprodukt erfaßt wurde.

Ermutigt durch die deutliche Trennung des Propellans von seinen Nebenprodukten am Gaschromatographen, zeigte sich, daß 7 durch Kondensation des Rohproduktes von -20°C bis -5°C Badtemperatur und 22 Torr weitgehend von 1a, 15 und 17 befreit werden konnte; diese bildeten den Vorlauf. Die zweite Fraktion enthielt zu 70% 7 und war mit geringen Mengen 17 sowie mit 1a und 15 kontaminiert. Die Gesamtausbeute an gereinigtem 7 betrug zwischen 25 und 38%.

Das Material war für die geplanten Additionsreaktionen hinreichend rein.

1.2. Methylbromid-freies 7

Für gewisse Reaktionen, wie z. B. den Umsatz von 7 mit Organometallverbindungen, war es wünschenswert, die bei der durch Semmler²⁷ entwickelten Synthese anfallenden Lösungen von 7 von Methylbromid zu befreien. Dies gelang durch den Zusatz von Magnesium-Spänen zu der auf -10°C gekühlten Lösung. Nach Beendigung der Grignard-Reaktion wurde 7 einfach von dem Me-

Methylmagnesiumbromid im Wasserstrahlvakuum abgezogen; das Kondensat enthielt 45% 7 (bez. auf 8). Das Methylmagnesiumbromid ist offensichtlich zu wenig reaktiv, um sich an 7 zu addieren⁷³. Und zusätzlich scheint bei der Bildung dieses Grignards die massive Beteiligung freier Radikale keine sonderlich große Rolle zu spielen, da man ansonsten den Konsum einer größeren Menge an 7 (welches ja im Vergleich zum Methylbromid nur im Unterschub vorliegt) erwarten würde, denn auch relativ kleine Mengen an freien Radikalen sollten größere Mengen des Propellans im Sinne einer Polymerisation binden können.

1. 3. Struktur von 7

a) *Einführung*: Die molekulare Struktur von 7 wurde lange vor seiner ersten Synthese²⁶ durch *ab-initio*-Methoden^{46a} berechnet. Kürzlich wurde seine Geometrie zusätzlich durch eine Berechnung mit erweitertem Basissatz (6-31G*)^{26b}, durch Analyse seines IR-Spektrums^{26b}, sowie durch Elektronenbeugung in der Gasphase^{26c} ermittelt.

In Zusammenarbeit mit Paul Sailer^{69b} sollte die Röntgenstruktur von 7 bestimmt werden. Das primäre Interesse galt aber nicht der Ermittlung der Struktur, es sollte vielmehr der Frage der experimentellen Bestimmung der Elektronendichte in 7 nachgegangen werden. Im Prinzip kann die Elektronendichte Informationen über die Natur der Bindungen^{69d} in 7 liefern. Wiberg^{46b} hatte die totale (berechnete) Elektronendichte von 7 analysiert und war dabei zu dem Ergebnis gekommen, daß sich a) außerhalb der Brückenköpfe ein lokales Ladungsmaximum (dem Orte eines elektrophilen Angriffs) befinden sollte, daß sich aber auch b) zwischen den Brückenköpfen beträchtliche Elektronendichte

befinden sollte, so daß - im Gegensatz zum Bicyclo[1.1.1]pentan - eine echte Bindung vorliegen sollte.

In einer früheren Röntgenstrukturanalyse^{69b, c} zweier *endo, endo*-überbrückter Derivate von 7 zeigten die Differenzelektronendichten keine positive Elektronendichte zwischen den Brückenköpfen. Es wurde allerdings *außerhalb* der Brückenköpfe ein Gebiet erhöhter Differenzelektronendichte gefunden, analog zu der Berechnung von Wiberg und Bader^{46b}. Aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes und ihrer großen Reaktivität lieferten die Messungen aber keine Daten von höchster Präzision.

Deshalb sollten Kristalle des höherschmelzenden und etwas weniger reaktiven Grundkörpers 7 vermessen werden. Unglücklicherweise war deren Streuverhalten noch schlechter; alle bis jetzt erhaltenen Kristalle waren fehlgeordnet, so daß die korrekte Ermittlung der Gesamtladungsdichte außerhalb jeglicher Diskussion zu sein scheint.

Bei tieferen Temperaturen erfolgt zusätzlich ein Phasenübergang der Kristalle von 7. Die Kristalle der Tieftemperaturmodifikation sind aber verzwilligt und daher unbrauchbar für die Strukturanalyse.

b) *Analyse und Verfeinerung*: Die unsymmetrische Einheitszelle enthält zwei geordnete Propellankomplexe (Abb. 1 a, A und B) mit fast regulärer D_{3h} -Symmetrie und zwei weitere, die um die Zentralbindung rotationsfehlgeordnet sind (Abb. 1b, C und D). Alle Methylengruppen, einschließlich der fehlgeordneten konnten sofort lokalisiert werden.

Für die fehlgeordneten Komplexe C und D wurden die Populationsparameter der Brückenkopf-C-Atome zu 1 festgesetzt; für alle anderen C-Atome wurden sie als adjustierbare Parameter behandelt. Für Molekül C wurden die besten Ergebnisse erzielt, wenn

man den Parameter für alle Methylenkohlenstoffe gleich 0.5 setzte, für D dagegen erwies sich die Parametrisierung C(3) zu C-(5) gleich 0.6 und C-(3') zu C-(5') gleich 0.4 als die günstigste. Als nächstes wurden die H-Atome berechnet, wobei man eine lokale C_{2v} -Symmetrie annahm ($C-H = 1.0 \text{ \AA}$, $H-C-H = 116^\circ$).

Die unabhängige Verfeinerung geordneter und fehlgeordneter Moleküle wurde mehrfach wiederholt, und nach vielen Zyklen der *least squares* konvergierte $R = 0.04$. Die hier beschriebene Analyse führte zu vernünftigen Geometrien des Kohlenstoffgerüsts in A und B.

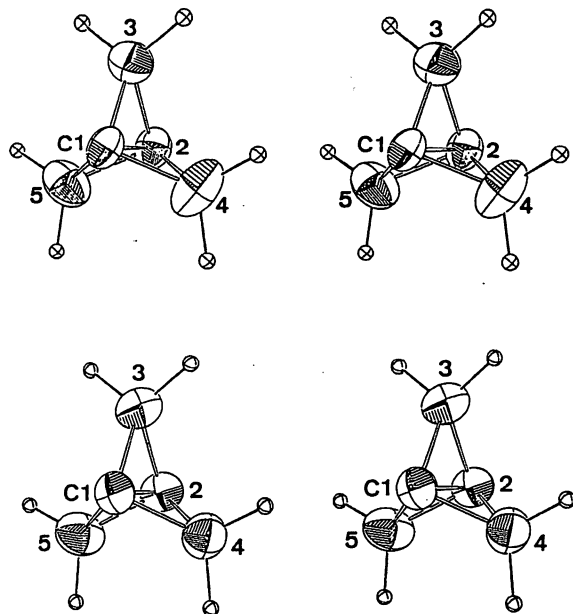


Abb. 1a. Stereo-Plots von A und B bei 138 K (Schwingungsellipsoide: 30% Elektronendichte).

c) *Molekülgeometrie*: Stereobilder und Atomnumerierung der einzelnen Moleküle sind in Abbildung 1a und 1b gezeigt. Bindungs-

längen und Bindungswinkel sind in Tabelle 2 nur für die geordneten Moleküle A und B aufgeführt.

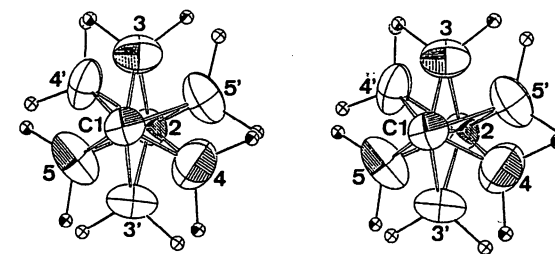


Abb. 1b. Stereo-Plot von C bei 138 K (s. a. Abb. 1a.).

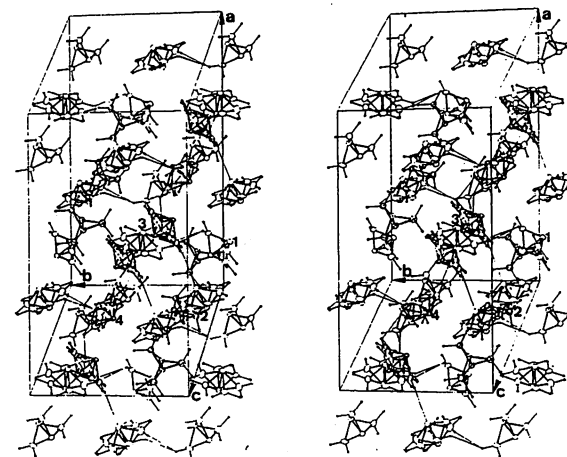


Abb. 1c. Stereo-Plot der Hochtemperatur-Einheitszelle von 7 bei 138 K (Schwingungsellipsoide 10% Elektronendichte).

Tab. 2 . Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] der Röntgenstruktur bei 138 K. Werte in Klammern sind librationskorrigiert. Mittlere Abweichung $0.007 \text{ \AA}$ für die Bindungslängen und 0.5° für die Bindungswinkel.

Molekül					
	A	B		A	B
C ¹ -C ²	1.581(1.605)	1.549(1.593)	C ¹ -C ² -C ³	58.8	59.7
C ¹ -C ³	1.519(1.555)	1.509(1.539)	C ¹ -C ² -C ⁵	57.9	59.0
C ¹ -C ⁴	1.494(1.528)	1.495(1.532)	C ² -C ¹ -C ⁴	58.0	58.4
C ¹ -C ⁵	1.494(1.530)	1.493(1.532)	C ² -C ¹ -C ⁵	58.4	58.3
C ² -C ³	1.509(1.551)	1.481(1.518)	C ¹ -C ³ -C ²	63.0	62.4
C ² -C ⁴	1.493(1.525)	1.485(1.512)	C ¹ -C ⁴ -C ²	63.9	62.6
C ² -C ⁵	1.503(1.538)	1.482(1.552)	C ³ -C ¹ -C ⁴	92.9	95.3
SeitenC-C	1.502(1.538)	1.491(1.526)	C ⁴ -C ¹ -C ⁵	99.0	94.4
(gemittelt)			C ³ -C ² -C ⁵	92.4	96.3
			C ⁴ -C ² -C ⁵	98.6	95.3

Die Auflösung dieser Messung war zu gering, um exakte Atomparameter zu erhalten. Die geschätzte Standardabweichung der C-C-Bindungslängen beträgt ca. $0.007 \text{ \AA}$. Dennoch verursachen Gerüstschwingungen eine systematische Verkürzung der C-C-Bindungslängen um 0.024 bis $0.045 \text{ \AA}$, wie man an den Werten in Klammern in Tabelle 1 erkennen kann.

Der Abstand zwischen den Brückenköpfen für die Moleküle A und B beträgt $1.581(1.605) \text{ \AA}$ und $1.549(1.593) \text{ \AA}$. Die Seitenbindungs-länge fällt in den Bereich von $1.494(1.512)$ bis $1.509(1.539) \text{ \AA}$ für A und von $1.481(1.512)$ bis $1.509(1.539) \text{ \AA}$ in Molekül B. Die C-C-Bindungen in A sind im Durchschnitt $0.012 \text{ \AA}$ länger als in B. Diese Unterschiede zeigen, daß die Qualität der Struktur ungenügend ist. Die mittlere, korrigierte Länge der Zentral- und Seitenbindungen von A und B beträgt 1.599 bzw. $1.532 \text{ \AA}$. Diese Werte stimmen im Bereich von $0.025 \text{ \AA}$ mit den theoretisch berechneten^{46a,26b}, den experimentellen^{26b,c} und den von Sailer et

al.^{69a} in zwei Derivaten von 7 gefundenen Werten überein.

Die sechs C-C-C-Bindungswinkel, welche von jeweils einer Seitenbindung mit der Zentralbindung gebildet werden, reichen von 57.9 bis 58.8° für Molekül A und von 57.9 bis 59.7° in Molekül B. Die drei C-C-C-Bindungswinkel jeweils zweier Seitenbindungen liegen bei 63.5° respektive bei 62.6° . Die Gerüstsymmetrie ist D_{3h} , aber leicht verzerrt, mit geringster Abweichung bei Molekül B.

Das Propellangerüst der fehlgeordneten Moleküle C und D ist stärker verzerrt (Abb. 1b). Die nicht korrigierten Abstände der beiden Brückenköpfe betragen 1.549 , bzw. $1.531 \text{ \AA}$. Die sechs Seitenbindungen in Molekül C sind zwischen 1.406 und $1.513 \text{ \AA}$ lang. Molekül D ist noch verzerrter, mit Seitenbindungslängen, die im Bereich von 1.318 bis $1.650 \text{ \AA}$ zu liegen kommen.

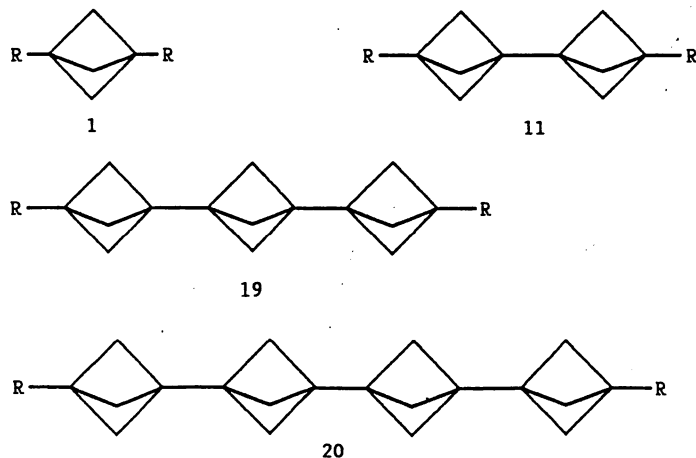
d) *Kristallpackung*: Abbildung 1c zeigt ein Stereobild der Einheitszelle mit Blickrichtung entlang der c-Achse (leicht gekippt). Die Moleküle liegen in Schichten parallel zur (100), (001), (110) und zur ($\bar{1}00$) Ebene. Jedes Molekül A-D ist dichtest gepackt, d. h. in Kontakt zu zwölf nächsten Nachbarn mit H...H Abständen $< 2.95 \text{ \AA}$.

e) *Tieftemperaturmodifikation von 7*: Bei Abkühlung durchlaufen die Kristalle von 7 eine Phasenumwandlung. Die Übergangstemperatur war dabei von Einkristall zu Einkristall unterschiedlich und lag im Bereich von 100 bis 132 K . Alle Einkristalle der Tieftemperaturmodifikation waren hochgradig verzwillingt und unbrauchbar zur Röntgenstrukturanalyse. Dies ist die größte Schwierigkeit bei der Röntgenstrukturanalyse von 7. Eine Präzisionsmessung der Tieftemperaturphase könnte nicht nur Information über die Natur der Zentralbindung, sondern auch über die Herkunft des Phasenüberganges liefern.

2. Reaktion von 7 mit organischen Disulfiden

2.1. Resultate

Organische Disulfide lassen sich unter Belichtung in einer Radikalkettenreaktion an die zentrale Bindung von Bicyclo[1.1.0]butanen addieren⁷⁴. Bei der bekannten Neigung von 7, verschiedene Reagentien in einer Radikalkettenreaktion unter Aufbrechen der



R	H	SMe	SEt	SPh	CH ₂ CH ₂ CO ₂ Et	SH	SO ₂ Me
1	a	j	k	l	m	n	o
11	b	c	d	e	f	g	h
19, 20	a	b	c	d			

Tab. 3: Ausbeuten der Thioether 1, 11, 19 und 20 aus der thermischen Reaktion von 7 mit Disulfid 18

Disulfid 12	Verhältnis 7:18	1	11	% Ausbeute 19	20
a	1:1	j 38	c 6.5	-	-
a	2:1	j 40	c 12	b 0.4	b 0.1
a	3:1	j 49	c 21	b 7	b 4
b	0.71:1	k 18	d 4	-	-
c	3:1	l 63	e 27	-	-
d	1:1	m 5	-	-	-

Zentralbindung^{31,33} zu addieren, lag es nahe zu versuchen, organische Disulfide (18) thermisch an 7 anzulagern. Man ging dabei so vor, daß man 7 unter Verwendung von Azobisdiisobutyronitril (AIBN) als Starter mit einigen Disulfiden (18) im geschlossenen Rohr bei ca. 80° C unter Ausschluß von Luftsauerstoff umsetzte. Als Hauptprodukte entstanden immer die 1:1-Addukte 1. Arbeitete man mit einem Disulfid-Unterschuß, so konnte man die Kupplungsdimere 11 in Ausbeuten bis nahe 30% isolieren (siehe Tabelle 3; die dort angegebenen Werte beruhen teils auf isolierten Ausbeuten, teils wurden sie durch ¹H-NMR-spektroskopische Analyse des Rohmaterials ermittelt). Die Kupplungstrimeren 19 und -tetrameren 20 ließen sich beim Einsatz von Dimethyldisulfid gewinnen, jedoch lagen ihre Ausbeuten immer unter 10%. Neben den isolierten Produkten beobachtete man - mit Ausnahme bei Einsatz von 18c - die Bildung nicht unbeträchtlicher Mengen an Polymer, welches aber leicht durch Abfiltrieren zu entfernen war. Die Aufarbeitung erfolgte durch Destillation und besonders im Fall des Dimethyldisulfides durch sorgfältige Sublimation im Hochvakuum, durch die 1j, 11c und 19b rein isoliert werden konnten. 11e und 20b erwiesen sich als nicht mehr sublimierbar und wurden durch fraktionierende Kristallisation aus Acetonitril oder Ethanol rein erhalten. Die Monoaddukte 1j, k, m fielen dabei als farb-

lose Öle von charakteristisch pilzartigem Geruch an. 11 war von wachsartiger Konsistenz. Bei den Kupplungsdimeren, -trimeren und -tetrameren handelte es sich dagegen um farblose, teilweise mikrokristallin anfallende Feststoffe.

Die Reduktion der Thioether 1j und 11c mit Lithium in Ethylamin lieferte unter Spaltung der Methyl-Schwefel-Bindung die ausserordentlich intensiv riechenden Dithiole 1n und 11g in Ausbeuten von 26% und 42%. Bei der gleichen Reduktion (in Ammoniak durchgeführt) entstand aus dem Phenylthioether 11e das kristalline 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentyl(11b) das in 21proz. Ausbeute isoliert wurde. Sein Geruch erinnert an den des Camphers. Die Konstitution der neuen Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate 1, 11, 19 und 20 folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten, wobei der ^1H - und der ^{13}C -NMR-Spektroskopie ein besonders hoher diagnostischer Wert zukam.

Um den literaturbekannten¹ Grundkörper 1a auf einfache Weise darzustellen, erwies es sich als vorteilhafter, nicht 11 reduktiv zu spalten, sondern auf das Thiophenol-Addukt an 7, 1g, zurückzugreifen²⁷. Dieses wurde in einem hochsiedenden Amin (Hexamethylen-diamin) reduktiv mit der bei Raumtemperatur flüssigen Kalium-Natrium-Legierung gespalten. Man erhielt in 30proz. Ausbeute 1a, welches noch durch präparative Gaschromatographie von in Spuren mitentstandenen Benzol getrennt werden mußte. Auch die Oxidation von 11c mit 85proz. Perhydrol in Aceton verlief ohne Schwierigkeiten und erbrachte zu 76% das Bissulfon 11h. Ungünstiger verlief die Oxidation von 1j mit *m*-Chlorperbenzoesäure: Man konnte nach Aufarbeitung Bissulfon 1o nur in 19% Ausbeute isolieren. Beide Bissulfone fallen als kristalline, schlecht lösliche Körper an. Ihre Strukturzuweisung erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, sowie durch ihre analytischen Daten und die charakteristische Sulfonbanden im IR bei 1191 cm^{-1} (1o) und 1102 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} (11h).

2. 2. Diskussion

Die Gesamtausbeute an Disulfidaddukten hängt offensichtlich von der Natur des eingesetzten Disulfides ab. Dimethyldisulfid und Diphenyldisulfid zeigen die besten Resultate. Diethyldisulfid und das Disulfid 18d schneiden wesentlich schlechter ab. Dies ist vermutlich eine Konsequenz der zunehmenden sterischen Belastung der Disulfide. Der elektronischen Einfluss der weit entfernten Estergruppe dagegen sollte gering zu veranschlagen sein. Damit übereinstimmend berichtet Michl³⁷, daß der Versuch, Di-*tert*-butyldisulfid an 7 anzulagern, nicht erfolgreich gewesen sei.

Die Ausbeute besonders der Kupplungsdimeren und -trimeren hing wesentlich vom Verhältnis 18 : 7 ab. Dabei wurde die Bildung höherer Oligomerer durch Disulfid-Unterschuß bevorzugt. Überraschenderweise trat im Fall des Diphenyldisulfides bei hoher Gesamtausbeute und hohem Überschuß an 7 weder Bildung höherer Oligomerer noch polymeren Materials auf. Dieses Verhalten, das Auftreten nur monomerer und dimerer Addukte, wurde im Verlauf dieser Arbeit (s.u.) und auch in der Arbeitsgruppe von Michl³⁸ gelegentlich beobachtet und ist noch ungeklärt.

Die Selektivität bei der reduktiven Spaltung der Thioether mit Lithium, führte bei 11c zum Bruch der Methyl-Schwefel-Bindung, bei 11e dagegen zum Bruch der Käfig-Schwefel-Bindung. Die Erklärung für diese ausgeprägte Selektivität liegt darin, daß die reduktive Spaltung von Thioethern⁷⁵ ein thermodynamisch gesteuerter Prozeß ist, es wird immer die schwächere C-S-Bindung gespalten. Im Fall des Bicyclo[1.1.1]pentylrestes ist aber diese Bindung aufgrund von Hybridisierungsargumenten (höherer s-Charakter, s.a. Kap. 3) stärker als eine einfache Alkyl-Schwefel-Bindung, aber schwächer als eine Aryl-Schwefel-Bindung. Somit ist die beobachtete Selektivität zwanglos erklärt.

3. Verkürzte Bindungen in Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten

3.1. Einführung

"C-C-Einfachbindungsängen in gesättigten Systemen wurden früher als nahezu invariant angesehen. Zusammenfassende Darstellungen geben 1.537(1) Å als einen aus einer großen Zahl von Kristallstrukturuntersuchungen gemittelten Standardwert. Die C-C-Bindungslänge in Diamant beträgt 1.54452 Å." ⁷⁶

Deutlich gedehnte C-C-Bindungen sind in vielen Fällen bekannt. Die Grenze (bei nicht eingespannten Bindungen) scheint aber bei 1.67 Å erreicht ⁷⁷ zu sein, oberhalb derer Bindungsdissoziation eintritt. Ein älteres Beispiel für eine modeste Aufweitung ist das 1,1'-Bisadamantan, dessen C-1-C-1'-Bindungslänge 1.58 Å beträgt ⁷⁸. Viel weniger ist bekannt über verkürzte C-C-Einfachbindungen gesättigter Systeme ⁷⁹.

"Verkürzungen...lassen sich allgemein erwarten, wenn die betrachtete Bindung an über ihren Normalwert aufgeweiteten Bindungswinkeln beteiligt ist. Dies folgt gleichermaßen aus Hybridisierungsbetrachtungen und der Analyse des Einflusses von Stretch-Bend-Kreuztermen oder 1.3-Abstoßungen in molekularen Kraftfeldern." ⁷⁹ Ermer findet in der 1,4- Cubandicarbonsäure die verkürzte C-C-Bindung zwischen dem Käfig-C und dem C-Atom der Carbonsäuren; nach seinen Überlegungen sollte dieser Effekt in der zentralen Bindung 1,1'-gekoppelter Cubane oder Bicyclo[1.1.1]pentane noch deutlich stärker hervortreten.

Mit den durch Disulfidaddition an 7 erhaltenen kristallinen Dimeren 11 hatten wir als erste Modelle in der Hand, diese Aussage einer experimentellen Prüfung zu unterziehen ⁸⁰.

3. 2. Röntgenstruktur des Thioethers 11c und des Bissulfons 11h

Das Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüst war mehrfach Gegenstand struktureller Untersuchungen ⁸¹. Der Bisthioether 11c und das entsprechende Bissulfon 11h lieferten geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse. In Tab. 4 und Tab. 5 sind die wichtigsten Bindungsabstände und -winkel, in Abb. 2 und Abb. 3 die ORTEP-Plots für 11c und 11h dargestellt.

Tab. 4. C-C-, C-S- und O-S-Abstände [Å] in 11c und 11h

	13b	13g		13b	13g
C ¹ -C ²	1.552(4)	1.556(6)	C ¹ -C ³	1.544(3)	1.553(6)
C ¹ -C ³	1.861(4)	1.856(5)	C ³ -S	1.784(2)	1.762(4)
C ¹ -C ⁴	1.553(3)	1.551(6)	C ⁶ -S	1.795(3)	1.753(5)
C ¹ -C ⁵	1.553(3)	1.568(6)	S-O ¹	--	1.436(4)
C ² -C ³	1.548(3)	1.548(6)	S-O ²	---	1.446(4)
C ³ -C ⁴	1.545(3)	1.543(6)	C ¹ -C ^{1'}	1.480(3)	1.469(6)

Tab. 5. Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 11c und 11h

	13b	13f		13b	13f
C ^{1'} -C ¹ -C ²	127.2(2)	127.0(1)	C ⁴ -C ³ -S	124.4(2)	126.82(9)
C ^{1'} -C ¹ -C ⁴	127.3(2)	127.2(2)	C ⁵ -C ³ -S	128.2(2)	125.80(9)
C ^{1'} -C ¹ -C ⁵	126.9(2)	126.7(1)	C ¹ -C ⁴ -C ³	73.9(2)	73.74(9)
C ² -C ¹ -C ⁴	87.5(2)	88.0(1)	C ¹ -C ⁵ -C ³	73.9(1)	73.1(1)
C ² -C ¹ -C ⁵	87.4(2)	87.2(2)	C ³ -S-C ⁶	99.4(1)	103.79(8)
C ⁴ -C ¹ -C ⁵	87.3(2)	87.7(1)	C ³ -S-O ¹	--	108.94(6)
C ¹ -C ² -C ³	73.9(2)	73.4(2)	C ⁶ -S-O ¹	--	108.86(9)
C ² -C ³ -C ⁴	87.8(2)	88.5(2)	O ¹ -S-O ²	--	117.62(7)
C ² -C ³ -C ⁵	85.0(2)	88.0(2)	C ^{1'} -C ¹ -C ³	179.7(2)	179.7(2)
C ⁴ -C ³ -C ⁵	87.9(2)	88.4(1)	C ¹ -C ³ -S	177.7(2)	179.6(2)
C ² -C ³ -S	127.6(2)	126.7(1)			

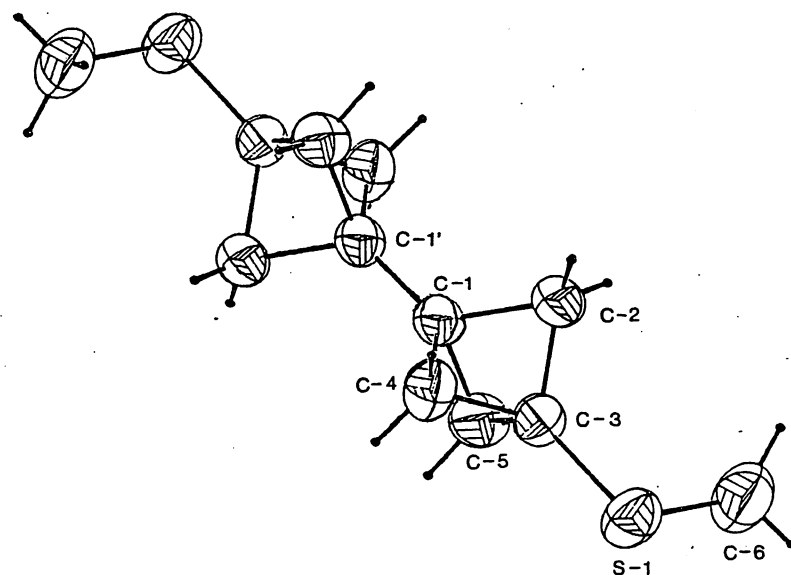


Abb. 2. ORTEP-Plot von 11c

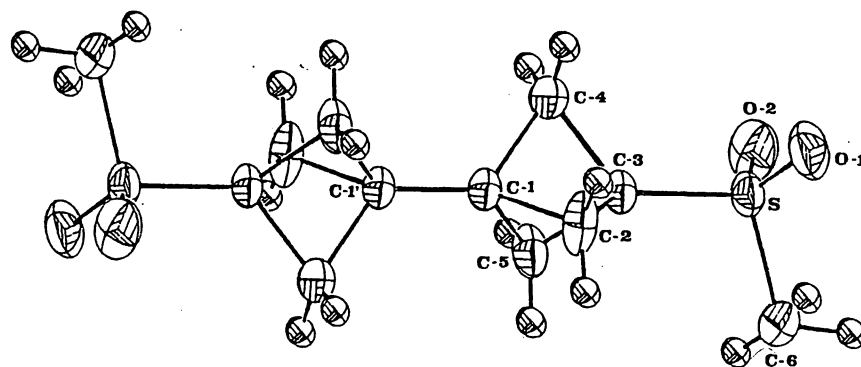


Abb. 3. ORTEP-Plot von 11h

Tatsächlich bestätigt die Röntgenstrukturanalyse von 11c und 11h die Überlegungen von Ermer⁷⁹ nachhaltig: Der C-1-C-1'-Abstand der Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Einheit zeigt sich auf 1.48 Å (11c) bzw. 1.47 Å (11h) verkürzt.

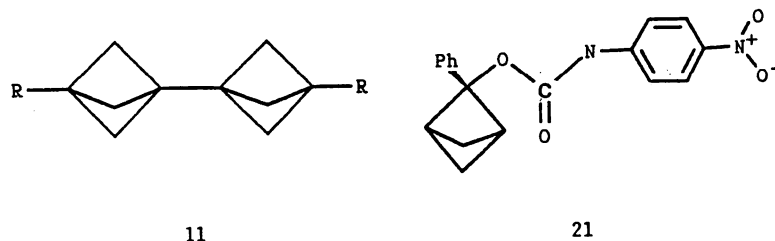
Die Raumdiagonalen C-1-C-3 sind mit 1.86 Å für 11c und 11h recht ähnlich und etwas kürzer als im Urethan 21⁵, in dem sie 1.89 Å betrug. Die Bindungswinkel des Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts an den Brückenkopfpositionen C-1 und C-3 liegen in beiden Modellen in Übereinstimmung mit früheren Messungen^{5,15} bei etwa 87°, an den Brücken C-2, C-4 und C-5 bei gut 73°. Im Einklang mit den älteren Befunden sind mit rund 127° auch die Winkel zwischen den Schwefel-Atomen, dem Brückenkopf C-3 und den Methylenbrücken C-2, C-4 und C-5. Für die H-C-H-Winkel an den Methylen-Gruppen erhielten wir Werte zwischen 110° und 114°. In 11c und 11h liegen die Wasserstoff-Atome der Methylen-Gruppen in der durch C-2, C-4 und C-5 definierten Ebene.

In der Zwischenzeit wurden weitere Ergebnisse über gekoppelte polycyclische Systeme (Bicyclo[1.1.1]pentane^{36,37}; Bicyclo[1.1.0]butane⁸²; Cuban⁸³; Homocuban⁸⁴) und ihre verkürzten Bindungen publiziert, deren Ergebnisse mit unseren in Einklang stehen.

3. 3. MNDO-Rechnungen an Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten

Die Röntgenstrukturen von 11c und 11h unterscheiden sich in den Daten des Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts und in den C-1-C-1'-Abständen nur geringfügig. Um herauszufinden, ob die Unterschiede eher zufällig sind, oder ob sie von der Akzeptorstärke des 3- bzw. 3'-ständigen Substituenten abhängen, haben wir die Strukturen der gekoppelten Bicyclo[1.1.1]pentane 11b und 11i-1 mit dem MNDO-Verfahren⁸⁵ berechnet⁸⁶.

Da die Differenz der Bildungsenergien von **11b** in der ekliptischen (D_{3h}) und in der gestaffelten (D_{3d}) Konformation 0.61 kcal/mol betrug, wurde die Strukturoptimierung von **11b** und **13i-1** jeweils nur an den gestaffelten Konformationen dieser Modelle durchgeführt. Einige signifikante Strukturparameter sind in Tab. 6 zu-



Tab. 6. Ausgewählte Daten der MNDO-Strukturoptimierungen von **11b** und **11i-1**

	11b	11i	11j	11k	11l
R ¹	H	NH ₂	CN	CN	CN
R ²	H	H	H	CN	NH ₂
Abstand[Å]					
C ¹ -C ^{1'}	1.470	1.471	1.471	1.472	1.471
C ¹ -C ²	1.583	1.582	1.581	1.581	1.580
C ^{1'} -C ^{2'}	1.583	1.583	1.583	1.581	1.583
C ² -C ³	1.569	1.581	1.579	1.579	1.579
C ^{2'} -C ^{3'}	1.569	1.569	1.569	1.579	1.581
C ¹ -C ³	1.908	1.913	1.917	1.916	1.917
C ^{1'} -C ^{3'}	1.908	1.908	1.908	1.916	1.914
Winkel[°]					
C ^{1'} -C ¹ -C ²	127.59	127.20	127.38	127.37	127.40
C ¹ -C ^{1'} -C ^{2'}	127.59	127.60	127.59	127.37	127.29

sammengefaßt.

Die Rotationsbarriere ist mit 0.61 kcal/mol bemerkenswert klein, liegt sie doch selbst im Butan bei etwa 5 kcal/mol⁸⁷. Grund dafür ist der durch das Zurückbiegen verringerte sterische Anspruch der Käfige im Vergleich zu offenkettigen Alkylverbindungen, sowie in zusätzlichen elektronischen Effekten, wie sie in Lit. 76 diskutiert wird, zu sehen.

Tab. 6 zeigt, daß der C-1-C-1'-Bindungsabstand mit Werten zwischen 1.470 und 1.472 Å zuverlässig wiedergegeben wird. Die Seitenbindungen des Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts wurden durch die MNDO-Methode um 0.02 bis 0.03 Å zu lang erhalten. Hierdurch werden auch die Raumdiagonalen der Bicyclo[1.1.1]pentan-Einheiten (Abstände C-1-C-3 bzw. C-1'-C-3') um 0.05 bis 0.06 Å länger als die in **11c** und **11h** röntgenographisch ermittelten. Die Bindungswinkel C-1'-C-1-C-2 und C-1-C-1'-C-2' liegen mit 127° im erwarteten Bereich.

Der Einfluß der Substituenten R¹ und R² auf die Strukturparameter des Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts ist recht bescheiden. Weder das Donor-substituierte Modell **11i**, noch **11j** und **k** mit dem Cyanrest als Elektronenakzeptor, noch **11l** mit Donor-Akzeptor-Substitution weisen gegenüber **11b** eine signifikante Veränderung des C-1-C-1'-Bindungsabstandes auf. Ähnliches gilt für die Bindungen C-1-C-2 und C-1'-C-2'. Am deutlichsten wird durch den Substituenten R¹ der Bindungsabstand C-2-C-3 verändert: Die Amino-Gruppe in **11i** verlängert im Vergleich mit **11b** diese Bindung um 0.012 Å, der Cyanrest in **11j** um 0.010 Å. Die Bindungsaufweitungen bewegen sich also innerhalb eines kleinen Intervalls. Ein Einfluß auf die in Tab. 6 angegebenen Winkel ist praktisch nicht vorhanden.

4. Reaktion von 7 mit organischen Halogeniden

4.1. Einführung

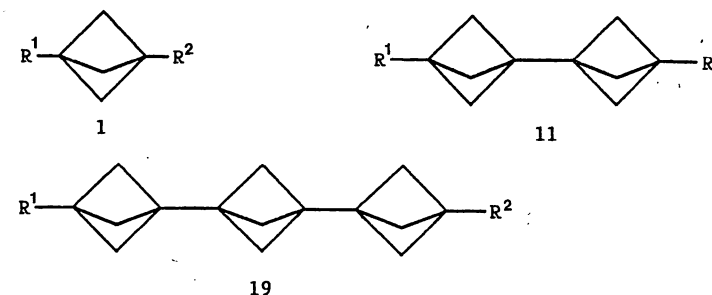
Schon kurze Zeit nachdem 7 und sein *endo,endo*-verbrücktes Derivat 9 leicht zugänglich waren, wurde über die Reaktion dieser beiden [1.1.1]Propellane mit organischen Halogeniden berichtet⁸⁸. Es erschien in diesem Zusammenhang interessant, andere Typen von Halogeniden einzusetzen, um die Ausbaufähigkeit dieser Reaktion zu erfassen und weiter durch Addition geeigneter Halogenverbindungen Zugang zu interessanten Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten zu erhalten. Ein Aspekt war dabei auch, Vorläufermoleküle für die Synthese von Bicyclo[1.1.1]pentyl-Acetylenen aufzubauen, oder einfachen Zugang zu den am Brückenkopf Iod- oder Brom-substituierten Bicyclo[1.1.1]pentanen zu erlangen, aus denen sich die präparativ wertvollen 1-Lithio-bicyclo[1.1.1]pentane 1h leicht darstellen lassen.

4.2. Resultate

Unter Belichtung konnte eine Reihe organischer Halogenide an 7 bzw. 9 in den in Tab. 7 angegebenen Ausbeuten angelagert werden. Man ging dazu so vor, daß man das Propellan in einem fünfundzwanzig- (CH_3I) bis fünfhundertfachen (CH_2Cl_2) Überschuß des Halogenides löste und in einer Quarzapparatur mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner belichtete.

Die Reaktionszeiten waren in Abhängigkeit vom Halogenid unterschiedlich. Bromoform und 1,1,2-Tribromethan lagerten sich - wie man durch ^1H -NMR-spektroskopische Kontrolle des Reaktionsfortganges feststellen konnte - sehr schnell an 7 an. Die Haloge-

nide *tert*-Butylbromid und Methyljodid benötigten ca. 4 Stunden. Dagegen reagierten die nur chlorhaltigen Verbindungen langsamer mit 7. Durch ^1H -NMR-Messung stellten wir fest, daß Methylenchlorid unter Belichtung erst nach ca. 10 h vollständig mit 7 abreagiert hatte.



Tab. 7. Ausbeuten der Addukte 1 und 11 aus der photochemischen Reaktion von 7 bzw. 9 mit organischen Halogeniden.

Halogenid	Subst.-schlüssel		1	% Ausbeuten		Σ	Reaktionszeit [h]
	R ¹	R ²		11			
$\text{CH}_3\text{CCl}_3^a$	Cl	CCl_2CH_3	p	47	m 47	94	12
$\text{CH}_3\text{CHCl}_2^a$	H	CCl_2CH_3	q	55	n 37 ^c	97	12
$\text{CH}_3\text{CHCl}_2(\text{an}9)$	H	CCl_2CH_3		59 (12c)	9 (13c)	68	14
CH_2Cl_2^b	H	CHCl_2	r	44	o 4	48	10
$\text{BrCCl}_2\text{CCl}_2\text{Br}^b$	Br	Br	s	31	p 21	52	4
$\text{Br}_2\text{CHCH}_2\text{Br}^b$	Br	Br	s	18	p 43	61	0.3
CHBr_3^b	Br	CHBr_2	t	97	-	97	0.3
$(\text{CH}_3)_3\text{CBr}^b$	Br	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	u	79	-	79	4
CHI_3^a	I	CHI_3	v	96	-	96	4

a) Belichtung bei -30°C b) Belichtung bei Raumtemp. c) man isolierte noch 5% 19e

Die Protonenresonanzspektren der Addukte von Methylenchlorid und 1,1-Dichlorethan an **7**, **1q**, **r**, **11 m,r** und **19e** zeigten ein Singulett im Bereich von etwa $\delta = 2.4$, welches auf das Vorliegen eines in 3-Stellung unsubstituierten Bicyclo[1.1.1]pentan-Restes hindeutet, und dessen Integral einem Proton entspricht; auch das teilentkoppelte ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigte dies: Der jeweilige Brückenkopf C-3 gab Anlaß zu einer zum Dublett aufgespaltenen Resonanz im Bereich von $\delta = 24$ bis 27, während das Signal bei etwa $\delta = 88$ (**1q**, **11n**) als Singulett, bzw. $\delta = 72$ (**1r**, **11o**) als Dublett, das C der exocyclischen $\text{CCl}_2\text{-Me}$ bzw. CCl_2H -Gruppe repräsentierte. Die Addition von **7** mußte demnach an die C-H-Bindung und nicht an die C-Cl-Bindung der Halogenverbindungen erfolgt sein. Analoges Verhalten wurde auch bei der Addition von Chloroform an **7**³⁴ beobachtet. Bromoform, *t*-Butylbromid und Methyljodid dagegen reagierten mit **7** gemäß den kernresonanzspektroskopischen Daten der Addukte unter Bruch exklusiv der C-X-Bindung. Es entstanden dabei in 1-Stellung Halogen-substituierte Bicyclo[1.1.1]pentane, die in 3-Stellung einen organischen Rest trugen.

Ein unerwartetes Resultat fand man bei Umsatz von **7** mit Dibromtetrachlorethan oder Tribrommethan. Geplant war (im Falle des 1,1,2-Tribrommethans) die Synthese des 1,2-Dibromethyl-substituierten Brombicyclo[1.1.1]pentans **1w**. Statt-

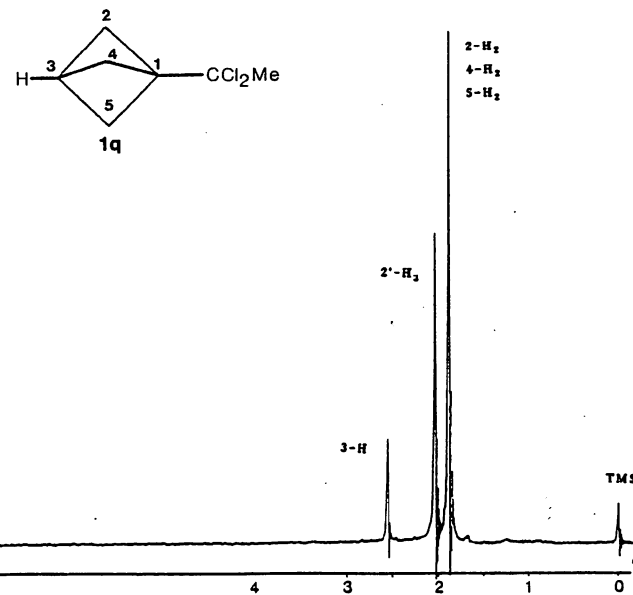
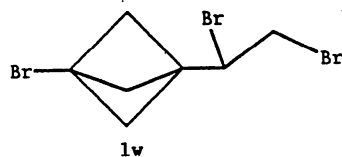


Abb. 4 a. ^1H -NMR-Spektrum von **1q** in CDCl_3 .

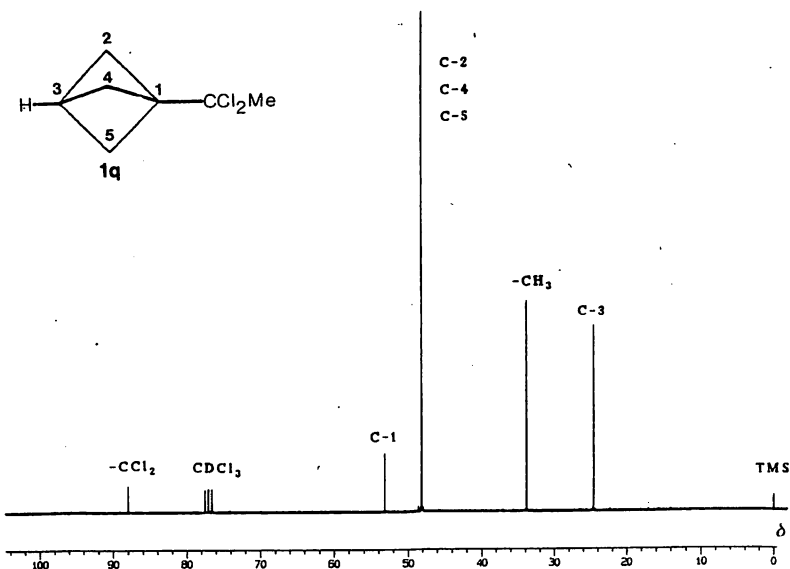
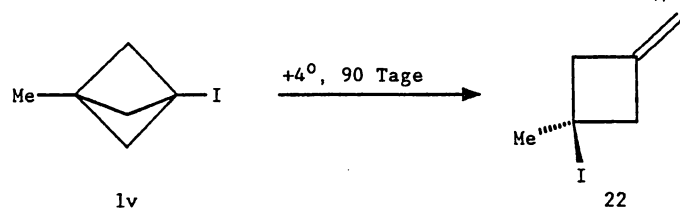


Abb. 4 b. entkoppeltes ^{13}C -NMR-Spektrum von **1q** in CDCl_3 .

dessen nahm 7 formal nur ein oder zwei Atome Brom unter Bildung von 1s und 11p auf, die Addition eines organischen Fragmentes wurde nicht beobachtet.

Ein weiterer Reaktionsparameter war die Temperatur, bei der belichtet wurde. Iodmethan und 7 reagierten, wenn man die Umsetzung bei Raumtemp. durchführte, mit einer nachgeschalteten, partiellen Umlagerung des Adduktes 1v zum 3-Iod-3-methyl-1-exo-methylencyclobutan (22). Führt man die Reaktion dagegen bei ca. -30°C durch, so wurde nach Abziehen der Lösungsmittel 1v analysenrein als Kristallmasse erhalten. Bewahrte man sauberes Material mehrere Monate im Kühlschrank bei $+4^{\circ}\text{C}$ auf, so konnte man nach Destillation am Hochvakuum das umgelagerte Produkt 22 in 73% Ausbeute analysenrein erhalten. 1v war -für ein tertiäres Iodid nicht ungewöhnlich⁸⁹ - vollständig isomerisiert. Im



Gegensatz zu 1v erwiesen sich alle anderen hier vorgestellten Addukte als unter Normalbedingungen über Monate hinweg umlagerungsstabil. Insofern war es vermutlich unnötig, bei der Darstellung der Addukte des Di- und Trichlorethans bei niedriger Temperatur (-30°C) zu belichten.

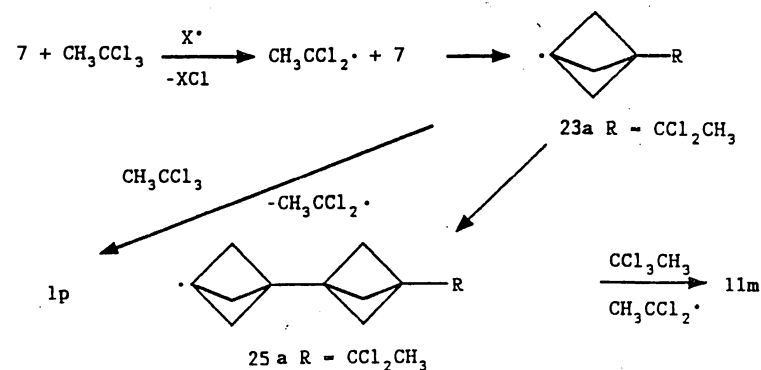
Die Ausbeuten der Halogenid-Additionen sind z.T. exzellent und bewegen sich im Bereich von 48 bis 97%. Dabei zeigt sich, daß die Ausbeuten der photolytisch gestarteten Additionen im Vergleich zu denen der thermisch initiierten Adduktbildung⁸⁹ im Schnitt

deutlich höher waren. In mehreren Fällen wurden auch Kuppelungsdimere und -trimere in Ausbeuten bis zu 47% gefunden, je nach eingesetztem Halogenid.

Die Addukte fielen mit wenigen Ausnahmen (1r, 11o, 12c, 13c) kristallin an und wurden z.T. schon nach der Kurzwegdestillation im Hochvakuum analysenrein erhalten, oder ließen sich sonst durch Kristallisation aus Pentan und Chloroform problemlos reinigen.

4.3. Diskussion

Betrachtet man die hier aufgeführten Reaktionen von 7 mit organischen Halogeniden, so stellt man eine nicht unbeträchtliche Ähnlichkeit zu der Reaktion von Olefinen mit Polyhalomethanen fest⁹⁰. Es handelt sich sehr wahrscheinlich um eine Radikalkettenreaktion, wie andere Additionen auch, die an [1.1.1]Propellane unter Erhalt der Gerüststruktur durchgeführt worden sind.



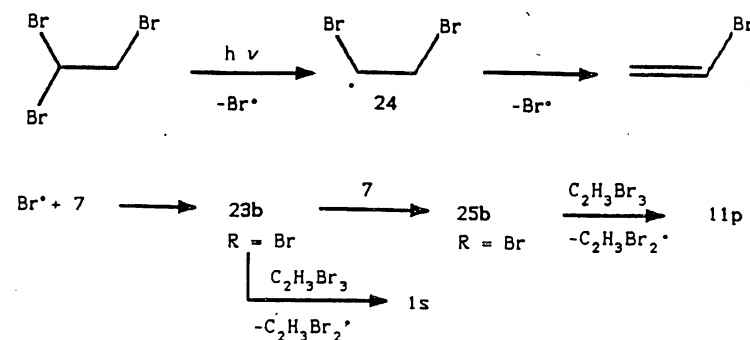
Sichere Hinweise dazu sind das Auftreten von Telomeren (Oligomeren) und die Initiierbarkeit durch Bestrahlung, sowie die Beobachtung von Belzner, daß die Reaktion von 9 mit Benzylbromid bei Zusatz eines Radikalfängers⁸⁹ völlig unterbleibt. Der wahrscheinliche Mechanismus sei am Beispiel des 1,1,1-Trichlor-ethans (s. o.) aufgezeigt.

a) *Additionsgeschwindigkeit*: Ähnlich den Olefinen⁹⁰ steigt die Reaktivität von 7 gegenüber den Halogenverbindungen mit zunehmender Labilisierung der C-X-Bindung. D.h. Iodide ($E_{\text{Dis.}}$ 52 kcal⁹²) reagieren bereitwilliger als Bromide (66 kcal) und diese wiederum schneller als Chloride (79 kcal) mit 7. Eine weitere, wichtige Rolle spielt die Stabilisierung des entstehenden Radikalzentrums: Methylbromid reagiert überhaupt nicht mit 7, Bromoform oder Bromtrichlormethan^{31a} dagegen spontan und in hohen Ausbeuten zu den jeweiligen Addukten. Nimmt man beide Effekte zusammen, so kann man die Additionsneigung einer unbekannten Halogenverbindung an 7 leicht abschätzen.

Es existieren aber auch deutliche Unterschiede im Vergleich zu der Polyhalomethanaddition an Olefine. Diese reagieren nur mit Substraten, die mindestens drei Halogenatome an dem reagierenden Halogenid tragen, d. h. Olefine setzten sich z. B. nicht mehr mit Iodmethan, 1,1-Dichlorethan oder Methylenchlorid um, welche mit 7 noch glatt und in guten Ausbeuten reagierten.

b) *Telomerenbildung*: Je größer die Kettentransfer-Konstante ist, d. h. je größer für 23 die Konkurrenzkonstante zwischen der Abstraktion eines Halogen- oder Wasserstoffatoms (s.u.) aus dem Halogenid gegenüber der Addition eines weiteren Moleküls 7 ist, desto mehr monomeres Material entsteht. Ist dagegen die Kettentransferkonstante klein, so entsetzt mehr telomeres Material, d. h. Dimere, Trimere und höhere Oligomere werden auf Kosten des

Monomeren gebildet. Teilweise zurückdrängen kann man die Bildung von Telomeren durch Einsatz eines großen Überschusses an Halogenverbindung, z. B. reagiert 7 unter nur unbedeutender Bildung von Dimerem 11o mit Methylenchlorid, wenn man in 500fachem Überschuß arbeitet. Bei Umsatz von 7 mit etwa 90fachem Überschuß an 1,1,1-Trichlorethan wurde ein 1:1-Verhältnis von Monomerem 1p zu Dimerem 11m (neben Polymerem) gefunden. Im Fall von Methyljodid, Bromoform und *t*-Butylbromid scheinen die Kettentransferkonstanten groß genug zu sein, daß auch bei nur mäßigem Überschuß an Halogenid die Bildung von Telomeren zurückgedrängt wird. Eine Ausnahme scheint das 1,1,2-Tribromethan zu bilden. Dieses Halogenid reagiert bei Bestrahlung innerhalb kurzer Zeit aber unter Bildung hauptsächlich des dimeren Dibromides 11p. (s. Schema). Auffallend ist, daß hier kein organisches Fragment in die Produkte inkorporiert wird. Das Tribromid dient nur als Quelle für Bromatome. Unter Photolyse wird vermutlich die Brom-Kohlenstoff-Bindung des Tribrommethans gespalten, und zwar so, daß das 1,2-Dibromethylradikal (24) und ein Bromatom



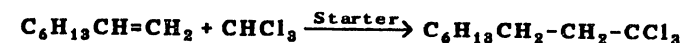
entsteht. Während das erzeugte Bromatom ein Molekül 7 unter Bildung des 1-Brom-1-bicyclo[1.1.1]pentyl-Radikals (23b) angreift, zerfällt das Radikal 24 sofort weiter zum Vinylbromid und einem weiteren Bromatom, welches seinerseits mit 7 zu 23b reagiert. 23b kann nun ein weiteres Molekül 7 unter Bildung von 25b aufnehmen oder sich gleich am Tribromethan unter Bromabstraktion zu 1a absättigen. Erstaunlicherweise reagiert der größte Teil von 25b unter Bromabstraktion aus dem Tribromid; weitere Addition an 7 wird nicht mehr gefunden. Wie ist die Änderung der Selektivität des Radikals 25b gegenüber der von 23b zu erklären?

Radikalkettentransfer-Konstanten sind nicht nur abhängig vom eingesetzten Halogenid. Walling⁹³ beschreibt als Beispiel die Reaktion von Ethylen mit Tetrachlorkohlenstoff. Hier ändert sich die Kettentransfer-Konstante (und damit die Selektivität des Radikalzentrums) mit dem Oligomerisationsgrad, bis der elektronische Einfluß der Trichlormethyl-Gruppe nicht mehr spürbar ist. Und zwar wird die Kettentransfer-Konstante größer, je weiter die Oligomerisierung fortschreitet; d. h. das Radikal, welches als primäres Additionsprodukt entsteht, ist elektrophiler und hat eine andere Selektivität. Es reagiert um den Faktor 24 schneller mit weiterem Ethylen als das dann folgende, dimere Radikal, welches dem Halogenid gegenüber wesentlich reaktiver ist und unter Chlor-Abstraktion sich absättigt. Einen ähnlichen Effekt darf man bei dem Radikal 23b erwarten. Das Bromatom kann einen beträchtlichen *through space* und *through bond* Einfluß auf das Radikalzentrum haben und damit -analog zu oben- die Radikal-Selektivität im Vergleich zu 25b umdrehen. 25b seinerseits zeigt wieder die "normale", nucleophile Reaktivität und reagiert bereitwillig durch Bromabstraktion unter Bildung von 11 p.

c) Selektivität: C-H vs. C-Cl-Abstraktion: Bei der Reaktion von 7 und auch 9 mit 1,1-Dichlorethan, mit Methylenchlorid und mit

Chloroform^{31a} beobachtet man, daß die Addition nur an die C-H-Bindung dieser Halogenide erfolgt und nicht die erwartete C-Cl-Addition auftritt. Diese Selektivität ist deshalb unerwartet, da man normalerweise bei Radikalkettenreaktionen findet, daß in dem geschwindigkeitsbestimmenden und produktbildenden Schritt - der Abstraktion - die schwächste erreichbare Bindung gebrochen wird. Dies wäre hier die im Vergleich zur C-H-Bindung um 18 kcal schwächere C-Cl-Bindung.

Die Abstraktion eines H-Atoms in der Radikalkettenreaktion mit Chloroform wird aber durchgängig auch bei der Addition an Olefine⁹⁰ gefunden: Karasch⁹⁴ setzte 1-Octen mit Chloroform um und konnte als einziges Produkt das 1,1,1-Trichlornonan erhalten.



Da die Addition von Methylenchlorid oder Dichlorethan an Olefine unseres Wissens nicht in der Literatur beschrieben ist, sehr wahrscheinlich aufgrund der zu geringen Reaktivität dieser Halogenide, muß der Vergleich auf Chloroform beschränkt bleiben. Eine wirklich befriedigende Erklärung für das Verhalten der C-H-Addition von Chloroform an Olefine wird in der Literatur nicht angeboten, man vermutet, daß die größere Stabilität des entstehenden Trichlormethyl-Radikals im Vergleich zum alternativ generierten Dichlormethyl-Radikal ausschlaggebend sein soll. Wenn man davon ausgeht, daß der Übergangszustand spät auf der Reaktionskoordinate liegt und den Produkten ähnelt, so wird ein Teil der größeren Stabilisierung des Trichlormethyl- im Vergleich zum Dichlormethylradikal spürbar. Dies könnte die gefundene Selektivität erklären.

Ein weiterer Aspekt wäre, daß bei der H-Abstraktion Tunnelprozesse des Wasserstoffes eine Rolle spielen könnten, die dem

Chlorsubstituenten aufgrund seiner viel größeren Masse nicht mehr zugänglich sind.

Es ist in der Literatur^{34, 90} beschrieben, daß bei Übergang von Wasserstoff zu Deuterium (in Chloroform) als Nebenprodukt die Addition an die Kohlenstoff-Chlor-Bindung gefunden wurde. Diesen Befund könnte man im Sinne verminderter Tunnelwahrscheinlichkeit - des im Vergleich zum Wasserstoff um den Faktor zwei schwereren Deuteriums - interpretieren.

5. Synthese der Bicyclo[1.1.1]pentylacetylene

5. 1. Einführung

Für den Aufbau starrer molekularer Systeme - am besten nach einem Baukastenprinzip - wäre die Verbindung von Bicyclo[1.1.1]pentan- und Acetylen-Untereinheiten geeignet und könnte zu interessanten Molekülen führen. Potentielle Anwendungsmöglichkeiten wären z. B. das Studium von Energieübertragungsprozessen von einem Molekülteil auf den anderen, oder das Studium von Substituenteneffekten in Modellreaktionen. Auf der anderen Seite könnten solche rigiden und durch die Acetylen-Einheit leicht funktionalisierbaren Moleküle als potente Bausteine für die "Konstruktion von mechanischen Strukturen in molekularen Dimensionen"³⁶ dienen (s. a. Einleitung, S. 13). Es erschien deshalb interessant, eine effiziente und variiere Synthese für solche Strukturen zu entwickeln. Diese soll hier vorgestellt werden.

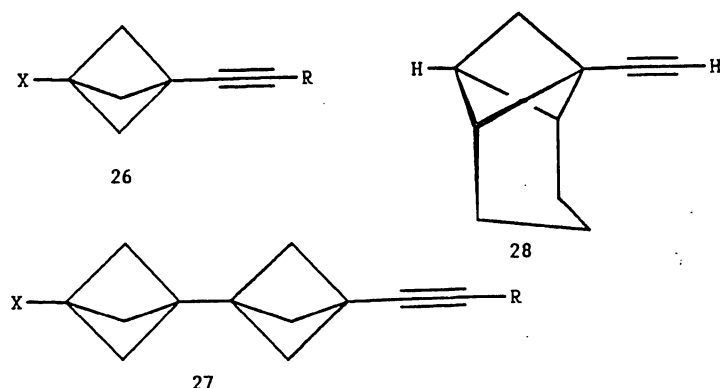
5. 2. Mono-Acetylene

Durch die Addition von 1,1-Dichlorethan und 1,1,1-Trichlorethan an 7 bzw. 9 erhält man leichten Zugang zu den Verbindungen 1p, 1q, 11m, 11n und 12c. Diese stellen aufgrund des Vorhandenseins der $\text{CCl}_2\text{-CH}_3$ -Gruppe ideale Vorstufen zur Synthese verschiedener Bicyclo[1.1.1]pentyl- und Bisbicyclo[1.1.1]pentylacetylene dar (siehe Kap. 4).

Durch Behandlung der Dihalogenide mit einer Suspension von Natriumamid in flüssigem Ammoniak erfolgte die doppelte Dehydrohalogenierung zum entsprechenden Natriumacetylid. Diese Reaktion lief bei -33°C , der Temperatur flüssigen Ammoniaks,

relativ rasch ab: Nach etwa vier Stunden waren die Edukte in allen Fällen vollständig umgesetzt.

Nach folgender Hydrolyse mit Ammoniumchlorid ließ man den Ammoniak abdampfen. Zur Aufarbeitung ging man dann so vor, daß die monomeren, leichten Vertreter nach Anlegen von Vakuum (12 Torr für **26a** und 10^{-3} Torr für **26b** sowie für **27a**) direkt aus dem Salzlückstand abkondensiert wur-



Tab. 8. Bicyclo[1.1.1]pentylacetylene durch HCl-Eliminierung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak

	26a	26b	26c	27a	27b	28
Subst.-	R	H	H	CO ₂ H	H	H
Schlüssel	X	H	Cl	H	Cl	H
Vorläufer	1q	1p	1q	11n	11m	12c
Ausbeute [%]	32 (80 ^a)	71	16	85	58	67
Schmp. [°C]	Öl	34-35	131	63-64	162	Öl
ν_{C-H} [cm ⁻¹]	3301	3300	verdeckt	3284	3294	3308
$\nu_{C\equiv C}$ [cm ⁻¹]	2110		2224			2104

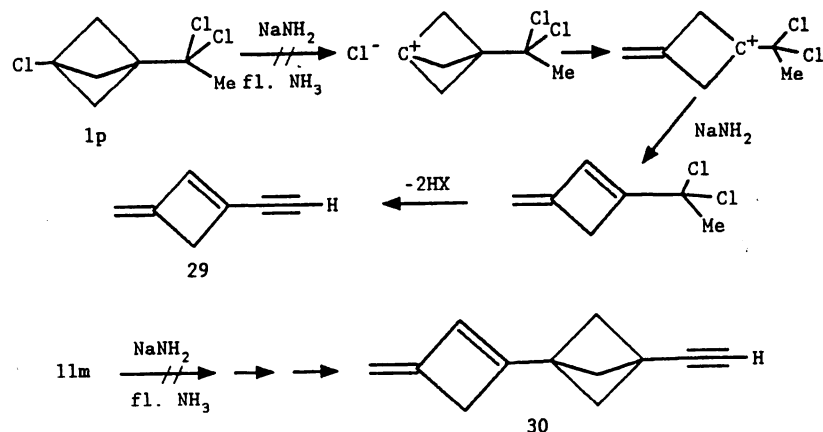
a) spektroskop. bestimmte Ausbeute

den. Die dimeren Acetylene **27a,b** wurden besser durch mehrmalige Extraktion des Reaktionsrückstandes mit Pentan, Entfernen der mitgeschleppten anorganischen Anteile und folgender Kristallisation in der Kälte gewonnen. Die gewählten milden Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen erwiesen sich als optimal, so daß die dargestellten Produkte kaum verunreinigt waren: Das flüssige **26a** fiel beispielsweise nach Kondensation aus den Salzen bereits rein an. Bei den Acetylenen **26b** und **27a,b** handelte es sich um kristalline Körper, die sich gut durch Umlösen und vorheriger Feinsublimation analysenrein erhalten ließen. Lediglich das flüssige trimethylenverbrückte Acetylen **28** bereitete Probleme bei der Reinigung, da auch bei Feindestillation an der Mikrosplattrohr-Kolonnen Verunreinigungen, die ähnliches Siedeverhalten zeigten, mitgeschleppt wurden. Analysenrein konnte man **28** dann durch den Einsatz der präparativen Gaschromatographie erhalten.

Die Ausbeuten dieser Dehydrohalogenierungsreaktion liegen bei den in 3-Stellung unsubstituierten Acetylen-Modellen im Bereich von 80%. Die geringere isolierte Ausbeute (32%) an **26a** ist auf seine extreme Flüchtigkeit zurückzuführen. Dies bewirkt große Verluste bei der Aufarbeitung: Ein Eliminierungsexperiment an **1q**, bei dem die Ausbeutebestimmung an **26a** ¹H-NMR-spektroskopisch durchgeführt wurde, belegte dies deutlich. Die durch diese Methode bestimmte Ausbeute betrug 80% d. Theorie. Durch Funktionalisierung des Natriumacetylides **26d** mit CO₂ war die Carbonsäure **26c** in (mäßigen) 16% erhältlich.

Die chlosubstituierten Alkine **26b** und **27b** sind etwas schlechter zugänglich: allerdings war die Bildung der Brückenkopf-chlosubstituierten Modelle **26b** und **27b** eine angenehme Überraschung, da bekannt war, daß am Brückenkopf chlosubstituierte Bicyclo[1.1.1]pentane in protisch-nucleophilen Medien sehr leicht zu

Molekeln mit *exo*-Methylencyclobutangerüst (s.a. Einleitung S. 6) umlagern. Man erwartete hier eher die Bildung der umgelagerten und zusätzlich dehydrohalogenierten Acetylene **29** und **30**. Diese wurden aber nicht einmal in Spuren gefunden. Grund dafür dürfte die Destabilisierung der sich bei der Umlagerung entwickelnden positiven Ladung in der 1-Position durch den elektro-negativen Substituenten CCl_2CH_3 im Edukt sein. Ein ähnliches Molekül, z. B. das 1,3-Dibrombicyclo[1.1.1]pentan zeigt ebenso



keinerlei Neigung zur Umlagerung mehr. Ein weiterer Grund dürfte in der Unlöslichkeit der - nach der Dehydrohalogenierungsreaktion - entstehenden Natriumacetylid-Spezies in flüssigem Ammoniak liegen, die dadurch der Reaktion mit dem Solvens entzogen wird.

Bei dem Acetylen **28** liegt die Ausbeute etwas unter der für **26a** und **26b** beobachteten. Es ist dies vermutlich eine Folge der Tatsache, daß auf deutlich verunreinigtes Ausgangsmaterial **12c** zurückgegriffen werden mußte.

Besonderer diagnostischer Wert bei der Identifizierung der - wie

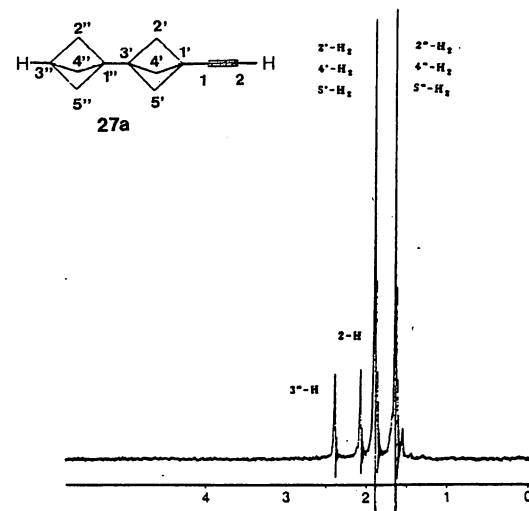


Abb. 5 a. ^1H -NMR-Spektrum von **27a** in CDCl_3 .

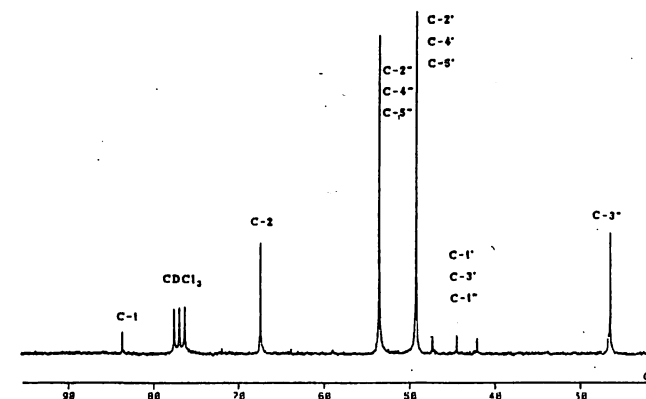


Abb. 5 b. ^{13}C -NMR-Spektrum von **27a** in CDCl_3 .

oben beschrieben - erhaltenen Acetylene kam den signalarmen, aber charakteristischen Kernresonanzspektren zu. Als modellhaftes Beispiel seien das ^1H -NMR- und das ^{13}C -NMR-Spektrum des dimeren Acetylenes **27a** besprochen; diese sind auf S.59 abgebildet. Im Protonenresonanzspektrum treten lediglich vier Singulets

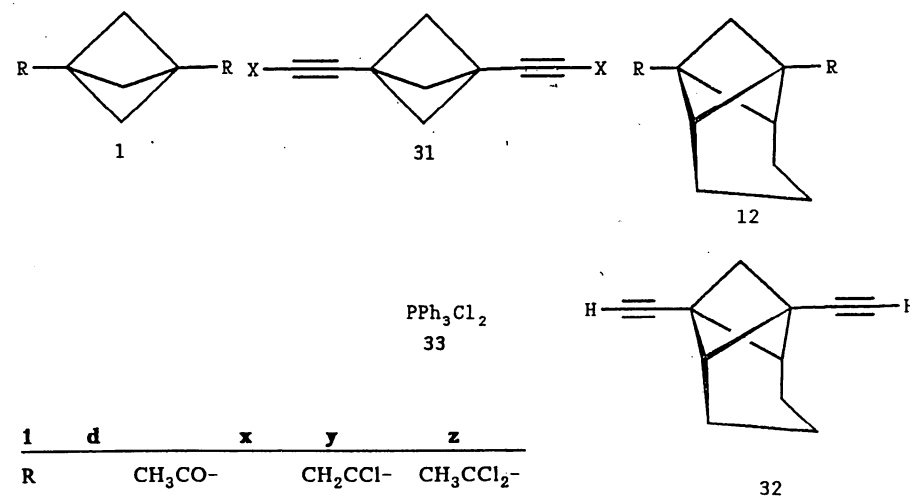
auf. Bei $\delta = 1.63$ erscheint das Singulett, welches den an C-2", C-4" und C-5" gebundenen Protonen zugeordnet werden kann, und bei $\delta = 1.90$ das Signal, welches die an C-2', C-4' und C-5' gebundenen Protonen repräsentiert. Die Zuordnung der Signale kann durch den Vergleich mit den ^1H -NMR-Spektren des 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentans **11b** und dem monomeren Alkin **26a** getroffen werden: Die Käfigprotonen von **11b** resonieren bei $\delta = 1.68$, die von **26a** bei $\delta = 2.08$. Da der "hintere" Teil von **27a** strukturell **11b** deutlich ähnelt, und der vordere Teil mehr **26a**, erscheint die Zuordnung im obigen Sinne plausibel. Bei $\delta = 2.08$ erscheint das - auch für die anderen Acetylene - bei dieser Verschiebung typische Signal des Alkinprotons. Sein Integral beträgt ein Sechstel des Integrales eines der beiden die Käfige-repräsentierenden Signale. Das an C-3' gebundene Proton schließlich erscheint bei $\delta = 2.38$ ebenso als Singulett mit gleicher Intensität wie das Signal bei $\delta = 2.08$. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt acht Signale. Das Dublett (teilentkoppelt) bei $\delta = 26.5$ ist klar dem unsubstituierten Brückenkopf C-3" zuzuordnen. Dann folgen drei Singulett bei $\delta = 42.1$, 44.5 und 47.4 , welche die quaternären Zentren, die restlichen Brückenköpfe C-1', C-3' und C-1" in unbekannter Reihenfolge repräsentieren. Bei $\delta = 49.2$ und 53.4 , geringfügig tieffeld verschoben, liegen die Signale der Methylenbrücken der Käfige, wobei die Resonanz bei $\delta = 49.2$, nach Vergleich mit den spektroskopischen Daten von **11b**, C-2", C-4" und C-5" zuzuordnen ist. Bei $\delta = 67.4$ und 83.7 erscheinen schließlich die acetylenischen Kohlenstoffe (Dublett und Singulett). Die anderen Bicyclo[1.1.1]pentylacetylene zeigen Kernresonanzspektren (siehe Kap. 8), die denen von **27a** in den charakteristischen Merkmalen sehr ähnlich sind.

Die IR-Spektren aller hier dargestellten Acetylene zeigen im Bereich von 3284 bis 3308 cm^{-1} eine Bande, die klar die C-H-Schwin-

gung des sp-gebundenen Wasserstoffes repräsentiert, sowie eine Schwingung im Bereich von 2100 bis 2200 cm^{-1} , die der C $\equiv$ C-Valenzschwingung der Acetyleneinheit zuzuordnen ist (s. a. Tab. 7).

5.3. 1,3-Bisacetylene des Bicyclo[1.1.1]pentans

a) Einführung: Um die Bisacetylene **31** und **32** darzustellen, mußte eine weitere Synthesestrategie entwickelt werden. Sinnvoll erschien es, nach einer Reaktion zu suchen, bei der im ersten Schritt aus **7** bzw. **9** durch Addition eines geeigneten Reagens ein in 1- und 3-Stellung mit organischen Resten substituierter Bicyclo[1.1.1]pentan-Abkömmling entsteht. Literaturbekannt war die Umsetzung



von **7** bzw. **9** mit Acetaldehyd oder auch Biacetyl zu den jeweiligen 1:2-Addukten **1d**^{31a}, **12d**⁸⁹ und **1x**³⁵ sowie **12e**⁹⁵. Da die Umwandlung von Acetylgruppen in Ethinyleinheiten literaturbeschrieben

war⁹⁶, sollte es möglich sein, ausgehend von den beiden Bis(acetyl)-substituierten Bicyclo[1.1.1]pentanen **1x** und **12e** über die Stufe der 1-Chlor-1-vinylverbindungen (**1y**, **12f**) durch starke Basen zu den entsprechenden Acetylenen zu gelangen.

b) Darstellung von 1y und 17d: Die Umsetzung von **1x** mit einem Triphenylphosphin-Hexachlorethan-Gemisch in siedendem Benzol lieferte nach 14 Stunden zu 89% **1y**. Man ging dazu so vor, daß man mit einem Moläquivalent **1x** 2.2 Moläquivalente Triphenylphosphin und 2.0 Moläquivalente Hexachlorethan zur Reaktion brachte. Diese unter dem allgemeinen Begriff "Appel-Reagens" bekannte Kombination⁹⁷ gilt als besonders mild und eignet sich in ihrer ursprünglichen Form (Tetrachlorkohlenstoff statt Hexachlorethan) auch zur Synthese von Chloriden aus umlagerungsgefährdeten Carbinolen⁹⁸, bei denen Thionylchlorid oder Phosphorpentachlorid als Reagens versagen. Tetrachlorkohlenstoff erweist sich aber bei der Chlorierung von Ketonen als weitgehend ungeeignet, da die Wittig-Reaktion (der Keto-Sauerstoff wird hier durch die CCl_2 -Gruppe ersetzt) eine nicht zu unterdrückende, lästige Nebenreaktion ist. Hexachlorethan dagegen reagiert mit Triphenylphosphin unter intermediärer Bildung von Triphenylphosphindichlorid (**33**) und Tetrachlorethylen.

33 war das eigentliche Chloridierungsreagens. Dieses reagierte in einer mechanistisch nicht genauer untersuchten Reaktion mit **1x** zu **1y** und Triphenylphosphinoxid sowie Chlorwasserstoff ab. Ob dabei die Stufe des entsprechenden Dichlorides **1z** durchlaufen worden war, ist nicht klar.

Bei dieser Reaktion wurde ein Überschuß an Triphenylphosphin eingesetzt, um sicherzustellen, daß das Hexachlorethan vollständig abreagiert hatte. Dies war wichtig, da das Hexachlorid einen ähnlichen Siedepunkt wie **1y** besaß und von diesem durch Destillation kaum abzutrennen war.

Die Aufarbeitung erfolgte nach Abziehen des Benzols vom Rohpro-

dukt am effizientesten durch Destillation des halbfesten Reaktionsrückstandes am Hochvakuum. Bei Badtemperaturen bis 70°C gingen **1y** und Tetrachlorethylen vollständig über, während Triphenylphosphin und Triphenylphosphinoxid im Destillationskolben verblieben. Durch Feindestillation konnte man **1y** von Tetrachlorethylen abtrennen. Man erhielt Material, dessen Reinheit für weitere Umsetzungen ausreichend war. Analysenreines **1y** gewann man aber erst durch die Anwendung der präparativen Gaschromatographie.

Nachfolgende Versuche von Kormall⁹⁵, **1y** aus **1x** durch Umsatz mit Phosphorpentachlorid zu erzeugen, erwiesen sich als weniger geeignet, da die Ausbeute an **1y** nur etwa 40% betrug. Stattdessen entstand polymeres Material als unerwünschtes Nebenprodukt.

12f konnte analog zu **1y** aus **12e** durch Umsatz mit dem Triphenylphosphin/Hexachlorethan-Reagens dargestellt werden. Die Reaktion verlief allerdings weniger glatt als mit **1x**, und die Ausbeute an **12f** betrug dementsprechend nur 51%. Die Gründe hierfür sind unklar, müssen aber in der leicht veränderten Struktur von **12e** im Vergleich zu **1x** liegen. **12f** konnte durch Anwendung der präparativen Gaschromatographie weiter gereinigt werden.

c) Darstellung von 31a und 32: Ähnlich den Monoacetylenen in 5.2. wurde **1y** der Behandlung mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak unterzogen. Nach 4 Stunden Reaktionszeit sowie folgender Hydrolyse und Abdampfen des Ammoniaks konnte man durch Anlegen von Vakuum aus dem Reaktionsrückstand einen sehr flüchtigen Feststoff absublimieren. Es handelte sich dabei um das Bisacetylen **31a**, welches auf diese Weise in 89% Ausbeute isoliert werden konnte.

Schmolz man **31a** in einer Ampulle unter Vakuum ab, so bildeten sich nach einigen Tagen durch Umsublimation lange, nadelförmige Kristalle von großer Flüchtigkeit. Überhaupt ist die Tatsache,

daß es sich bei **31a**, einem C₉-Kohlenwasserstoff, um einen Feststoff vom Schmelzpunkt 66°C handelte, sehr überraschend. Zurückzuführen ist dies wohl auf die Tatsache, daß **31a** im Kristall zwanglos eine sehr dichte Packung bilden kann.

Das ¹H-NMR-Spektrum des rohen Feststoffes zeigt nur Produktsignale, was darauf schließen läßt, daß **31a** ebenso wie **26a** in 5. 1. unter diesen Reaktionsbedingungen rein anfällt (s. u.). Man erkennt zwei Singulets bei $\delta = 2.03$ und $\delta = 2.30$ im Integralverhältnis 1:3. Diese müssen den Acetylen- bzw. den Käfigprotonen in **31a** zuzuordnen sein. Die im Vergleich zum Monoacetylen **26a** beobachtete Tieffeld-Verschiebung des Signals der Käfigprotonen ($\delta = 2.30$ statt $\delta = 2.08$) ist auf den Ersatz eines Wasserstoff-Substituenten durch den elektronegativeren Alkynyl-Rest zurückzuführen. Im ¹³C-NMR-Spektrum erscheinen vier Signale mit der korrekten Multiplizität. Zwei davon (bei $\delta = 68.1$ bzw. $\delta = 82.2$) lassen sich dem Acetylentheil, die anderen beiden bei $\delta = 29.7$ und $\delta = 58.4$ dem Bicyclo[1.1.1]pentanteil zuordnen.

Das IR-Spektrum stützt diese Zuordnung, bei 3279 cm⁻¹ erscheint die Bande der acetylenischen C-H-Schwingung und bei 2109 cm⁻¹ tritt die der acetylenischen C≡C-Streckschwingung auf.

Der erste Versuch, eine Elementaranalyse von **31a** zu erhalten, schlug fehl, da sich das Material nach Aussage des Elementaranalytikers durch heftige Explosion zersetzte. Bei einem zweiten Versuch mit weniger Material konnte vom Rohprodukt aber eine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden.

Dieses Dialkin hat eine weitere unangenehme Eigenschaft: **31a** ist vermutlich physiologisch aktiv, da Kontamination auch mit sehr kleinen Mengen reproduzierbar bei dem Bearbeiter Übelkeit und Schweißausbrüche hervorriefen.

Um funktionalisierte Derivate von **31** zu erzeugen, erwies es sich als besser, für die Eliminierungsreaktion Base und Lösungsmittel zu wechseln, da Ammoniak bei der Funktionalisierung des Natri-

umdiacetylides **31c** sehr störend wirken kann. Stattdessen empfahl es sich, *n*-BuLi in Ether einzusetzen. Das Dibromacetylen **31b** konnte so im Eintopfverfahren aus **1y** erzeugt werden. Dazu tropfte man das Dihalogenid **1y** bei Raumtemperatur zu einer Lösung von Butyllithium in Ether. Die Eliminierungsreaktion geht mit *n*-BuLi deutlich langsamer vonstatten als mit Natriumamid. Erst nach etwa 14 Stunden hatte sich die Dilithioverbindung **31d** vollständig gebildet. **31d** erwies sich als wertvolles synthetisches

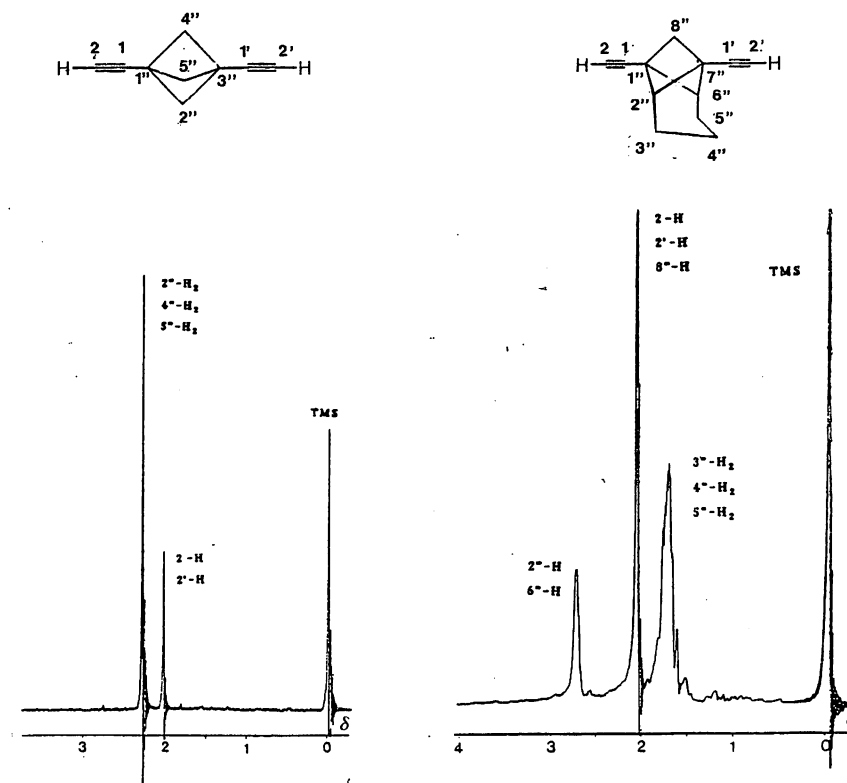


Abb. 6 a. ¹H-NMR-Spektrum von **31a** in CDCl₃.

Abb. 7 a. ¹H-NMR-Spektrum von **32** in CDCl₃.

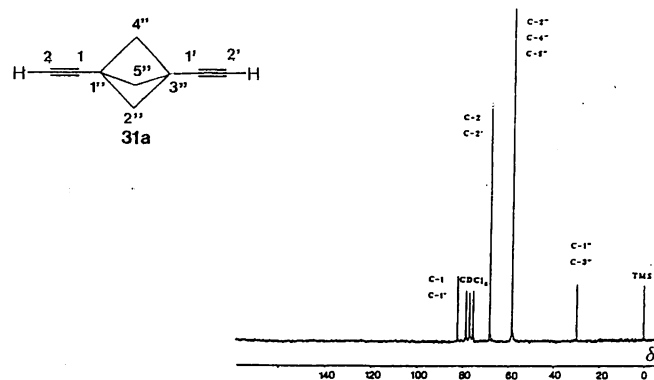


Abb. 6 b. ^{13}C -NMR-Spektrum von **31a** in CDCl_3 .

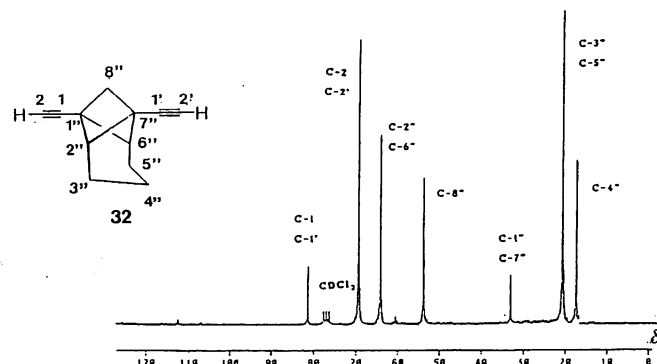


Abb. 7 b. ^{13}C -NMR-Spektrum von **32** in CDCl_3 .

Intermediat und konnte bei -78°C mit BrCN nach wäßriger Aufarbeitung in 38% Ausbeute zu **31b** doppelt halogeniert werden.

Die Struktur von **31b** wurde sichergestellt durch seine kernresonanzspektroskopischen Daten, die aufgrund der Molekülsymmetrie einfach zu interpretieren waren, sowie anhand des IR-Spektrums, bei dem die $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung im Vergleich durch die elektronegative Substitution zu etwas höheren Wellenzahlen (2202 cm^{-1}) zu **31a** verschoben war. Ebenso fehlte wie erwartet die acetylenische $\text{C}-\text{H}$ -Schwingung, welche bei **31a** (s. o.) im Bereich von etwa 3300 Wellenzahlen liegt.

Die Reinigung des Rohmaterials erfolgte durch Sublimation im Hochvakuum und folgender Kristallisation in Chloroform. Aus diesem wurde es in Form farbloser Täfelchen gewonnen. Bei dem Versuch den Schmelzpunkt von **31b** zu bestimmen, detonierte die Verbindung bei einer Temperatur von 160°C heftig und unter heller Flammenerscheinung. Dementsprechend ungenau gelang auch die Bestimmung der Elementaranalyse (Fehler $+0.7\%$ im C-Gehalt). Kormali⁹⁵ verwendete die Dilithioverbindung **31d** als Ausgangsmaterial z. B. für die Dicarbonsäure **31e**, welche ihrerseits Vorstufe für eine Paddlan-Synthese darstellen kann. Damit ist das synthetische Potential von **31d** aber noch nicht ausgeschöpft. Auch andere Elektrophile sollten mit dieser Dilithioverbindung unschwer reagieren können.

12f läßt sich ebenso mit Natriumamid in Ammoniak erfolgreich dehydrohalogenieren und liefert das Acetylen **32** in einer Ausbeute von 88%, ähnlich wie im Fall von **31a**. Die Aufarbeitung verläuft analog zu **31a** durch Destillation des Reaktionsrückstandes am Hochvakuum, leider aber fällt das trimethylenverbrückte Diacetylen **32** im Gegensatz zu **31a** nicht rein an. Auch eine Feindestillation hatte keinen deutlichen Reinigungseffekt zur Folge. Überdies lag **32** als zähes Öl vor, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte; durch Einsatz der präparativen Gaschromatographie schließlich war es möglich, **32** rein zu gewinnen.

Die Identifizierung von **32** erfolgte hauptsächlich durch seine kernresonanzspektroskopischen Daten: Im ^1H -NMR-Spektrum kann man vier Signalgruppen beobachten. Die Protonen der Trimethylenbrücke geben Anlaß zu einem breiten Multipllett zwischen $\delta = 1.65$ und 1.89 . Zwei Singulettts bei $\delta = 2.05$ und $\delta = 2.08$ von gleicher Intensität repräsentieren die acetylenischen Protonen sowie die Protonen der "Spitze" (an $\text{C}-8''$) des Tricyclo-

[4.2.0.0^{2,7}]octan-Gerüsts. Bei $\delta = 2.74$ schließlich resonieren die Flanken-Protonen (an C-2'' und C-6'') als schmale, unaufgelöste Multipletts. Diese charakteristischen Gruppierungen finden sich auch bei anderen Tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan-Derivaten (s. a. Kap. 7 und Lit. 97).

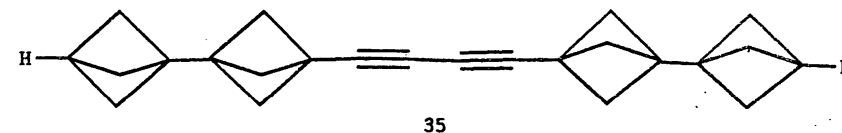
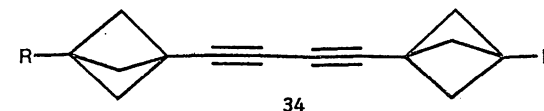
5.4. Hay-Kupplungen

Glaser⁹⁹ untersuchte als erster die Reaktion terminaler Alkine in Gegenwart von Kupfer(I)-Salzen und Ammoniak. Er beobachtete bei Zutritt von Sauerstoff die oxidative Dimerisierung der eingesetzten Acetylene zu den entsprechenden Diinen. Eine Weiterentwicklung erfolgte durch die Entdeckung von Hay, daß diese Reaktion in Gegenwart von Sauerstoff und einer katalytischen Menge Kupfer(I)chlorid ablaufen sollte, wenn man Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) als Komplexbildner zugibt¹⁰⁰.

Milde Bedingungen und hohe Ausbeuten ließen diese Methode ideal erscheinen, die - wie in 5.2. beschrieben - erhaltenen terminalen Monoacetylene 26a,b und 27a diesen Reaktionsbedingungen aussetzen. Ein erster Versuch, 26a nach der Originalvorschrift zu kuppeln, verlief aber enttäuschend. Man konnte kein Dimeres 34a isolieren. Der Übergang zu stöchiometrischen Mengen von Kupfer(I)chlorid und TMEDA schien erfolgversprechend: Kupfersalz, TMEDA und Acetylen legte¹⁰¹ man in Aceton vor und leitete dann ca. drei Stunden reinen Sauerstoff durch die Lösung.

Wäßrig-saure Aufarbeitung und Filtration über basisches Aluminiumoxid sowie nachfolgendes Umlösen aus Ether oder Pentan lieferte schön ausgebildete Kristalle, die sich nach

ihren spektroskopischen Daten (s. u.) als die erwarteten, analy-



Tab. 9. Hay-Kupplung der Bicyclo[1.1.1]pentylacetylene 26 und 27

Diacetylen	34a	34b	35
R	H	Cl	H
Vorläufer	26a	26b	27a
Ausbeute [%]	66	69	75
Schmp. [°C]	139	221 (Zers.)	234 (Zers.)
$\nu_{C=C}$ [cm ⁻¹]	2151	2159	2157

senreinen gekuppelten Produkte 34 und 35 zu erkennen gaben. Der Tabelle 9 kann man die isolierten Ausbeuten an 34a,b sowie 35 entnehmen. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgte anhand ihrer Kernresonanzspektren, die denen der Edukte sehr ähneln. Es fehlt im ¹H-NMR-Spektrum wie erwartet das Signal für das acetylenische Proton.

Die IR-Spektren zeigen die C≡C-Streckschwingung der Dreifachbindung bei etwa 2160 Wellenzahlen, während die bei etwa 3330 cm⁻¹ liegende Bande für die acetylenische C-H-Bindung der Edukte verschwunden ist.

5.5. Röntgenstrukturanalyse von 34a:

Bicyclo[1.1.1]pentane waren mehrfach Gegenstand struktureller Untersuchungen, auch im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit (s.a. Kap. 3. und dort zit. Lit.). Eine Röntgenstrukturanalyse von **34a** erschien interessant, um den Einfluß eines Acetylen-Substituenten auf die Geometrie des Käfiges zu untersuchen.

Die Röntgenstrukturanalyse ist das dazu geeignete Instrument. Abbildung 9 gibt die Struktur von **34a** wieder, sowie die Packung im Kristall. In den Tabellen 9 und 10 sind die wichtigsten Bindungslängen und Bindungswinkel angegeben (Ausführliche Daten sind als Anhang im Experimentellen Teil aufgeführt).

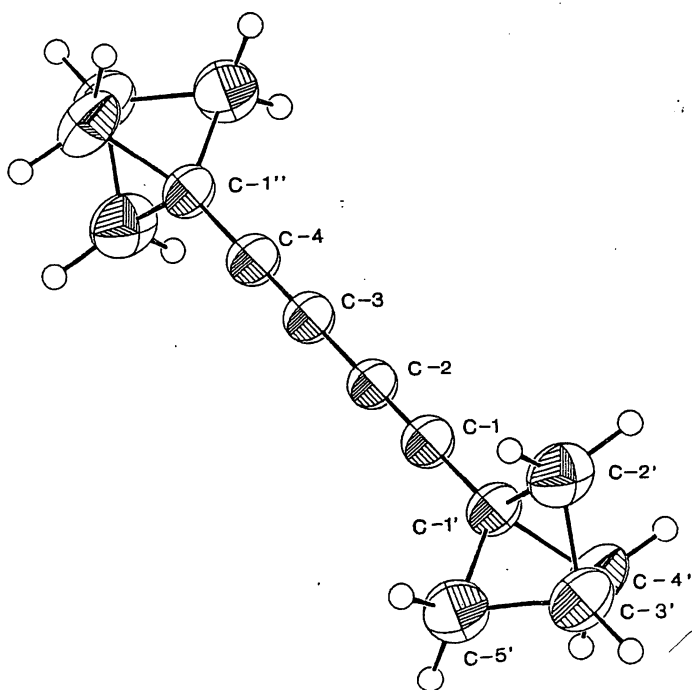


Abb. 8 a. ORTEP-Plot von **34a**.

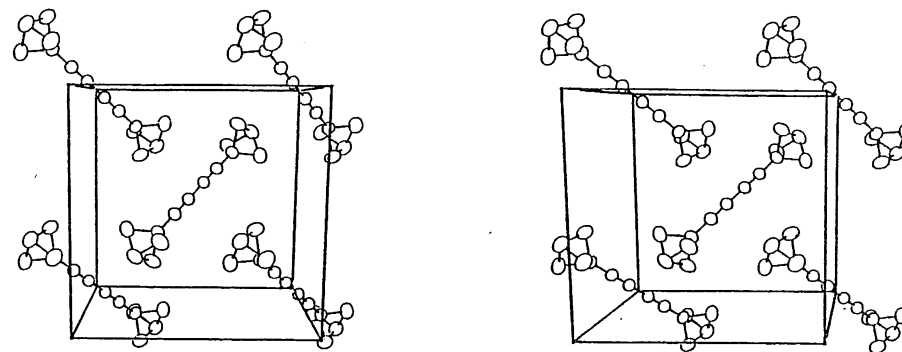


Abb. 8 b. Stereo-Ansicht der Packung von **34a** im Kristall.

Tab. 10. C-C- und C-H-Bindungslängen [$\text{\AA}$] in **34a**

$\text{C}^1\text{-C}^{1'}$	1.445(4)	$\text{C}^{2'}\text{-C}^{3'}$	1.543(2)
$\text{C}^1\text{-C}^2$	1.187(3)	$\text{C}^{3'}\text{-C}^{4'}$	1.543(2)
$\text{C}^{1'}\text{-C}^{2'}$	1.555(2)	$\text{C}^{3'}\text{-C}^{5'}$	1.543(2)
$\text{C}^{1'}\text{-C}^{3'}$	1.867(4)	$\text{C}^{2'}\text{-H}^1$	1.019(17)
$\text{C}^{1'}\text{-C}^{4'}$	1.555(2)	$\text{C}^{2'}\text{-H}^2$	1.040(18)
$\text{C}^{1'}\text{-C}^{5'}$	1.555(2)	$\text{C}^{3'}\text{-H}$	1.000(23)

Tab. 11. Ausgewählte Bindungswinkel [°] in 34a

$C^2-C^1-C^{1'}$	180.0(0)	$C^{3'}-C^{1'}-C^{2'}$	52.6(1)
$C^{2'}-C^{1'}-C^1$	127.4(1)	$C^{3'}-C^{2'}-C^{1'}$	74.2(2)
$C^{3'}-C^{1'}-C^1$	180.0(0)	$H-C^{2'}-H$	116.9(4)

Das interessanteste Strukturelement in 34a dürfte der C-1'-C-3'-Abstand der Bicyclo[1.1.1]pentaneinheit sein. Er liegt mit 1.867 Å im Rahmen der auch in 11c und 11h gefundenen Abstände. Die C-C-Bindungslängen der anderen Käfigbindungen befinden sich mit 1.555 und 1.543 Å im Bereich des zu Erwartenden.

C-3', C-1', C-1, C-2, C-3, C-4, C-1'' und C-3'' liegen in einer Geraden und bilden die "Achse" des Moleküls. Die Bindungswinkel von 34a sind denen in 11c sehr ähnlich.

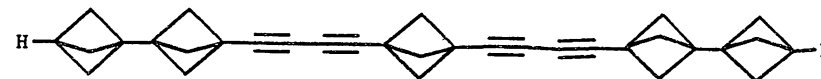
Ein interessantes kristallographisches Detail ist, daß 34a in der kubischen Raumgruppe kristallisiert. Dies ist sehr selten für einen reinen Kohlenwasserstoff. Dem Stereobild 9 b kann man die Packung von 34a entnehmen. In jeder Elementarzelle befinden sich vier unabhängige Moleküle. Diese sind so gepackt, daß je zweizueinem zueinander senkrecht stehenden Untergitter gehören. In diesen Untergittern liegen die Moleküle jeweils verschoben parallel zueinander und zwar so, daß der eine Bicyclo[1.1.1]pentan-Käfig in die Mitte der Diin-Einheit des nächsten Acetylen zu liegen kommt. Diese Packung ist sehr locker, so daß in die verbleibenden Lücken das andere Untergitter hineinpaßt.

5.6. Versuchte Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung von 27a mit 31b:

In unserem Bemühen, möglichst lange, starre Moleküle zu synthetisieren, lag es auch, unterschiedliche Acetylene kuppeln zu

können.

Ein attraktives Ziel war das Molekül 36. Es bot sich dabei an, die



36

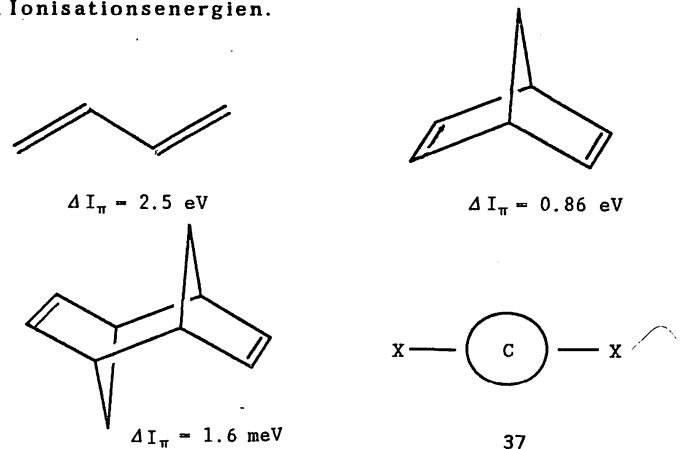
von Cadiot und Chodkiewicz¹⁰² entwickelte Methode der oxidativen Kupplung eines Bromacetylenes mit einem terminalen Acetylen einzusetzen. Das Ergebnis dieser Kupplungsreaktion war nicht sehr ermutigend. Man fand neben dem Homokupplungsprodukt 35 und polymerem Material nur etwa 3 ‰ (einige Milligramm) des gewünschten 36. Auch leichte Erhöhung der Reaktionstemperatur und Zugabe eines etwas größeren Überschusses an Hydroxylamin führten zu keiner Ausbeutesteigerung. Ein Grund für das Versagen könnte in der schlechten Löslichkeit von 31b in gängigen organischen Solventien liegen. Es ist nämlich bekannt, daß dieser Typ von Kupplungen nur bei relativ hohen Absolutkonzentrationen der Reaktanden befriedigend abläuft. Es ist denkbar, daß in diesem Fall die erforderliche Konzentration von 31b nicht erreicht wird. Konkurrenzreaktionen, wie z. B. die Homokupplung zweier unsubstituierter Acetylene zu 35, können deshalb unter den gegebenen Umständen bevorzugt ablaufen.

6. Das Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüst, ein ausgezeichnetes Relais für π/σ -Konjugation

6.1. Einführung

Ein geeignetes Maß für die Wechselwirkung zweier π -Einheiten, z. B. zweier C=C-Doppelbindungen, ist die Energiedifferenz zwischen ihren besetzten π -MOs, die sich bei Annäherung isolierter Doppelbindungen aus ihren (auf gleicher Höhe liegenden) π -Orbitalen ergibt. Diese Wechselwirkung kann entweder direkt wirksam sein, "through space"¹⁰³, oder über ein σ -Gerüst vermittelt werden, "through bond"^{103, 104}.

Bei Gültigkeit von Koopmans' Theorem¹⁰⁵ können solche Wechselwirkungen direkt durch He(I)-Photoelektronen-(PE)-Spektroskopie beobachtet und durch Interpretation der PE-Banden quantifiziert werden. Einige Beispiele, in denen Konjugation, Homokonjugation und Through-Bond-Wechselwirkung wirksam sind, sind unten zusammen mit dem jeweiligen ΔI_{π} -Wert aufgeführt¹⁰⁶. Dieser Wert entspricht der Energiedifferenz der den π -MOs zugeordneten Ionisationsenergien.

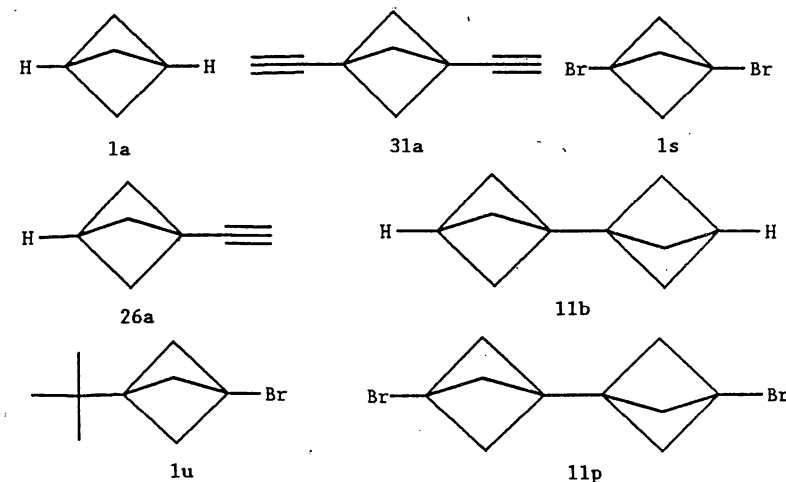


Anstelle einer σ -Bindung kann auch als verbindendes Glied zwischen zwei π -Systemen das starre σ -Gerüst eines bicyclischen Systems, wie es in allgemeiner Form in 37 dargestellt ist, dienen. In kürzlich durchgeführten Experimenten mit Cuban^{107a}, Bicyclo[2.2.1]heptan^{107b} und Bicyclo[2.2.2]octan^{107c} als Zentraleinheit und zwei Bromatomen oder zwei Ethinylresten als X-Komponenten wurde nur eine geringfügige Aufspaltung gemessen¹⁰⁷.

6.2. Ergebnisse und Diskussion

In Zusammenarbeit mit Prof. Gleiter¹⁰⁸ wurden speziell substituierte Bicyclo[1.1.1]pentane mit Hilfe der PE-Spektroskopie untersucht.

Wir konnten dabei über das Auftreten einer erheblichen Aufspaltung von Orbitalniveaus der Brückenkopfsubstituenten berichten, wenn als Relais das Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüst fungierte. Um dies



zu veranschaulichen, sind in Abbildung 9 die PE-Spektren von Bicyclo[1.1.1]pentan 1a, 1-Ethinylbicyclo[1.1.1]pentan 26a, 1,3-Di-

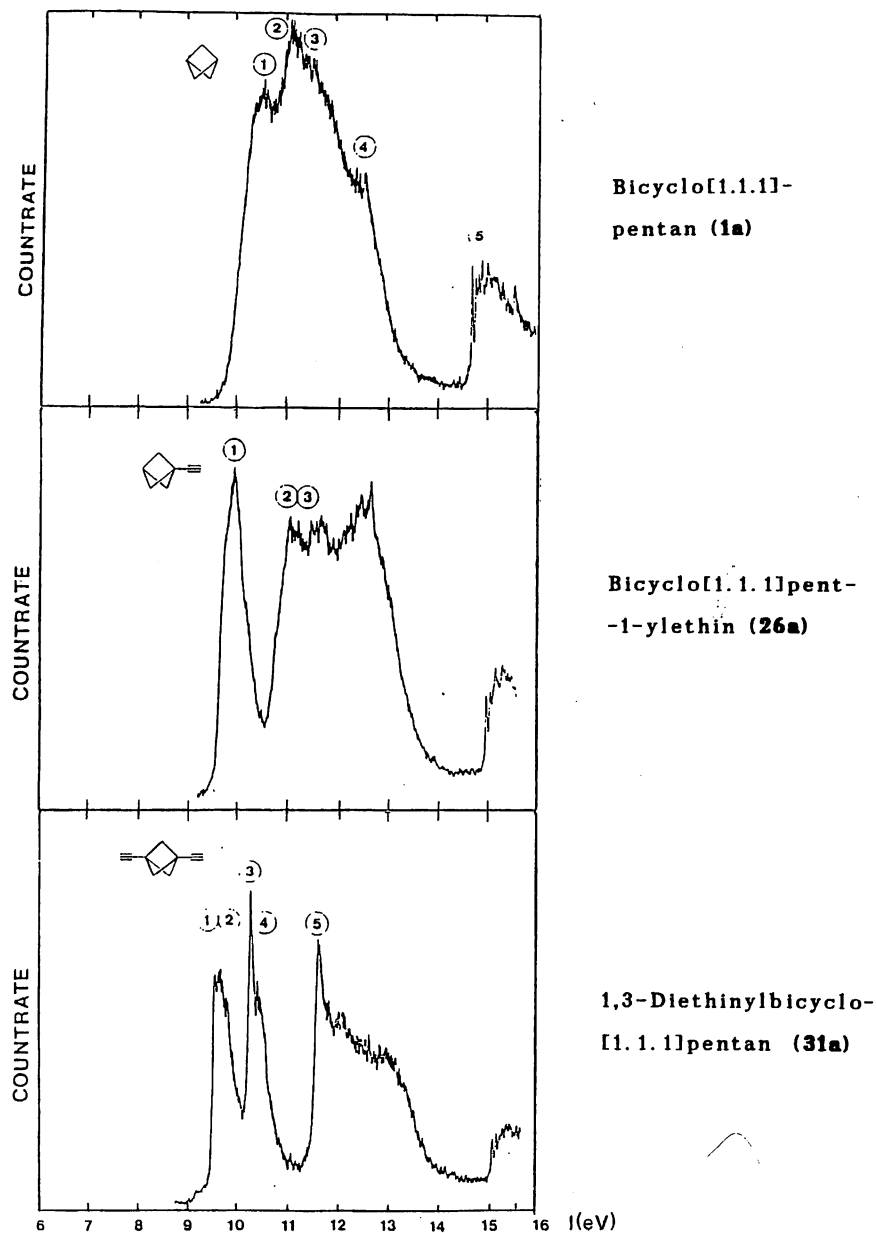


Abb. 9 a. He(I)-PE-Spektren von 1a, 26a und 31a.

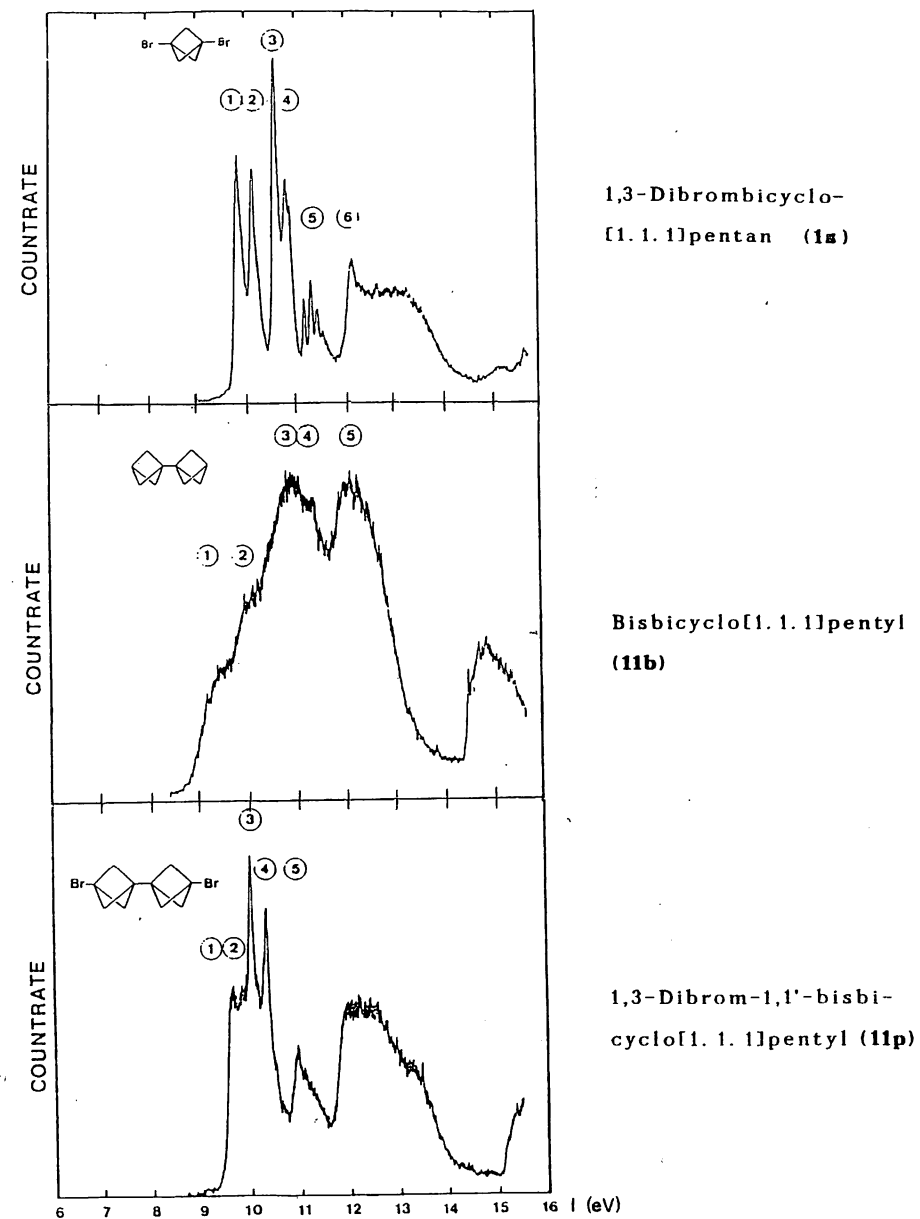


Abb. 9. b. He(I)-PE-Spektren von 1s, 11b und 11p

Tab. 12. Vergleich der vertikalen Ionisierungsenergien $I_{v,J}$ von **1a**, **1s**, **1u**, **11b**, **11p**, **26a** und **31a** mit den berechneten Orbitalenergien ϵ_j . Alle Werte in eV.

Verbin- dung	Bande	$I_{v,J}$	Zuord- nung	$-\epsilon_j(\text{STO-3G})$	$-\epsilon_j(4-31G)$	$-\epsilon_j(\text{AM1})$
1a	1	10.60	$2a_2''$	10.88	11.93	11.05
	2	11.10	$3e'$	11.00	12.03	11.40
	3	11.50	$1e''$	11.35	12.36	12.06
	4	12.50	$1a_2'$	12.69	13.48	12.17
31a	1	9.55	$2e''(\pi)$	8.86	10.15	10.47
	2	9.90				
	3	10.31	$4e'(\pi)$	9.38	10.77	10.80
	4	10.40				
	5	11.73	$3e'(\sigma)$	11.90	12.96	12.39
1s	1	9.84	$2e''(\pi)$	8.35		10.69
	2	10.15				
	3	10.61	$4e'(\pi)$	8.83		11.12
	4	10.83				
		11.16	$3a_2''(\sigma)$	9.98		11.84
	5	11.31				
		11.43				
	6	12.10	$3e'(\sigma)$	12.29		12.54

(Fortsetzung s. nächste Seite)

Tab. 12 Fortsetzung

Verbin- dung	Bande	$I_{v,J}$	Zuord- nung	$-\epsilon_j(\text{STO-3G})$	$-\epsilon_j(4-31G)$	$-\epsilon_j(\text{AM1})$
26a	1	9.90	$5e(\pi)$	8.95	10.27	10.53
	2	11.00	$4e(\sigma)$	11.31	12.33	11.67
	3	11.55	$7a_1(\sigma)$	11.45	12.76	11.73
1u	1	9.60	$6e^a$	8.17 ^a		10.57 ^a
	2	9.97				
	3	10.80	$7a_1$	9.97		11.51
11b	1	9.50	$5a_{1g}$	9.64	10.90	10.59
	2	10.00	$4e_g$	10.06	11.15	10.75
	3	11.00	$3e_g$	11.04	12.02	11.59
	4	11.40	$4e_u$	11.09	12.13	11.52
11p	1	9.70	$5e_g$	8.27		10.63
	2	9.90				
	3	10.10	$5e_u$	8.38		10.77
	4	10.40				
	5	11.60	$6a_{1g}$	9.45		11.17

a) Die Zuordnung und die berechneten Orbitalenergien beziehen sich auf 1-Brom-3-methylbicyclo[1.1.1]pentan.

ethinylbicyclo[1.1.1]pentan **31a**, 1-Brom-3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pentan **1u** und 1,3-Dibrombicyclo[1.1.1]pentan **1s** dargestellt. Zum Vergleich sind in Tabelle 12 die PE- Daten von Bicyclo[1.1.1]pent-1-ylacetylen **26a** und 1-Brom-3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pen-

tan **1a** aufgeführt. Ein Vergleich zwischen den berechneten Resultaten¹⁰⁸ und den aus den PE-Spektren ermittelten Werten (Tabelle 12) macht deutlich, daß die ersten beiden Signale (Banden ①, ② und ③, ④) im PE-Spektrum von **31a** Ionisierungen aus den π -MOs $2e''$ und $4e'$ zugeordnet werden können. Diese Zuordnung wird durch die kleine Aufspaltung dieser Signale (Jahn-Teller-Effekt) bestätigt. Dieselbe Zuordnung läßt sich auch für die ersten vier Banden im PE-Spektrum von **1a** treffen, wobei hier die $^2E''$ - und die $^2E'$ -Zustände jeweils um 0.2-0.3 eV aufgespalten sind, was auf die in der Regel auftretende Spin-Bahn-Kopplung von Bromverbindungen¹⁰⁹ zurückgeführt werden muß. Ähnlich sind sich **1a** und **31a** darin, daß sie beide eine Energiedifferenz von 0.7 eV zwischen $^2E''$ und $^2E'$ aufweisen, und sich somit eine erhebliche Wechselwirkung ihrer π -Einheiten bemerkbar macht.

Diese Aufspaltung läßt sich auf die unterschiedliche Wechselwirkung zwischen den Valenz-MOs von **1a** und den π -MOs der Substituenten zurückführen. Die obige Interpretation des PE-Spek-

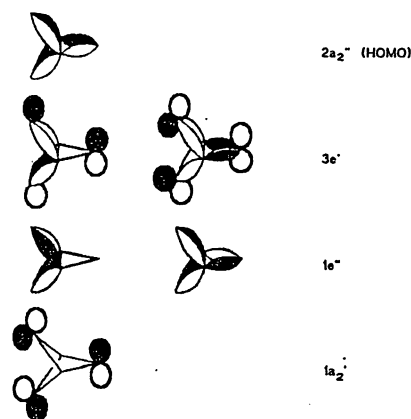


Abb. 10. Schematische Darstellung der höchsten besetzten MOs von **1a**

trums von **1a** ergibt fünf nahe beieinanderliegende MOs ($2a''$, $3e'$, $1e''$) mit hohem p-Charakter (s.a. Tab. 11 und Abb. 11). Unter Berücksichtigung der Symmetrieverhältnisse können nur $1e''$ und $3e'$ mit den π -MOs der Substituenten von **1a** und **31a** in Wechselwirkung treten. Da e'' vorwiegend am σ -Gerüst lokalisiert ist, fällt die Wechselwirkung zwischen $e''(\pi)$ und $e''(\sigma)$ stärker als die Wechselwirkung zwischen den beiden e' -Linearkombinationen aus.

Die PE-Spektren von 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentan **11b** und 3,3'-Dibrom-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentan **11p** (Abbildung 9 und Tabelle 12) lassen sich in die obige Reihe eingliedern. Zudem sind ihre PE-Spektren von Interesse im Zusammenhang mit einer Reihe von Versuchen, die Bicyclo[1.1.1]pentan-Einheit als Baustein für Oligomere zu verwenden (s. a. dieses Werk, Kap. 2, 4, 5 und Lit. 35-43). Die Untersuchungen an **11b** ergaben einen Bereich zwischen 9 und 13 eV mit ausgeprägter Überlappung der Banden. Die MO-Berechnungen für **11b** zeigen, daß die Banden¹⁰⁵

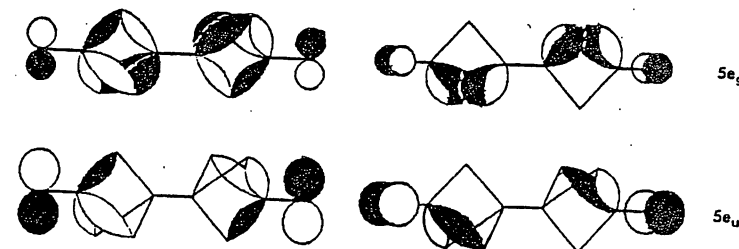


Abb. 11 Schematische Darstellung der höchsten besetzten MOs von **11p**.

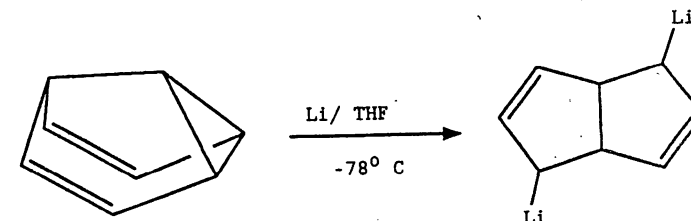
der dazugehörigen Valenz-MOs von **11b** aus Linearkombination

der von **1a** hervorgehen (Tabelle 12). Für **11p** beobachtet man eine breite Bande mit zwei aufgesetzten Peaks (① und ② in Abbildung 9), gefolgt von zwei ausgeprägten Signalen (③ und ④). Die breite Bande kann dem $5e_g$ -Orbital zugeordnet werden. Die zugehörige Wellenfunktion setzt sich aus einer Mischung der $4p$ -Orbitale an den Bromatomen und den großen Koeffizienten am Kohlenstoffgerüst zusammen (Abbildung 12). Dies liefert auch die Erklärung dafür, warum die Spin-Bahn-Kopplung sich gerade hier so schwer nachweisen läßt. Die beiden scharfen Signale sind das Resultat einer Spin-Bahn-Kopplung der $5e_u$ -Bande, deren Wellenfunktion zum größten Teil an den Brom-Atomen lokalisiert ist (Abbildung 11). Ausgehend von dieser Interpretation beträgt die Aufspaltung zwischen $5e_g$ und $5e_u$ 0.4 eV und gibt somit einen Hinweis auf die gute Relaiswirkung der 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Einheit. Dieser Effekt (s.a. Kap. 5. 1.) ist im Hinblick auf σ -Gerüst-vermittelte Energietransferprozesse von Bedeutung¹¹⁰.

7. 1,3-Dilithiobicyclo[1.1.1]pentan und seine 2-substituierten sowie methylenverbrückten Derivate

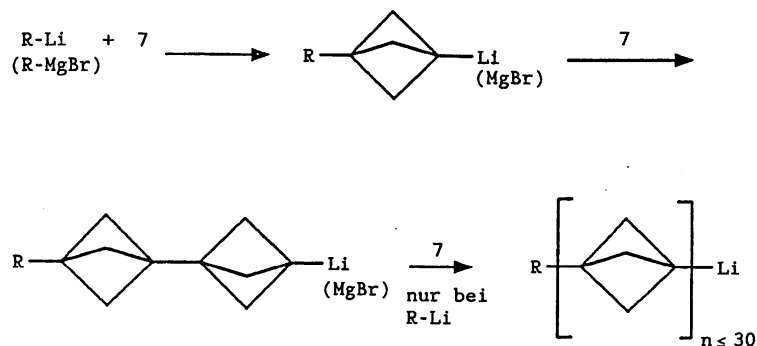
7. 1. Einführung

Von phenylsubstituierten Ethylenen, Acetylenen und Allenen ist bekannt, daß sie teilweise unter Dimerisation Lithium-Metall addieren¹¹¹ und stabile 1,2- und 1,4-Dilithioverbindungen liefern, bei denen sich das Metall in Benzyllpositionen befindet. Die ersten Beobachtungen in diesem Zusammenhang gehen auf Experimente von *Schlenk* und *Bergmann* (1928)¹¹² zurück. In besonderen Fällen kann sogar eine C-C- σ -Bindung zur Reaktion mit Lithium-Metall befähigt sein¹¹³. *Goldstein et al.* berichteten 1982 über die Addition von Lithium an Semibullvalen in THF oder Dimethylether bei tiefer Temperatur. Dabei konnten die Autoren das Dilithiumsemibullvalen gewinnen.



Tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan **7** auf der anderen Seite ist eine der am mannigfaltigsten reagierenden Verbindungen in der organischen Chemie. **7** reagiert nicht nur mit Elektrophilen und Radikalen, sondern ist auch Grignard-Reagentien und Organolithium-

verbindungen gegenüber reaktiv (s. Einleitung und dort zit. Lit.). Bei unseren Bemühungen^{69a}, solvensfreies Tricyclo-[1.1.1.0^{1,3}]pentan durch Umsatz von 8 mit Lithiumsand in Triglyme darzustellen (s. Kap. 1), konnte als Nebenprodukt Bicyclo[1.1.1]pentan isoliert werden. Dieses wurde vermutlich bei der



Nach der Hydrolyse können die entsprechenden Kohlenwasserstoffe isoliert werden.

In situ Reduktion des Propellans 7 durch überschüssiges Lithium und folgender Hydrolyse des 1,3-"Dianions" (1aa) mit Triglyme gebildet. Es schien deshalb attraktiv zu untersuchen, ob sich 1aa unter günstigen Reaktionsbedingungen selektiv erzeugen, fassen und funktionalisieren ließe.

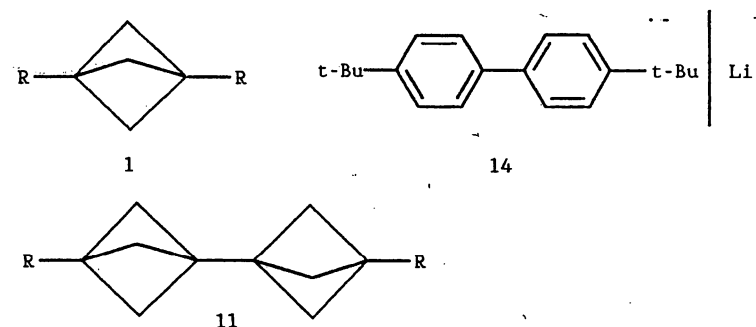
7. 2. Ergebnisse am Grundkörper 7¹¹⁵

Der erste Versuch 7 zu reduzieren, erfolgte durch Umsatz des Propellans in Ether mit zwei Moläquivalenten Li-Sand (enthielt 1% Na). Dabei wurde im Ultraschallbad gearbeitet, leider ohne Ergebnis, da sich auch nach dreistündiger Reaktionszeit das Lithium nicht aufgelöst hatte und ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung keine Veränderung im Vergleich zum Eduktspektrum von 7

aufwies.

Zum Erfolg führte der Umsatz von 7 mit Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenylid¹¹⁴ (14) in Dimethylether. Das grüne Radikalanion 14 bildete sich im Verlaufe einiger Stunden aus Di-*tert*-butylbiphenyl und Lithiumsand in Dimethylether und wurde im Anschluß mit einem halben Moläquivalent 7 versetzt. Daraufhin verfärbte sich die Lösung innerhalb kurzer Zeit (ca. 15 min) von Tiefgrün nach Blutrot unter starker Eintrübung.

a) 1,3-Bis(trimethylsilyl)bicyclo[1.1.1]pentan (1bb): Dieser blutroten Suspension wurde Trimethylchlorsilan und nach einigen Minuten Reaktionszeit Methanol zur Hydrolyse zugesetzt. Destillative Aufarbeitung des Reaktionsrückstandes lieferte einen kristalli-



R	H	CO ₂ H	SMe	Li	SiMe ₃	D	PhCHOH
1	a	b	j	aa	bb	cc	dd
11	b	-	c	s	q	-	r

nen Feststoff. Das Protonenresonanzspektrum dieses Feststoffes zeigte zwei Banden (Singulets) bei $\delta = -0.1$ und $\delta = 1.71$; durch Integration stellte man fest, daß das Signal bei $\delta = -0.1$ die dreifache Zahl an Protonen dessen bei $\delta = 1.71$ repräsentieren mußte. Im teilentkoppelten ¹³C-NMR-Spektrum trat bei $\delta = -3.7$ ein Quartett, welches einer Trimethylsilylgruppe zuzu-

ordnen ist, sowie bei $\delta = 40.0$ ein Singulett und bei $\delta = 50.3$ ein Multiplett auf. Die Bandenkombination bei $\delta = 40.0$ und $\delta = 53.0$ in Verbindung mit den Protonenresonanz-Daten weist deutlich auf das Vorliegen einer symmetrisch substituierten Bicyclo-[1.1.1]pentan-Einheit hin; im hochaufgelösten Massenspektrum beobachtete man einen Molekülpeak der Summenformel $C_{11}H_{24}Si_2$. Die mit allen experimentellen Daten konsistente Deutung legt die Bildung des 1,3-Bistrimethylsilylbicyclo[1.1.1]pentans (**1bb**) nahe. **1bb** fiel bei diesem Experiment in 61% Ausbeute analysenrein an. Die Verbindung ist kristallin und schmilzt bei $61^\circ C$; bei Durchführung der Elementaranalyse zersetzte sich das Material explosionsartig.

b) Einfluß von Solvens und Aktivator: Verwendete man anstatt Dimethylether Tetrahydrofuran unter ansonsten identischen Bedingungen als Reaktionsmedium bei Umsatz von **7** mit **14**, so sank die Ausbeute an **1bb** auf 6% ; zusätzlich wurden Spuren der dimeren Bistrimethylsilyl-Verbindung **11q** isoliert, deren Strukturbeweis durch unabhängige Synthese (s. u.) erfolgte. Bei Einsatz von Lithiumbiphenylid in Dimethylether konnte **1bb** nach Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan ebenso erhalten werden, allerdings lediglich in 32proz. Ausbeute. Lithiumanthracenid dagegen erwies sich als ungeeignet zur Reduktion von **7**. Leider war auch dem Versuch, das Di-*tert*-butylbiphenyl in Kombination mit überschüssigem Lithium-Sand, nur in katalytischen Mengen zur Reduktion von **7** einzusetzen, kein Erfolg beschieden.

*c) Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-dicarbonsäure (**1b**):* Behandelte man die rote Suspension von **1aa** mit Kohlendioxid, so konnte nach wäßriger Aufarbeitung und Entfernen des Aromaten die literaturbekannte Disäure²³ **1b** in 36% Ausbeute isoliert werden. Zur Sicherung der Struktur wurde zusätzlich in Zusammenarbeit mit Prof. Ermer

(Köln) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Aufgrund von Kristallfehlordnungen von **1b** waren allerdings die ermittelten Bindungsabstände mit größeren Fehlern behaftet. Sie sollen deshalb hier nicht weiter diskutiert werden. In Abbildung 12 ist der ORTEP-Plot von **1b** zu sehen.

*c) 1,3-Dideuterobicyclo[1.1.1]pentan (**1cc**):* Aus der roten Reaktionslösung ließ man den Dimethylether entweichen und spülte

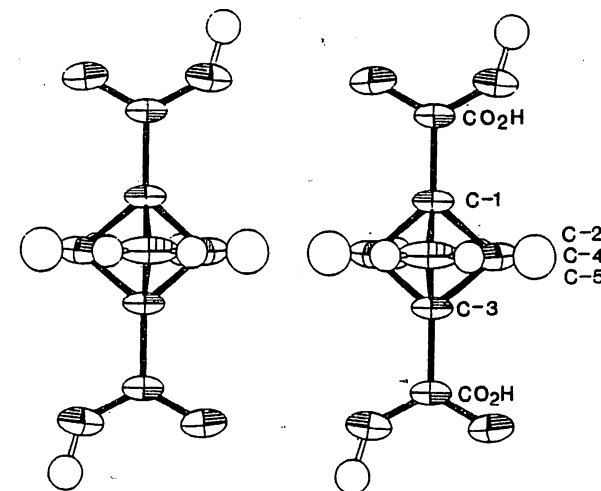


Abb. 12. ORTEP-Plot von **1b**

den entstandenen roten festen Rückstand mehrfach mit Pentan, um 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl zu entfernen. Der so erhaltene rotbraune Schlamm wurde am Hochvakuum getrocknet. Nach Auswaage des getrockneten rotbraunen Feststoffes **1aa** wurde seine Ausbeute zu 83% bestimmt. Das Material konnte durch folgende Hydrolyse in 75proz. Ausbeute und 80proz. Deuterierungsgrad in **1cc** übergeführt werden.

e) Benzaldehyd und Dimethyldisulfid als Elektrophile: Bei diesen beiden Elektrophilen ist der Reaktionsverlauf im Umsatz mit **1aa** komplexer. Mit einer Maßlösung von Benzaldehyd in Ether konnte **1aa** "titriert" werden, da sich im Verlauf der Reaktion die

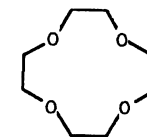
zu Anfang rote Lösung langsam entfärbte; die Entfärbung war bei 75proz. Umsatz vollständig. Nach Aufarbeitung isolierte man ein Gemisch aus **1dd** und **11r**. Dabei war **1dd** zu 15% und **11r** nach ^1H -NMR-spektroskopischer Ausbeutebestimmung zu 9% entstanden. Durch wiederholtes Lösen in warmem Chloroform konnte **1dd** deutlich angereichert werden, so daß eine eindeutige spektroskopische Zuordnung der beiden Produkte möglich war.

1dd und **11r** besitzen zwei Asymmetriezentren; sie sollten als Diastereomergemisch anfallen (Weinsäureproblem) und Anlaß zu doppelten Liniensätzen in ihren Kernresonanzspektren geben. Man beobachtete aber unerwarteterweise nur je einen Liniensatz. Vermutlich ist dies zurückzuführen auf den Effekt des zwischengeschalteten Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts, der veranlaßt, daß die beiden chiralen Zentren "unabhängig" werden und so nichts voneinander spüren.

Auch Dimethyldisulfid reagierte glatt mit **1aa**. Durch ^1H -NMR-spektroskopische Analyse stellte man fest, daß sich **7** bei dieser Reaktion in 12% Ausbeute gebildet hatte. Als weitere Produkte konnte man durch Destillation des Reaktionsrückstandes Spuren an **1j** sowie bei Erhöhung der Badtemperatur auf etwa 70°C 10% des dimeren Bissulfides **11c** (s. a. Kap. 2) isolieren und anhand ihrer bekannten Kernresonanzspektren identifizieren.

f) *Eigenschaften von 1aa*: **1aa** erwies sich als völlig unlöslich in Pentan, Ether, THF (Zersetzung), TMEDA und Hexamethylphosphorsäuretriamid (Zersetzung). Der Versuch, **1aa** in Benzol zu suspendieren und dann mit 4-Krone[12] **38** umzusetzen, führte zur Bildung einer klaren, tiefvioletten Lösung, die man durch Zentrifugieren vom Bodensatz trennen konnte. **38** gilt als potentes Reagens¹¹⁶ zur Solubilisierung sonst unlöslicher Lithium-Salze, der entstehende Kronenetherkomplex des positivierten Lithiums oder Lithium-Kations nämlich ist thermodynamisch sehr stabil. Enttäu-

schenderweise hatten sich aber nur Spuren von **1aa** gelöst, wie sich bei der Titration der Lösung mit *n*-Butanol in Xylol herausstellte.



38

Versuche, isoliertes **1aa** mit Trimethylchlorsilan zu **1bb** umzusetzen, erwiesen sich als nicht erfolgreich. Lediglich die Protomierung des Materials zu **1a** war nach diesen Manipulationen noch durchführbar.

1aa stellte sich - nicht unerwartet - als ein in Substanz außerordentlich pyrophores Pulver dar, welches sich bei Luftzutritt unter heftiger Explosion verbunden mit intensiver Lichterscheinung zersetzte.

7. 3. Resultate der Reduktion substituierter [1.1.1]Propellane

a) 2-(*n*-Pentyl)tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan **39**

Schlüter machte das [1.1.1]Propellan **39**⁴² im präparativen Maßstab zugänglich. Dieses wurde ebenso wie **7** der Behandlung mit **14** in Dimethylether unterzogen. Nach etwa vierstündiger Reaktionszeit hatte sich die Farbe der Reaktionslösung von Grün über Braun nach Tiefrot verändert.

Funktionalisierungen: Die so erhaltene Lösung von **40a** wurde durch Methanol zersetzt. Nach destillativer Aufarbeitung am Hochvakuum konnte man den Kohlenwasserstoff **40b** in 66% Ausbeute isolieren. Die Identifizierung des farblosen und charakte-

ristisch riechenden Öls erfolgte hauptsächlich durch sein hochaufgelöstes Massenspektrum und das charakteristische ^{13}C -

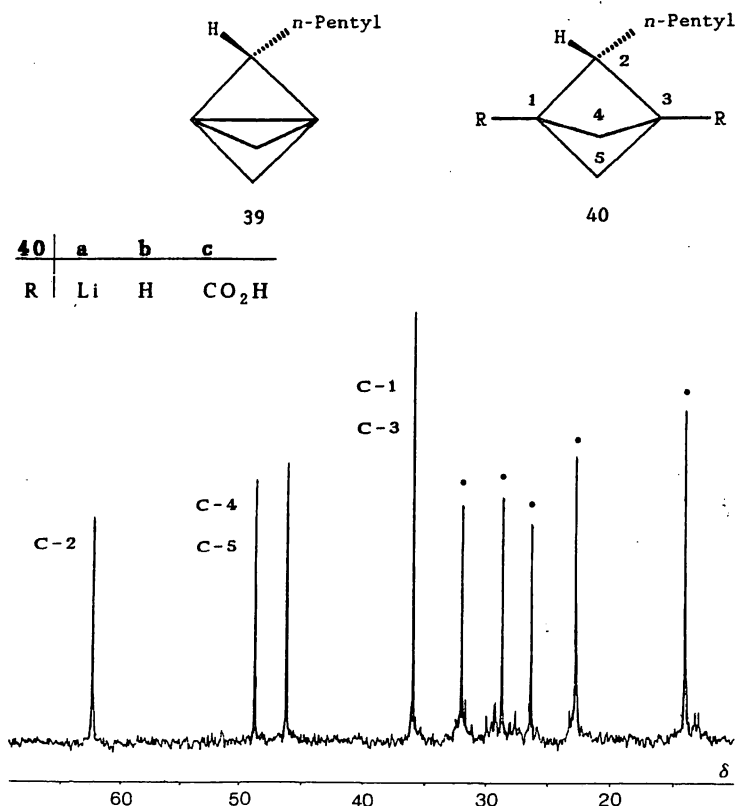


Abb. 13. ^{13}C -NMR-Spektrum von **40b** in CDCl_3 . Die *n*-Pentylresonanzen sind mit einem Punkt (*) gekennzeichnet.

NMR-Spektrum, welches abgebildet ist und hier besprochen sei. Die fünf Resonanzen zwischen $\delta = 14$ und 33 repräsentieren die Pentylkette. Bei $\delta = 36.0$ dann erscheint das Signal der Brückenköpfe (C-1, C-3). Im teilentkoppelten Spektrum beobachtete man diese Bande als merkwürdig geformtes Multiplett. Weitertiefeld und

nicht eindeutig zuzuordnen, die beiden Signale von C-4 und C-5 ($\delta = 46.2$ und $\delta = 48.7$ ppm). Das Signal von C-2 ist durch die Alkylsubstitution nach $\delta = 62.4$ verschoben und erscheint im teilentkoppelten Spektrum als Dublett.

Das Protonenresonanzspektrum von **40b** hat keinen besonderen diagnostischen Wert, da sich mit Ausnahme der Protonen an den Brückenköpfen C-1 und C-3, welche als charakteristisches Singulett bei $\delta = 2.30$ erscheinen, die anderen Banden gegenseitig überlappen und so eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich ist.

40a ließ sich ebenso bereitwillig mit Kohlendioxid (CO_2) zu der entsprechenden Disäure **40c** funktionalisieren. Die Ausbeute beträgt hierbei 67%. Die Identifizierung erfolgt wie bei **40b** durch ihr ^{13}C -Kernresonanzspektrum, welches dem von **40b** in allen charakteristischen Zügen ähnelt; die Signale sind lediglich durch die elektronegative Substitution an C-1 und C-3 tieffeldverschoben. Der Wert des ^1H -NMR-Spektrums von **40c** für die Strukturermittlung ist aufgrund der überlappenden Signale (ähnlich wie in **40b**) gering.

b) Tetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan (**10**)

Man brachte **10** mit einem Überschuß des aromatischen Radikalanions **14** zur Reaktion und ließ vier Stunden reagieren. Dabei wurde im Gegensatz zur Untersuchung an den anderen Propellanen keine Farbänderung der Reaktionslösung beobachtet. Dies war eine Folge des im Überschuß eingesetzten 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl-lithiums **14** welches, wie beschrieben, tiefgrün ist. Die Farbänderung ist wahrscheinlich verdeckt.

Funktionalisierungen: Um tatsächlich das Vorliegen der Dithioverbindung nachzuweisen, wurde das Material mit Elektrophilen umgesetzt. Als erstes wurde das Dianion **41a** mit Methanol hydrolysiert. Man erhielt in 41% Ausbeute den durch

nicht identifizierbare Verbindungen verunreinigten Kohlenwasserstoff **41b**, der allerdings durch den Einsatz präparativer Gaschromatographie analysenrein erhalten werden konnte. Sein

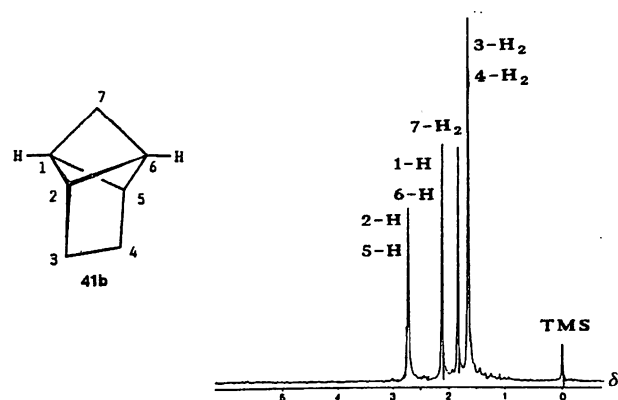
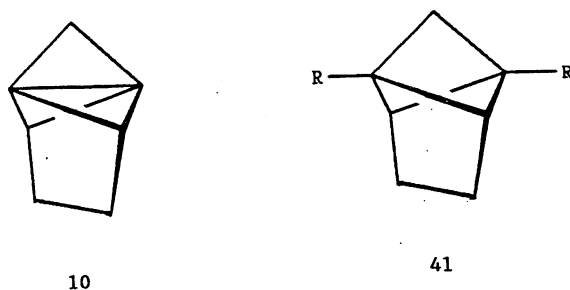


Abb. 14. Protonenresonanzspektrum von **41b** in CDCl_3 .



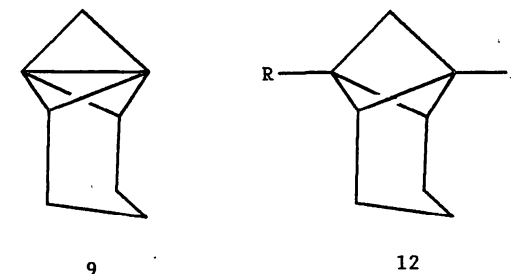
41	a	b	c
R	Li	H	SiMe_3

Protonenresonanzspektrum sei hier abgebildet. In Kombination mit hochaufgelöster Massenspektroskopie konnte jeder Zweifel an der Konstitution des Materials ausgeschlossen werden. Zusätzlich wurde die Struktur des Kohlenwasserstoffs **41b** zur Si-

cherheit auch noch durch unabhängige Synthese bewiesen. Dazu löste man das Tetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan in der blauen Lösung von Lithium-Sand in Ethylamin, wie es Belzner für das höhere Homologe Tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan⁹⁸ beschrieben hatte. Auch hier wurde **41b** in einer Ausbeute von 78% isoliert. Ebenso reagierte **41a** mit Trimethylchlorsilan bereitwillig. Nach Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation am Hochvakuum konnte man das im Gefrierschrank erstarrende 1,6-(Bis-trimethylsilyl)-tricyclo[3.2.0.0^{2,6}]heptan **41c** in einer Ausbeute von 48% als rötliche Flüssigkeit isolieren. Nochmalige Knie-Destillation am Hochvakuum liefert das nunmehr farblose Silan **41c** zu unserer Überraschung analysenrein.

c). Tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan **9**

Setzte man **9** mit zwei Moläquivalenten **14** um, so schlug die Farbe der Lösung innerhalb mehrerer Stunden nach Rot um. Um die Reaktion zu beschleunigen, war es vorteilhaft, 20% Überschuß an dem Biphenylid **14** einzusetzen, sowie die doppelte Menge an Lithiumsand zu verwenden. Dies erleichterte auch die Bildung von **14** aus dem Aromaten deutlich.



12	g	h	i	l
R	Li	H	SiMe_3	CO_2H

Funktionalisierungen: Hydrolysierte man die rote Suspension mit Methanol und arbeitete destillativ auf, so erhielt man das schon früher von Belzner auf anderem Wege synthetisierte Tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan¹¹⁷ **12h** in 77% Ausbeute als farbloses Öl. Auch hier mußte die Stufe der Dilithioverbindung **12g** durchlaufen werden, deren Bildung wie im Falle des unsubstituierten Bicyclo[1.1.1]pentans durch Farbumschlag dokumentiert werden konnte.

Mit Trimethylchlorsilan reagierte **12g** unter Bildung der entsprechenden Bistrimethylsilylverbindung **12i**. Zur Aufarbeitung ging man so vor, daß nach Funktionalisierung und Hydrolyse mit Methanol, sowie Abdampfen alles Flüchtigen bei 10⁻³ Torr und Raumtemperatur, der Reaktionsrückstand am Hochvakuum bei etwa 50°C Badtemperatur destilliert wurde. Dabei isolierte man **12i** in einer Ausbeute von 64%. Die Feinreinigung erwies sich als schwierig. Weder Säulenchromatographie noch Destillation an der Mikrospaltrohrkolonne führten zu analysenreinem Material. Bei dem Versuch, **12i** der präparativen Gaschromatographie zu unterwerfen, zersetzte sich die Verbindung. Ihre Identifizierung erfolgte über die Kernresonanzspektren, von denen das ¹H-NMR-Spektrum hier kurz beschrieben sein soll: Bei δ = -0.13 absorbieren die Protonen der beiden Trimethylsilylgruppen. Diesen folgt, bei δ = 1.45 das Singulett der Protonen an C-8 und als schmales Multipllett bei δ = 1.70 das Signal der Protonen der Trimethylenbrücke. Bei δ = 2.53 erscheint schließlich das Signal der Flankenprotonen (an C-2 und C-6). Das Spektrum von **12i** unterscheidet sich dabei kaum von dem des Tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octans **12h**.

Schließlich gelang es noch, die Lösung von **12g** durch gasförmiges Kohlendioxid zu der entsprechenden Disäure **12j** in einer Ausbeute von 63% zu funktionalisieren. Die Vorgehensweise in

Reaktionsführung und Isolierung ist dabei ganz analog zu der

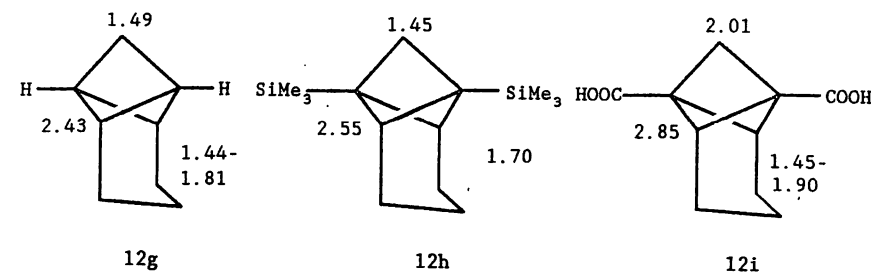
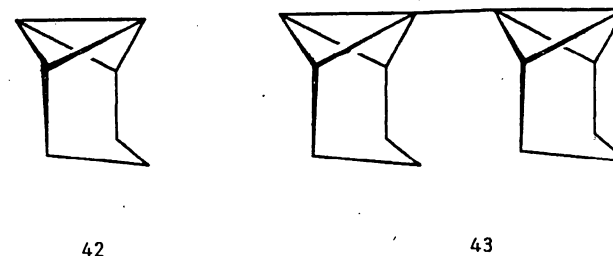


Abb. 15. Vergleich der ¹H-NMR-spektroskopischen Daten von **12h-j**.

bei dem Grundkörper angewandten. **12j** ist ein hochschmelzender Festkörper (263°C), der sich durch doppeltes Umlösen aus Aceton analysenrein erhalten ließ. Das Protonenresonanzspektrum ähnelt dem oben besprochenen von **12i** in seinen charakteristischen Zügen (s. a. Abb. 11), die Signalgruppen sind aber durch die elektronegativen Substituenten etwas tieffeld verschoben.

7. 4. Bicyclo[1.1.0]butane:

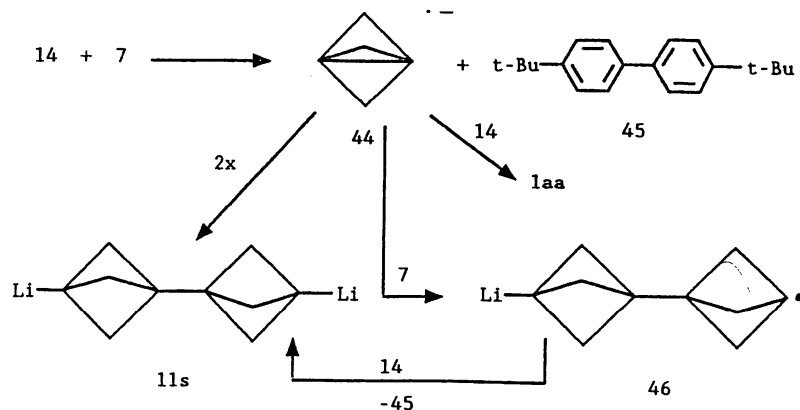
Versuche, das Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan **42** oder das entsprechende Dimere **43** mit **14** in Dimethylether zu reduzieren, verlie-



fen erfolglos. Auch bei Verlängerung der Reaktionszeit auf sechs Stunden konnte nach wäßriger Aufarbeitung nur Edukt **42** bzw. **43** zurückgewonnen werden.

7.5. Diskussion

Die Isolierung der vier Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate **1bb**, **1cc**, **1dd**, sowie **1b** belegt die Bildung der 1.3-Dilithioverbindung **1aa** aus **7** durch **14**. Auch die alkylsubstituierten Propellane **9**, **10** und **39** reagierten unter diesen Bedingungen, wenn auch zögerlicher, wie aus den verlängerten Reaktionszeiten mit **14** hervorgeht; zu den entsprechenden Dilithioverbindungen. Die Ausbeuten an Addukten fast aller hier untersuchten Abfangreaktionen mit der aus unterschiedlichen Propellananen generierten Dilithioverbindungen lag im Bereich von etwa 60%. Diese Ausbeute ist recht hoch, bedenkt man doch, daß der Aufarbeitung und Isolierung drei Reaktionen vorausgehen, von der jede im Schnitt eine Ausbeute von etwa 84% erreichen muß.



Den Ablauf der Reduktion kann man sich mit einiger Wahrscheinlichkeit mechanistisch so vorstellen, daß **7** in einer SET-Reaktion im ersten Schritt mit **14** unter Bildung des Radikalanions **44** und Bildung des freien Aromaten **45** reagiert. Das hochreaktive Teilchen **44** muß dann schnell mit weiterem **14** in einem zweiten Reaktionsschritt zu **1aa** reagieren. Der zweite Reduktionsschritt muß schnell ablaufen, da zwei Moleküle **44** sonst entweder miteinander unter Dimerisierung zu **11s**, oder unter Aufnahme eines weiteren Moleküles **7** zum Radikalanion **46** abreagieren könnten. **46** würde dann seinerseits zu **11s** reduziert werden oder weiter oligomerisieren. Da aber nach Aufarbeitung und Isolation nicht generell di- und oligomere Produkte gefunden werden, muß die Weiterreduktion von **44** zu **1aa** diesen Reaktionen kinetisch den Rang ablaufen.

Die Verwendung von Lithium-di-*tert*-butylbiphenylid **14** in dieser Reaktion als Elektronenüberträger ist aus zwei Gründen sehr günstig: Das hohe Reduktionspotential des Biphenylids ist Voraussetzung, daß die Reduktion thermodynamisch überhaupt abläuft, denn mit Lithiumanthracenid¹¹⁸ z.B., welches über ein deutlich geringeres Reduktionspotential verfügt, ließ sich **7** nicht mehr zur Reaktion bringen. Mit dem unsubstituierten Lithiumbiphenylid erfolgte die Reduktion von **7** zu **1aa** noch, aber in geringerem Ausmaß, da man in einem Abfangexperiment Bisilan **1bb** nur in einer Ausbeute von 32% (vs. 61% bei Verwendung von **14**) erhalten konnte. Die sperrigen *tert*-Butylgruppen in **14** verhindern seinen direkten Angriff auf **7** im Sinne einer Addition, erlauben aber die Übertragung eines Elektrons, da SET-Prozesse im Gegensatz etwa zu nucleophilen Additionen selbst dann stattfinden können, wenn sich zwei Moleküle im Abstand von 6 bis 9 Å¹¹⁹ voneinander befinden.

Weiterhin war auffällig, daß die Alkyl-substituierten Propella-

ne 9, 10 und 39 bis zur vollständigen Reduktion im Vergleich zum Grundkörper 7 deutlich verlängerter Reaktionszeiten bedurften.

Gleiter, Szeimies, Pfeifer, Belzner und Lehne konnten die Anhebung der Energie von Valenz-MOs bei Alkylsubstitution durch Analyse der PE-Spektren einiger [n.1.1]- und [1.1.1]Propellane nachweisen¹²⁰. Das jeweilige Ionisationspotential (entspricht bei Gültigkeit von Koopmans Theorem der Energie des HOMOs) der Verbindungen 9 und 39 liegt wie erwartet ca. 0.2 bzw. 0.4 eV über dem des Grundkörpers 7. Die Autoren stellten fest, daß die dazu durchgeführten MINDO/3-Rechnungen im Gegensatz zu den anderen semiempirischen Verfahren MNDO und AM1 und sogar einiger *ab initio* Verfahren diese Werte gut reproduzieren konnten.

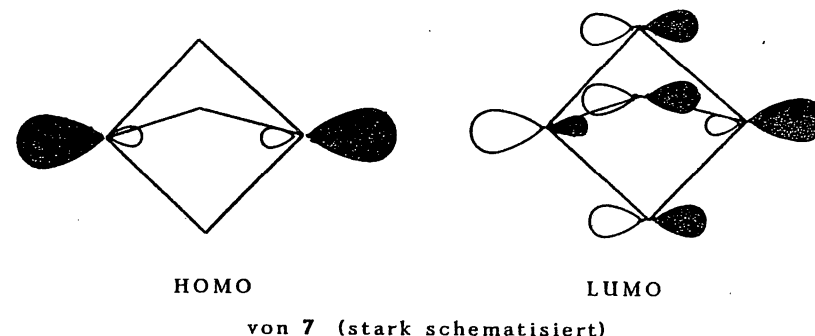
In Zusammenarbeit mit Klaus-Peter Lehne wurden MINDO/3 Rechnungen an 7, 9, 10 und 39 durchgeführt, um die Lage der LUMOs dieser Moleküle zu ermitteln. Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse der MINDO/3-Kalkulationen.

Tab. 13. Mit MINDO/3 berechnete HOMO- und LUMO-Lagen der Propellane 7, 9, 10, und 39 im Vergleich.

Propellan	7	39 ^a	10	9
HOMO (eV)	-9.539	-9.505	-9.433	-9.469
LUMO (eV)	1.251	1.149	1.081	1.051

a) der Pentylsubstituent in 39 wurde für die Rechnung durch einen Methylsubstituenten ersetzt.

Sehr schön sieht man in der Reihe der HOMOs die schon beschriebene Tendenz, mit zunehmendem Substitutionsgrad angehoben zu werden. Auch bei den LUMOs sieht man eine Tendenz, aber in die entgegengesetzte Richtung. Diese Orbitale werden nämlich durch Alkylsubstitution *stabilisiert*. Betrachtet man HOMO und LUMO von 7, so stellt man fest, daß das LUMO

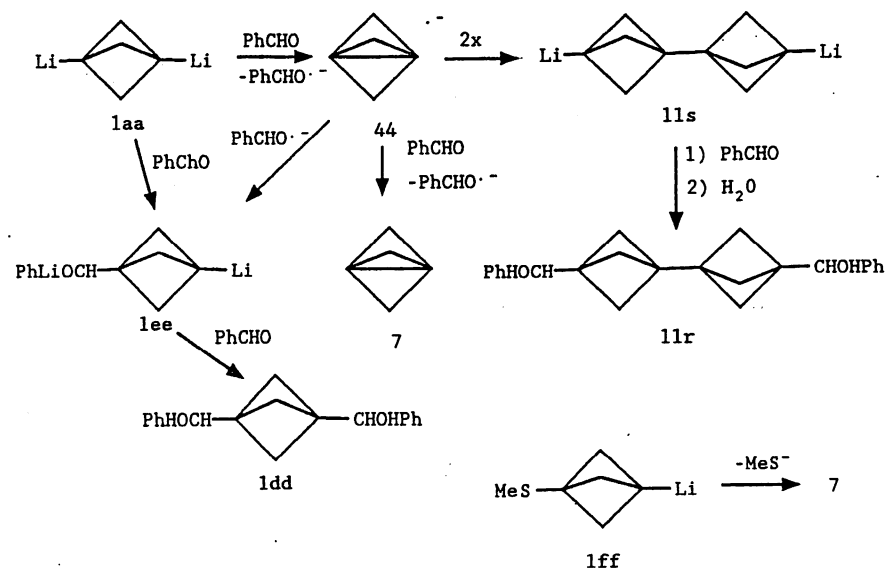


deutlich mehr verschmiert ist als das HOMO, welches fast vollständig als an den beiden Brückenköpfen lokalisiert berechnet wird und bei dem ein beträchtliches Maß an Elektronendichte außerhalb des Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts zu finden ist. Durch die Alkylsubstitution wurde das LUMO der Propellane 39, 10 und 9 abgesenkt. In erster Näherung und grob qualitativ sollte dies ihre erleichterte Reduzierbarkeit nahelegen. Experimentell findet man jedoch, daß die Reduktion *langsamer* vonstatten geht bei steigender Alkylsubstitution.

Eine plausible Erklärung für diesen Effekt zu finden, ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich. Bemerkenswert ist jedoch, daß die verlangsamte Reduktion einhergeht mit einer Anhebung der Lage des HOMOs in den untersuchten Propellanen.

Drei Abfänger erwiesen sich als gut geeignet zur Funktionali-

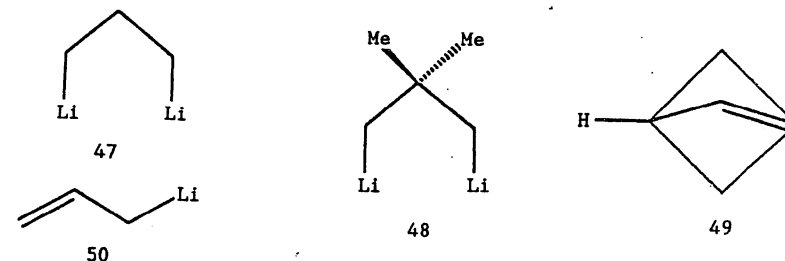
sierung der vier Dilithioverbindungen. Als erstes natürlich Methanol als Lieferant für Protonen. Dann auch Trimethylchlorsilan und Kohlendioxid. Problematischer war der Einsatz anderer Elektrophile. Benzaldehyd z. B. liefert eine Produktmischung bei Umsatz mit **1aa**, in der das erwartete Bicarbinol **1dd** nur zum



geringen Teil entstand. Stattdessen wurde als zusätzliches Produkt der Reaktion das Dimere **11r** gefunden. Ein ähnliches Resultat ergab sich (s. o.) bei dem Versuch, **1aa** mit Dimethyldisulfid zu funktionalisieren. Hier entstanden das Dimere **11c** sowie das Propellan **7** als Hauptprodukt, während **1j** nur in Spuren auftrat. Erklären lassen sich diese auf den ersten Blick überraschenden Resultate, wenn man davon ausgeht, daß die Dilithioverbindung **1aa** neben ihrer "konventionellen" Reaktivität, die zu den

difunktionalisierten Produkten **1j** und **1dd** führt, auch zum Ein-elektronen-Transfer befähigt ist. Voraussetzung ist aber das Vorhandensein eines milden Oxidationsmittels (Benzaldehyd, Dimethyldisulfid). Im ersten Schritt sollte dabei das Radikalanion **44** aus **1aa** gebildet werden, sowie das Radikalanion des Oxidationsmittels. **44** hat jetzt die Möglichkeit a) unter Dimerisierung die Dilithioverbindung **11s** zu bilden, welche dann mit weiterem Elektrophil funktionalisierbar ist, b) mit einem zweiten Molekül des Oxidationsmittels unter Bildung von **7** zu reagieren, oder c) sich im Falle des Benzaldehydes mit dem Radikalanion ($\text{PhCHO}^{\cdot-}$) zur Lithioverbindung **1ee** zu vereinigen. Im Falle des Oxidationsmittels Dimethyldisulfid kann die Bildung des Propellans **7** auch anders erfolgen: Nach dem Angriff von **1aa** entsteht im ersten Schritt die Lithioverbindung **1ff**. Diese kann nun aufgrund der räumlich sehr günstigen Lage des Methylthio-Substituenten unter Ausstoß des Methylthiolates in einer 1,3-Eliminierung reagieren, in deren Folge **7** entsteht.

1aa und seine alkylierten Derivate gehört unseres Wissens neben dem von Bickelhaupt *et al.* dargestellten 1,3-Dilithiopropan **47** und dem 1,3-Dilithio-2,2-dimethylpropan **48**¹¹⁹ als einziger weiterer Vertreter zur Gruppe der (formal) gesättigten 1,3-Di-

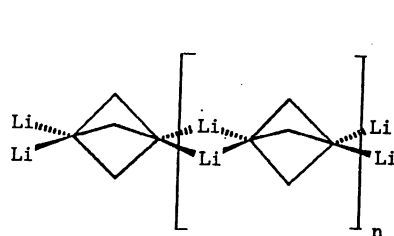


lithioverbindungen. Das unsubstituierte 1,3-Dilithiopropan **47** erwies sich als sehr instabil. Die Autoren beobachteten die rapide Zersetzung von **48** zu Allyllithium und Lithiumhydrid schon

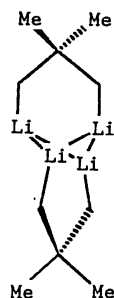
bei Raumtemperatur. Diese wurde offensichtlich durch die Anwesenheit des zweiten Lithiumsubstituenten in 3-Stellung drastisch aktiviert, da mono-Organolithiumverbindungen erst ab ca. 100°C unter LiH-Abspaltung reagieren. Die beiden Methylgruppen in 2-Stellung verhindern den Zerfall von **48** aufgrund der Abwesenheit von β -H-Substituenten, so daß diese Verbindung bei Raumtemperatur Tage haltbar ist.

1aa und seine Derivate sind im Reinzustand bei Raumtemperatur ebenso wie **48** mindestens Tage haltbar, obwohl diese Teilchen über β -H-Atome verfügen. Die LiH-Eliminierung aus **1aa** und seinen Derivaten stellt aber kein Problem dar, da die Moleküle die nach LiH-Abspaltung generiert würden, (**1aa** wird zu **49**) viel zu instabil wären, um entstehen zu können.

Es existieren weitere signifikante Unterschiede zu den 1,3-Dithioverbindungen von Bickelhaupt. Ein wesentlicher ist die völlige Unlöslichkeit aller hier vorgestellter Modelle auch in stark komplexierenden Solventien. **48** dagegen löst sich gut in etheri-



1aa



48

schen Lösungsmitteln. Der Grund für diese veränderte Löslichkeit liegt sehr wahrscheinlich im völlig unterschiedlichen Aggregationsverhalten dieser beiden Typen von Organoli-

thiumverbindungen in etherischen Lösungsmitteln.

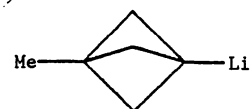
Schleyer¹²¹ berechnete, daß **48** in einer doppelt überbrückten Struktur vorliegt, welche dann noch einmal dimerisiert. Dies ist für **1aa** und Derivate nicht möglich. Sie müssen sich intermolekular unter Bildung eines vermutlich kettenförmigen Polymers stabilisieren.

Ein früherer Versuch von Wiberg⁴⁴, **1aa** aus dem Diphenyldisulfidaddukt an **7**, **11**, mit **14** in THF umzusetzen, schlug fehl. Grund dafür war vermutlich die Wahl des ungeeigneten Solvens THF, sowie die für die Reaktion zu niedrige Temperatur. Wiberg konnte nur **7** isolieren. Wir wiederholten den Versuch bei -10°C, waren aber nach Aufarbeitung mit Trimethylchlorsilan auch nur in der Lage, Spuren des Mono- und des Bisaduktes **1bb** bzw. **11q** zu isolieren. Vermutlich zersetzte sich **1aa** mit dem im Vergleich zum Dimethylether deutlich saureren THF sofort unter Deprotonierung.

7. 6. Weitere Lithium-substituierte Bicyclo[1.1.1]pentane

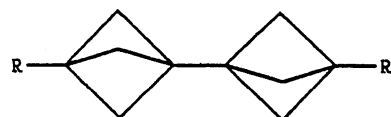
Von den in Kapitel 4 erhaltenen Addukten an **7** erschienen zwei besonders interessant als Ausgangsmaterial für die Darstellung Lithium-substituierter Bicyclo[1.1.1]pentane. Es waren dies die Addukte **1v** und **11p**. Aus **1v** konnte mit Hilfe von *t*-BuLi im etherischen Lösungsmittel die Lithioverbindung **1gg** dargestellt werden, welche dann mit *N,N*-Dimethylcarbamoylchlorid in 73% Ausbeute zum Keton **51** glatt abreagierte.

Wiberg⁴⁴ hatte das unsubstituierte **11** durch reduktive Thio-

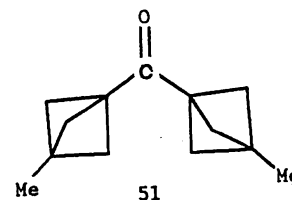


1gg

11	p	r	s	t
R	Br	SiMe ₃	Li	CO ₂ H



11



51

etherspaltung (s. Einleitung) erhalten und funktionalisiert. Die hier vorgestellte Methode ist aber, wenn die 3-ständige Methylgruppe nicht stört, wesentlich bequemer zur Darstellung eines Lithiobicyclo[1.1.1]pentans. 1gg sollte sich unschwierig auch mit anderen Elektrophilen umsetzen lassen. R. Tassoni¹²² verwendete 1gg zur Darstellung einiger Metall-substituierter Bicyclo[1.1.1]pentane.

Durch Umsatz von 11p entweder mit *t*-BuLi in Ether oder mit 14 in THF ließ sich die Dilithioverbindung 11s generieren und mit Trimethylchlorsilan oder mit CO₂ zu 11q bzw. zu 11t in 61% und 97% Ausbeute funktionalisieren. Die Charakterisierung der schwerlöslichen Dicarbonsäure 11t konnte nur durch ihre Elementaranalyse und ihr ¹H-NMR-Spektrum in NaOD erfolgen. Das Massenspektrum ist praktisch aussageelos.

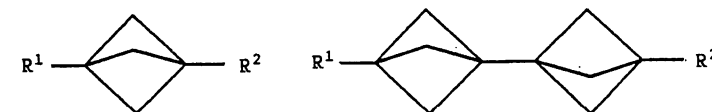
Auch 11s ist eine präparativ interessante Zwischenstufe, die zukünftig fast beliebig substituierte Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Derivate zugänglich machen sollte.

8. IR- und NMR-spektroskopische Eigenschaften der Bicyclo[1.1.1]pentane

8.1. Infrarot-Spektren

Bemerkenswert war bei den IR-Spektren der neu synthetisierten Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate die Beobachtung, daß im *Finger-print*-Bereich meist nur sehr wenige, aber intensive und schmale Banden auftraten; diese Signale scheinen charakteristisch für das Vorliegen der Bicyclo[1.1.1]pentan-Einheit zu sein. Die Tabellen 14 und 15 geben einen Überblick.

Schön zu sehen ist das Auftreten von "Bandenfamilien" bei ca. 1220, bei etwa 950 und bei 880 cm⁻¹. Es kommen aber nicht alle Signalgruppen bei allen Derivaten vor. Um präzisere Aussagen machen zu können und um weitergehende Interpretationen stützen zu können, müßten die Schwingungsfrequenzen quantenmechanisch berechnet werden; zusätzlich müßten Isotopen-markierte Modelle eingesetzt werden.



1, 26

11, 27

Tab. 14. IR-Daten von Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten

R ¹	R ²	Banden [cm ⁻¹]						
SMe	SMe	1j	1204		940			
SO ₂ Me	SO ₂ Me	1o	1207		939			758
H ₃ CCl ₂	Cl	1p	1201		980		880	
H ₃ CCl ₂	H	1q	1207	1152			879	790
CHCl ₂	H	1r	1204		962		880	793
Br	Br	1s	1201	1196			875	
CHBr ₂	Br	1t	1183				868	667
t-Bu	Br	1u			972		846	
Me	I	1v		1124	984		838	
CH ₂ CCl	CH ₂ CCl	1y	1172				885	782
SiMe ₃	SiMe ₃	1bb	1248	1106	977		743	690
CCH	H	26a	1259		932		852	652
CCH	Cl	26b	1201		1000		890	668
CCCO ₂ H	H	26c	1211		932		852	658
CCH	CCH	31a	1244	1230				668
CCBr	CCBr	31b	1239	1123				720
Me	COR	51	1241	1153	925		832	

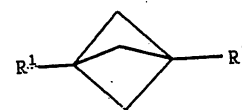
Tab. 15. Ausgewählte IR-Daten von 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten

R ¹	R ²	Banden [cm ⁻¹]						
H	H	11b	1208	1130	1049	960	895	844
SMe	SMe	11c	1204	1155			896	
SPh	SPh	11e	1205	1144			889	746
SO ₂ Me	SO ₂ Me	11h	1212	1183		966		792
CCl ₂ CH ₃	Cl	11m		1182	1030		854	700
CCl ₂ CH ₃	H	11n	1218	1185	1066			695
CHCl ₂	H	11o	1218	1183			820	749
Br	Br	11p	1205	1112		991	825	
SiMe ₃	SiMe ₃	11q	1248	1127		921	852	
CO ₂ H	CO ₂ H	11t	1222					710
CCH	H	27a	1212		1015			665
CCH	Cl	27b	1211	1177	1042		850	662

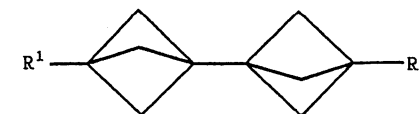
8.2. Kernresonanzspektren:

Die Vielzahl der hier erhaltenen neuen Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate erlauben eine vergleichende Studie der ¹H-NMR- und ¹³C-NMR- Daten dieser Verbindungsklasse. Diese sind in Tabelle 16 und 17 aufgeführt.

Die Bandenlagen des Signals für die Käfigprotonen im ¹H-NMR-Spektrum der substituierten, monomeren Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivate werden durch die Substituenten in 1- und 3-Stellung deutlich beeinflusst. Elektronegative Substitution bewirkt eine Tieffeldverschiebung dieses Signals um bis zu 0.92 ppm. Als besonders effektiv in dieser Hinsicht erwiesen sich die Sulfon-Gruppen in **1o** (+0.92 ppm), sowie im dibromierten Modell **1s** das Halogen (+0.69). Fast keinen Effekt üben Halomethyl-Gruppen in **1q** und **1r** aus. Alkin-Substituenten verschieben dagegen deutlich, und ihr Effekt ist, wie man im Vergleich der Modelle **26a** und **31a** sieht, etwa additiv mit 0.24 bzw. 0.22 ppm pro Alkin-einheit. Die Trimethylsilylgruppe verschiebt als einziger Substituent das Brückensignal um einen kleinen Betrag von 0.13 ppm hochfeld, was auf ihren elektronenschiebenden Charakter zurückzuführen sein dürfte. Der Effekt der Substituenten auf die



1, 26



11, 27

Tab. 16. Kernresonanzspektroskopische Daten einiger Bicyclo-
[1.1.1]pentan-Derivate (δ -Werte in CDCl_3)

R^1	R^2		$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$	
			Käfig- protonen	Brücken- köpfe	Käfige	Brückenköpfe
H	H	1a ¹	1.84	2.35	51.06	33.90
SMe	SMe	1j	2.00	-	54.76	40.95
SO_2Me	SO_2Me	1o	2.76	-	49.85	47.84
H_3CCl_2	Cl	1p	2.25	-	55.31	47.55 48.31
H_3CCl_2	H	1q	1.89	2.55	48.14	24.55 53.16
CHCl_2	H	1r	1.89	2.55	48.23	25.99 48.50
Br	Br	1s	2.53	-	64.33	30.20
CHBr_2	Br	1t	2.30	-	57.03	35.23 47.28
<i>t</i> -Bu	Br	1u	2.13	-	55.40	37.62 49.59
Me	I	1v	2.18	-	61.58	6.12 44.16
CH_2CCl	CH_2CCl	1y	2.04	-	52.16	41.77
SiMe_3	SiMe_3	1bb	1.71	-	50.29	39.96
CCH	H	26a	2.08	2.24	54.21	29.78 32.37
CCH	Cl	26b	2.38	-	60.73	26.35 48.37
CCCO_2H	H	26c	2.18	2.31	54.59	29.64
CCH	CCH	31a	2.30	-	58.40	29.71
CCBr	CCBr	31b	2.29	-	58.49	30.66
Me	COR	51	1.88	-	53.70	37.10 43.19

Resonanz des Brückenkopfprotons in monosubstituierten Derivaten ist weniger klar. So führen die Dihalomethyl-Gruppen in 1q und 1r zu einer Tieffeldverschiebung von 0.2 ppm im Vergleich zu 1a, während die Alkinsubstitution in 26a zu einer Hochfeldverschiebung des Signals des Brückenkopfprotons um 0.11 ppm führt. Die Substituenteneffekte auf die Verschiebung der $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale sind weniger deutlich. Das Signal für die durch Symmetrie identischen Methylenbrücken C-2, C-4 und C-5 liegt je nach Substitutionsmuster im Bereich von $\delta = 48.14$ für das Dichlor-ethan-Addukt 1q bis zu $\delta = 64.33$ für das 1,3-Dibrombicyclo-[1.1.1]pentan 1s. Die Methylenbrücken von 1a absorbieren bei

$\delta = 51.06$. Auch hier üben Halogene und Alkine als Substituen-

Tab. 17. Ausgewählte ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten einiger Bisbi-
cyclo[1.1.1]pentan derivate (δ -Werte in CDCl_3)

R^1	R^2		$^1\text{H-NMR}$		$^{13}\text{C-NMR}$	
			Käfig- protonen	Brückenkopf- protonen	Käfige	Brücken- köpfe
H	H	11b	1.68	2.34	48.22	26.38 45.46
SMe	SMe	1c	1.74	-	51.64	40.95 41.47
SPh	SPh	11e	1.71	-	52.91	40.10 41.38
SO_2Me	SO_2Me	11h	2.27	-	50.61	37.38 51.26
CCl_2CH_3	Cl	11m	1.74	2.09	47.95	56.23
CCl_2CH_3	H	11n	1.65	1.68 2.43	47.37	49.22
CHCl_2	H	11o	1.90	2.39	47.58	49.19
Br	Br	11p	2.09	-	57.88	36.32 40.16
SiMe_3	SiMe_3	11q	1.48	-	48.42	27.89 46.24
CCH	H	27a	1.63	1.90 2.38	49.24	53.54
CCH	Cl	27a	1.91	1.98	54.01	56.28

ten den größten Effekt aus. Bei den Alkinen 26a und 31a ist der Effekt aber nicht mehr additiv, da die zweite Acetylen-Gruppe eine Verschiebung von 6.5 ppm, die erste dagegen nur von 3.1 ppm bewirkt.

Bei den monosubstituierten Bicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten findet man, daß der unsubstituierte Brückenkopf um 4 bis 9 ppm hochfeld verschoben ist. Der Dichlormethyl-Rest in 1q und 1r übt dabei einen im Vergleich zu dem acetylenischen Substituenten in 26a und 26c stärkeren Effekt aus.

Bei den unsymmetrisch disubstituierten Modellen ist die Zu-

ordnung der Brückenköpfe zu C-1 oder C-3 nicht ohne weiteres klar. Lediglich im Fall des Methyljodid-Adduktes **1v** kann die Zuordnung wegen der für Iodide typischen Hochfeldverschiebung (die Resonanz von C-1 erscheint bei $\delta = 6.2$) sicher getroffen werden.

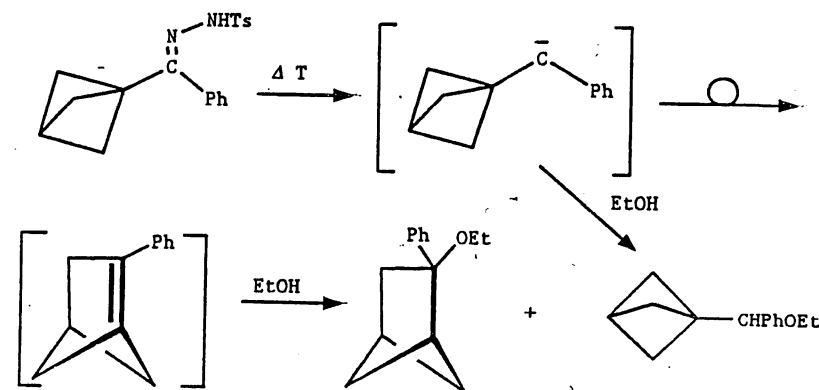
In Tabelle 17 sind die ^1H -NMR-spektroskopischen Daten einiger Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Derivate angegeben. Wieder findet man, daß elektronegative Substitution die Absorptionen der Käfige nach tieferem Feld verschiebt. Besonders effektiv hier die Sulfon-Gruppe im Bissulfon **11h**, welches im Vergleich zum Grundkörper **11a** ($\delta = 1.68$) ein um 0.6 ppm Tieffeld-verschobenes Käfigprotonen-Signal aufweist, gefolgt vom Dibromid **11p** mit 0.4 ppm und vom Chlorid **11m**. Schwefel- und Chlormethyl-Substituenten ändern wenig an der Bandenlage dieser Protonen im Vergleich zu der des Grundkörpers **11b**. Die Silyl-Gruppe verschiebt wie im Fall des monomeren Bisilanes auch hier hochfeld um 0.2 ppm ($\delta = 1.48$). Bei den monosubstituierten Dimeren, sowie den unterschiedlich disubstituierten Dimeren erscheinen jeweils zwei getrennte Signale für die beiden Käfige. Bei den ^{13}C -NMR-Spektren fällt auf, daß die Resonanzen der Methylenbrücken-Kohlenstoffe in einem relativ engen Bereich kommen ($\delta = 47$ bis $\delta = 53$), es sei denn, daß Halogen-Substituenten am Bicyclus hängen ($\delta = 56$ bis $\delta = 58$ für **11m**, **p** und **27b**). Die Brückenkopfsignale sind bei den unsymmetrisch substituierten Verbindungen nicht sicher zuzuordnen, und überstreichen für alle Modelle den Bereich von $\delta = 26.4$ (**11b**) bis $\delta = 51.3$ (**13g**).

9. Bicyclo[1.1.1]pentylchlorcarben: Erzeugung und Umlagerung

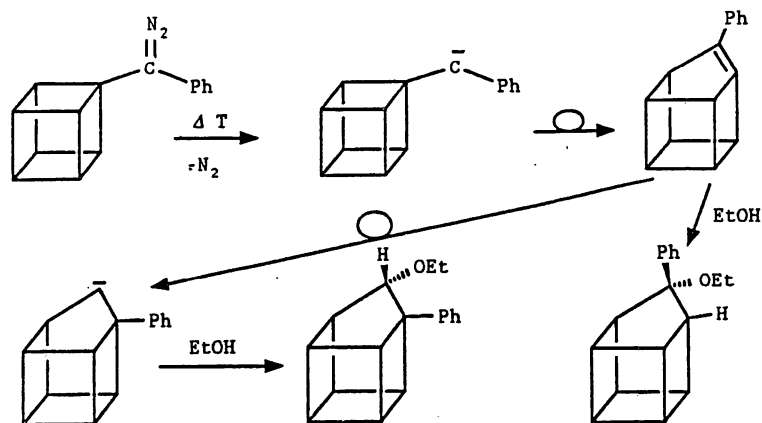
9.1. Einführung

Hochgespannte *anti*-Bredt-Olefine haben sich in zahlreichen Fällen durch die Ringerweiterungsreaktion eines Carbens generieren lassen¹²³.

Jüngst berichteten Wiberg *et al.*³⁴ über die basische Zersetzung des Bicyclo[1.1.1]pentylphenyltosylhydrazons **1n** in Ethanol. Sie isolierten ein 2:1 -Gemisch bestehend aus dem Ethylether des Bi-



cyclo[1.1.1]pentylphenylcarbinols und dem 2-Ethoxy-2-phenylbicyclo[2.1.1]hexan, letzteres nach Meinung der Autoren entstanden durch die Abfangreaktion des hochgespannten *anti*-Bredt-Olefins 2-Phenylbicyclo[2.1.1]hex-1-en mit dem Solvens Ethanol. Cubylphenylcarben, von Eaton *et al.*¹²⁴ generiert nach dem selben Muster aus dem Tosylhydrazon, liefert im ersten Schritt analog das Homocuben. Dieses steht allerdings über eine Olefin-Carben-Umlagerung im Gleichgewicht mit dem Homocubyliden, welches die Autoren abfangen können. Durch Isotopenmarkierung konnte dabei gezeigt werden, das nicht der Phenylrest, sondern ein Käfigatom wandert.

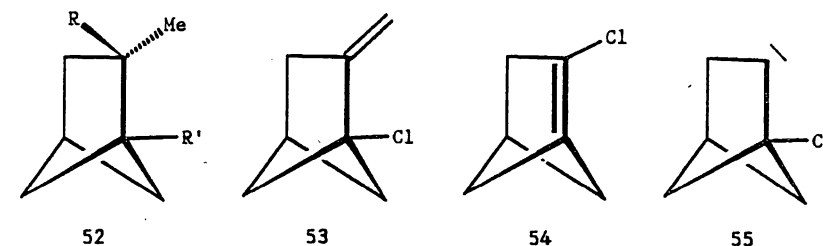


Durch Reaktion von Tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan mit Methylchlorid unter Bestrahlung erhielt man in 54% Ausbeute das 1-Bis-chlormethylbicyclo[1.1.1]pentan (**1r**); mit dieser Verbindung hat man in einstufiger Synthese und in Grammengen eine geeignete Vorstufe des Bicyclo[1.1.1]pentyldichlorcarbens (s. Kap. 4) in Händen.

9. 2. Resultate

Gab man **1r** bei - 78°C zu einem großen Überschuß von Methyl-lithium in Ether und ließ auftauen, so entwickelte sich ab etwa -18°C in heftiger Reaktion ein Gas. Nach wäßriger Aufarbeitung isolierte man eine komplexe Produktmischung, aus der durch Destillation das bei ca. 20°C erstarrende 1,2-Dichlor-2-methylbicyclo[2.1.1]hexan (**52a**) in einer Ausbeute von ca. 11% gewonnen werden konnte. Die leichteren Anteile wurden durch präparative Gaschromatographie getrennt. Hauptprodukt (16%) war dabei das 1-Chlor-2-methylbicyclo[2.1.1]hexan (**52b**). Daneben konnte noch eine kleine Menge (2%) des 1-Chlormethylbicyclo[1.1.1]-

pentan (**1hh**) sowie eine ungesättigte Verbindung gewonnen



52	a	b	c	d	e
R	Cl	H	Li	Cl	Cl
R'	Cl	Cl	Cl	H	Li

werden, deren kernresonanzspektroskopische Daten auf das 1-Chlor-2-*exo*-methylbicyclo[2.1.1]hexan (**53**) (Ausbeute 3%) hindeuteten.

Strukturaufklärung von **52a** und **52b**: Im 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **52b** erkennt man deutlich separiert acht Signale. Bei δ = 1.09 erscheint ein Dublett (J = 7 Hz), welches laut Integral drei Protonen repräsentiert. Es handelt sich dabei um das Signal der Methylgruppe; diese muß aufgrund der Kopplung an einer der drei Brücken des Käfiges gebunden sein. Als zweites fällt ein aufgelöstes Septett (1 H) bei δ = 2.44 auf, dessen Kopplungskonstante ca. 1.7 Hz beträgt. Chemische Verschiebung und Multiplizität legen nahe, daß es sich dabei um das Signal des Protons am Brückenkopf C-4 handeln muß.

Die weiteren sechs Signale, deren Resonanzen zwischen δ = 1.2 und δ = 2.2 erscheinen, lassen sich nicht "naiv" interpretieren, geben aber Information über die Struktur nach selektiver Entkopplung preis. Strahlt man in das Signal der Methylgruppe ein, so erscheint das unstrukturierte Multiplett bei δ = 2.14 als Dublett

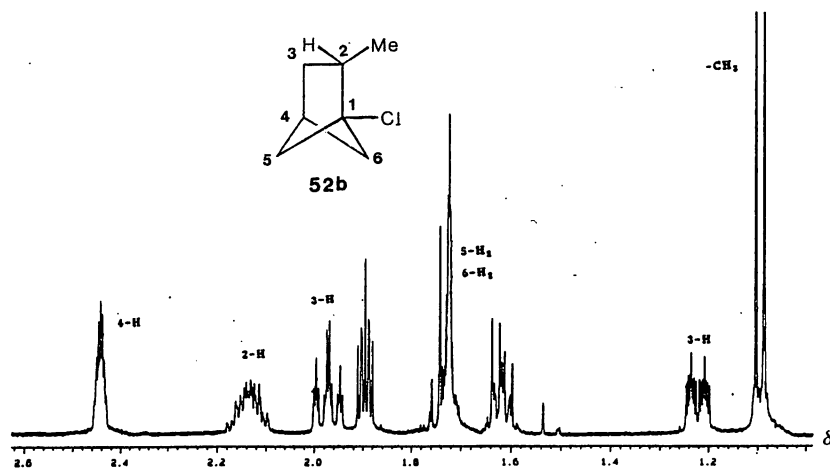


Abb. 13 a. ^1H -NMR-Spektrum von **52b** in CDCl_3 .

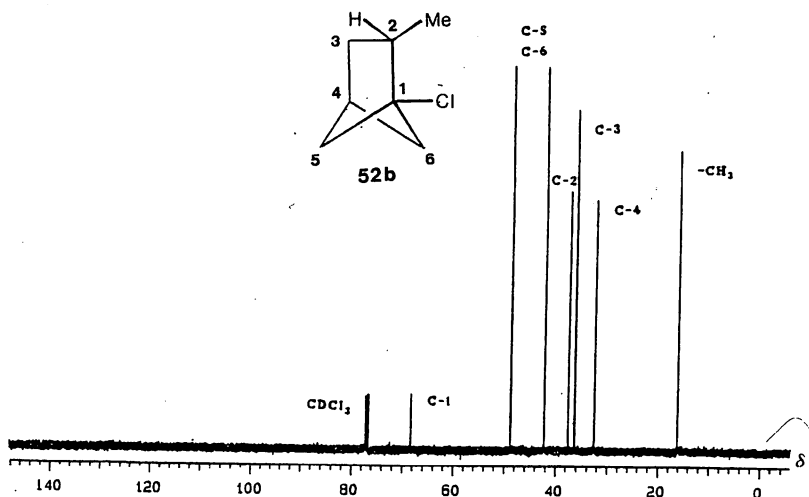


Abb. 13 b. ^{13}C -NMR-Spektrum von **52b** in CDCl_3 .

von Dubletts mit einer weiteren Feinaufspaltung; die anderen Signale bleiben unverändert. Umgekehrt erscheint die Methylgruppe nach Einstrahlung bei $\delta = 2.1$ als Singulett, und weiterhin wird das Signal bei $\delta = 1.97$ (d von d) zu einem Dublett mit Feinaufspaltung reduziert, dessen Zugehörigkeit aufgrund der Kopplungskonstante ($J = 13 \text{ Hz}$) zu dem Dublett mit Feinaufspaltung bei $\delta = 1.23$ nun sichtbar wird. Diese drei Protonen besetzen die Ethanobrücke, an der auch die Methylgruppe gebunden sein muß. Allerdings läßt sich durch Auswertung dieser Versuche nicht die Stellung der Methylgruppe im Ring (an C-2- oder C-3 gebunden) entscheiden (s. u.).

Die verbleibenden drei komplexen Multipletts zwischen $\delta = 1.6$ und $\delta = 1.9$ koppeln laut weiteren Experimenten nur untereinander und sind dem Vierring zuzuordnen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **52b** zeigt sieben Signale im Bereich von $\delta = 16.3$ bis 68.5 . Bei $\delta = 16.3$ erscheint die Methylresonanz, zu erkennen im gekoppelten Spektrum als Quartett, bei $\delta = 32.7$ das Signal des unsubstituierten Brückenkopfes mit großer ($J_{\text{C-H}} = 158 \text{ Hz}$) direkter ^{13}C - ^1H -Kopplung. Die Kohlenstoffe der Ethanobrücke zeigen Resonanzen bei $\delta = 36.5$ und $\delta = 37.7$ als Triplett bzw. als Dublett. Ihre C-H-Kopplungskonstanten sind kleiner (138 und 132 Hz) als die der bei $\delta = 42.4$ und $\delta = 49.0$ liegenden Resonanzen des Vierrings, deren Kopplungskonstanten 151 bzw. 142 Hz betragen. Bei $\delta = 68.4$ schließlich liegt das Singulett der quarternären CCl-Gruppe.

Die ^{13}C -kernresonanzspektroskopischen Verschiebungen und Kopplungen stützen zwar die Hypothese, daß es sich um ein Bicyclo[2.1.1]hexan-Derivat handelt, lassen aber das Problem der Stellung der Methylgruppe offen. Erst durch Anwendung der INADEQATE-Pulsfolge, die über ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen die C-C-Konnektivität organischer Moleküle liefert, konnte die Struktur von **52b** endgültig festgelegt werden. Deutlich erkennt man, daß

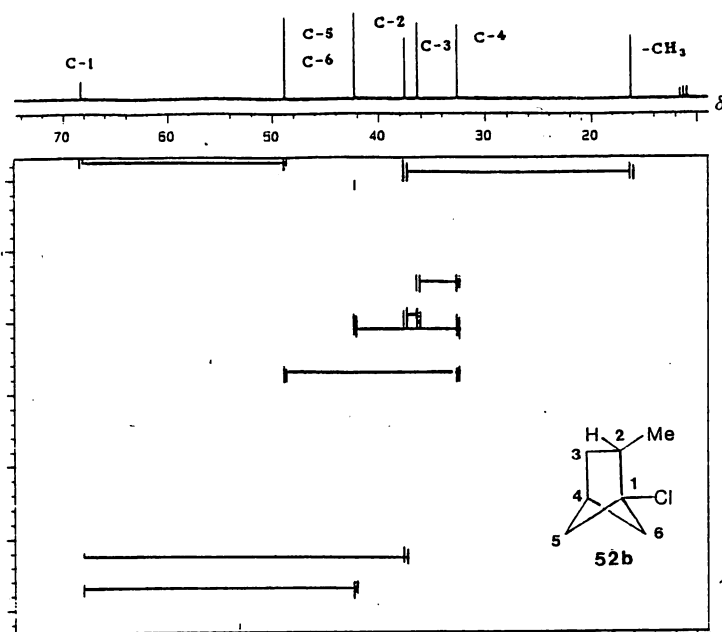


Abb. 14. INADEQATE-Spektrum von **52b**. Die miteinander koppelnden Kerne sind durch eine Linie verbunden.

der methyltragende Kohlenstoff an den chloresubstituierten Brückenkopf gebunden ist. Die weitere Auswertung des Spektrums bestätigt **52b** als Molekülstruktur voll.

Das Protonenresonanzspektrum von **52a** zeigt bei $\delta = 1.76$ ein Singulett, das nach Integration einer Methylgruppe entsprechen muß. Verschiebung und Multiplizität lassen darauf schließen, daß sich in β -Stellung zur Methylgruppe ein Chloresubstituent befindet. Ein diagnostisches Septett bei $\delta = 2.56$ deutet auf das Vorhandensein einer Bicyclo[2.1.1]hexan-Struktur hin. Vier weitere Signalgruppen weist das Spektrum auf: Zwei einander sich teilweise überlappende Multipletts bei $\delta = 1.99$ und $\delta = 2.02$ sind den *endo*-Protonen des Vierringes zuzuordnen, ein nicht analysierbares Multiplett bei $\delta = 2.38$ repräsentiert ein Proton

des Fünfringes sowie ein *exo*-Proton des Vierringes. Als Dublett von Dubletts bei $\delta = 1.81$ mit $J_1 = 7.3$ und $J_2 = 10$ Hz erscheint das zweite *exo*-Proton des Vierringes, wobei die kleinere Kopplung die Fernkopplung zum anderen *exo*-Proton ist, während die größere die geminale Kopplung repräsentiert. Auch das ^{13}C -Kernresonanzspektrum steht mit dieser Struktur in Einklang. Die beiden quarternären Zentren geben Anlaß zum Auftreten je eines Singulett bei $\delta = 73.1$ und $\delta = 74.2$; zwischen $\delta = 45$ und $\delta = 48$ durch den zusätzlichen Chloresubstituenten im Vergleich zu **52b** leicht tieffeldverschoben werden die drei Methylenkoh-

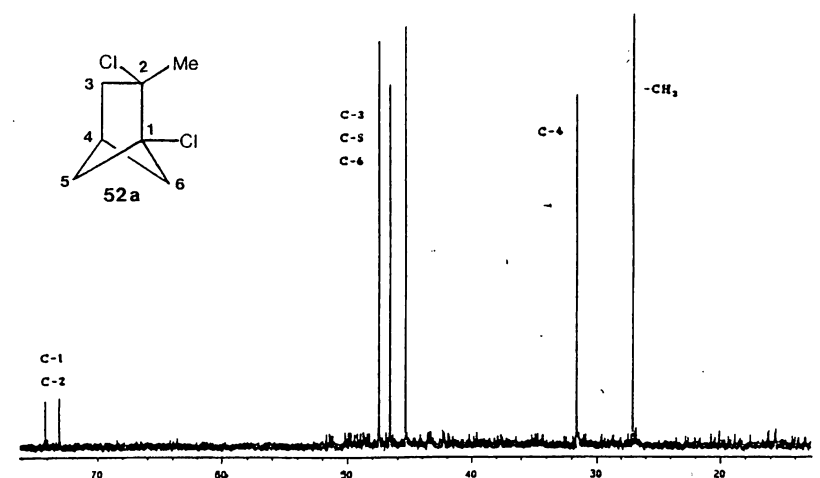


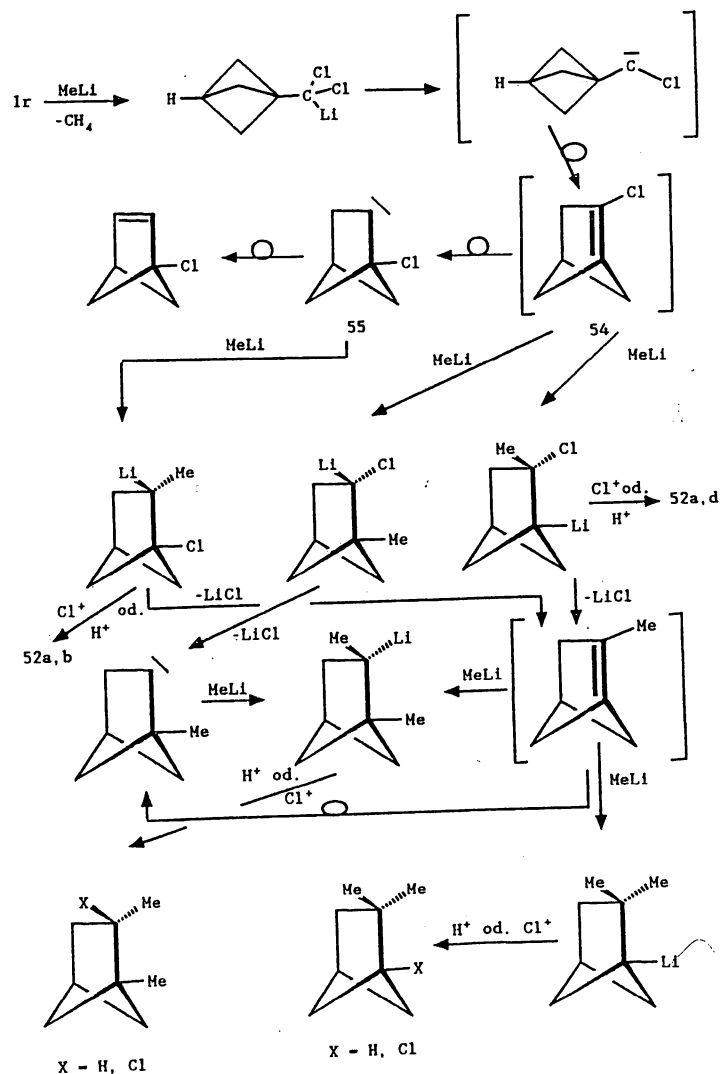
Abb. 15. ^{13}C -NMR-Spektrum von **52a** in CDCl_3 .

lenstoffe der Brücken beobachtet und hochfeld bei $\delta = 31.6$ das Signal des unsubstituierten Brückenkopfes. Von weiterem diagnostischem Wert ist die nach $\delta = 27.1$ durch den Chloresubstituenten tieffeldverschobene Resonanz der Methylgruppe.

Um andere Strukturen auszuschließen, wurde auch von **52a** ein INADEQATE angefertigt, welches die obige Strukturzuweisung voll stützt.

9. 3. Interpretation des Reaktionsverlaufes

Durch die Deprotonierung von **1r** bildet sich im ersten Schritt eine carbenoide Spezies, die entweder Lithiumchlorid verlieren kann und damit das freie Carben generiert, oder -was wahr-



scheinlicher ist - schon als Carbenoid unter Ringverweiterung reagiert. Dabei muß das 2-Chlorbicyclo[2.1.1]hex-1-en (**54**) durchlaufen werden, aber nicht notwendigerweise als abfangbare Zwischenstufe, sondern möglicherweise nur als Übergangszustand; dieses Olefin wäre extrem gespannt mit den um fast 90° gegeneinander verdrillten p-Orbitalen an den ethylenischen Kohlenstoffen. Diesem Teilchen (sei es nun Übergangszustand oder Zwischenstufe) steht aber, wenn man die spontane Polarisierung zu einem Zwitterion zuläßt, in der Wagner-Meerwein-Umlagerung zum 1-Chlorbicyclo[2.1.1]hexan-2-yliden (**55**) ein attraktiver Weg zur intramolekularen Stabilisierung offen.

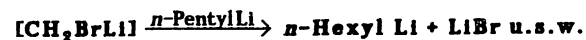
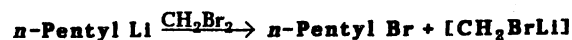
Beiden Teilchen, Olefin ebenso wie Carben bietet sich die Möglichkeit von überschüssigem Methyllithium abgefangen zu werden. Auf Seite 118 sind denkbare Reaktionsprodukte von **54** und **55** mit Methyllithium dargestellt. Was tatsächlich gefunden wird, sind nur **52b** und **52a**, sowie das Dehydrohalogenierungsprodukt von **52a**. **52b** entsteht vermutlich über das Carben **55**, **52a** hingegen kann entweder aus dem Brückenkopfolefin **54**, oder ebenso aus **55** entstanden sein. Es gibt also zwei denkbare Fälle: Nur **55** tritt auf, und das Brückenkopfolefin **54** wird als Übergangszustand durchlaufen oder lagert sich extrem rasch um, und alle Produkte entstehen aus **55** durch Addition von MeLi zu **52c**. Der andere Fall ist, daß **54** durchlaufen wird, abfangbar ist und dann zumindestens für einen Teil des Produktes **52a** verantwortlich ist. Die zweite Hypothese hat allerdings eine Schwachstelle: Wenn **52a** aus **52e** gebildet wird, sollte sich auch **52d** aus **52e** bilden, da nicht einsehbar ist, daß **52e** nur unter Halogen-Metall-Austausch, nicht jedoch unter Deprotonierung, wie es die bevorzugte Reaktion von **52c** zu sein scheint, reagiert.

Setzt man *Ockhams razor*¹²⁵ an, so gewinnt die erste Hypothese weiter an Gewicht, da sie die Bildung nur einer Zwischenstufe

erfordert und nicht deren zwei. Überdies gelang es in nachfolgenden Experimenten (s.u.), 55 durch eine Cycloadditionsreaktion zweifelsfrei nachzuweisen.

Allerdings ist die Hypothese, daß das Carben mit Methyllithium reagieren soll, vielleicht nicht direkt plausibel, gelten doch als typische Carbenreaktivitäten die Addition an Doppelbindungen, Insertion bevorzugt in C-H oder O-H-Bindungen, sowie die 1,2-H- und Alkyl-Verschiebung unter Olefinbildung.

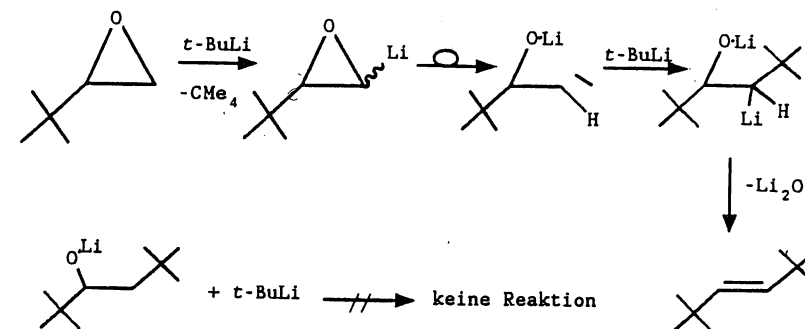
Sichtet man die Literatur, so scheinen zwar bisher keine systematischen Studien über die Reaktion von Carbenen mit Organolithiumbasen zu existieren, dennoch ist dieser Reaktionstyp in mehreren Fällen in die Literatur eingegangen: Kirmse und Wedel¹²⁶, Friedman *et al.*¹²⁷ und Huisgen und Burger¹²⁸ untersuchten die Reaktion von Organolithium-Verbindungen mit Dibrom- oder Bromchlormethan. Huisgen z. B. isolierte bei Umsatz von *n*-BuLi mit Dibrommethan die homologe Reihe vom Pentyl- bis zum Octylbromid. Dabei postulierte er, daß sich das erzeugte Carbenoid in die R-Li-Bindung insertiert, und die neu gebildete Organolithium-Verbindung ihrerseits unter Halogen-Metall-Austausch



oder weiterer Insertion und dann folgendem Halogen-Metall-Austausch zu den gefundenen Bromiden reagiert. Aus der Produktverteilung schließt er, daß die Addition des Organometalls sehr viel schneller erfolgen muß als der Halogen-Brom-Austausch.

In einer weiteren, interessanten Arbeit beschreibt Crandall¹²⁹

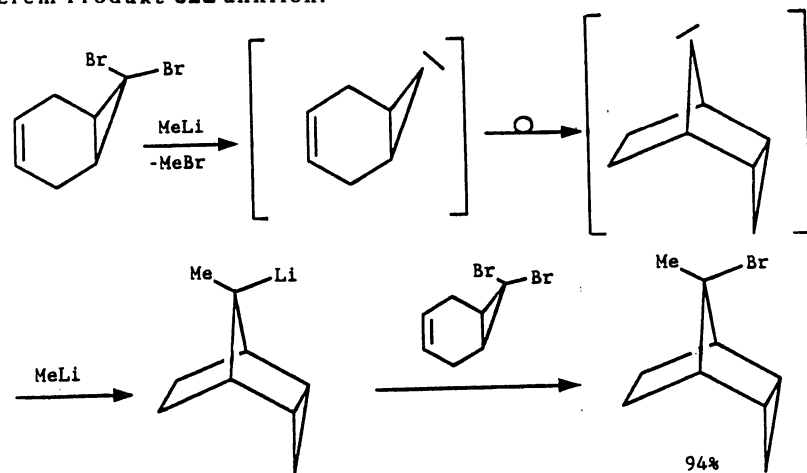
die Umsetzung von *t*-Butylepoxid mit *t*-BuLi in Pentan. Er kann als Produkt *trans*-Di-*tert*-butylethylen in 64% Ausbeute isolieren.



ren. Er deutet den Reaktionsverlauf so, daß im ersten Schritt das Epoxid an der Methylengruppe deprotoniert wird, im zweiten Schritt das metallierte Epoxid zum Carben(oid) öffnet und sich in einem dritten Schritt sehr schnell mit einem weiteren *t*-BuLi zu der β -Lithiooxy- α -lithioverbindung vereinigt, die *spontan und sofort* Li_2O unter Bildung des Olefins freisetzt. Durch ein Kontrollexperiment kann Crandall ausschließen, daß durch Addition an das Epoxid erzeugtes 1,2-Di-*tert*-butyl-lithiummethanolat mit *t*-BuLi zur selben Lithiooxylithioverbindung metalliert wird, die dann wie oben beschrieben weiterreagieren würde.

Eine weitere, in diesem Zusammenhang bemerkenswerte Umsetzung wird von Baird¹³⁰ beschrieben. Er behandelte 8,8-Dibrombicyclo[5.1.0]oct-3-en mit Methyllithium und isolierte als einziges Produkt das *syn*-8-Brom-*anti*-8-methyl-*endo*-tricyclo[3.2.1.0^{2,4}]octan und implizierte dabei das Auftreten des umgelagerten Carbens, welches sich dann zum Produkt absättigt. Wir vermuten, daß sich hier in der Lösung vorhandenes Methyllithium analog zu den Versuchen von Huisgen an das umgelagerte Carben addiert und das entstehende, tertiäre Organometall unter Brom-Lithium-Austausch mit noch unverbrauchtem Ausgangsmaterial reagiert. Dieses Produkt wäre dann der Genese nach un-

serem Produkt **52a** ähnlich.

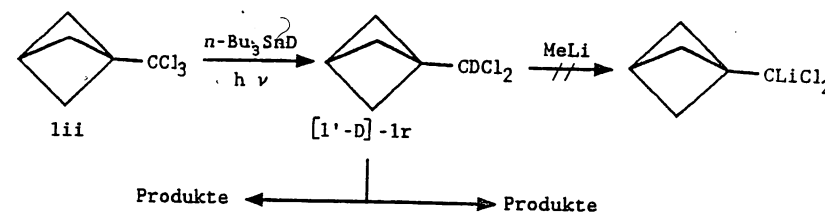


Um das Auftreten von **52c** über 2-Deutero-2-methylbicyclo[2.1.1]hexan sicher nachzuweisen, sollte [1'-D]-**1r** mit Methyllithium zersetzt werden. Durch Vorversuche war klar, daß **52c** nicht erst bei der Hydrolyse oder durch das Solvens zu **52b** abregierte, da weder die Aufarbeitung mit D₂O noch die Durchführung der Zersetzungsreaktion in THF-d₈ deuteriertes **52b** lieferte. Die einzige andere im Reaktionsgeschehen vorhandene Protonenquelle mußte daher **1r** sein.

9. 4. Reaktion von [1'-D]-**1r** und von Trichlormethylbicyclo[1.1.1]pentan (**111**) mit Methyllithium.

[1'-D]-**1r** ließ sich glatt durch Reduktion von Trichlormethylbicyclo[1.1.1]pentan³⁴ (**111**) mit Tri-*n*-butylzinndeuterid in 38% Ausbeute darstellen. Setzt man das Material aber analog mit Methyllithium in Ether um, so beobachtet man keine Gasentwicklung. Auch nach Aufarbeitung mit D₂O und folgender Trennung am Gaschromatographen ließ sich weder **52b** noch monodeuteriertes

52b isolieren. Stattdessen entstand ein komplexes Gemisch von

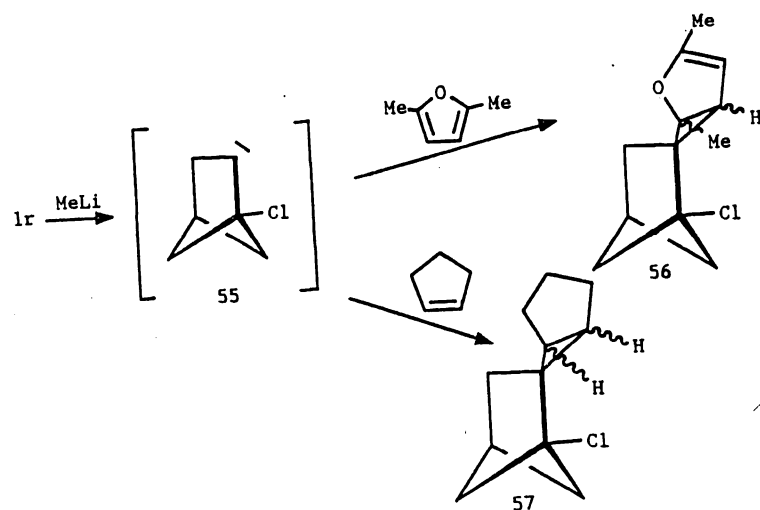


Verbindungen, die in diesem Zusammenhang nicht weiter untersucht wurden und vermutlich Produkte des Halogen-Metall-Austausches an [1'-D]-**1r** und der Weiterreaktion des so erzeugten Carbenoids darstellen. Dieses abweichende Verhalten ist vermutlich die Konsequenz des kinetischen Isotopen-Effektes, der zwischen Wasserstoff und Deuterium besonders ausgeprägt ist und bei Deprotonierungsreaktionen in der Größenordnung von 6-8 liegen kann. Da aber der Chlor-Lithium-Austausch auch bei dem nicht deuterierten Material eine gewisse Rolle spielt, so wird er bei Einsatz des deuterierten Materials wahrscheinlich zur Hauptreaktion.

Reaktion des 1-Trichlormethylbicyclo[1.1.1]pentans mit Methyllithium: Setzt man **111** mit einem Überschuß an Methyllithium in Ether bei tiefer Temperatur um, so isoliert man nach der Hydrolyse als einziges Produkt **52a** in 62% Ausbeute. Die Reaktion läuft hier offensichtlich wesentlich übersichtlicher und scheint eine Methode zu sein, **52a** auch im präparativen Maßstab zugänglich zu machen.

9. 5. Abfangversuche in Gegenwart von 2,5-Dimethylfuran und Cyclopenten

Um mehr über die Natur der erzeugten Zwischenstufe aussagen zu können, wurde die Reaktion von **1r** mit Methyllithium in Dimethylfuran durchgeführt. Zu unserer Überraschung konnten wir das Produkt der [2+1]-Cycloaddition des Bicyclo[2.1.1]hexan-2-ylidens an eine Doppelbindung des Dimethylfurans, **56**, isolieren. Die Ausbeute an diesem um 25°C schmelzenden Addukt lag bei 30%. Es handelt sich dabei nach kernresonanzspektroskopischen Daten (¹H, ¹³C) um völlig einheitliches Material und nicht um ein Isomeren-gemisch. **55** muß also stereoselektiv mit dem ihm angebotenen Furan zu einem einzigen Produkt reagieren. Ohne röntgenstruk-turanalytische Untersuchung scheint es aber nicht möglich fest-zustellen, um welches Isomer es sich dabei handelt. Ähnlich er-folgt die Addition an Cyclopenten; hier entstand ein komplexes Gemisch an Verbindungen, aus dem mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie das Addukt des Carbens an Cyclopenten



(**57**) in 12% isolierter Ausbeute als Hauptprodukt entstand. Das farblose Öl enthielt als Verunreinigung einen kleinen Anteil ei-ner weiteren Verbindung, von der wir vermuten, daß es sich um das andere Stereoisomer handelt.

Der Versuch, **55** mit Phenanthren oder Acenaphthylen abzufan-gen, in der Hoffnung kristalline, zur Röntgenstruktur brauchbare Derivate zu erhalten, um so die Fragestellung nach der Stereo-chemie der Cycloaddukte von **55** klar zu lösen, scheiterte. Man konnte nach Sublimation und Säulenchromatographie zähe Öle isolieren, die nach Auswertung der ¹³C-kernresonanzspektro-skopischen Daten aus einem Gemisch mehrerer Verbindungen be-standen.

C. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1. Analytik

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten XL 270 (Jeol) und WP 80 (Bruker) aufgenommen. Zur Aufzeichnung der ^{13}C -NMR-Spektren dienten die Geräte WP 80 FT, AC 200 der Fa. Bruker und das Gerät VXL 400 der Fa. Varian. Die ^1H - und ^{13}C -Verschiebungen beziehen sich, soweit nicht anders angegeben, auf Tetramethylsilan als innerem Standard. Massenspektren wurden mit dem Gerät MS 902 (AEI) sowie dem MAT 90 von Finnegan aufgezeichnet. Die Ermittlung der hochaufgelösten Molekülmassen (HRMS) erfolgte mit den gleichen Geräten. Die Infrarot-Spektren wurden mit dem Gerät IR-IFS 45 (Bruker) registriert. Für die im präparativen Maßstab durchgeführten, gaschromatographischen Trennungen kam das Gerät Varian Aerograph 1400 mit Flammenionisationsdetektor zum Einsatz. Es wurde eine 6 m x 1 cm messende, mit 20% Carbowax 20 M auf Kieselgur gepackte, präparative Säule (Säule A) verwendet. Als Trägergas diente Reinstickstoff. Der Trägergasstrom betrug bei allen Trennexperimenten 120 ml pro Minute (Standardbedingungen). Die Verbrennungsanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Universität München durchgeführt. Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

1. 2. Arbeitsweise

Die Reinigung der Lösungsmittel erfolgte nach Standardvorschriften¹³¹. Reaktionen mit feuchtigkeits- und luftempfindlichen Substanzen wurden in getrockneten Geräten unter Reinstickstoffatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten [1.1.1]Propellane wurden für jeden Versuch frisch dargestellt und sofort verwendet. Die eingesetzten organischen Halogenide wurden durch Chromatographie über basisches Aluminiumoxid von Säurespuren befreit, die zur Polymerisation oder Isomerisierung der eingesetzten Propellane führen würden.

1. 3. Synthese der Ausgangsmaterialien

Alle eingesetzten Chemikalien wurden von Aldrich-Chemie GmbH & Co. KG, der Fluka AG, Janssen oder Merck-Schuchardt bezogen. Tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan²⁸, Tetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan²⁸ sowie 2-(*n*-Pentyl)-tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan⁴² wurden nach Literaturvorschrift dargestellt, ebenso wie 1,1-Dibrom-2,2-bischlormethylcyclopropan (8)^{69a}, Tricyclo[5.1.0.0^{2,7}]heptan (42)¹³², 1,1'-Bistricyclo[5.1.0.0^{2,7}]heptan (43)¹³³ und 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl (45)¹¹⁴.

1. 4. Bestrahlungsapparatur

Die Photolysen wurden in Bestrahlungsapparaturen der Fa. Normag mit einem Quarztauchkühlfinger durchgeführt. Als Lichtquelle diente der Quarzhochdruckbrenner HPK 125 der Fa. Philips (125 W).

2. Synthesen des Tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentans (7)

2.1. Synthese mit Methyllithium

In einem typischen Ansatz wurden 20.1 g (67.7 mmol) 1,1-Dibrom-2,2-bischlormethylcyclopropan (8) mit ca. 30 ml Pentan in einem 250-ml-Dreihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, Rührmagnet und Schliffhahn vorgelegt. Unter Rühren kühlte man auf -78°C und tropfte zügig 93.0 ml einer 1.5 M (140 mmol) Lösung von Methyllithium in Ether zu der Suspension. Dann entfernte man das Kühlbad und ließ unter kräftigem Rühren auf Raumtemp. erwärmen. Nach etwa 40 min war die Reaktion beendet, man konnte nun alles bei Raumtemp./12 Torr Flüchtige über ein mit einem Glaswollbausch gefülltes Schliffknie in einen auf -78°C gekühlten Schlenkkolben kondensieren. Die Ausbeute an 7, welches als etherische Lösung vorlag, bestimmte man durch Zuwaage von 3.71 g Benzol und folgender ^1H -NMR-Integration zu 71% (3.18 g). Verwendete man aus Iodmethan dargestelltes Methyllithium, so mußte man dieses wesentlich langsamer zutropfen lassen, außerdem war die Ausbeute an 7 geringer (ca. 50%).

Diese Lösung enthielt noch 2 Äquivalente Brommethan, welches sich durch Zusatz von 4.13 g (170 mmol) Mg-Späne bei -15°C (man ließ ca. 10 min rühren, taute dann auf Raumtemp. auf) und folgendem Abziehen der flüchtigen Anteile vom Methylmagnesiumbromid abtrennen ließ. Dabei sank die Ausbeute an 7 auf ca. 43% (1.93 g), wie durch ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung (s.o.) ermittelt wurde.

2.2. Darstellung solvensfrei

Darstellung der Lithium-Dispersion: In einem 250-ml-Dreihalskolben, der mit Inertgaszuleitung und Ultraturrax-Rührwerk versehen war, legte man 16.0 g (2.31 mol) Lithium (99.9%), 500 mg (21.7 mmol) Natrium und ca. 60 g Paraffin vor. Man erhitzte auf 200°C und rührte den Kolbeninhalt bei dieser Temp. für 30 s mit dem Ultraturrax. Dabei erhielt man hochdisperses Lithium in Paraffin. Solange das Material flüssig war, wurde es in eine Form gegossen. Nach dem Abkühlen brach man das Material aus der Form und verpackte es möglichst unzerkleinert in ein luftdicht schließendes Gefäß. In diesem hielt es sich über Monate.

Enthalogenierungsreaktion: Die gesamte, oben dargestellte Menge an Lithium-Natriumdispersion wurde unter Stickstoff mit ca. 50 ml wasserfreiem Triethylenglycoldimethylether und ca. 200 ml Dekalin in einem mit Inertgaszuleitung, Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen 2-l-Dreihalskolben vorgelegt. Der Rückflußkühler war über einen auf -78°C gekühlten Schlenkkolben mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden. Nach Anlegen von Vakuum wurde die Mischung bei 14 Torr zum Sieden (78°C) erhitzt. Unter kräftigem magnetischem Rühren tropfte man innerhalb von 1 h eine Lösung von 50.0 g (168 mmol) 1,1-Dibrom-2,2-bischlormethylcyclopropan (8) in ca. 100 ml Dekalin zu der Suspension. Der als Vorlage dienende Schlenkkolben enthielt danach ca. 8-10 g einer teilweise festen, farblosen Masse. Man reinigte das Material durch fraktionierende Kondensation über eine in ein Dewar-Gefäß eingebrachte Kühlfalle in einen zweiten Schlenkkolben, der auf -78°C gekühlt war. Bei einer Badtemp. von -20°C und einer Temp. von -30°C im Dewar-Gefäß erhielt man 2.0 g bis 3.0 g Vorlauf, der hauptsächlich aus Methylvinylether und Bicyclo[1.1.1]pentan (1a) bestand. Die Haupt-

fraktion (4.0 g bis 6.0 g, Badtemp. -5°C , Dewartemp. -15°C) bestand nach ^1H -NMR-spektroskopischer Analyse zu 70-75% aus **7**. Die Gesamtausbeute in dieser Fraktion lag bei etwa 35-38%. Neben einem Rest **7** enthielt der Rückstand *exo*-Methylencyclobutan, Dekalin und etwas 2-Methoxy-ethyl-vinylether. Um die Verunreinigungen im Hauptprodukt zu ermitteln, wurde das Material im präparativen Maßstab gaschromatographiert (Säule A, Standardbedingungen; Kolonnentemp. 40°C) sowie mittels GC-MS-Kopplung untersucht. Die Retentionszeit für **1a** betrug 4 min, die für *exo*-Methylencyclobutan 6 min und die für **7** 15 min. Die Hauptverunreinigungen waren nach ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie (neben einer Spur Methylvinylether⁷²) Bicyclo[1.1.1]pentan^{1,70} und *exo*-Methylencyclobutan⁷¹ (im Verhältnis 1:3).

Spektroskopische Daten der Verbindungen: s. Lit. 1 und 70-72.

3. Umsatz von Tricyclo[1.1.1.0^{1,3}]pentan (**7**) mit Disulfiden

3.1. Allgemeine Vorschrift

In einem Bombenrohr von etwa 300 ml Inhalt wurden ca. 100 mg 2,2'-Azoisobuttersäuredinitril (AIBN) als Radikalstarter und die gewünschte Menge an Disulfid vorgelegt. Durch mehrmaliges Evakuieren und folgendes Begasen mit Stickstoff entfernte man den Luftsauerstoff. Über einen Schlauch wurde die nach 2.1. dargestellte, methylbromidhaltige Lösung von **7** in das Bombenrohr gefüllt. Man kühlte das Rohr auf -196°C , evakuierte auf 10^{-3} Torr und schmolz ab. Im Autoklaven unter 60 at. Stickstoff-Stützdruck, wurde die Bombe nun 4 h auf 80°C erwärmt. Zur Aufarbeitung stellte man das Bombenrohr in kaltes Wasser, kühlte auf

ca. 10°C und öffnete das Rohr dann. Polymeres Material entfernte man durch Filtration der Urlösung. Durch Methylbromid entstandene Sulfoniumsalze extrahierte man mit verdünnter Natronlauge. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Solvens am Rotationsverdampfer entfernt. Dabei isolierte man eine meist halb feste Masse als Gemisch mehrerer Verbindungen.

3.2. Umsatz von **7** mit Diethyldisulfid (**18b**)

1.00 g (15.0 mmol) **7** wurden mit 5.00 g (40.9 mmol) Disulfid und 50 mg (0.30 mmol) AIBN unter Standardbedingungen umgesetzt. Destillative Aufarbeitung lieferte 520 mg (18%) 1,3-Bis(ethylthio)bicyclo[1.1.1]pentan (**1k**) bei $30-35^{\circ}\text{C}$ Badtemp./ 10^{-3} Torr und 80 mg (4%) 3,3'-Bis(ethylthio)-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (**11d**) vom Sdp. $80^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr.

1k

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.23 (t, J = 7.3 Hz, 6 H, CH_3), 2.06 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 2.52 (q, J = 7.3 Hz, 4 H, CH_2CH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 15.54 (q, CH_3), 25.47 (t, CH_2CH_3), 40.89 (s, C-1, -3), 57.06 (m, C-2, -4, -5).

MS (70eV): m/e (%) = 188 [M^+] (3), 159 (20), 131 (25), 127 (100), 97 (30), 84 (17), 67 (17), 59 (31), 45 (20).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}_2$ (188.35): Ber. C 57.39 H 8.56

Gef. C 56.68 H 8.24

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{S}_2$: Ber. 188.069 Gef. 188.071 (MS).

11d

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.23 (t, J = 7.3 Hz, 6 H, CH_3), 1.78 (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'- H_2), 2.52 (q, J = 7.3 Hz, 4 H, CH_2CH_3).

3.3. Umsatz von 7 mit Dimethyldisulfid (18a)

I) 3.60 g (54.0 mmol) 7 wurden mit 5.00 g (53.1 mmol) 18a und 250 mg (1.52 mmol) AIBN unter Standardbedingungen umgesetzt. 1.70 g (34%) 18a wurden reisoliert. Neben 18a wurden Spuren des Methylmercaptan-Adduktes an 7, dem *Bicyclo[1.1.1]pent-1-yl-methylsulfid* identifiziert; das Material wurde nicht weiter charakterisiert. Weiterhin isolierten wir 3.20 g (33%) an *1,3-Bismethylthiobicyclo[1.1.1]pentan* (1j), welches bei 32-34°C/10⁻² Torr übergang und bei Erhöhung der Badtemp. auf 65°C 400 mg (7%) *3,3'-Bismethylthio-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl* (11c) mit Schmp. 80-82°C (Pentan). Die Ausbeuten wurden auf 7 bezogen.

Bicyclo[1.1.1]pentyl-methylsulfid

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.91 (s, 6 H, 2-, 4-, 5-H₂), 2.03 (s, 3 H, SCH₃); 1-H ist verdeckt durch das ¹H-NMR-Signal von 18a.

1j

IR (KBr): ν = 2981 cm⁻¹, 2919, 2872, 1700, 1653, 1437, 1426, 1317, 1204, 1054, 958, 940, 522.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00 (s, 6 H, 2-, 4-, 5-H₂), 2.03 (s, 6 H, SCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.40 (q, SCH₃), 40.95 (s, C-1, -3), 54.76 (m, C-2, -4, -5).

MS (70eV): m/e (%) = 160[M⁺](4), 145(12), 130(4), 113(100), 97(22), 73(19), 65(17).

C₇H₁₂S₂(160.29): Ber. C 52.45 H 7.55

Gef. C 52.06 H 7.58

C₇H₁₂S₂: Ber. 160.038 Gef. 160.04 (MS).

11c

IR (KBr): ν = 2981 cm⁻¹, 2975, 2910, 2870, 1670, 1447, 1434, 1424, 1213, 1204, 1190, 1155, 1146, 896, 550.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.74 (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'-H₂), 2.03 (s, SCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.63 (q, SCH₃), 40.95, 41.47 (2 s, C-1, -1'; -3, -3' unbekannte Folge), 51.64 (m, C-2, -4, -5, -2', -4', -5').

MS (70eV): m/e (%) = 225(0.3), 211(12), 179(22), 131(93), 116(28), 105(31), 91(100), 73(34).

C₁₂H₁₈S₂(226.40): Ber. C 63.66 H 8.01 S 28.32

Gef. C 64.01 H 7.86 S 28.35

C₁₁H₁₅S₂: Ber. 211.061 Gef. 211.061 (MS).

II) In einem zweiten Versuch wurden 8.60 g (130 mmol) 7 mit 6.14 g (65.2 mmol) 18a und 250 mg (1.52 mmol) AIBN nach Standardbedingungen umgesetzt und aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes lieferte 4.20 g (40% bez. auf 18a) 1j und 1.80 g (12% bez. auf 7) 11c. Der Rückstand wurde in Acetonitril gelöst; beim Abkühlen fielen 50 mg (0.4% bez. auf 7) *3,3'-Bismethylthio-1,1':3',1''-terbicyclo[1.1.1]pentyl* (19b) als farblose Kristalle vom Schmp. 117-131°C aus. Beim Einengen der Mutterlauge erhielt man weitere 10 mg (0.1%) einer kristallinen Verbindung, deren Daten auf *3,3'''-Bismethylthio-1,1':3',1'':3'''-quaterbicyclo[1.1.1]pentyl* (20b) deuteten.

III) In einem dritten Experiment reagierten, wie oben beschrieben, 7.80 g (118 mmol) 7 mit 3.70 g (39.3 mmol) 18a und 250 mg (1.52 mmol) AIBN. Die Destillation des öligen Rohmaterials brachte 3.10 g (49%) 1j, und 1.90 g (21%) 11c (jeweils bezogen auf 18a). Bei der Sublimation des Rückstandes während 12 h bei 80°C

Badtemp./ 10^{-3} Torr ließen sich 420 mg (4%) **19b** als farblose Kristallmasse gewinnen, die nach Reinigung aus Methanol bei 133–135°C schmolz. Die nicht übergegangenen Anteile wurden in Deuteriochloroform (CDCl_3) aufgenommen und nach Zuwiegen von Methylenchlorid als Integrationsstandard mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Danach enthielt der Rückstand 0.38 g (3%) **19b** sowie 0.46 g (4%) **20b**. Die Gesamtausbeute an **19b** betrug damit 7%.

19b

IR (KBr): $\nu = 2967\text{ cm}^{-1}$, 2906, 2870, 1653, 1636, 1445, 1430, 1369, 1315, 1208, 1193, 1130, 1110, 1049, 960, 895, 844, 546, 484.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.44$ (s, 6 H, 2'-, 4'-, 5'- H_2), 1.70 (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2''-, 4''-, 5''- H_2), 2.03 (s, 6 H, SCH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.45$ (q, SCH_3), 37.74, 40.25, 40.07 (3 s, C-1, -1''; -1', -3'; -3, -3'', Reihenfolge unbekannt), 48.25 (m, C-2', -4', -5'), 51.58 (m, C-2, -4, -5, -2'', -4'', -5'').

MS (70eV): $m/e(\%) = 292[\text{M}^+](0.3)$, 277(3), 245(2), 229(8), 197(19), 151(52), 142(42), 129(50), 115(34), 105(58), 91(100), 73(45).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{S}_2(292.50)$:	Ber.	C 69.82	H 8.27	S 21.92
	Gef.	C 70.13	H 8.12	S 22.20

20b

IR (KBr): $\nu = 2963\text{ cm}^{-1}$, 2905, 2869, 1646, 1445, 1430, 1212, 1202, 1142, 897, 668, 547.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.41$ (s, 12 H, 2'-, 4'-, 5'-, 2''-, 4''-, 5''- H_2), 1.70 (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'''-, 4'''- H_2 , 5'''- H_2), 2.03 (s, 6 H, SCH_3).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 13.48$ (q, SCH_3), 37.78, 38.50, 40.30, 40.70 (4 s, C-1, -1''; -1', -3''; -3, -3''; -3', -1'', Reihenfolge unbekannt), 48.25 (m, C-2', -4', -5', -2'', -4'', -5''), 51.80 (m, C-2, -4, -5, -2''', -4''', -5''').

MS (70eV): $m/e(\%) = 277(2)$, 264(2), 229(5), 157(38), 129(29), 105(48), 93(36), 91(100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{S}_2$ (M-H-Signal, durch neg. chem. Ionisation erhalten):

Ber. 357.171 Gef. 357.231

3.4. Umsatz von 7 mit Diphenyldisulfid (18d)

Nach Standardbedingungen reagierten 7.57 g (115 mmol) **7** mit 8.35 g (38.2 mmol) **18d** und 250 mg (1.52 mmol) AIBN. Die ^1H -NMR-spektroskopische Bestimmung des Gehaltes an 1,3-Bisphenylthiobicyclo[1.1.1]pentan (**11**) und 3,3'-Bisphenylthio-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (**11e**) im Rohmaterial, das in CDCl_3 gelöst und zu dem Methylenchlorid als Integrationsstandard zugewogen worden war, lieferte Werte von 6.80 g (63%) (**11**) und 3.60 g (27%) (**11e**). Als Meßbande diente für **11** das Signal bei $\delta = 1.99$, für **11e** dasjenige bei $\delta = 1.71$. Beim Aufbewahren der Lösung bei -5°C schieden sich nach 36 h 907 mg (6.8%) **11e** als farblose Kristalle aus, die nach weiterer Reinigung aus Methanol bei 140–141°C schmolzen. Zur Gewinnung von reinem **11** wurde die Mutterlauge konzentriert und zur Entfernung unverbrauchten **18d** mit Methylithium versetzt. WäBrige Aufarbeitung und Entfernen aller flüchtigen Anteile bei 35°C Badtemp./ 10^{-3} Torr lieferte nach Lösen des Rückstandes in Methanol **11** als farblose Kristalle vom Schmp. 54–55°C.

11

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.99 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 7.26 (m, 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 42.50 (s, C-1, -3), 57.34 (m, C-2, -4, -5), 127.79, 128.79, 133.73 (3 d, Aromaten-C), 133.18 (s, Aromaten-C).

MS (70eV): m/e (%) = 284 [M^+] (0.4), 207 (0.1), 175 (100), 142 (13), 141 (10), 135 (1).

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{S}_2$ (284.44): Ber. C 71.79 H 5.67

Gef. C 72.84 H 5.52

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{S}_2$: Ber. 284.069 Gef. 284.070 (MS).

11e

IR (KBr): ν = 2979 cm^{-1} , 2962, 2907, 2869, 1474, 1438, 1303, 1205, 1180, 1144, 1068, 1021, 999, 889, 861, 746, 705, 684, 551, 508.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.71 (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'- H_2), 7.29 (m, 10 H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 40.10, 41.38 (2 s, C-1, -1'; -3, -3' in unbekannter Folge), 52.91 (m, C-2, -4, -5, -2', -4', -5'), 127.43, 128.64, 133.57 (3 d, Aromaten-C), 133.88 (s, Aromaten-C).

MS (70eV): m/e (%) = 350 [M^+] (3), 317 (1), 273 (1), 241 (23), 225 (3), 215 (8), 200 (18), 131 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{S}_2$ (350.54): Ber. C 75.38 H 6.32 S 18.29

Gef. C 75.28 H 6.26 S 18.30

3.5. Umsatz von 7 mit 3,3'-Dithiobis(propansäure-diethylester) (18e)

Entsprechend der Standardvorschrift wurden 2.64 g (39.9 mmol) 7 mit 15.0 g (56.3 mmol) 18e und 150 mg (0.912 mmol) AIBN in 80 ml Ether umgesetzt und aufgearbeitet. Unverbrauchtes 18e wurde bei 100°C Badtemp./ 10^{-3} Torr abgezogen. Die Destillation

des Rückstandes (2.40 g) lieferte bei 160–200°C Badtemp. / 10^{-3} Torr 660 mg (5.0%) 3,3'-Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-diylthio-bis(propansäure-ethylester) (1m) als farblose Flüssigkeit, die noch etwas 18e enthielt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstandes enthielt Signale, die auf den 3,3'-(1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentan-3,3'-diylthio)bis(propansäure-ethylester) (11f) wiesen.

1m

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.26 (t, J = 7 Hz, 6 H, CH_3), 2.09 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 2.66 (m, 8 H, SCH_2CH_2), 4.11 (q, J = 7 Hz, 4 H, OCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 19.95 (q, CH_3), 26.78, 35.35 (2 t, $\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$), 40.38 (s, C-1, -3), 56.94 (m, C-2, -4, -5), 60.70 (t, OCH_2), 171.62 (s, CO).

MS (70eV): m/e (%) = 332 [M^+] (1), 231 (23), 199 (100), 153 (29).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2$ (332.47): Ber. C 54.19 H 7.28

Gef. C 53.22 H 7.28

4. Photolyse des Propellans (7) mit organischen Halogeniden

4.1. Umsatz von 7 mit 1,1,1-Trichlorethan

Aus 42.3 g (143 mmol) nach Vorschrift 2.2. bereitetes Lösungsmittelfreies 7 (3.58 g; 38 %) wurde in 500 ml 1,1,1-Trichlorethan 12 h bei -25°C bestrahlt. Nach Abziehen des unverbrauchten Trihalogenides im Wasserstrahlvakuum wurde der gelbliche, halbkristalline Rückstand im Hochvakuum (10^{-3} Torr) kurzwegdestilliert: Man isolierte 5.14 g (47 %, hier und im folgenden immer auf 7 bezogen) 1-Chlor-3-(1,1-dichlor-1-ethyl)-bicyclo-

[1.1.1]pentan (**1p**) (Raumtemp.) als farblose Blättchen vom Schmp. 54-57°C (Pentan). Als zweite Fraktion (60-80°C Bad) wurden 3.45 g (47%) 3-Chlor-3'-(1,1-dichlor-1-ethyl)-1,1'-bisbicyclo-[1.1.1]pentan (**11m**) gewonnen. Eine kleine Probe wurde aus Pentan umkristallisiert. Man erhielt Blättchen vom Schmp. 125-128°C. Beide Verbindungen zeigten flüssigkristallines Verhalten.

1p

IR (KBr): ν = 3011 cm^{-1} , 2980, 2923, 1510, 1447, 1376, 1311, 1201, 1160, 1072, 980, 898, 880, 726, 704.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.09 (s, 3 H, CH_3), 2.25 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 34.53 (q, CH_3), 47.55, 48.31 (2 s, C-1; -3, Zuordnung unbekannt), 55.31 (m, C-2, -4, -5), 85.99 (s, CCl_2).

MS (70eV): $m/e(\%)$ = 163 [$\text{M-Cl}]^+(16)$, 127(100), 101(15), 91(85).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_3$ (199.51): Ber. C 42.14 H 4.55

Gef. C 42.17 H 4.49

$\text{C}_7\text{H}_9\text{Cl}_2$: Ber. 163.0081, Gef. 163.006 (MS).

11m

IR (KBr): ν = 2989 cm^{-1} , 2974, 2917, 2881, 1447, 1376, 1213, 1072, 1030, 891, 854, 725, 700.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.74 (s, 6 H, 2'-, 4'-, 5'- H_2), 2.03 (s, 3 H, CH_3), 2.04 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 33.86 (q, CH_3), 35.20, 36.90 (2 s, C-1; -1', Zuordnung unbekannt), 47.95 (m, C-2', -4', -5'), 48.31, 48.37 (2 s, C-3; -3', Zuordnung unbekannt), 56.23 (m, C-2, -4, -5), 87.96 (s, CCl_2).

MS (70eV): $m/e(\%)$ = 193 [$\text{M-H-2Cl}]^+(10)$, 179(3), 157(18), 153(30), 139 (12), 117(15), 105(20), 91(100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_3$ (265.61): Ber. C 54.26 H 5.69

Gef. C 54.54 H 5.78

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}$: Ber. 193.0784, Gef. 193.077 (MS)

4. 2. Umsatz von 7 mit 1,1-Dichlorethan

Aus 61.2 g (206 mmol) **8** wurde nach Vorschrift 2. 2. Lösungsmittelfreies **7** (5.17 g; 38%) gewonnen und sofort in ca. 560 ml des Dihalogenides gelöst. Man bestrahlte 20 h bei -40°C und entfernte daraufhin das Dichlorethan im Vakuum. Der verbleibende, ockerfarbene Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum (10^{-2} Torr) destilliert. Bei Raumtemp. erhielt man 7.13 g (55 %) 1-(1,1-Dichlor-1-ethyl)bicyclo[1.1.1]pentan (**1q**) als halb feste Masse, die durch Feindestillation über eine Vigreux-Kolonne (12 Torr/48°C Kopftemp.) und folgende Kristallisation aus Pentan rein (Schmp. 32°C) erhalten wurde. Erhöhung der Badtemp. auf 40-50°C lieferte 3.35 g (37%) 3-(1,1-Dichlor-1-ethyl)-1,1'-bisbicyclo-[1.1.1]pentyl (**11m**), das aus Pentan in Form feiner Nadeln vom Schmp. 64.5°C kristallisierte. Bei weiterer Destillation der zurückbleibenden, wachsartig-braunen Masse im Hochvakuum (10^{-3} Torr/50-70°C Badtemp.) isolierte man 372 mg (5 %) 3-(1,1-Dichlor-1-ethyl)-1,1': 3',1''-terbicyclo[1.1.1]pentyl (**19e**), das nach Umlösen aus Chloroform als glänzende Blättchen vom Schmp. 171°C (geschlossenes Rohr) analysenrein anfiel.

1q

IR (KBr): ν = 2986 cm^{-1} , 2917, 2879, 2579, 1446, 1376, 1207, 1152, 1144, 1092, 1082, 941, 879, 790, 722, 701.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.89 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 2.05 (s, 3 H, CH_3), 2.55 (s, 1 H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 24.55 (d, C-3), 33.81 (q, CH_3), 48.14 (m, C-2, -4, -5), 53.16 (s, C-1), 87.97 (s, CCl_2).

MS (70eV): $m/e(\%)$ = 129 [$\text{M-Cl}]^+(13)$, 115(14), 102(10), 93(100), 77(40), 67(80).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (165.06): Ber. C 50.94 H 6.11

Gef. C 51.23 H 6.09

C_7H_9 : Ber. 93.07043 Gef. 97.07012 (MS)

11n

IR (KBr): ν = 2973 cm^{-1} , 2908, 2870, 1447, 1374, 1213, 1185, 1161, 1147, 1117, 1066, 816, 812, 721, 695.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.65 (s, 6 H, 2'-, 4'-, 5'- H_2), 1.68 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 2.03 (s, 3 H, CH_3), 2.43 (s, 1 H, 3'-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 26.72 (d, C-3'), 33.92 (q, CH_3), 36.53, 44.31 (2 s, C-1; -1', in unbekannter Reihenfolge), 47.37 (m, C-2', -4', -5'), 47.98 (s, C-3), 49.22 (m, C-2, C-4, C-5), 88.66 (s, CCl_2).

MS (70eV): $m/e(\%)$ = 189(2), 179(2), 167(3), 159(8), 153(18), 131 (15), 117(20), 105(40), 93(40), 91(100).

$C_{12}H_{16}Cl_2$ (231.16)	Ber.	C 62.35	H 6.98
	Gef.	C 62.50	H 7.03

$C_{12}H_{15}$: Ber. 159.11738 Gef. 159.1188 (MS).

19e

IR (KBr): ν = 2962 cm^{-1} , 2906, 2870, 1646, 1447, 1372, 1212, 1177, 1064, 722, 699.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.44 (s, 6 H, 2'-, 4'-, 5'- H_2), 1.60 (s, 6 H, 2''-, 4''-, 5''- H_2), 1.66 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 2.03 (s, 3 H, CH_3), 2.36 (s, 1 H, 3''-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 26.47 (d, C-3''), 33.92 (q, CH_3), 36.44, 37.29, 45.13, (3 s, C-3; -1'; -3'; in unbekannter Reihenfolge), 38.59 (s, C-3''), 48.04 (s, C-1), 47.31, 47.92, 49.13 (3 m, C-2, -4, -5; -2', -4', -5'; -2'', -4'', -5'', in unbekannter Reihenfolge), 88.75 (s, CCl_2).

MS (70eV): $m/e(\%)$ = 225[M-2Cl-H] $^+(2)$, 205(2), 183(10), 169(9), 157(15), 143(16), 131(25), 117(30), 105(50), 91(100).

$C_{17}H_{22}Cl_2$ (297.27):	Ber.	C 68.69	H 7.46
	Gef.	C 68.69	H 7.45

$C_{17}H_{21}$: Ber. 225.1643 Gef. 225.164 (MS).

4.3. Umsatz von Tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan (9) mit 1,1-Dichlorethan

1.95 g (18.4 mmol) **9** wurden in ca. 100 ml 1,1-Dichlorethan gelöst und 16 h bei -60°C bestrahlt. Nachdem man das Halogenid im Vakuum entfernt hatte, wurde das verbleibende braungelbe Öl im Hochvakuum destilliert. Als erstes isolierte man bei 20°C Badtemp. 2.23 g (59%) 1-(1,1-Dichlor-1-ethyl)tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (**12c**) als farblose Flüssigkeit. Bei Erhöhung der Badtemp. auf 80-100°C erhielt man als zweite Fraktion 251 mg (8.8%) 7-(1,1-Dichlor-1-ethyl)-1,1'-bistricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octyl (**13c**) als farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit.

12c

IR (KBr): ν = 2970 cm^{-1} , 2934, 2893, 2864, 1446, 1375, 1197, 1089, 693.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.43-1.86 (m, 6 H, 3', 4-, 5- H_2), 1.61 (s, 2 H, 8- H_2), 2.06 (s, 3 H, CH_3), 2.43 (s, 1 H, H-7), 2.61 (m, 2 H, 2-H, 6-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 17.48 (t, C-4), 20.63 (t, C-3, -5), 28.20 (d, C-7), 35.47 (q, CH_3), 45.31 (t, C-8), 53.22 (s, C-1), 56.22 (d, C-2, -6), 88.81 (s, CCl_2).

MS (70eV): $m/e(\%)$ = 169(19), 141(21), 134(11), 133(100), 107(39), 105(83), 91 (87).

$C_{18}H_{14}Cl_2$ (205.13):	Ber.	C 58.55	H 6.88
	Gef.	C 59.31	H 6.92

$C_{10}H_{14}Cl$: Ber. 169.078 Gef. 169.079 (MS).

13c

IR(KBr): $\nu = 2926\text{ cm}^{-1}$, 2860, 1457, 1374, 1200, 1101, 1070, 729, 693.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.41$, 1.53 (2 s, je 2 H, 8-, 8'- H_2 , Reihenfolge unbekannt), 1.28 - 1.93 (m, 12 H, 3-, 4-, 5-, 3'-, 4'-, 5'- H_2), 2.04 (s, 3 H, CH_3), 2.19 (s, 1 H, 7'-H), 2.34, 2.45 (2 m, je 2 H, 2-, 6-; 2'-, 6'-H, Reihenfolge unbekannt).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.81$, 18.66 (t, C-4; -4', Reihenfolge unbekannt), 19.87, 22.32 (t, C-3, -5; -3', -5', Reihenfolge unbekannt), 31.35 (d, C-7'), 35.56 (q, CH_3), 38.80, 45.04, 49.43 (3 s, C-1; -7; -1', Reihenfolge unbekannt), 45.52, 47.10 (2d, C-8; -8', Reihenfolge unbekannt), 56.67, 57.28 (2 d, C-2, -6; -2', -6', Reihenfolge unbekannt), 89.41 (s, CCl_2).

MS(70eV): $m/e(\%) = 310[\text{M}^+](0.1)$, 275(5), 247(2), 239(29), 131(48), 105(65), 91(100).

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$ (311.30):	Ber.	C 69.45	H 7.77
	Gef.	C 68.57	H 7.57

4.4. Umsatz von 7 mit 1,1,2-Tribromethan:

3.85 g (58.2 mmol) 7 wurden in ca. 50 ml des Tribromides 20 min bei Raumtemp. belichtet. Zuerst entfernte man das Tribromid bei 40°C Badtemp./ 10^{-3} Torr, dann unterwarf man den festen Rückstand der Hochvakuumsublimation. Bei 70°C Badtemp./ 10^{-3} Torr erhielt man 3.66 g (43%) 3,3'-Dibrom-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11p). Aus Chloroform kristallisierte 11p in Form kleiner, klarer Prismen, die im geschlossenen Rohr bei 190°C unter Zersetzung schmolzen. Im Vorlauf befand sich neben dem Tribromid das ebenso gebildete, literaturbekannte²⁶ 1,3-Dibrombicyclo[1.1.1]pentan (1s), welches durch sein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum identifiziert wurde (s. a. 4.5.). Dieser Mischung setzte man 1.78 g Cyclohexan als Integrationsstandard zur $^1\text{H-NMR}$ -spek-

roskopischen Ausbeutebestimmung zu. Die Ausbeute an 1s wurde zu 18% (2.40 g) ermittelt.

11p

IR (KBr): $\nu = 3002\text{ cm}^{-1}$, 2971, 2914, 2879, 1497, 1447, 1205, 1168, 1112, 1096, 891, 825.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.09$ (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 36.32$, 40.16 (2 s, C-1, -3; -1', -3', Reihenfolge unbekannt), 57.88 (m, C-2, -4, -5, -2', -4', -5').

MS (70eV): $m/e(\%) = 292[\text{M}^+](1)$, 217(1), 191(3), 167(44), 149(100), 131(17), 91(40).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (292.01):	Ber.	C 41.13	H 4.14
	Gef.	C 41.07	H 4.00

4.5. Umsatz von 7 mit 1,2-Dibrom-1,1,2,2-tetrachlorethan (DBT)

2.97 g (44.9 mmol) 7 wurden mit 6.00 g (18.4 mmol) DBT 1 h im Ether/Pentan-Gemisch bei Raumtemp. belichtet. Nach Ende der Reaktion wurde von Polymerem abfiltriert und Lösungsmittel sowie entstandenes Tetrachlorethylen am Rotationsverdampfer entfernt. Das kristalline Rohprodukt wurde der Sublimation unterworfen. Bei 25°C Badtemp./ 10^{-3} Torr isolierte man 3.13 g (31%) des literaturbekannten²⁶ 1,3-Dibrombicyclo[1.1.1]pentan (1s) vom Schmp. $116\text{--}117^\circ\text{C}$. Bei weiterer Sublimation konnte man (70°C Badtemp./ 10^{-3} Torr) 1.35 g (21%) 11p gewinnen. In einem weiteren Versuch setzte man 3.12 g (47.2 mmol) 7 mit 21.1 g (64.9 mmol) DTB wie oben beschrieben um. Nach Aufarbeitung wurden 7.32 g (69%) 1s isoliert.

1aIR(KBr): ν = 3022 cm^{-1} , 2978, 2922, 1201, 1196, 875, 668. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.53 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 30.2 (s, C-1, -3), 64.33 (m, C-2, -4, -5).MS (70eV): $m/e(X)$ = 146(8), 128(5), 66(38), 65(100).

$\text{C}_5\text{H}_6\text{Br}_2$ (225.91):	Ber.	C 26.58	H 2.68
	Gef.	C 26.90	H 2.69

4.6. Umsatz von 7 mit tert-Butylbromid

1.07 g (16.2 mmol) **7** wurden in 150 ml *tert*-Butylbromid 4 h bei 80°C bestrahlt. Nach Abziehen des Halogenides isolierte man 2.43 g (79%) eines bei ca. 30°C schmelzenden Rückstandes, *1*-Brom-3-*tert*-butylbicyclo[1.1.1]pentan (**1u**), der bei 50°C Badtemp./12 Torr übergang.

IR(KBr): ν = 2961 cm^{-1} , 2914, 2867, 1462, 1364, 1199, 1147, 972, 846, 810. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.94 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.13 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 26.42 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.02 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.62 (s, C-1), 49.59 (s, C-3), 55.40 (m, C-2, -4, -5).**4.7. Umsatz von 7 mit Iodmethan**

2.03 g (30.7 mmol) solvensfreies **7** wurden in ca. 100 ml Iodmethan 4 h bei -30°C belichtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels isolierte man 6.12 g (96%) *1*-Iod-3-methylbicyclo[1.1.1]pentan (**1v**) als bei ca. 30°C schmelzende, hellbraune Kristalle, die sich

bei 10^{-2} Torr/Raumtemp. sublimieren ließen.

Nach ca. zweimonatiger Lagerung im Kühlschrank hatte sich **1v** in einer Ausbeute von 78% (nach Destillation bei 25°C Badtemp./ 10^{-3} Torr) zum flüssigen 3-Iod-3-methyl-*exo*-methylencyclobutan (**22**) umgelagert.

1vIR (KBr): ν = 2989 cm^{-1} , 2965, 2918, 2862, 1445, 1174, 984, 838, 668, 611. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.09 (s, 3 H, CH_3), 2.18 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.12 (s, C-1), 18.20 (q, CH_3), 44.16 (s, C-3), 61.58 (m, C-2, -4, -5).MS (70eV): $m/e(X)$ = 208 [M^+](1), 194(1), 142(8), 127(8), 81(100), 67(9), 66(9).

$\text{C}_6\text{H}_9\text{I}$ (208.04):	Ber.	C 34.64	H 4.36
	Gef.	C 34.94	H 4.47

22IR (KBr): ν = 3078 cm^{-1} , 2989, 2973, 2955, 2910, 2855, 1685, 1401, 1374, 1176, 1103, 1067, 883, 840, 796. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.08 (s, 3 H, CH_3), 2.95, 3.46 (2 d von m, J = 16 Hz, 4 H, 2-, 4- H_2), 4.82 (quint, J = 1 Hz, 2 H, 5- H_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 30.47 (s, C-3), 36.65 (q, CH_3), 54.67 (t, C-2, -4), 108.10 (t, C-5), 142.75 (s, C-1).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{I}$ (208.04):	Ber.	C 34.64	H 4.36
	Gef.	C 35.03	H 4.54

4.8. Umsatz von 7 mit Bromoform

265 mg (4.01 mmol) 7 in etherischer Lösung wurden mit 2.81 g (11.1 mmol) Bromoform 30 min bei 0°C bestrahlt. Man entfernte alles bei 10⁻² Torr/Raumtemp. Flüchtige und isolierte als Rückstand 1.24 g (97%) 1-Brom-3-dibrommethylbicyclo[1.1.1]pentan (1f). Sublimation bei 50°C Badtemp./10⁻² Torr und folgende Kristallisation aus Pentan lieferte farblose, würfelförmige Kristalle vom Schmp. 59°C.

IR (KBr): ν = 302 cm⁻¹, 2995, 2917, 2878, 1233, 1183, 1149, 1099, 989, 868, 774, 667.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.30 (s, 6 H, 2-, 4-, 5-H₂), 5.76 (s, 1 H, CHBr₂).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 35.23 (s, C-1), 42.22 (d, CHBr₂), 47.28 (s, C-3), 57.03 (m, C-2, -4, -5).

MS (70eV): m/e(%) = 238(.3) [M⁺-Br, Muster für 2 Brom-Atome], 159(79), 78(100).

C ₆ H ₇ Br ₃ (318.83):	Ber.	C 22.60	H 2.21
	Gef.	C 22.88	H 2.35

C ₆ H ₆ Br:	Ber.	156.965	Gef.	156.969	(MS).
-----------------------------------	------	---------	------	---------	-------

4.9. Umsatz von 7 mit Dichlormethan.

5.39 g (81.5 mmol) solvensfreies 7 wurde in ca. 1.2 l Methylenchlorid 13 h bei Raumtemp. belichtet. Ein ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte, daß sich nach dieser Zeit 7 vollständig umgesetzt hatte. Man zog das Methylenchlorid ab und destillierte den Rückstand bei 12 Torr. Bei 41°C Kopftemp. gingen 5.41 g (44%) 1-(Dichlormethyl)-bicyclo[1.1.1]pentan (1r) als farblose Flüssigkeit über. Weitere Reinigung der Verbindung erfolgte

am Gaschromatographen (Säule A, Standardbedingungen) bei einer Säulentemp. von 200°C. Aus dem Rückstand wurden bei 25°C Badtemp./10⁻³ Torr 371 mg (4.4%) 3-(Dichlormethyl)-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11o) als farblose Flüssigkeit herausdestilliert.

1r

IR (KBr): ν = 2986 cm⁻¹, 2914, 2881, 1450, 1258, 1216, 1204, 1143, 962, 880, 793, 744.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.89 (s, 6 H, 2-, 4-, 5-H₂), 2.55 (s, 1 H, 3-H), 5.67 (s, 1 H, CHCl₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.99 (d, C-3), 48.23 (m, C-2, -4, -5), 48.50 (s, C-1), 71.45 (d, CHCl₂).

MS (70eV): m/e(%) = 115(2), 113(1), 101(4), 88(6), 79(100), 77(36), 67(30).

C ₆ H ₈ Cl ₂ (151.036):	Ber.	C 47.71	H 5.34
	Gef.	C 48.22	H 5.43

11o

IR (KBr): ν = 2985 cm⁻¹, 2910, 2877, 1450, 1253, 1218, 1183, 820, 749.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.90 (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'-H₂), 2.39 (s, 1 H, H-3'), 5.69 (s, 1 H, CHCl₂).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 26.69 (d, C-3'), 38.23, 43.43, 44.28(3 s, C-1; -1'; -3, Reihenfolge unbekannt), 47.58, 49.19 (2 m, C-2, -4, -5; -2', -4', -5', Reihenfolge unbekannt), 72.39 (d, CHCl₂).

MS (70eV): m/e(%) = 153(2), 154(10), 139(29), 130(16), 117(31), 105(48), 91(100), 67(37).

C ₁₁ H ₁₄ Cl ₂ (217.14):	Ber.	C 60.84	H 6.50
	Gef.	C 60.89	H 6.50

5. Darstellung der Bis(1-chlor-1-vinyl)bicyclo[1.1.1]pentane

5.1. 1,3-Bis(1-chlor-1-vinyl)bicyclo[1.1.1]pentan (1y)

3.00 g (19.7 mmol) nach Lit. 35 dargestelltes 1,3-Diacetylbicyclo[1.1.1]pentan 1x wurde mit 12.2 g (46.5 mmol) Triphenylphosphin und 9.33 g (39.4 mmol) Hexachlorethan in ca. 100 ml wasserfreiem Benzol über Nacht unter Rückfluß erhitzt; dabei bildete sich intermediär eine zweite Phase. Nach Abdestillieren des Benzols bei 12 Torr/ 30°C Badtemp. wurde alles bei 50°C Badtemp./10⁻³ Torr Flüchtige in einen auf -78°C gekühlten Schlenkkolben kondensiert. Feindestillation des Kondensates über eine Vigreux-Kolonne lieferte 3.33 g (89%) 1y. Durch präparative Gaschromatographie (Säule A, Standardbedingungen) gelang es, 1y bei einer Kolonnentemp. von 190°C und einer Retentionszeit von 16 min weiter zu reinigen.

IR (KBr): ν = 2989 cm⁻¹, 2918, 2879, 1700, 1633, 1172, 885, 782, 680.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.04 (s, 6 H, 2-, 4-, 5-H₂), 5.11, 5.19 (nicht aufgelöstes d, 4 H, Vinyl-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 41.77 (s, C-1, -3), 52.16 (m, C-2, -4, -5), 111.74 (t, H₂CCCl-), 140.21 (s, H₂CCCl-).

MS (70eV): m/e(%) = 189[M⁺](1), 169(10), 153(39), 125(35), 117(100), 115(80), 91(90).

C ₉ H ₁₀ Cl ₂ (189.09):	Ber.	C 57.17	H 5.33
	Gef.	C 57.35	H 5.19

5.2. 1,7-Bis(1-chlor-1-vinyl)tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (12f)

6.91 g (36.0 mmol) nach Lit. 95 dargestelltes 1,7-Diacetyltricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan 12e wurden wie in 5.1. beschrieben mit 21.1 g (80.0 mmol) Triphenylphosphin und 17.0 g (72.0 mmol) Hexachlorethan in 150 ml wasserfreiem Benzol umgesetzt. Nach destillativer Aufarbeitung und Feindestillation bei 40°C Badtemp./10⁻³ Torr isolierte man 4.19 g (51%) 17f als farbloses Öl. Das Material konnte durch die präparative Gaschromatographie (Säule A, Standardbedingungen, 35 min Retentionszeit, 200°C Säulentemp.) weiter gereinigt werden.

IR (KBr): ν = 2940 cm⁻¹, 2874, 2855, 1631, 1446, 1227, 1166, 1152, 1122, 1101, 880, 746, 737.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40-1.76 (m, 6 H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.85 (s, 2 H, 8-H₂), 2.95 (m, 2 H, 2-, 6-H), 5.13, 5.24 (nicht aufgelöstes d, 4 H, Vinyl-H).

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 16.47 (t, C-4), 19.93 (t, C-3, -5), 44.76 (s, C-1, -7), 52.34 (t, C-8), 56.92(d, C-2, -6), 112.62 (t, CH₂CCl-), 139.49 (s, CH₂CCl-).

MS (70eV): m/e(%) = 229[M⁺](0.2), 193(55), 165(61), 157(62), 151(65), 129(100), 115(90).

C ₁₂ H ₁₄ Cl ₂ (229.15)	Ber.	C 62.90	H 6.16
	Gef.	C 63.38	H 6.24

C ₁₂ H ₁₄ Cl:	Ber. 193.078	Gef. 193.079	(MS).
-------------------------------------	--------------	--------------	-------

6. Darstellung der Bicyclo[1.1.1]pentylacetylene durch HX-Eliminierung und Kupplung

6.1. 1-Bicyclo[1.1.1]pentylethin (26a)

1.14 g (49.6 mmol) Natrium wurden mit 50 mg (0.31 mmol) FeCl_3 in ca. 120 ml flüssigem Ammoniak (fl. NH_3) gelöst. Man wartete bis zum Verschwinden der blauen Farbe (ca. 20 min) und gab dann 2.02 g (12.3 mmol) des Dichlorides **1q** zu, hielt 5 h bei -33°C am Sieden (Trockeneis-Kühler!) und hydrolysierte mit 1.47 g (27.5 mmol) Ammoniumchlorid. Nachdem das NH_3 bei Raumtemp. zum größten Teil abgedampft war, wurde alles bei 12 Torr/Raumtemp. Flüchtige in einen auf -78°C gekühlten Schlenkkolben kondensiert. Entfernen des restlichen NH_3 bei Raumtemp./Normaldruck lieferte 362 mg (32%) **26a** als Reinsubstanz. Die Verbindung ist extrem flüchtig. Da ein Teil des Materials bei der Aufarbeitung verloren ging, wurden in einem zweiten Versuch 3.86 g (23.4 mmol) des Dichlorides in ca. 100 ml fl. NH_3 mit 3.71 g (95.1 mmol) Natriumamid (dargestellt aus Natrium in fl. NH_3) wie oben beschrieben behandelt. Ohne zu hydrolysieren, ließ man das NH_3 verdampfen, setzte 20 ml Benzol zu und hydrolysierte vorsichtig unter Eiskühlung mit ca. 5 ml Wasser. Man separierte die organische Phase, trocknete über MgSO_4 , filtrierte vom Trockenmittel ab und kondensierte alles bei ca. 30°C /12 Torr Flüchtige in einen auf -78°C gekühlten Schlenkkolben. Zur spektroskopischen Ausbeutebestimmung setzte man dieser Lösung 802 mg (9.53 mmol) Cyclohexan zu. Durch Aufnahme eines ^1H -NMR-Spektrums und Integration der Bande bei $\delta = 1.52$ (Cyclohexan) und der Produktbanden bei $\delta = 2.24$, 2.08 und 2.01 bestimmte man die Ausbeute an **26a** zu 1.73 g (80%).

IR (Film): $\nu = 3301\text{ cm}^{-1}$, 2984, 2916, 2881, 2110, 1259, 1204, 1110, 929, 688, 652, 467.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.01$ (s, 1 H, CCH), 2.08 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 2.24 (s, 1 H, H-3).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 29.78$ (d, C-3), 32.37 (s, C-1), 54.21 (m, C-2, -4, -5), 66.39 (d, CCH), 83.14 (s, CCH).

MS(70eV): m/e (%) = 91[M-H] $^+$ (100), 65(15), 57(21), 39(34).

C_7H_8 (92.14): Ber. C 91.24 H 8.75

Gef. C 90.75 H 8.78

$\text{C}_6^{13}\text{CH}_7$: Ber. 92.0581 Gef. 92.05813 (MS).

6.2. 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pent-3-ylethin (27a)

982 mg (4.25 mmol) **11n** wurden mit 406 mg (17.4 mmol) Natrium und einer Spur FeCl_3 wie in 3.1. beschrieben in ca. 80 ml fl. NH_3 umgesetzt. Man isolierte nach Destillation des Reaktionsrückstandes (Raumtemp./ 10^{-3} Torr) 571 mg (85%) **27a**. Die Reinigung des Materials erfolgte durch Umlösen aus Acetonitril. Man erhielt Kristalle vom Schmp. $63-64^\circ\text{C}$ (geschlossenes Rohr).

IR (KBr): $\nu = 3284\text{ cm}^{-1}$, 2965, 2909, 2872, 1653, 1448, 1298, 1245, 1212, 1201, 1120, 1015, 665, 637, 485.

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.63$ (s, 6 H, 2'-, 4'-, 5'- H_2), 1.90 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 2.08 (s, CCH), 2.38 (s, 1 H, 3'-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 26.53$ (d, C-3'), 42.07, 44.48, 47.35 (3 s, C-1; -3; -1', in unbek. Reihenfolge), 49.24 (m, C-2', -4', -5'), 53.54 (m, C-2', -4', -5'), 67.41 (d, CCH'), 83.72 (s, CCH).

MS (70eV): m/e (%) = 157[M-H] $^+$ (1), 142(10), 128(60), 115(90), 91(100).

$C_{12}H_{14}$ (158.24):	Ber.	C 91.08	H 8.92
	Gef.	C 90.83	H 8.84
$C_{12}H_{13}$	Ber.	157.1017	Gef. 157.1014 (MS).

6.3. (1-Chlor-3-bicyclo[1.1.1]pentyl)ethin (26b)

1.95 g (9.78 mmol) **1p** wurden mit 820 mg (35.7 mmol) Natrium und einer Spur $FeCl_3$ in ca. 125 ml fl. NH_3 nach 3.1. umgesetzt, hydrolysiert (1.03 g, 19.3 mmol Ammoniumchlorid) und destillativ (10^{-3} Torr/Raumtemp.) aufgearbeitet. Man isolierte 873 mg (71%) **26b**, das durch Feinsublimation ($32^\circ C/12$ Torr) weiter gereinigt wurde (farbloses Pulver vom Schmp. $34-35^\circ C$, geschlossenes Rohr).

IR (KBr): $\nu = 3300\text{ cm}^{-1}$, 3225, 3008, 2923, 1700, 1653, 1646, 1201, 1000, 890, 668, 642, 475.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.13$ (s, 1 H, CCH), 2.38 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 26.35$, 48.37 (2 s, C-1; -3, unbek. Reihenfolge), 60.73 (m, C-2, -4, -5), 69.63 (d, CCH), 79.45 (s, CCH).

MS (70eV): $m/e(\%) = 125[M-H]^+(7)$, 91(100), 75(4), 65(35).

C_7H_7Cl (126.59):	Ber.	C 66.42	H 5.57
	Gef.	C 65.34	H 5.46

$C_7H_6^{35}Cl$:	Ber.	125.0158	Gef. 125.015 (MS).
-------------------	------	----------	--------------------

6.4. (3-Chlor-1',1''-bisbicyclo[1.1.1]pent-3'-yl)ethin (27b)

2.47 g (9.31 mmol) **11m** wurden mit 810 mg (35.2 mmol) Natrium und 50 mg (0.31 mmol) $FeCl_3$ in ca. 100 ml fl. NH_3 nach 3.1. umgesetzt und hydrolysiert. Der Salzzrückstand wurde nach Abziehen alles Flüchtigen bei $30^\circ C/10^{-3}$ Torr dreimal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Einengen auf 5 ml und Abkühlen auf $0^\circ C$ ergab 1.05 g

(58%) **27b** als opake Kristallmasse vom Schmp. $162^\circ C$.

IR (KBr): $\nu = 3294\text{ cm}^{-1}$, 2987, 2970, 2915, 2880, 1448, 1245, 1211, 1177, 1042, 890, 850, 662, 634, 487, 451.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.91$, 1.98 (2 s, je 6 H, 2-, 4-, 5-; 2'-, 4'-, 5'- H_2 , unbekannte Folge), 2.06 (s, 1 H, CCH).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 27.29$, 36.98, 40.16, 48.25 (4 s, C-1; -3; C-1'; -3', unbekannte Folge), 54.01, 56.28 (2 m, C-2, -4, -5; C-2', -4', -5', unbekannte Folge), 67.97 (d, CCH), 88.84 (s, CCH).

MS (70eV): $m/e(\%) = 192[M^+](0.5)$, 156(11), 141(33), 115(83), 103(27), 91(100), 65(63).

$C_{12}H_{13}Cl$ (192.69):	Ber.	C 74.80	H 6.80
	Gef.	C 75.14	H 6.85

$C_{12}H_{12}$:	Ber.	156.0939	Gef. 156.095 (MS).
------------------	------	----------	--------------------

6.5. 1-Bicyclo[1.1.1]pentylpropionsäure (26c)

2.00 g (12.1 mmol) **1q** wurden in 50 ml Ether gelöst und zu einer nach 3.1. bereiteten Natriumamid-Suspension (853 mg Na, 37.1 mmol; 104 mg $FeCl_3$, 0.64 mmol; 120 ml fl. NH_3) getropft. Man ließ 3 h bei $-33^\circ C$ reagieren und entfernte dann die Kühlung. Nach 15 h gab man 200 ml Tetrahydrofuran (THF) zu der Reaktionslösung, kühlte auf $-78^\circ C$ und leitete 5 min unter heftigem Rühren einen starken Kohlendioxid-Strom (CO_2 -Strom) in die Lösung. Wäbrig-saure Aufarbeitung, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und folgende Sublimation des braunen Rückstandes bei 10^{-3} Torr mit dem Heißluftfön (ca. $150^\circ C$) lieferten 261 mg eines farblosen Feststoffes (16%), der als Säure **26c** identifiziert wurde. **26c** ließ sich aus Methylenchlorid (Nadeln vom Schmp. $131-132^\circ C$) umkristallisieren. Zur Röntgenstrukturanalyse brauchbare Kristalle erhielt man, indem man die wäbrige Lö-

sung des Natrium-Salzes von **26c** zusammen mit einem Becher verdünnter Salzsäure einige Tage im geschlossenen Exsiccator beließ.

IR (KBr): $\nu = 3001 \text{ cm}^{-1}$, 2920, 2883, 2700, 2591, 2224, 1687, 1417, 1301, 1234, 1211, 934, 913, 852, 754, 658, 603.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.18$ (s, 6 H, 2-, 4-, 5-H₂), 2.31 (s, 3 -H), variabel (s, breit, 1 H, CO₂H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.64$ (d, C-3), 54.59 (m, C-2, -4, -5), 69.94 (s, CCO₂H), 89.58 (s, CCO₂H), 158.05 (s, CO₂H), Signal von C-1 ist verdeckt.

MS (70eV): $m/e(\%) = 91[\text{M}-\text{CO}_2\text{H}]^+(100)$, 77(2), 65(5), 51(12).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136.15)	Ber.	C	70.58	H	5.92
	Gef.	C	70.31	H	5.91

6.6. 1-Tricyclo[4.2.0.0^{2,6}]octylethin (**28**)

1.51 g (7.45 mmol) **12c** wurden 3 h mit einer Natriumamid-Suspension (704 mg, 30.6 mmol Na; 50 mg, 0.31 mmol FeCl₃ in ca. 120 ml fl. NH₃) behandelt. Man gab zur Hydrolyse ca. 1.00 g (18.7 mmol) Ammoniumchlorid zu. Nach Abdampfen des Lösungsmittels nahm man den Rückstand in Pentan auf, filtrierte von den Salzen ab und entfernte das Pentan im Vakuum. Destillation des Rückstandes bei 20°C Badtemp./10⁻³ Torr lieferte 657 mg (67%) **28** als farbloses Öl, welches durch präparative Gaschromatographie weiter gereinigt wurde (Säule A, Standardbedingungen, 150°C Kolonnentemp., 24 min. Retentionszeit).

IR (KBr): $\nu = 3308 \text{ cm}^{-1}$, 2972, 2931, 2833, 2104, 1444, 1380, 1278, 1194, 1053, 627.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.36$ -1.78 (m, 6 H, 3-, 4-, 5-H₂), 1.79 (s, 2 H, 8-H₂), 2.01 (s, 1 H, CCH), 2.11 (s, 1 H, 7-H), 2.57 (m, 2 H, 2-, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.42$ (t, C-4), 21.78 (t, C-3, -5), 33.02 (C-7), 36.20 (s, C-1), 49.01 (t, C-8), 60.46 (d, C-2, -6), 67.94 (d, CCH), 81.99 (s, CCH).

MS (70eV): $m/e(\%) = 132[\text{M}^+](4)$, 131(33), 117(70), 103(67), 91(100), 78(54).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132.21):	Ber.	C	90.85	H	9.15
	Gef.	C	91.30	H	9.22
$\text{C}_{10}\text{H}_{11}$:	Ber.	131.087	Gef.	131.086	(MS).

6.7. 1,3-Diethinylbicyclo[1.1.1]pentan (**31a**)

305 mg (13.3 mmol) Natrium und 20 mg FeCl₃ (0.12 mmol) wurden in ca. 50 ml fl. NH₃ gelöst. Zur entstandenen Natriumamid-Suspension tropfte man 501 mg (2.65 mmol) **1y** und ließ 5 h bei -33°C reagieren; daraufhin gab man 497 mg (9.29 mmol) Ammoniumchlorid zu der Reaktionslösung. Nach Verdampfen des Ammoniaks wurden ca. 20 ml verdünnter Salzsäure zu dem festen Reaktionsprodukt gegeben. Unlösliches wurde abgesaugt, vorsichtig auf einem Filterpapier getrocknet und alsdann in wenig Pentan gelöst. Man gab MgSO₄ zu, filtrierte ab und entfernte das Solvens bei 50 Torr/Raumtemp. Kurzweg-Destillation des Rückstandes bei 30°C Badtemp./10⁻³ Torr lieferte 254 mg (89%) **31a**. Alternativ konnte man das Material auch nach Hydrolyse und Abampfen des Ammoniaks durch Sublimation aus den Salzen in der gleichen Ausbeute gewinnen. Ließ man das Material 48 h im auf 10⁻³ Torr evakuierten Schlenkkolben, so erhielt man nadel-förmige Einkristalle vom Schmp. 65-67°C, die aufgrund ihres Beugungsverhaltens aber nicht zur Röntgenstrukturanalyse brauchbar waren. **31a** erwies sich bei Ausführung der Elementaranalyse als explosiv.

Warnung: **31a** ist physiologisch vermutlich hochaktiv; wiederholt wurden beim Arbeiten mit diesem Material Übelkeit und Unwohlsein beobachtet.

IR (KBr): $\nu = 3279 \text{ cm}^{-1}$, 2998, 2972, 2918, 2105, 1449, 1300, 1244, 1230, 688, 667, 653.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.03$ (s, 2 H, CCH), 2.30 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 29.71$ (s, C-1, -3), 58.40 (m, C-2, -4, -5), 68.09 (d, CCH), 82.17 (s, CCH).

MS (70eV): $m/e(\%) = 116[\text{M}^+](10)$, 115(100), 89(27), 69(5).

C_9H_8 (116.16):	Ber.	C	93.06	H	6.94
	Gef.	C	92.57	H	7.04

6.8. 1,3-Bis(bromethinyl)bicyclo[1.1.1]pentan (**31b**)

2.51 g (13.3 mmol) **1v** wurden in ca. 20 ml Ether vorgelegt. Bei 0°C tropfte man zu dieser Lösung 33 ml einer 1.6 M (53 mmol) Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Man ließ 16 h rühren und arbeitete die braune Suspension bei -78°C mit 4.00 g (37.7 mmol) Bromcyan auf. Die dunkelbraune Lösung wurde dreimal mit je 5 ml 2 N Natronlauge ausgeschüttelt, über MgSO_4 getrocknet und dann vom Lösungsmittel befreit. Sublimation des Rückstandes bei 110°C Badtemp./ 10^{-3} Torr lieferte 1.37 g (38%) **31b** als farblose Kristallmasse, die durch Umlösen aus Chloroform weiter gereinigt werden konnte. Man erhielt Würfelchen mit abgeschrägten Kanten vom Schmp. 160°C (unter heftiger Explosion). **Warnung:** siehe wie bei **31a**.

IR (KBr): $\nu = 2996 \text{ cm}^{-1}$, 2970, 2915, 2563, 2202, 1447, 1239, 1123, 720.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.29$ (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.66$ (s, C-1, -3), 39.88 (s, C-2, -4, -5), 68.14 (s, C-2, -4, -5), 68.14 (s, C-2, -4, -5).

MS (70eV): $m/e(\%) = 273[\text{M}^+ - \text{H}](3)$, 195(18), 193(19), 131(8), 129(9), 114(100).

$\text{C}_9\text{H}_6\text{Br}_2$ (273.96):	Ber.	C	39.46	H	2.21
---	------	---	-------	---	------

	Gef.	C	40.21	H	2.26
--	------	---	-------	---	------

$\text{C}_9\text{H}_5^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$:	Ber.	272.873	Gef.	272.878	(MS).
--	------	---------	------	---------	-------

6.9. 1,7-Diethinyltricyclo[4.2.0.0^{2,6}]octan (**32**)

483 mg (2.11 mmol) **17e** wurden mit 400 mg (17.4 mmol) Natrium und 80 mg FeCl_3 (0.49 mmol) in ca. 80 ml fl. NH_3 unter Standardbedingungen umgesetzt. Aufarbeitung nach 6. 7. lieferte bei 40°C Badtemp./ 10^{-3} Torr 289 mg (88%) **32** als farbloses Öl. Das Material wurde durch präparative Gaschromatographie bei 200°C Kolonnentemp. und 14 min. Retentionszeit (Säule A, Standardbedingungen) weiter gereinigt.

IR (KBr): $\nu = 3294 \text{ cm}^{-1}$, 2936, 2896, 2872, 2107, 1476, 1460, 1444, 1275, 1207, 1047, 694, 633.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.65$ – 1.89 (m, 6 H, 3-, 4-, 5- H_2), 2.05 (s, 2 H, CCH), 2.08 (s, 2 H, 8- H_2), 2.74 (m, 2 H, 2-, 6- H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.29$ (t, C-4), 20.28 (t, C-3, -5), 33.12 (s, C-1, -7), 53.79 (t, C-8), 64.09 (d, C-2, -6), 69.29 (d, CCH), 81.33 (s, CCH).

MS (70eV): $m/e(\%) = 156[\text{M}^+](5)$, 155(32), 141(59), 128(100), 115(100), 102(27).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ (156.23):	Ber.	C	92.26	H	7.74
--	------	---	-------	---	------

	Gef.	C	91.76	H	7.60
--	------	---	-------	---	------

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}$:	Ber.	155.086	Gef.	155.085	(MS).
--------------------------------	------	---------	------	---------	-------

6.10. 1,4-Di(bicyclo[1.1.1]pent-1-yl)buta-1,3-dien (**34a**) durch
Hay-Kupplung

1.72 g (18.8 mmol) **26a**, 4.02 g (40.6 mmol) Kupfer(I)chlorid (CuCl), 4.67 g (45.7 mmol) Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und ca. 250 ml Aceton wurden in einem 1-l-Erlenmeyerkolben mit Schliff vorgelegt. Die Luft über dem Reaktionsgemisch wurde durch reinen Sauerstoff verdrängt. Man verschloß den Kolben schnell und schüttelte ca. 15 min heftig. Man ließ 1 h stehen und wiederholte diese Prozedur noch sechsmal. Dabei wurde jedesmal frischer Sauerstoff zugeführt. Daraufhin leitete man noch ca. 2 h einen kräftigen Sauerstoffstrom durch die Lösung, um die Reaktion zum Ende zu bringen und das Aceton zu entfernen. Der sirupöse, dunkelgrüne Rückstand wurde in ca. 150 ml 5 N Salzsäure aufgenommen und dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden dreimal mit je 20 ml 2 N Salzsäure und dann dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Die braune organische Phase wurde über wenig basisches Aluminiumoxid abfiltriert und einrotiert. Die gelbe Kristallmasse löste man aus Methylenchlorid um. Man erhielt 1.13 g (66%) **34a**, welches durch nochmalige Kristallisation aus Pentan gereinigt wurde. Die so gewonnenen Kuboktaederchen vom Schmp. 139°C waren für die Röntgenstrukturanalyse brauchbar.

IR(KBr): $\nu = 2990 \text{ cm}^{-1}$, 2915, 2882, 2586, 2151, 1241, 1205, 1197, 1142, 927, 877.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.05$ (s, 12 H, 2'-, 4'-, 5'-, 2''-, 4''-, 5''-H₂), 2.23 (s, 2 H, 3'-, 3''-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 30.26$ (d, C-3', -3''), 33.11 (s, C-1', -1''), 54.88 (m, C-2', -4', -5', -2'', -4'', -5''), 63.24 (s, C-1, -4), 77.89 (s, C-2, -3).

MS (70eV): $m/e(\%) = 182[\text{M}^+](3)$, 165(75), 152(39), 141(38), 139(40), 128(27), 115(100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ (182.27) Ber. C 92.26 H 7.74

Gef. C 92.26 H 7.72

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$: Ber. 182.10955 Gef. 182.111 (MS).

6.11. Di(1-chlorbicyclo[1.1.1]pent-3-yl)buta-1,3-dien (**34b**) durch
Hay-Kupplung

183 mg (1.45 mmol) **26b** wurden mit 804 mg (8.12 mmol) CuCl und 962 mg (8.28 mmol) TMEDA in ca. 100 ml Aceton vorgelegt. Unter kräftigem Rühren leitete man 3 h Sauerstoff in die Lösung ein. Aufarbeitung nach 6.10. lieferte 125 mg (69%) **34b**. Das Material wurde durch Umlösen aus Ether weiter gereinigt. Man isolierte farblose Kristalle vom Schmp. 221°C (unter Zersetzung).

IR (KBr): $\nu = 3008 \text{ cm}^{-1}$, 2972, 2919, 2881, 2159, 1506, 1448, 1199, 1000, 887, 864.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.38$ (s, 12 H, 2'-, 4'-, 5'-, 2''-, 4''-, 5''-H₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 26.87$ (s, C-3', -3''), 48.46 (s, C-1', -1''), 61.06 (m, C-2', -4', -5', -2'', -4'', -5''), 65.82 (s, C-1, -4), 74.06 (C-2, -3).

MS (70eV): $m/e(\%) = 250[\text{M}^+ - \text{H}](1)$, 215(14), 180(96), 165(100), 152(14), 139(100), 99(33).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2$ (251.16): Ber. C 66.95 H 4.82

Gef. C 66.76 H 4.88

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}^{35}\text{Cl}$: Ber. 215.0628 Gef. 215.061 (MS).

6. 12. *Di(3,1'-bisbicyclobicyclo[1.1.1]pent-1-yl)buta-1,3-diin (35) durch Hay-Kupplung*

213 mg **27a** (1.35 mmol) wurden in ca. 100 ml Aceton gelöst, dann gab man 741 mg (7.49 mmol) CuCl und 895 mg (7.70 mmol) TMEDA zu. Durch diese Lösung leitete man 3 h unter Rühren einen kräftigen Sauerstoffstrom. Aufarbeitung nach 6. 10. lieferte 158 mg (75%) **35**, welches durch Kristallisation aus Pentan weiter gereinigt wurde. **35** zersetzte sich ab 230°C ohne zu schmelzen.

IR(KBr): $\nu = 2967 \text{ cm}^{-1}$, 2909, 2874, 2157, 1447, 1237, 1215, 1203, 1116, 1018, 916, 483.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.63$ (s, 12 H, 2''-, 4''-, 5''-, 2'''-, 4'''-, 5'''-H₂), 1.89 (s, 12 H, 2'-, 4'-, 5'-, 2'''-, 4'''-, 5'''-H₂), 2.38 (s, 2 H, 3''-H, 3'''-H).

¹³C-NMR(CDCl₃): $\delta = 26.56$ (d, C-3'', -3'''), 42.25, 44.46 (2 s, C-3', -3''; - 1'', -1''', Reihenfolge unbekannt), 49.25, 53.88 (2 m, C-2', -4' -5', -2''', -4''', -5'''; -2'', -4'', -5'' -2''', -4''', -5''', Reihenfolge unbekannt), 53.58 (s, C-1', -1'''), 64.27 (s, C-1, C-4); Signal von C-2 und C-3 durch Lösungsmittelbanden verdeckt.

MS (70eV): m/e(X) = 269(17), 243(25), 215(26), 203(27), 165(42), 152(30), 91(80).

C ₂₄ H ₂₆ (314.47):	Ber.	C 91.67	H 8.83
	Gef.	C 91.29	H 8.59

6. 13. *Versuchte Cadiot Chodkiewicz-Kupplung von 27a mit 31b: Bicyclo[1.1.1]pent-1,3-ylen-di((1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)-buta-1,3-diin) (36)*

2 ml Methanol, 2 ml Ether, eine Lösung von 160 mg Hydroxylammoniumchlorid (2.30 mmol), 1.3 ml einer 40proz. wäßrigen Ethylaminlösung und 24 mg (0.24 mmol) CuCl wurden in einem Schlenkkolben unter Stickstoff vorgelegt. Unter Rühren gab man 508 mg (3.21 mmol) **27a** zu. Das in 3 ml Diethylether gelöste Bromalkin **31b** (435 mg, 1.58 mmol) wurde innerhalb von 20 min zu der bei etwa 35°C gehaltenen Lösung getropft. Nach weiteren 15 min bei 40°C wurde eine Lösung von 80 mg Kaliumcyanid (1.2 mmol) und 320 mg Ammoniumchlorid (5.98 mmol) in 5 ml Wasser unter heftigem Rühren zugesetzt. Das Produkt wurde durch Extraktion mit 50 ml Ether, Trocknen der organischen Phase und Entfernen des Lösungsmittels gewonnen. Mehrfache Kristallisation aus Chloroform entfernte das Homokupplungsprodukt **35**. Man konnte anschließend ca. 2 mg (3⁰/₀₀) eines Feststoffes isolieren, dessen ¹H-NMR-Spektrum auf das Produkt **36** hinwies.

Auch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf ca. 50°C und Erhöhung der Menge an Hydroxylamin auf das Doppelte brachten kein besseres Ergebnis.

¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 1.60$ (s, 12 H, 2''-, 4''-, 5''-, 2'''-, 4'''-, 5'''-H₂), 1.87 (s, 12 H, 2'''-, 4'''-, 5'''-, 2''-, 4''-, 5''-H₂), 2.29 (s, 6 H, 2-, 4-, 5-H₂), 2.36 (s, 2 H, 3''-, 3'''-H₂).

7. Reduktionen und Oxidationen

7.1. Bicyclo[1.1.1]pentan (1a)

1.48 g (8.40 mmol) Bicyclo[1.1.1]pentyl-phenylsulfid (nach Lit. 27 dargestellt.) wurden bei 0°C in ca. 20 ml wasserfreiem *n*-Octylamin gelöst. Nach Zugabe von ca. 3.0 ml flüssiger Kalium-Natrium-Legierung legte man Vakuum (10^{-2} Torr) an und kondensierte aus der braungelb gefärbten Lösung während der folgenden zwei Stunden alles bei dieser Temp. Flüchtige in einen auf -196°C gekühlten Schlenkkolben. Zwischen Reaktionsgefäß und Schlenkkolben befand sich eine auf -40°C gekühlte Falle, um etwa übergehendes *n*-Octylamin abzutrennen. Man erhielt so 432 mg einer Flüssigkeit, die laut ihrem ¹H-NMR-Spektrum aus einer 1:1-Mischung von 1a (201 mg; 35%) und Benzol bestand. Das Benzol konnte unschwierig am Gaschromatographen (Säule A, Standardbedingungen, Säulentemp. 40 °C; 1a: Retentionszeit 3 min) abgetrennt werden.

Spektroskop. Daten von 1a: s. Lit. 1 und 70.

7.2. 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11b)

1.73 g (7.79 mmol) 11e wurden in ca. 50 ml fl. Ammoniak gelöst. Man gab dann 1.00 g (43.5 mmol) Natrium zu und ließ ca. 4 h bei -33°C sieden. Nach Verdampfen des Ammoniaks kondensierte man alles bei 10^{-2} Torr/Raumtemp. Flüchtige in einen auf -78°C gekühlten Schlenkkolben. 140 mg (21%) reines 11b konnten als sehr flüchtige Kristallmasse vom Schmp. 33°C (geschlossenes Rohr) isoliert werden.

IR (KBr): $\nu = 2967 \text{ cm}^{-1}$, 2906, 2870, 1653, 1636, 1445, 1430, 1369, 1315, 1208, 1193, 1130, 1110, 1049, 960, 895, 844, 546, 484.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.68$ (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'-H₂), 2.34 (s, 2 H, 3-, 3'-H).

¹³C-NMR(CDCl₃): $\delta = 26.38$ (d, C-3, -3'), 45.46 (s, C-1, -1'), 48.22 (m, C-2, -4, -5, -2', -4', -5').

MS (70eV): $m/e(\%) = 134[M^+](0.4)$, 133(3), 119(7), 105(25), 91(100), 77(67), 67(15).

C ₁₀ H ₁₄ (134.22):	Ber.	C	89.49	H	10.51
---	------	---	-------	---	-------

	Gef.	C	89.23	H	10.36
--	------	---	-------	---	-------

C ₁₀ H ₁₃ :	Ber.	133.102	Gef.	133.101	(MS).
-----------------------------------	------	---------	------	---------	-------

7.3. 1,3-Bismercaptopbicyclo[1.1.1]pentan (1m)

2.00 g (12.5 mmol) 1j wurden mit 3.57 g (514 mmol) Lithium-Schnitzeln vorgelegt. Man kondensierte ca. 30 ml wasserfreies Ethylamin auf und ließ etwa 20 h bei Raumtemp. rühren. Dann arbeitete man wäBrig-sauer auf und isolierte 430 mg (27%) 1m als Flüssigkeit von intensivem Geruch.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.09$ (s, 2 H, SH), 2.14 (s, 6 H, 2-, 4-, 5-H₂).

¹³C-NMR(CDCl₃): $\delta = 43.71$ (s, C-1, -3), 62.15 (m, C-2, -4, -5).

MS (70eV): $m/e(\%) = 132[M^+](0.2)$, 131(1), 111(1), 99(4), 88(8), 86(47), 84(100).

C ₅ H ₇ S ₂ :	Ber.	130.999	Gef.	131.002	(MS).
--	------	---------	------	---------	-------

7.4. 3,3'-Bismercaptop-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11g)

2.70 g (11.9 mmol) 11e wurden, wie in 7.3. beschrieben, mit 3.29 g (474 mmol) Lithium in Ethylamin umgesetzt und aufgearbeitet. Man isolierte 1.00 g (42%) 11g als wachsige, intensiv riechende,

Kristallmasse vom Schmp. 98-101°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.79 (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'-H₂), 1.95 (s, 2 H, SH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 34.65 (s, C-3, -3'), 39.83 (s, C-1, -1'), 55.55 (m, C-2, -4, -5, -2', -3', -5').

MS (70eV): m/e(%) = 198[M⁺](0.4), 197(1), 183(1), 165(10), 149(11), 139(11), 131(13), 125(60), 91(100).

C₁₀H₁₃S: Ber. 165.073 Gef. 165.072 (MS).

7.5. 1,3-Bis(methylsulfonyl)bicyclo[1.1.1]pentan (10)

4.00 g (24.9 mmol) 1j in 200 ml Methylenchlorid wurden mit 20.7 g (120 mmol) *m*-Chlorperbenzoesäure bei 0°C versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. leitete man Ammoniak-Gas ein, die ausgefallenen Salze wurden abfiltriert. Entfernen des Solvens am Rotationsverdampfer ergab 1.10 g (19%) 10, welches durch zweimaliges Umlösen aus Aceton analysenrein als farblose Kristallmasse vom Schmp. 263°C (unter Zersetzung) erhalten wurde.

IR (KBr) ν = 3010 cm⁻¹, 2927, 1700, 1653, 1410, 1207, 1203, 1147, 1141, 996, 985, 939, 810, 758, 556, 543, 496, 419.

¹H-NMR (Nitrobenzol): δ = 2.76 (s, 6 H, 2-, 4-, 5-H₂), 3.00 (s, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 36.40 (q, CH₃), 47.84 (s, C-1, -3), 49.85 (m, C-2, -4, -5).

MS (70eV): m/e(%) = 224[M⁺](0.1), 161(3), 145(57), 103(7), 83(62), 81(88), 65(100).

C₇H₁₂S₂O₄(224.29): Ber. C 37.49 H 5.39 S 28.59
Gef. C 37.71 H 5.35 S 28.60

7.6. 3,3'-Bis(methylsulfonyl)-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11h)

300 mg (1.33 mmol) 11c wurden mit 10 ml 85proz. Wasserstoffperoxid in 40 ml Aceton 24 h zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen schied sich aus der Reaktionslösung eine farblose Kristallmasse ab, die abgenutscht, getrocknet und anschließend in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen wurde. Der in diesem Solvens unlösliche Anteil (295 mg; 76%) erwies sich als 11h, welches nach doppelter Kristallisation aus Acetonitril zur Röntgenstrukturanalyse brauchbare Kristalle ergab, die bei 342°C schmolzen.

IR (KBr): ν = 3012 cm⁻¹, 2975, 2920, 2883, 1302, 1125, 966, 792, 751, 556.

¹H-NMR (Nitrobenzol): δ = 2.27 (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'-H₂), 2.96 (s, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 37.38 (s, C-1, -1'), 38.28 (q, CH₃), 50.61 (m, C-2, -4, -5, -2', -4', C-5'), 51.26 (s, C-3, -3').

MS (70eV): m/e(%) = 211(0.1), 197(0.1), 149(2), 131(39), 129(10), 91(45).

C₁₂H₁₈S₂O₄(290.39) Ber. C 49.63 H 6.25
Gef. C 50.87 H 6.29

8. Lithium-substituierte Bicyclo[1.1.1]pentane

8.1. Erzeugung und Funktionalisierung des 1,3-Dilithiobicyclo[1.1.1]pentans (1aa)

Allgemeine Arbeitsweise (a.A.): Lithium-4,4'-di-*tert*-butylbiphenylid-Lösung (LiDBB-Lösung): In einem typischen Ansatz wurden 3.00 g (11.3 mmol) 4,4'-Di-*tert*-butylbiphenyl (DBB) und 100 mg (14.4 mmol) Li-Sand in einem 250-ml-Dreihalskolben vorgelegt. Man kondensierte 150 ml Dimethylether auf und ließ ca. 8-15 h bei -23°C rühren. Die entstandene tiefgrüne Lösung von **14** wurde sofort verwendet.

8.1.1. 1,3-Dilithiobicyclo[1.1.1]pentan (1aa)

Zur wie oben beschrieben dargestellten LiDBB-Lösung wurde ein halbes Moläquivalent *methylbromidfreier* Propellanlösung (ca. 10-20 ml) durch ein Septum zugespritzt. Innerhalb weniger Minuten verfärbte sich die zuvor tiefgrüne Lösung unter Trübung nach Blutrot. Man ließ 20 min bei -23°C rühren und funktionalisierte dann direkt.

Isolation von **1aa**: 13.3 ml (5.48 mmol, 363 mg) **7** wurden mit **14** (aus 2.96 g, 11.1 mmol DBB und 104 mg, 15.0 mmol Lithium) umgesetzt. Nach erfolgtem Farbumschlag ließ man den Dimethylether bei Raumtemp. abdampfen und überführte den Reaktionsrückstand mit ca. 50 ml Pentan in ein Schlenkrohr. Durch Zentrifugieren erhielt man eine klare Lösung, in der sich das DBB befand und die man abtrennte. Der rostrote Niederschlag wurde noch dreimal mit Pentan gewaschen und abzentrifugiert, sodann

bei Raumtemp. am Hochvakuum getrocknet. Man erhielt 386 mg (88%) des fleischfarbenen und extrem pyrophoren **1aa** als feines Pulver.

Lösungsversuche: Ca. 100 mg dieses Pulvers wurden in einen Schlenkkolben übergeführt. Dies war am besten zu bewerkstelligen, indem man **1aa** vorher mit Pentan aufschlämmte, den deutlich weniger pyrophoren Schlamm in einen Schlenkkolben füllte und dann das Pentan im Vakuum wieder entfernte. Mehrere dieser Proben wurden nun entweder mit Diethylether, TMEDA, HMPT (Zersetzung trat sofort ein), THF oder einer Lösung von 2 Äquivalenten [12]-Krone-4 (**38**) in ca. 50 ml Benzol behandelt (93 mg **1aa**, 1.2 mmol; 422 mg **38**, 2.40 mmol). Lediglich im letzten Fall bildete sich eine tieffarbige Lösung neben einem Bodenkörper. Die überstehende Lösung wurde durch Zentrifugieren vom Bodensatz getrennt und mit einer 0.1 N Lösung von *n*-Butanol in Xylol titriert. Schon nach einem Tropfen (< 0.03 mmol Protonen) war vollständige Entfärbung eingetreten.

8.1.2. 1,3 Bis(trimethylsilyl)bicyclo[1.1.1]pentan (1bb)

15.3 ml (6.31 mmol, 417 mg) **7**, wurden mit der LiDBB-Lösung (3.40 g, 12.8 mmol DBB; 120 mg, 17.3 mmol Lithium) nach a.A. umgesetzt. Zur Funktionalisierung spritzte man 1.53 g (14.1 mmol) Trimethylchlorsilan zu. Dabei schlug die Farbe sofort nach Violett um. Man ließ 30 min bei -23°C reagieren, versetzte mit 1 ml Methanol und arbeitete nach Abdampfen des Dimethylethers und Abziehen alles Flüchtigen bei 12 Torr/Raumtemp. destillativ auf. Bei 10⁻³ Torr/25°C Badtemp. erhielt man 812 mg (61%) **1bb** als farblose Kristallmasse vom Schmp. 61-63°C.

IR (KBr): ν = 2944 cm^{-1} , 2894, 2854, 1248, 1217, 1106, 977, 960, 834, 743, 690, 627, 540, 445.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.09 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.71 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -3.72 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 39.96 (s, C-1, -3), 50.29 (m, C-2, -4, -5).

MS(70eV): m/z (%) = 212(1) 197(2), 167(8), 159(10), 149(27), 141 (7), 123(8).

$\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{Si}_2$ (212.5)	Ber.	C 62.18	H 11.39
	Gef.	C 62.41	H 10.90

Biphenyl als Aktivator: Man bereitete aus 1.45 g (9.41 mmol) Biphenyl und 65 mg (9.4 mmol) Li-Sand in 150 ml Dimethylether das Lithiumbiphenylid und setzte es mit Propellanlösung (enthält 308 mg, 4.66 mmol 7) nach a.A. um. Funktionalisierung und Aufarbeitung erfolgte wie im vorigen Versuch (1.04 g, 9.53 mmol Trimethylchlorsilan). Man isolierte 403 mg (32%) **1bb**.

Anthracen als Aktivator: Man löste 3.00 g (16.8 mmol) Anthracen in ca. 30 ml Diethylether und fügte 120 mg (17.3 mmol) Li-Sand zu. Dann ließ man ca. 2 h bei Raumtemp. rühren und fügte bei -20 °C eine Lösung von 556 mg (8.41 mmol) 7 in ca. 10 ml Ether hinzu. Nun hielt man die Reaktionsmischung 30 min bei dieser Temp., taute dann auf 0 °C auf und rührte bei dieser Temp. noch einmal 1 h. Zur daraufhin auf -30 °C abgekühlten Reaktionslösung spritzte man 2.09 g (19.3 mmol) Trimethylchlorsilan. Destillative Aufarbeitung analog oben lieferte **1bb** nicht. Stattdessen fand sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Vorlaufs das Signal von 7 neben Etherbanden.

THF als Solvens: Aus 2.55 g (9.57 mmol) DBB, 70 mg (10 mmol) Li-Sand und 50 ml THF wurde in 4 h bei 0 °C die LiDBB-Lösung dargestellt und nach a.A. bei -15 °C mit Propellanlösung (288 mg, 4.36 mmol) zur Reaktion gebracht. Man versetzte bei -15 °C mit 1.14 g (10.5 mmol) Trimethylchlorsilan und erwärmte in ca. 30 min auf 0 °C, hydrolysierte mit 0.1 ml Methanol und brachte die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer zur Trockene. Destillative Aufarbeitung bei 10^{-3} Torr lieferte 55 mg (6%) **1bb** und Spuren des Dimeren **3,3'-Bis(trimethylsilyl)-1,1'-biscyclo[1.1.1]pentan 11q** bei Erhöhung der Badtemp. auf 70 °C. Die Struktur von **11q** wurde durch Spektrenvergleich mit authentischem Material (s. u.) gesichert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.09 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.48 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2).

8.1.3. Bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-dicarbonsäure (**1b**)

Aus 2.66 g (10.0 mmol) DBB, 80 mg (12 mmol) Li-Sand in 150 ml Dimethylether und der Propellanlösung (331 mg, 5.01 mmol 7) wurde **1aa** nach a.A. generiert. Daraufhin leitete man 2 min einen heftigen CO_2 -Strom durch die rote Lösung, die sich dabei entfärbte. Durch Einstellen in ein Wasserbad entfernte man den Dimethylether, setzte 75 ml 2 N Natronlauge zu und überführte den Kolbeninhalt mit Hilfe von 80 ml Ether und 20 ml Wasser quantitativ in einen kleinen Extraktor, wo die Mischung mit 9 N Salzsäure versetzt wurde (pH 0) und extrahierte 16 h mit Ether, trocknete die organische Phase über MgSO_4 und entfernte das Solvens am Rotationsverdampfer. Die literaturbekannte Säure³⁵ vom Schmp. (Aceton): 303 °C (Lit.²³: 305 °C) wurde in 36% Ausbeute (283 mg) erhalten. Die spektroskopischen Daten ($^1\text{H-NMR}$ ²³,

^{13}C -NMR³⁵⁾ stimmten mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.

8.1.4. 1,3-Dideuterobicyclo[1.1.1]pentan (lcc)

Aus 2.03 g (7.62 mmol) DBB, 102 mg (14.7 mmol) Li-Sand in 120 ml Dimethylether und 241 mg (3.46 mmol) **7** wurde nach a.A. **1aa** generiert. Man ließ das Solvens abdampfen und trocknete die entstandene fleischfarbene Masse bei 10^{-3} Torr/Raumtemp., versetzte sie sodann mit 5 ml wasserfreiem und entgastem Benzol und gab unter Eiskühlung 0.2 ml (ebenfalls sorgfältig entgast) D_2O zu. Die rote Farbe der Suspension verschwand dabei innerhalb einiger Minuten. Man zog alles bei 12 Torr/Raumtemp. Flüchtige in eine auf -196°C gekühlte Falle und setzte als internen Integrations-Standard 59 mg (0.84 mmol) Cyclopentan zu. ^1H -NMR-spektroskopische Ausbeutebestimmung durch Integration über die Produktbande bei $\delta = 1.81$ und über die Bande des Cyclopentans bei $\delta = 1.51$ ergab 186 mg (75%) zu 80% 1,3-bisdeuteriertes **lcc** neben Spuren von Diethyl- und Dimethylether.

^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 1.81$ (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 2.40 (s, durch Deuterierung auf 20% verringerte Intensität, 1-H, 3-H).

8.1.5. Umsetzung mit Benzaldehyd

Aus 2.70 g DBB (10.1 mmol), 107 mg (15.4 mmol) Li-Sand in 130 ml Dimethylether und 345 mg (5.22 mmol) **7** wurden nach a.A. die Lösung von **1aa** generiert. Diese wurde mit einer Maßlösung von Benzaldehyd in Ether bis zur Entfärbung titriert. Es wurden dabei 7.50 mmol (75% bez. auf **7**) an Benzaldehyd verbraucht. Aufar-

beitung: Man ließ das Solvens abdampfen und entfernte das DBB durch zweimalige Extraktion mit wenig Pentan. Der Rückstand (gelblicher Schaum, 302 mg) wurde bei 10^{-3} Torr/ Raumtemp. getrocknet. Die ^1H -NMR-Analyse zeigte, daß er aus einem Gemisch von 1,3-Bis(α -hydroxybenzyl)bicyclo[1.1.1]pentan (**ldd**) (219 mg, 15%) und 3,3'-Bis(α -hydroxybenzyl)-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentan (**11r**) (83 mg, 9%) bestand. Durch wiederholtes Lösen des Produktes in Chloroform und Ausfällen in Pentan konnte das Monomere **ldd** angereichert werden.

ldd

^1H -NMR(CDCl_3): $\delta = 1.44$ (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 2.22 (s, breit, 2 H, OH), 4.65 (s, 2 H, CHOHPh), 7.20 (s, breit, 10 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR(CDCl_3): $\delta = 43.23$ (s, C-1, -3), 45.66 (m, C-2, -4, -5), 73.58 (d, CHOHPh), 125.76, 127.88 (2d, Aromaten-C), 127.06 (d, Aromaten-C), 141.78 (s, Aromaten-C).

MS(70eV): $m/z(\%) = 279(1)$, 262(27), 251(10), 247(19), 231(6), 195(4), 171(17), 157(40), 129(28), 105(100).

$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_2(\text{M}^+-\text{H})$: Ber. 279.138 Gef. 279.140 (MS).

11r

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'- H_2), 2.22 (s, breit, 2 H, OH), 4.63 (s, 2H, CHOHPh), 7.20 (s, breit, 10 H, Aromaten-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): $\delta = 39.29$, 41.76 (2 s, C-1, -1'; C-3 C-3' oder umgekehrt), 46.67 (m, C-2, -4, -5, -2', -4', -5'), 73.72 (d, CHOHPh), 125.71, 127.90 (2 d, Aromaten-C), 127.09 (d, Aromaten-C), 141.70 (s, Aromaten-C).

β.1.6. Umsetzung mit Dimethyldisulfid

Aus 2.18 g (8.19 mmol) DBB, 98 mg (14 mmol) Li-Sand, und 271 mg (4.10 mmol) **7** wurde nach a.A. **1aa** generiert. Man entfernte das Solvens und trocknete die fleischfarbene Masse bei 10^{-3} Torr/Raumtemp., setzte 10 ml Benzol und dann unter Eiskühlung 963 mg Dimethyldisulfid (10.2 mmol) zu. Rasch entfärbte sich die Suspension, nach 5 min zog man alles bei $30^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr Flüchtige in einen auf -196°C gekühlten Schlenkkolben und setzte 41 mg (0.58 mmol) Cyclopentan als internen Standard zu. Neben unverbrauchtem Dimethyldisulfid erhielt man (nach Integration der Produktbande von **7** bei $\delta = 1.99$ und der Bande des Cyclopentans bei $\delta = 1.51$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum) 31 mg (12%) **7**, sowie Spuren des literaturbekannten **1j**⁸⁰. Bei Erhöhung der Badtemp. auf 70°C isolierte man 80 mg (10%) **11c**, dessen $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten mit denen aus Lit. 80 übereinstimmten.

8.2. Erzeugung und Funktionalisierung von 1,3-Dilithio-2-(n-pentyl)bicyclo[1.1.1]pentan (40a**)**

8.2.1. Erzeugung von **40a und Protonierung zum 2-(n-Pentyl)bicyclo[1.1.1]pentan (**40b**)**

Aus 3.20 g (12.0 mmol) DBB und 100 mg (14.4 mmol) Li-Sand in ca. 150 ml Dimethylether und 631 mg (4.63 mmol) Pentylpropellan **39** wurde nach a.A. **40a** generiert. Dabei war die Reaktionszeit auf ca. 4 h zu verlängern, um vollständigen Umsatz des Propellans zu erreichen. Nach wäßriger Aufarbeitung und Destillation bei 20°C Badtemp./ 10^{-3} Torr isolierte man 422 mg (66%) **40b** von apfelartigem Geruch.

IR (KBr): $\nu = 2957\text{ cm}^{-1}$, 2929, 2856, 1467, 1378, 1236, 1204, 1121, 911, 890.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.90$ (m, 3 H, CH_3), 1.2-1.6 (m, 9 H, *n*-Pentyl-H und ein Käfig-H unbekannter Zuordnung), 1.78 (m, unauflöst, 2 H, Käfig-H unbekannter Zuordnung), 2.10 (t, $J = 6.2\text{ Hz}$, 1 H, Käfig-H unbekannter Zuordnung), 2.30 (s, 2 H, 1-, 3-H), 2.41 (d, $J = 2.8\text{ Hz}$, 1 H, Käfig-H unbekannter Zuordnung).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 14.08$ (q, CH_3), 22.75, 26.35, 28.71, 32.38 (4 t, *n*-Pentyl- CH_2), 35.95 (m, C-1, -3), 46.22, 48.74 (2 t, C-4, -5, Reihenfolge unbekannt), 62.37 (d, C-2).

MS (70eV): $m/e(\%) = 138[\text{M}](2)$, 123(3), 109(11), 95(24), 81(58), 67(100).

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ (138.25):	Ber.	C 86.88	H 13.12
	Gef.	C 85.18	H 12.73
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$:	Ber.	138.141	Gef. 138.142 (MS).

8.2.2. 2-(n-Pentyl)bicyclo[1.1.1]pentan-1,3-dicarbonsäure (40c**)**

Aus 3.37 g (12.6 mmol) DBB, 120 mg (17.3 mmol) Li-Sand in ca. 150 ml Dimethylether sowie 712 mg (5.23 mmol) Pentylpropellan **39** wurde wie in 8.2.1. beschrieben **40a** generiert. In diese Suspension leitete man ca. 5 min einen kräftigen CO_2 -Strom, dabei entfärbte sich das Reaktionsgemisch. Zur Aufarbeitung ließ man den Dimethylether abdampfen und nahm den Rückstand in ca. 50 ml 2 N Natronlauge auf und wusch diese Lösung dreimal mit je ca. 20 ml Diethylether. Man acidifizierte nun mit 9 N Salzsäure und nutschte die ausgefallene Disäure ab. Man erhielt so 782 mg (67%) **40c**, welches durch Umkristallisieren aus Aceton weiter gereinigt wurde (Schmp. 241°C unter Zersetzung).

IR (KBr): $\nu = 3441 \text{ cm}^{-1}$, 3016, 2958, 2927, 2859, 2590, 1699, 1465, 1420, 1292, 1239, 1214, 949, 744.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 0.88$ (m, 3 H, CH_3), 1.35 (m, 8 H, *n*-Pentyl-H), 1.60-1.80 (m, 1 H, Käfig-H, Zuordnung unbekannt), 1.98-2.24 (m, 2 H, Käfig-H, Zuordnung unbekannt), 2.51-2.85 (m, 2 H, Käfig-H, Zuordnung unbekannt).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 13.96$ (q, CH_3), 22.87, 25.48, 28.01, 32.29 (4 t, *n*-Pentyl- CH_2), 41.07 (s, C-1, -3), 47.04, 52.03 (2 t, C-4, -5, Reihenfolge unbekannt), 66.30 (d, C-2), 170.64 (s, COOH).

MS (70eV): $m/e(\%) = 226[\text{M}^+](3)$, 180(7), 165(93), 139(100), 123(40).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (226.25):	Ber. C 63.70 H 8.02
	Gef. C 64.27 H 8.00

8.3. Erzeugung und Funktionalisierung von 1,6-Dilithiotricyclo[3.2.0.0^{2,6}]heptan (41a)

8.3.1. Tricyclo[3.2.0.0^{2,6}]heptan (41b)

6.54 g (24.5 mmol) DBB, 500 mg (72.0 mmol) Li-Sand und 833 mg (10.4 mmol) Tetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan wurden nach a. A. 4 h umgesetzt. Zur Aufarbeitung setzte man 1 ml Methanol zu. Nach Abdampfen des Lösungsmittels zog man alles bei 20°C Badtemp./1 Torr Flüchtige in eine auf -196°C gekühlte Falle und ließ auf Raumtemp. auftauen, um restlichen Dimethylether zu verreiben. Man erhielt 352 mg (41%) 41b, das man mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie (Säule A, Standardbedingungen, Säulentemp. 70°C, 15 min. Retentionszeit) reinigen konnte.

In einem weiteren Versuch, der der unabhängigen Synthese des Kohlenwasserstoffes 41b diene, wurden 584 mg (6.33 mmol) 40 in

ca. 20 ml Ethylamin gelöst. Man gab unter Kühlung auf -30°C 100 mg (14.4 mmol) Lithium-Sand zu und ließ unter Erwärmung auf 0°C ca. 5 h rühren. An einer Vigreux-Kolonnen wurde das Amin vertrieben. Man isolierte 504 mg (78%) Material, welches dieselben spektroskopischen Eigenschaften wie 41b aufwies.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.65$ (s, 4 H, 3-, 4-H₂), 1.83 (s, 2 H, 7-H₂), 2.11 (s, 2 H, 1-, 6-H), 2.73 (s, 2 H, 2-, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.17$ (m, C-3, -4), 37.68 (t, C-7), 38.65 (d, C-1, -6), 62.85 (d, C-2, -5).

MS (70eV): $m/e(\%) = 94[\text{M}^+](4)$, 93(35), 92(6), 91(35), 79(100), 67(12), 57(27).

C_7H_{10} (94.16):	Ber. C 89.29 H 10.71
	Gef. C 89.60 H 11.06

C_7H_{10} :	Ber. 94.078	Gef. 94.079	(MS).
-----------------------------	-------------	-------------	-------

8.3.2. 1,6-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[3.2.0.0^{2,6}]heptan (41c)

5.00 g (18.8 mmol) DBB, 140 mg Li-Sand (20.2 mmol) sowie 712 mg (7.73 mmol) Tetracyclo[4.1.0.0^{1,5}.0^{2,6}]heptan wurden nach a. A. 4 h umgesetzt. Nun gab man 3.00 g (27.6 mmol) Trimethylchlorsilan zu und ließ ca. 30 min rühren, versetzte mit 1.0 ml Methanol und entfernte die Kühlung, um den Dimethylether abdampfen zu lassen. Nach Abziehen alles Flüchtigen bei 12 Torr/Raumtemp. destillierte man den Rückstand. Bei 30-40°C Badtemp./10⁻³ Torr erhielt man 893 mg (48%) rötlich gefärbtes 41c, welches nach Feindestillation am Hochvakuum als eine bei ca. -10°C kristallin erstarrende, nun farblose Flüssigkeit anfiel.

IR (KBr): $\nu = 2949 \text{ cm}^{-1}$, 2905, 2865, 1467, 1445, 1280, 1261, 1247, 1225, 1148, 1062, 1017, 979, 913, 874, 834, 750, 716, 690, 627, 487.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.04 (s, 18 H, SiMe_3), 1.77 (s, 2 H, 7- H_2), 1.82 (s, 4 H, 3-, 4- H_2), 2.88 (s, breit, 2 H, 2-, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -2.78 (q, SiMe_3), 29.14 (t, C-3, -4), 37.50 (t, C-7), 44.38 (s, C-1, -6), 64.73 (d, C-2, -5).

MS (70eV): $m/e(\%)$ = 238(M^+)(5), 164(10), 150(15), 135(20), 122(5), 73(100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Si}_2$ (238.53):	Ber.	C	65.46	H	10.98
	Gef.	C	65.35	H	10.69

$\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{Si}_2$:	Ber.	238.157	Gef.	238.157	(MS).
---	------	---------	------	---------	-------

8.4. Erzeugung und Funktionalisierung von 1,7-Dilithiotricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (**12h**)

8.4.1. Tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (**12g**)

5.51 g (20.7 mmol) DBB, 150 mg (21.6 mmol) Lithium-Sand und 772 mg (7.27 mmol) **9** wurden nach a.A. 4 h umgesetzt, dann hydrolysierte man mit entgastem Methanol. Nach Abdampfen des Dimethylethers wurde destillativ aufgearbeitet. Man isolierte bei Raumtemp./ 10^{-2} Torr 603 mg (77%) des literaturbekannten¹¹⁷ **12g**.

8.4.2. 1,7-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan (**12i**)

3.00 g (11.3 mmol) DBB, 150 mg (21.6 mmol) Lithium-Sand und 325 mg (3.06 mmol) **9** wurden nach a.A. 4 h umgesetzt. Man fügte 1.23 g (11.3 mmol) Trimethylchlorsilan zu, wobei ein Farbwechsel von Rot nach Violett erfolgte, ließ noch 30 min bei -23°C rühren und arbeitete nach erfolgtem Abdampfen des Sol-

vens destillativ auf. Dabei erhielt man bei 50°C Badtemp./ 10^{-3} Torr 495 mg (64%) **12i** als farbloses Öl. Zur weiteren Reinigung wurde **12i** der Mikrospaltröhrkolonnen-Destillation unterzogen, bei der aber ähnlich siedende Verunreinigungen nicht entfernt werden konnten. Bei dem Versuch, **12i** der Gaschromatographie zu unterwerfen, zersetzte sich das Material undefiniert (Säule A, Standardbedingungen, Säulentemp. 200°C).

IR (KBr): ν = 2953 cm^{-1} , 2895, 2864, 1468, 1446, 1371, 1247, 847, 832, 744, 690.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.13 (s, 18 H, SiMe_3), 1.45 (s, 2 H, 8- H_2), 1.70 (m, 6 H, 3-, 4-, 5- H_2), 2.55 (m, 2 H, 2-, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -2.33 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 18.51 (t, C-4), 23.75 (t, C-3, -5), 46.11 (t, C-8), 58.71 (d, C-2, -6).

MS (70eV): $m/e(\%)$ = 252(M^+)(4), 179(3), 165(15), 149(17), 73(100), 59(10), 45(10).

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}_2$ (252.55):	Ber.	C	66.59	H	11.18
	Gef.	C	67.65	H	11.12

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{Si}_2$:	Ber.	252.173	Gef.	252.171	(MS).
---	------	---------	------	---------	-------

8.4.3. Tricyclo[4.2.0.0^{2,7}]octan-1,7-dicarbonsäure (**12j**)

3.00 g (11.3 mmol) DBB, 150 mg Lithium-Sand (21.6 mmol) und 411 mg (3.87 mmol) **9** wurden nach a.A. 4 h umgesetzt. In die **12h** enthaltende Lösung leitete man alsdann 5 min einen heftigen CO_2 -Strom ein. Nach Entfernen des Solvens nahm man in 75 ml 2 N Natronlauge auf und schüttelte diese Lösung dreimal mit je 50 ml Ether aus, um das DBB zu entfernen. Nach Versetzen mit 100 ml 9 N Salzsäure fiel die Disäure **12j** (486 mg; 63%) aus und wurde abgenutscht. Material vom Schmp. 263°C (unter Zersetzung) erhielt man durch Kristallisation aus Aceton.

IR (KBr): $\nu = 3436 \text{ cm}^{-1}$, 2940, 2597, 1697, 1465, 1420, 1273, 1201.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 1.45\text{--}1.95$ (m, 6 H, 3- H_2 , 4- H_2 , 5- H_2), 2.01 (s, 2 H, 8- H_2), 2.85 (m, 2 H, 2-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton- d_6): $\delta = 17.99$ (t, C-4), 21.14 (t, C-3, -5), 41.47 (s, C-1, -7), 49.61 (t, C-8), 60.49 (d, C-2, -6), 170.56 (s, CO_2H).

MS (70eV): m/e (%) = 178(7), 151(52), 133(78), 123(24), 105(100), 104(24), 91(24).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (196.20):	Ber.	C 61.22	H 6.17
	Gef.	C 61.53	H 6.19

8. 5. Umsatz von Bicyclo[1.1.0]butanen mit 14

8. 5. 1. Umsatz von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan (42) mit 14

1.00 g (10.7 mmol) 42 wurden zu der tiefgrünen Lösung von 14 in Dimethylether gegeben (175 mg, 25.2 mmol Li-Sand; 6.71 g, 25.2 mmol DBB) und 6 h bei -23°C gehalten. Nach Hydrolyse mit Methanol und destillativer Aufarbeitung konnte man 943 mg (94%) 42 reisolieren, wie durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe¹³² festgestellt wurde.

8. 5. 2. Umsatz von 1,1'-Bistricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptyl (43) mit 14

1.00 g (5.37 mmol) 43 wurden zu der tiefgrünen Lösung von 14 in Dimethylether gegeben (100 mg, 14.4 mmol Li-Sand; 3.87 g, 14.4 mmol DBB) und 6 h bei -23°C gerührt. Nach Hydrolyse mit Methanol und folgender Aufarbeitung konnte man nach Hochvakuumdestillation 863 mg (86%) 43 zurückisolieren, welches durch Spektrenvergleich mit authentischem Material

identifiziert wurde¹³³.

8. 6. 3,3'-Dilithio-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11s)

8. 6. 1. 3,3'-Bistrimethylsilyl-1,1'-bisbicyclo[1.1.1]pentyl (11q)

346 mg (1.18 mmol) 11p in 10 ml Ether wurden mit 3.0 ml (5.1 mmol) *t*-BuLi (Lösung in Pentan) bei -78°C versetzt. Man ließ auf Raumtemp. auftauen und rührte ca. 15 min. Nach Abkühlung auf -50°C wurden 856 mg (7.88 mmol) Trimethylchlorsilan zugespritzt. Man erwärmte auf Raumtemp., rührte noch 15 min und entfernte alles bei 12 Torr/Raumtemp. Flüchtige. Das Reaktionsgut wurde dreimal mit Pentan extrahiert. Die Extrakte filtrierte und befreite man vom Lösungsmittel. Der Rückstand wurde bei 45°C Badtemp./ 10^{-3} Torr sublimiert. Man isolierte 199 mg (61%) farblose Kristalle 11q vom Schmp. -111°C .

IR (KBr): $\nu = 2985 \text{ cm}^{-1}$, 2947, 2900, 2862, 1248, 1204, 921, 852, 835, 742.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.088$ (s, 18 H, SiMe_3), 1.48 (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -3.44$ (q, SiMe_3), 27.89 (s, C-3, -3'), 46.24 (s, C-1, -1'), 48.42 (m, C-2, -4, -5, -2', -4', -5').

MS (70eV): m/e (%) = 205(1), 175(3), 149(2), 147(2), 131(6), 91(2), 73(100).

8. 6. 2. 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentyl-3,3'-dicarbonsäure (11t)

1.15 g (3.94 mmol) 11p wurden bei -78°C in eine LiDBB-Lösung gegeben, die man aus 4.20 g (15.7 mmol) DBB und 254 mg (36.6

mmol) Lithium-Sand in ca. 50 ml THF generiert hatte. Man rührte nun 10 min bei -30°C , kühlte auf -50°C ab und leitete ca. 5 min einen kräftigen CO_2 -Strom in die Lösung ein, hydrolysierte unter Eiskühlung, setzte 250 ml Wasser zu und extrahierte dann etwa zehnmal mit je 50 ml Ether, um das THF zu entfernen. Nun versetzte man mit ca. 20 ml 9 N Salzsäure und nutschte den Niederschlag ab, wusch ausgiebig mit destilliertem Wasser und trocknete bei 40°C Badtemp./ 10^{-3} Torr. Man isolierte 840 mg (97%) **11t** (Schmp. $>320^{\circ}\text{C}$). Die weitere Reinigung gelang durch Lösen der Säure in 2 N Natronlauge und Aufbewahren der Lösung in einen Exsiccator, in dem ein Glas mit 5 N Salzsäure stand. Innerhalb einiger Tage fiel die mikrokristalline Disäure aus.

IR (KBr): $\nu = 3084\text{ cm}^{-1}$, 2989, 2919, 2883, 1702, 1635, 1414, 1222.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{OD}^-$): $\delta = 1.58$ (s, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'- H_2).

MS (70eV): m/e (%) = 131(39), 129(11), 117(26), 105(27), 93(26), 91(100).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (222.24):	Ber.	C	64.85	H	6.35
	Gef.	C	65.10	H	6.35

8. 7. Di-(3-methylbicyclo[1.1.1]pent-1-yl)keton (**51**)

13.1 g (63.0 mmol) **1v** wurden in ca. 100 ml Ether gelöst und bei -78°C mit 74 ml (126 mmol) einer *t*-BuLi-Lösung (1.7 M in Pentan) versetzt. Man ließ auf Raumtemp. auftauen, rührte ca. 40 min, kühlte auf -50°C ab und setzte 3.39 g (31.5 mmol) N,N-Dimethylcarbamoylchlorid, gelöst in ca. 20 ml Ether, zu. Nach Auftauen auf Raumtemp. arbeitete man wäbrig auf und destillierte den vom Solvens befreiten Rückstand. Bei ca. 25°C Badtemp./ 10^{-3} Torr gingen 4.36 g (73%) **51** über. Das Material erstarrte im Kolben zu einer Kristallmasse, die durch Umlösen aus Pentan weiter gerei-

nigt wurde (Schmp. 52°C).

IR (KBr): $\nu = 2966\text{ cm}^{-1}$, 2916, 2872, 1680, 1660, 1512, 1444, 1380, 1360, 1312, 1281, 1241, 1153, 1099, 1062, 832, 763.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ (s, 6 H, CH_3), 1.88 (s, 12 H, 2-, 4-, 5-, 2'-, 4'-, 5'- H_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.08$ (q, CH_3), 37.10, 43.19 (2 s, C-1, -1'; -3, -3', Reihenfolge unbekannt), 53.70 (m, C-2, -4, -5, -2', -4', -5'), 204.63 (s, CO).

MS (70eV): m/e (%) = 190(M^+)(1), 175(14), 147(11), 133(10), 109(15), 91(17), 81(100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}$ (190.03):	Ber.	C	82.06	H	9.54
	Gef.	C	81.89	H	9.26

9. 1-Bicyclo[1.1.1]pentylchlorcarben: Erzeugung und Umlagerung

9. 1. Umsetzung von **1r** mit Methyllithium

6.48 g (42.9 mmol) **1r** wurden bei -78°C langsam in 60 ml einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Ether gelöst, dann vorsichtig auf -18°C aufgetaut. Man hielt die Reaktionsmischung 15 min bei dieser Temperatur, bis die Gasentwicklung beendet war. Dann ließ man auf Raumtemp. auftauen und noch 2 h rühren. Um überschüssiges Methyllithium zu zersetzen, wurde bei -30°C durch Zutropfen von ca. 50 ml Wasser vorsichtig hydrolysiert. Man trennte die organische Phase ab und trocknete sie über Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Flüchtligen bei Raumtemp. und 50 Torr wurde alles bei 20°C Badtemp./1 Torr

Flüchtige in einen auf -78°C gekühlten Schlenk Kolben kondensiert und am Gaschromatographen weiter getrennt (Säule A, Standardbedingungen). Man erhielt so 1.84 g Rohmaterial. In einem typischen Trennexperiment wurden 297 mg dieser Mischung bei 110°C Säulentemp. am Gaschromatographen getrennt. Dabei konnte man 133 mg *1-Chlor-2-methylbicyclo[2.1.1]hexan* (**52b**) (bezogen auf den Gesamtansatz 875 mg, 16%) isolieren (Retentionszeit 25 min). Vorher wurde eine kleine Menge des relativ flüchtigen *Chlormethylbicyclo[1.1.1]pentans* (**1hh**) (22 mg, Gesamtansatz 139 mg, 2.8%, Retentionszeit 20 min), sowie bei 32 min Retentionszeit eine weitere Verbindung (26 mg, 164 mg Gesamtansatz, 3.1%) isoliert, deren spektroskopische Daten auf *1-Chlor-2-exo-methylenbicyclo[2.1.1]hexan* (**53**) deuteten.

Weitere Destillation des Rückstandes bei 20°C Badtemp./ 10^{-3} Torr lieferte 795 mg (11.2%) einer bei ca. 25°C schmelzenden, relativ empfindlichen Verbindung, dem *1,2-Dichlor-2-methylbicyclo[2.1.1]hexan* (**52a**). Erhöhte man die Badtemp. auf 70°C , so erhielt man 321 mg einer weiteren Fraktion, die sich allerdings nach ihrem ^{13}C -NMR-Spektrum aus mindestens einem Dutzend verschiedener Verbindungen zusammensetzte, und die aus diesem Grund nicht weiter untersucht wurde.

In einem zweiten Versuch wurden 1.00 g (6.62 mmol) **1r** in 10 ml Methyllithium wie oben zum Umsatz gebracht. Man ließ 2 h bei Raumtemp. reagieren und hydrolysierte mit D_2O . Nach Trennung am Gaschromatographen (Säule A, Standardbedingungen, 110°C Kolonnentemp.) fand man keinen Deuterium-Einbau in isoliertem **52b**.

In einem dritten Versuch wurden 1.00 g (6.62 mmol) **1r** bei -78°C in eine Lösung von 703 mg (32.0 mmol) Methyllithium in 10 ml THF- d_8 eingebracht. Nach üblicher Aufarbeitung mit D_2O und folgender Gaschromatographie wurde im isolierten **52b** kein Deuterium-Einbau gefunden.

1hh

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.78 (s, 6 H, 2-, 4-, 5- H_2), 2.50 (s, 1 H, 3-H), 3.44 (s, 2 H, CH_2Cl).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 27.44 (d, C-3), 44.29 (s, C-1), 49.50 (m, C-2, -4, -5).

52b

IR (KBr): ν = 2993 cm^{-1} , 2963, 2876, 1456, 1451, 1378, 1348, 1279, 1213, 1181, 1068, 1043, 980, 953, 910, 858, 736.

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.09 (d, J = 7 Hz, 3 H, CH_3), 1.22 (d von m, J = 11 Hz, 1 H, H-3), 1.58-1.65 (m, 1 H, vermutl. *exo*-H-6), 1.68-1.76 (m, 2 H, vermutl. *endo*-H-5, *endo*-H-6), 1.89 (q, J = 3.2 Hz, 1 H, vermutl. *exo*-H-5), 1.97 (d von d von m, J_1 = 11 Hz, J_2 = 8.2 Hz, 1 H, 3-H, vermutl. *syn* zur Methylgruppe), 2.08-2.18 (m, 1 H, 2-H), 2.44 (sept, J = 1.7 Hz, 4-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 16.28 (q, CH_3 , J_{CH} = 131 Hz), 32.62 (d, C-4, $J_{\text{C-H}}$ = 158 Hz), 36.43 (t, C-3, $J_{\text{C-H}}$ = 138 Hz), 37.63 (d, C-2, $J_{\text{C-H}}$ = 132 Hz), 42.39 (t, C-5, $J_{\text{C-H}}$ = 151 Hz), 48.93 (t, C-6, $J_{\text{C-H}}$ = 142 Hz), 68.47 (s, C-7).

MS (70 eV): $m/e(X)$ = 129 [M^+] (2), 117 (2), 115 (6), 95 (100), 91 (13), 89 (36), 79 (43).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}$ (129.61)	Ber.	C 64.36	H 8.49
	Gef.	C 65.27	H 8.43
C_7H_{11} :	Ber.	95.086	Gef. 95.088 (MS).

53

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.70 (m, 2 H, *endo*-5-H, *endo*-6-H), 2.11 (m, 2 H, *exo*-5-H, *exo*-6-H), 2.36 (m, 2 H, 3- H_2), 2.53 (m, 1 H, H-4), 4.87, 5.21 (2 m, 2 H, 7- H_2).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 30.41 (d, C-4), 34.69 (t, C-3), 48.98 (t, C-5, -6), 70.02 (s, C-1), 102.09 (t, C-7), 148.41 (s, C-2).

52a

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.76 (s, 3 H, CH_3), 1.81 (d von d, J_1 = 7.2 Hz, J_2 = 10.0 Hz, 1 H, *exo*-6-H), 1.99, 2.02 (2 m, J = 3.5 Hz, 2 H, *endo*-5-; *endo*-6-H), 2.12 (d von m, J = 12.2 Hz, 1 H, 3-H), 2.35-2.43 (m, 2 H, 3-, *exo*-5-H), 2.56 (sept, J = 1.71 Hz, 1 H, 4-H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 27.09 (q, CH_3), 31.63 (d, C-4), 45.37, 47.49 (2 t, C-5, C-6, Reihenfolge unbekannt), 46.61 (t, C-3), 73.07 (s, C-1), 74.17 (s, C-2). Zuordnung wurde durch INADEQATE gesichert.

MS (70eV): $m/e(\%)$ = 129(30), 123(13), 109(79), 93(100), 79(56).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{Cl}[\text{M}^+-\text{Cl}]$, Ber. 129.048 Gef. 129.047 (MS).

9.2. Umsetzung des Trichlormethylbicyclo[1.1.1]pentans (III) mit Methyllithium

1.60 g iff (8.63 mmol) wurden bei -78°C in 30 ml einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Ether gelöst. Man ließ auftauen, hydrolysierte vorsichtig, und entfernte alles bei Raumtemp. und 12 Torr Flüchtige. Der Rückstand wurde bei 25°C Badtemp./ 10^{-3} Torr destilliert. Man erhielt 883 mg (62%) 52a als Kristallmasse, die bei ca. 25°C schmolz.

9.3. 1,3-Dimethyl-2-oxabicyclo[3.1.0]hex-3-en-⟨6-spiro-2⟩-1-chlorbicyclo[2.1.1]hexan (56)

4.00 g (26.5 mmol) 1r wurden in ca. 30 ml frisch destilliertem 2,5-Dimethylfuran gelöst. Bei -10°C tropfte man 18 ml einer 1.6 M Lösung von Methyllithium in Ether zu, dabei setzte sofort lebhaft Gasentwicklung ein. Man ließ auf Raumtemp. auftauen und rührte die von ausfallendem Lithiumchlorid getrübe, hell-

braune Lösung noch 1 h weiter. Nach Hydrolyse arbeitete man dann destillativ auf und konnte nach Entfernen der Lösungsmittel und des Dimethylfurans bei 30°C Badtemp./ 10^{-3} Torr 1.68 g (30%) der Spiroverbindung 56 als halb feste Masse isolieren.

IR (KBr): ν = 2990 cm^{-1} , 2953, 2929, 2875, 1655, 1442, 1380, 1271, 1202, 1060, 960, 946, 849, 741.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.47 (q, J = 1.3 Hz, 1 H, 5-H), 1.71 (s, 3 H, CH_3 an C-3), 1.76 (d von d, J_1 = 1.3 Hz, J_2 = 0.7 Hz, 3 H, CH_3 an C-1), 1.91, 1.98 (2 d von d, J_1 = 6.2 Hz, J_2 = 9.6 Hz, 2 H, *exo*-5'-; *exo*-6'-H, Reihenfolge unbekannt), 2.03-2.07, 2.09-2.13 (2 m, 2 H, *endo*-5'-; *endo*-6'-H unbekannte Folge), 2.14 (unaufgelöstes d, 2 H, 3'- H_2), 2.57 (sept, J = 1.76 Hz, 1 H, 4'-H), 4.76 (m, J = 0.7 Hz, 1 H, 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.80, 14.44 (2 q, CH_3 an C-1 und an C-3, Reihenfolge unbekannt), 29.26 (d, $J_{\text{C-H}}$ = 170 Hz, C-5), 30.39 (t, $J_{\text{C-H}}$ = 133 Hz, C-3'), 31.14 (d, $J_{\text{C-H}}$ = 160 Hz, C-4'), 31.93 (s, C-6, spiro-C), 48.70, 50.29 (2 t, $J_{\text{C-H}}$ = 150 Hz, C-5'; -6', unbekannte Folge), 65.34 (s, C-1'), 71.20 (s, C-1), 98.29 (d, $J_{\text{C-H}}$ = 173 Hz, C-4), 154.40 (s, C-3).

MS (70eV): $m/e(\%)$ = 210(M^+)(16), 195(10), 175(100), 169(23),

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClO}$ (210.70): Ber. C 68.40 H 7.18

Gef. C 69.09 H 7.23

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClO}$: Ber. 210.081 Gef. 210.080 (MS).

9.4. Bicyclo[3.1.0]hexan-⟨6-spiro-2⟩-1-chlorbicyclo[2.1.1]hexan (57)

1.00g (6.62 mmol) 1r wurden in ca. 30 ml Cyclopenten vorgelegt und auf -20°C gekühlt. Dazu gab man 4.1 ml einer 1.6 M Methyllithium-Lösung in Ether und ließ auftauen. Aufarbeitung wie in

9.3. und präparative Gaschromatographie (Säule A, Standardbedingungen, Säulentemp. 200°C, Retentionszeit 21 min.) lieferte 144 mg (12%) der leicht verunreinigten Spiroverbindung **57** als farbloses Öl. Bei der Verunreinigung handelte es sich vermutlich um das isomere Abfangprodukt, es entstand aber nur zu einem kleinen Teil (Verhältnis ca. 1 : 8) und konnte deshalb weder weiter gereinigt noch charakterisiert werden.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07 (sext v m, J = 12 Hz, 2 H, 3-H₂), 1.41 (d von d, J₁ = 3.6 Hz, J₂ = 1.2 Hz, 2 H, 1-, 5-H), 1.49 (q, J = 1.2 Hz, 2 H, 2-, 4-H), 1.62 (d von d von d, J₁ = 12 Hz, J₂ = 9 Hz, J₃ = 1.2 Hz, 2 H, 2-, 4-H), 1.78 (d von d, J₁ = 2 Hz, J₂ = 3.8 Hz, 2 H, *endo*-5'-, *endo*-6'-H), 1.81-1.86 (m, 2 H, *exo*-5'-, *exo*-6'-H), 1.93 (m, J = 1 Hz, 2 H, 3'-H₂), 2.61 (sept, J = 1.8 Hz, 1 H, 4'-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.00 (d, C-1, -5), 23.76 (t, C-3), 26.01 (t, C-2, -4), 29.86 (t, C-3'), 32.49 (d, C-4'), 33.14 (s, C-6), 48.51 (t, C-5', -6'), 68.86 (s, C-1').

MS (70 eV): m/e(X) = 182[M⁺](3), 147(100), 131(23), 119(46), 105(80).

C₁₁H₁₅Cl: Ber. 182.086 Gef. 182.087 (MS).

9.5. Abfangversuche mit Phenanthren und Acenaphthylen

2.00 g (13.2 mmol) **1r** wurden mit ca. 7-10 g des Abfängers im ersten Versuch in Ether, im zweiten Versuch in THF vorgelegt. Dann tropfte man bei -10°C 8.2 ml einer 1.6 M Methyllithium-Lösung in Ether langsam zu. Man ließ auf Raumtemp. auftauen und rührte noch 2 h. Wäßrige Aufarbeitung, folgende Sublimation bei 120°C Badtemp./ 10⁻³ Torr lieferte immer nur wenige Milligramm eines farblosen, zähen Öls, das im ¹³C-NMR -Spektrum eine große Anzahl von Signalen zeigten.

9.6. Darstellung und Umsetzung des (Deuterodichlormethyl)-bicyclo[1.1.1]pentan

2.00 g (10.8 mmol) des nach Lit.34 dargestellten Trichlormethylbicyclo[1.1.1]pentans **11i** wurden mit 3.15 g (11.0 mmol) Tri-*n*-butylzinndeuterid 3 h in 20 ml Benzol bei Raumtemp. bestrahlt. Destillative Aufarbeitung lieferte 580 mg (35%) des [1'-D]-**1r**, welches anhand seines ¹H-NMR-Spektrums identifiziert werden konnte.

580 mg des [1'-D]-**1r** (3.81 mmol) wurden wie in 9.1. beschrieben, in 5 ml 1.6 M MeLi (in Ether) gelöst und aufgetaut. Es fand dabei keine sichtbare Gasentwicklung statt. Nach wäßriger Aufarbeitung trennte man unter Standardbedingungen am Gaschromatographen (Säule A, Standardbedingungen, Säulentemp. 110°C). Dabei wurde kein **52b** oder deuteriertes **52b** gefunden. Stattdessen zeigte das Chromatogramm das Auftreten eines komplexen Produktgemisches, welches hier nicht weiter untersucht wurde.

Anhang

1. Röntgenstrukturanalyse von 7

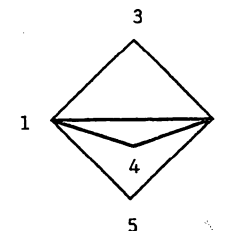
An 7 wurde von P. Sailer (ETH Zürich) eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

Die experimentellen Daten, die für die Lösung der Struktur von 7 wichtig waren, sind in Tab. 18 zusammengefaßt. Die Struktur wurde durch Anwendung der direkten Methoden mit Hilfe des Programmes SHELXS86 gelöst und mit der *least-squares*-Methode verfeinert. Die Messung erfolgte auf dem Nonius-Enraf-CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Molybdän- K_{α} -Strahlung.

Tab. 18. Daten zur Röntgenstruktur von 7

Molekülformel	C_5H_6
Molgew.	66.103
Meßtemperatur [K]	138
Schmelzpunkt [K]	263
Raumgruppe	$C2$
a [$\text{\AA}$]	18.228(5)
b [$\text{\AA}$]	10.883(3)
c [$\text{\AA}$]	11.109(3)
β [$^\circ$]	128.44(2)
Z	16
ρ ber. [Mgm^{-3}]	1.022
V [$\text{\AA}^3$]	2193.6
Kristallgröße [mm]	0.5 x 0.5 x 0.5
Anzahl der Reflexe gesammelt	2573
unabhängig	1267
beobachtet [$F > 3\sigma(F)$]	845
$2\sin\Theta/\lambda$ Bereich [$\text{\AA}^{-1}$]	1.10
R	0.038
R_w	0.017
Anzahl verf. Parameter	233

Atomnumerierung von 7 für die Röntgenstruktur:



Tab. 19. Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] der Röntgenstruktur bei 138 K. Werte in Klammern sind libration-korrigiert. Die mittlere Standardabweichung beträgt ca. 0.007 $\text{\AA}$ für die Bindungslängen und ca. 0.5 $^\circ$ für die Bindungswinkel.

	Molecule 1	Molecule 2		Molecule 1	Molecule 2
C(1)-C(2)	1.581(1.605)	1.549(1.593)	C(1)-C(2)-C(3)	58.8	59.7
C(1)-C(3)	1.519(1.555)	1.509(1.539)	C(1)-C(2)-C(4)	58.1	59.0
C(1)-C(4)	1.494(1.528)	1.495(1.532)	C(1)-C(2)-C(5)	57.9	59.0
C(1)-C(5)	1.494(1.530)	1.493(1.532)	C(2)-C(1)-C(3)	58.2	57.9
C(2)-C(3)	1.509(1.551)	1.481(1.518)	C(2)-C(1)-C(4)	58.0	58.4
C(2)-C(4)	1.493(1.525)	1.485(1.512)	C(2)-C(1)-C(5)	58.4	58.3
C(2)-C(5)	1.503(1.538)	1.482(1.522)	C(1)-C(3)-C(2)	63.0	62.4
Side C-C (mean)	1.502(1.538)	1.491(1.526)	C(1)-C(4)-C(2)	63.9	62.6
			C(1)-C(5)-C(2)	63.7	62.8
			C(3)-C(1)-C(4)	92.9	95.3
			C(3)-C(1)-C(5)	92.4	94.6
			C(4)-C(1)-C(5)	99.0	94.4
			C(3)-C(2)-C(5)	92.4	96.3
			C(3)-C(2)-C(4)	93.3	96.9
			C(4)-C(2)-C(5)	98.6	95.3

Tab. 20. Atompositionen und thermische Parameter in $\text{\AA}^2$ (Standardabweichung in Klammern) bei 138 K. Für die fehlgeordneten Moleküle 3 und 4 sind die Populations-Parameter (PP) mit aufgeführt.

Molecule 1

Atom	x/a	y/b	z/b	U^{11} (or U)	U^{22}	U^{33}
C(1)	.2160(3)	.0235	.2690(5)	.063(2)	.066(2)	.078(2)
C(2)	.2331(3)	-.0802(6)	.1888(5)	.072(2)	.062(2)	.076(2)
C(3)	.1355(3)	-.0370(6)	.1197(5)	.073(2)	.093(3)	.080(2)
C(4)	.2694(4)	.0481(6)	.2104(7)	.113(2)	.086(3)	.156(3)
C(5)	.2580(4)	-.0983(6)	.3445(6)	.093(2)	.094(3)	.074(2)
H(31)	.0924	-.0998	.1277			
H(32)	.1004	.0199	.0175			
H(41)	.3450	.0615	.2962			
H(42)	.2353	.1057	.1076			
H(51)	.3325	-.0996	.4424			
H(52)	.2143	-.1624	.3508			
				U^{12}	U^{13}	U^{23}
				.003(2)	.053(2)	-.001(2)
				.008(2)	.054(2)	.004(2)
				.010(2)	.042(2)	.012(2)
				-.022(2)	.108(2)	-.025(2)
				.039(2)	.043(2)	.017(2)

Molecule 2

C(1)	-.0530(3)	.2084(5)	.1809(5)	.053(2)	.067(2)	.048(2)
C(2)	.0408(3)	.2423(6)	.3384(5)	.053(2)	.069(2)	.059(2)
C(3)	-.0476(3)	.3022(6)	.2865(6)	.072(2)	.066(2)	.095(2)
C(4)	.0053(4)	.1135(6)	.3030(5)	.088(2)	.071(2)	.074(2)
C(5)	.0273(4)	.2614(6)	.1937(7)	.101(2)	.083(2)	.125(2)
H(31)	-.0781	.2738	.3409			
H(32)	-.0591	.3977	.2482			
H(41)	-.0220	.0779	.3600			
H(42)	.0413	.0468	.2826			
H(51)	.0638	.1989	.1699			
H(52)	.0193	.3562	.1539			
				-.008(2)	.022(2)	-.011(2)
				-.005(2)	.024(2)	-.013(2)
				.002(2)	.051(2)	-.005(2)
				.000(2)	.048(2)	-.003(2)
				-.014(2)	.087(2)	-.010(2)

Tab. 20 Fortsetzung

Molecule 3

Atom	x/a	y/b	z/c	U	PP
C(1)	.4985(6)	.4931(6)	.2034(8)	.067(2)	1.0
C(2)	.3003(3)	.4509(6)	.2820(5)	.066(2)	1.0
C(3)	.2737(8)	.546(1)	.346(1)	.099(3)	0.5
C(4)	.2238(9)	.368(1)	.244(2)	.119(3)	0.5
C(5)	.2444(7)	.515(1)	.129(1)	.113(3)	0.5
H(31)	.2975	.6382	.3473		0.5
H(32)	.2856	.5185	.4504		0.5
H(41)	.2335	.3314	.3443		0.5
H(42)	.2025	.3011	.1540		0.5
H(51)	.2631	.6102	.1282		0.5
H(52)	.2190	.4593	.0293		0.5

Molecule 3'

C(3')	.2215(7)	.404(1)	.129(1)	.091(3)	0.5
C(4')	.2745(8)	.581(1)	.251(1)	.100(3)	0.5
C(5')	.2564(7)	.422(1)	.353(1)	.098(3)	0.5
H(31')	.1996	.3080	.1201		0.5
H(32')	.2145	.4374	.0291		0.5
H(41')	.2981	.6405	.3484		0.5
H(42')	.2328	.3280	.3438		0.5
H(51')	.2328	.3280	.3438		0.5
H(52')	.2773	.4749	.4523		0.5

Táb. 20 Fortsetzung

Molecule 4

Atom	x/a	y/b	z/c	U	PP
C(1)	.0270(3)	.7632(6)	.2492(6)	.063(2)	1.0
C(2)	-.0158(4)	.6556(6)	.2760(7)	.084(2)	1.0
C(3)	-.0032(6)	.657(1)	.141(1)	.098(3)	0.6
C(4)	.0777(7)	.688(1)	.3870(9)	.109(3)	0.6
C(5)	-.0642(7)	.774(1)	.218(9)	.099(3)	0.6
H(31)	-.717	.6550	.0267		0.6
H(32)	.0455	.5849	.1620		0.6
H(41)	.0979	.7369	.4894		0.6
H(42)	.1316	.6297	.4018		0.6
H(51)	-.1253	.7784	.0980		0.6
H(52)	-.0647	.8316	.2977		0.6

Molecule 4'

C(3')	.0140(8)	.778(1)	.375(1)	.079(3)	0.4
C(4')	-.064(1)	.711(2)	.141(1)	.125(3)	0.4
C(5')	.074(1)	.645(1)	.306(2)	.099(3)	0.4
H(31')	.0758	.7712	.4944		0.4
H(32')	-.0428	.8360	.3487		0.4
H(41')	-.0712	.6670	.0458		0.4
H(42')	-.1188	.7768	.1089		0.4
H(51')	.0756	.5874	.2269		0.4
H(52')	.1363	.6401	.4263		0.4

2. Röntgenstrukturanalyse von 11c und von 11h

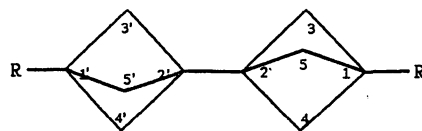
Die Messungen wurden von Dr. K. Polborn (Institut f. Organische Chemie der Universität München) auf dem Nonius-Enraf-CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Molybdän K_{α} -Strahlung durchgeführt.

Die Strukturen wurden nach der Patterson-Schweratom-Methode gelöst und nach der Differenz-Fourier-Synthese verfeinert.

Tab. 21. Daten zur Röntgenstruktur von 11c und 11h

	11c	11h
Molekülformel	$C_{12}H_{18}S_2$	$C_{12}H_{18}O_4S_2$
Molgew.	226.39	290.39
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a [Å]	5.828(2)	5.718(2)
b [Å]	9.329(1)	7.117(3)
c [Å]	12.014(2)	9.170(2)
α [°]	90.00(2)	72.22(2)
β [°]	101.56(3)	77.05(2)
γ [°]	90.00(2)	83.03(3)
Z	2	1
ρ ber. [Mgm ⁻³]	1.175	1.38
V [Å ³]	639.9(5)	348.7
Kristallgröße [mm]	0.50 x 0.30 x 0.12	0.38 x 0.30 x 0.13
Anzahl der Reflexe		
gesammelt	2049	2212
unabhängig	1749	2067
beobachtet [$F > 3\sigma(F)$]	1120	1037
$2\theta_{\max}$ [°]	60	74
μ [cm ⁻¹]	3.2	3.7
R	0.036	0.037
R_w	0.035	0.045
Anzahl verf. Parameter	100	118
Max. Restel.-Dichte [10 ⁻⁶ epm ⁻³]	1.9(4)	3.9(7)
Min. Restel.-Dichte [10 ⁻⁶ epm ⁻³]		

Atomnummerierung von **11c** ($R = SCH_3$) und **11h** ($R = SO_2CH_3$) für die Röntgenstruktur:



Tab. 22. Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] der Röntgenstruktur von **11c**

Table of Bond Distances in Angstroms

Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Distance =====
S	C1	1.784(2)	C2	C4	1.553(3)	C5	H6	0.96(2)
S	C6	1.795(3)	C2	C5	1.553(3)	C6	H9	1.00(4)
C1	C2	1.861(4)	C3	H1	1.01(2)	H1	H2	1.64(4)
C1	C3	1.548(3)	C3	H2	0.95(2)	H3	H4	1.66(3)
C1	C4	1.545(3)	C4	H3	0.99(3)	H5	H6	1.60(4)
C1	C5	1.544(3)	C4	H4	1.01(2)	H8	H9	1.46(4)
C2	C3	1.552(4)	C5	H5	1.00(3)	C2	C2	1.480(3)
C2	C2'	1.479(2)	C6	H7	0.921(3)	C6	H8	0.827(3)

Tab. 22 Fortsetzung

Bond Angles in Degrees				Bond Angles in Degrees			
Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====	Atom 1 =====	Atom 2 =====	Atom 3 =====	Angle =====
C1	S	C6	99.4(1)	C3	C2	C5	87.4(2)
S	C1	C2	177.7(2)	C4	C2	C5	87.3(2)
S	C1	C3	127.6(2)	C1	C3	C2	73.9(2)
S	C1	C4	134.4(2)	C1	C3	H1	117(1)
S	C1	C5	128.2(2)	C1	C3	H2	116(1)
C2	C1	C3	53.2(1)	C2	C3	H1	116(1)
C2	C1	C4	53.2(1)	C2	C3	H2	114(1)
C2	C1	C5	53.3(1)	H1	C3	H2	114(2)
C3	C1	C4	87.8(2)	C1	C4	C2	73.9(2)
C3	C1	C5	88.0(2)	C1	C4	H3	117(1)
C4	C1	C5	87.9(2)	C1	C4	H4	116(1)
C1	C2	C3	53.0(1)	C2	C4	H3	116(1)
C1	C2	C4	52.9(1)	C2	C4	H4	117(1)
C1	C2	C5	52.8(1)	H3	C4	H4	113(2)
C3	C2	C4	87.5(2)	C1	C5	C2	73.9(1)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

Tab. 23. Atompositionen von 11c (geschätzte Standardabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	B(A ²)
S	0.0368(1)	0.34011(8)	0.16101(5)	4.75(1)
C1	0.0269(4)	0.4084(2)	0.2986(2)	3.55(4)
C2	0.0071(4)	0.4740(2)	0.4427(2)	3.39(4)
C3	-0.0726(4)	0.5542(3)	0.3283(2)	4.12(5)
C4	-0.1086(4)	0.3375(3)	0.3821(2)	4.28(5)
C5	0.2323(4)	0.4313(3)	0.4002(2)	3.96(5)
C6	0.2493(5)	0.4602(4)	0.1234(2)	6.34(7)
H1	-0.246(4)	0.570(2)	0.304(2)	2.4(5)*
H2	0.020(4)	0.636(2)	0.320(2)	2.3(5)*
H3	-0.281(4)	0.339(2)	0.360(2)	2.3(5)*
H4	-0.045(4)	0.242(2)	0.415(2)	2.2(5)*
H5	0.346(3)	0.510(2)	0.395(2)	1.4(4)*
H6	0.314(3)	0.349(2)	0.434(2)	1.9(5)*
H7	0.219(5)	0.555(3)	0.134(3)	6.7(9)*
H8	0.261(5)	0.449(3)	0.056(2)	5.7(8)*
H9	0.412(5)	0.448(4)	0.169(3)	8(1)*

Starred atoms were refined isotropically.
Anisotropically refined atoms are given in the form of the isotropic equivalent displacement parameter defined as:

$$(4/3) * [a^2 B(1,1) + b^2 B(2,2) + c^2 B(3,3) + ab(\cos \gamma) B(1,2) + ac(\cos \beta) B(1,3) + bc(\cos \alpha) B(2,3)]$$

Tab. 24. Thermische Parameter von 11c [$\text{\AA}^2$] (Standardabweichungen in Klammern)

Table of General Displacement Parameter Expressions - U's

Name	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
S	0.0731(3)	0.0610(3)	0.0481(3)	-0.0072(3)	0.0166(2)	-0.0115(3)
C1	0.048(1)	0.043(1)	0.044(1)	0.002(1)	0.0101(8)	-0.0036(9)
C2	0.0396(9)	0.044(1)	0.045(1)	0.0042(9)	0.0095(8)	-0.0039(9)
C3	0.056(1)	0.049(1)	0.049(1)	0.010(1)	0.005(1)	-0.002(1)
C4	0.058(1)	0.053(1)	0.055(1)	-0.008(1)	0.0198(9)	-0.008(1)
C5	0.042(1)	0.061(1)	0.047(1)	0.006(1)	0.0076(9)	-0.002(1)
C6	0.091(2)	0.095(2)	0.061(1)	-0.018(2)	0.029(1)	0.001(2)

The form of the anisotropic displacement parameter is:

$$\exp[-2\pi i^2(h^2 a^2 U_{11} + k^2 b^2 U_{22} + l^2 c^2 U_{33} + 2hka b U_{12} + 2hla c U_{13} + 2klb c U_{23})]$$
 where a, b, and c are reciprocal lattice constants.

Root-Mean-Square Amplitudes of Thermal Vibration in Angstroms.

Atom	Min.	Int'med.	Max.	Atom	Min.	Int'med.	Max.
S	0.202	0.248	0.279	C4	0.214	0.218	0.264
C1	0.197	0.216	0.222	C5	0.201	0.217	0.251
C2	0.188	0.209	0.233	C6	0.221	0.283	0.335
C3	0.204	0.219	0.259				

Tab. 25. Bindungslängen [$\text{\AA}$] und Bindungswinkel [$^\circ$] der Röntgenstruktur von 11h

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Abstand
S1	O1	1.4361(4)	C3	C4	2.1558(7)
S1	O2	1.4363(4)	C3	C5	2.1540(7)
S1	C1	1.7620(4)	C4	C5	2.1618(8)
S1	C6	1.7532(5)	C3	H1	1.050(6)
C1	C2	1.8555(5)	C3	H2	1.016(6)
C1	C3	1.5482(6)	C4	H3	1.003(7)
C1	C4	1.5429(6)	C4	H4	0.984(6)
C1	C5	1.5527(6)	C5	H5	1.033(6)
C2	C2'	1.468(5)	C5	H6	1.015(7)
C2	C3	1.5559(6)	C6	H7	0.976(8)
C2	C4	1.5510(6)	C6	H8	0.948(7)
C2	C5	1.5676(6)	C6	H9	0.941(7)

Bond Angles in Degrees

Tab. 25 Fortsetzung

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Angle
O1	S1	O2	117.62(7)	C4	C1	C5	88.4(1)
O1	S1	C1	108.94(6)	C1	C2	C2	179.7(2)
O1	S1	C6	108.86(9)	C1	C2	C3	53.05(8)
O2	S1	C1	108.54(8)	C1	C2	C4	53.03(8)
O2	S1	C6	108.21(7)	C1	C2	C5	53.07(8)
C1	S1	C6	103.79(8)	C2	C2	C3	127.0(1)
S1	C1	C2	179.6(2)	C2	C2	C4	127.2(2)
S1	C1	C3	126.7(1)	C2	C2	C5	126.7(1)
S1	C1	C4	126.82(9)	C3	C2	C4	88.0(1)
S1	C1	C5	125.80(9)	C3	C2	C5	87.2(2)
C2	C1	C3	53.54(9)	C4	C2	C5	87.7(1)
C2	C1	C4	53.22(8)	C1	C3	C2	73.4(2)
C2	C1	C5	53.87(9)	C1	C3	C4	45.72(7)
C3	C1	C4	88.5(2)	C1	C3	C5	46.05(8)
C3	C1	C5	88.0(2)	C2	C3	C4	45.86(7)
C2	C3	C4	46.63(8)	C2	C3	C5	46.49(7)
C2	C3	C5	60.12(7)	C3	C3	C5	59.86(8)
C2	C4	C5	73.74(9)	C1	C5	C2	73.1(1)
C2	C4	C5	45.83(7)	C1	C5	C3	45.92(8)
C2	C4	C5	45.91(8)	C1	C5	C4	45.67(8)
C2	C4	C5	46.20(8)	C2	C5	C3	46.37(8)
C2	C4	C5	46.49(7)	C2	C5	C4	45.79(7)
C2	C4	C5	59.86(8)	C3	C5	C4	60.03(7)

Numbers in parentheses are estimated standard deviations in the least significant digits.

Tab. 26. Atompositionen von 11h (geschätzte Standardabweichung in Klammern)

Atom	x/a	y/b	z/c	B [$\text{\AA}^2$]
S1	-.38837(6)	.32833(5)	.31674(4)	2.590(6)
O1	-.3578(2)	.5335(2)	.2417(2)	4.48(3)
O2	-.6296(2)	.2652(2)	.3712(1)	4.24(3)
C1	-.2303(2)	.1951(2)	.189(1)	2.26(2)
C2	-.0651(2)	.0550(2)	.0539(1)	2.17(2)
C3	.0453(3)	.1808(2)	.1301(2)	3.20(3)
C4	-.2310(3)	-.0278(2)	.2149(2)	3.47(3)
C5	-.2593(3)	.2278(2)	.0185(2)	3.42(3)
C6	-.2414(3)	.2528(2)	.4753(2)	3.45(3)
H1	.141(3)	.101(2)	.218(2)	2.2(4)*
H2	.129(3)	.299(2)	.053(2)	2.6(4)*
H3	-.381(3)	-.089(3)	.217(3)	3.6(5)*
H4	-.152(3)	-.116(2)	.298(2)	2.2(4)*
H5	-.192(3)	.355(2)	-.062(2)	2.8(4)*
H6	-.418(3)	.192(2)	.004(2)	2.6(4)*
H7	.320(4)	.690(3)	.441(3)	3.4(5)*
H8	.079(3)	.713(2)	.561(2)	2.6(4)*
H9	.753(3)	.116(3)	.520(3)	3.3(5)*

* Verfeinerung erfolgte isotrop.

Tab. 27. Thermische Parameter von 11h [$\text{\AA}^2$] (geschätzte Standardabweichung in Klammern)

General Displacement Parameter Expressions - U's						
Name	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(1,2)	U(1,3)	U(2,3)
S1	0.0318(1)	0.0364(1)	0.0334(1)	0.0032(1)	-0.0022(1)	-0.0195(1)
O1	0.0834(9)	0.0314(5)	0.0515(6)	0.0073(5)	-0.0052(6)	-0.0163(4)
O2	0.0272(5)	0.0821(7)	0.0607(6)	-0.0008(5)	0.0017(5)	-0.0419(5)
C1	0.0280(6)	0.0310(5)	0.0283(5)	0.0001(5)	-0.0004(5)	-0.0148(4)
C2	0.0278(5)	0.0290(5)	0.0261(5)	-0.0016(5)	-0.0003(4)	-0.0124(4)
C3	0.0299(6)	0.0533(7)	0.0466(6)	-0.0050(6)	0.0013(5)	-0.0315(5)
C4	0.0564(9)	0.0340(6)	0.0366(6)	-0.0076(6)	0.0119(7)	-0.0165(5)
C5	0.0444(7)	0.0525(7)	0.0383(6)	0.0156(6)	-0.0124(6)	-0.0346(5)
C6	0.0424(8)	0.0571(8)	0.0366(6)	0.0042(7)	-0.0074(6)	-0.0238(5)

The form of the anisotropic displacement parameter is:
 $\exp[-2\pi i \{h2a2U(1,1) + k2b2U(2,2) + l2c2U(3,3) + 2hkabU(1,2) + 2hlaU(1,3) + 2klbcU(2,3)\}]$ where a, b, and c are reciprocal lattice constants.

3. Röntgenstruktur von 34a

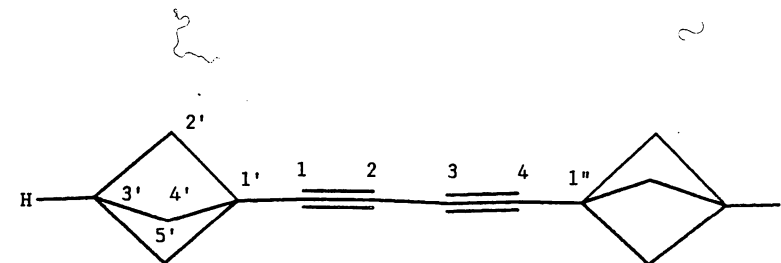
Die Messung wurde von Dr. K. Polborn (Institut für Organische Chemie der Universität München) auf dem Nonius-Enraf-CAD4-Einkristalldiffraktometer mit Molybdän K_{α} -Strahlung durchgeführt.

Die Struktur wurde mit den direkten Methoden (Programm MULTAN) gelöst und nach der Differenz-Fourier-Synthese verfeinert.

Tab. 28. Daten zur Röntgenstruktur von 34a.

Molekülformel	$C_{14}H_{14}$
Molgew.	182.27
Raumgruppe	Pa3 (205)
a [Å]	10.381(2)
b [Å]	10.381(2)
c [Å]	10.381(2)
$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	90
Z	4
ρ ber. [Mgm ⁻³]	1.082
V [Å ³]	1118.8
Kristallgröße [mm]	0.20 x 0.25 x 0.48
Anzahl der Reflexe gesammelt	1170
unabhängig	395
beobachtet [$F > 3\sigma(F)$]	276
$2\theta_{max}$ [°]	4 - 50
μ [cm ⁻¹]	0.565
R	0.0419
R _w	0.0296
Anzahl verf. Parameter	31
Max. Restel.-Dichte [10 ⁻⁶ epm ⁻³]	0.126
Min. Restel.-Dichte [10 ⁻⁶ epm ⁻³]	-0.190

Atomnumerierung von 34a:



Tab. 29. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] der Röntgenstruktur von 34a

Atom 1	Atom 2	Abstand	Atom 1	Atom 2	Abstand
C1	C2	1.187(3)	C2'	C3'	1.543(2)
C1	C1'	1.445(4)	C2'	H1	1.02(2)
C2	C2	1.381(4)	C2'	H2	1.04(2)
C1'	C2' ¹	1.555(2)	C3'	H3	1.00(2)
C1'	C3'	1.867(4)			

¹ per (kristallographischer) Symmetrie sind C2', C4' und C5' identisch, sodaß nur die Bindungen zu C2 numerisch auftauchen.

Tab. 29 Fortsetzung

Atom 1	2	3	Winkel	Atom 1	2	3	Winkel
C1'	C1	C2	180.0(0)	H1	C2'	H2	116.9(4)
C1	C2	C3	180.0(1)	H1	C2'	C3'	116(1)
C2'	C1'	C1	127.4(1)	H1	C2'	C1'	114.3(9)
C3'	C2'	C1'	74.2(2)	H3	C3'	C2'	126.8(1)
C3'	C1'	C1	180.0(0)	H3	C3'	C1'	180.0(0)

Tab. 30. Atompositionen von 34a

Atom	x/a	y/b	z/c
C1	.1044	.1044	.1044
C1'	.1848	.1848	.1848
C2	.0384	.0384	.0384
C2'	.1694	.1694	.1694
C3'	.2886	.2886	.2886
H1	.0900	.3549	.2636
H2	.1886	.3876	.1302
H3	.3443	.3443	.3443

Tab. 31. Thermische Parameter von 34a [$\text{\AA}^2$] (geschätzte Standardabweichungen in Klammern)

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C1	.0425(7)	.0425(7)	.0425(7)	-.0023(8)	-.0023(8)	-.0023(8)
C2	.0408(6)	.0408(6)	.0408(6)	-.0011(7)	-.0011(7)	-.0011(7)
C1'	.0495(7)	.0495(7)	.0495(7)	-.0067(8)	-.0067(8)	-.0067(8)
C2'	.073(2)	.0553(12)	.074(2)	-.0158(10)	-.0145(12)	-.0048(11)
C3'	.065(1)	.065(1)	.065(1)	-.018(1)	-.018(1)	-.018(1)
H1/H2	.0906(49)					
H3	.0702(95)					

Zusammenfassung

1. Aus dem Tetrahalocyclopropan 8 konnte mit Hilfe von Lithiumsand in Triglyme-Dekalin das [1.1.1]Propellan 7 erstmals im Gramm-Maßstab lösungsmittelfrei gewonnen werden.

In Zusammenarbeit mit P. Sailer (ETH Zürich) wurde die molekulare Struktur von 7 ermittelt. Der Versuch die Differenzelektronendichte in 7 zu ermitteln, um so Aussagen über die Natur der Zentralen Bindung von 7 zu gewinnen, scheiterte aufgrund von Kristallfehlordnungen, welche eine Lösung der Struktur mit größter Präzision nicht zuließen.

2. Die durch Radikalstarter ausgelöste Radikalkettenreaktion von einigen organischen Disulfiden 18 an 7 erbrachte neben den Monoaddukten 1 und neben polymerem Material auch die kopplungsdimeren, -trimeren und -tetrameren Bisthioether 11, 19 und 20 in Ausbeuten, die vom 18:7-Verhältnis abhingen. Während die Reduktion von 11b mit Lithium in Ethylamin zum Dithiol 11g führte, ließ sich der Kohlenwasserstoff 13a durch Reduktion von 11e gewinnen.

3. Die Röntgenstrukturanalyse von 11c und dem entsprechenden Bissulfon 11h zeigten als auffallendes Merkmal die vorhergesagte kurze Bindung zwischen C-1 und C-1'. Eine MNDO-Studie an unterschiedlich Brückenkopf-substituierten 1,1'-Bisbicyclo[1.1.1]pentan-Derivaten 11b und 11i-1 machte deutlich, daß die Struktur des Kohlenstoffgerüsts von 11 durch die Substituenten nur unbedeutend beeinflusst wird.

4. Umsatz von 7 mit einer Reihe organischer Halogenide unter Belichtung liefert in einer Radikalkettenreaktion die mono-

meren Addukte 1p-v sowie die Dimeren 11m-p. Die Halogenide zeigten sich in ihrer Reaktivität gegenüber 7 höchst unterschiedlich, Methyljodid und Bromoform reagierten deutlich schneller zu 1v und 1u als etwa 1,1-Dichlorethan oder -methan zu 1q und 1r. Auch wird in den beiden letzteren Fällen Addition lediglich an die C-H-Bindung des Halogenides beobachtet, während die Addition der beiden ersteren an die C-Hal-Bindung erfolgte. Mit 1,1,2-Tribrommethan reagiert 7 unter Bildung des synthetisch wertvollen Dimeren 11p in 43% Ausbeute.

5. Die wie in 4. beschrieben gewonnen Addukte 1p,q und 11m,n erweisen sich als ideale Vorläufer für die Acetylene 26 a-c und 27a,b, welche man durch doppelte Dehydrohalogenierung mit Natriumamid erhalten konnte. Analog wurde das trimethylenverbrückte Derivat 28 generiert.

Zur Synthese der Acetylene 31 und 32 mußte eine veränderte Strategie angewandt werden, welche zur Synthese von 1y und 12f führte, die wie oben durch Dehydrohalogenierung in die Zielmoleküle übergeführt wurden.

Eine Variante der Glaser-Kupplung machte aus 26 und 27 die gekoppelten Acetylene 34a,b und 35 in guten Ausbeuten zugänglich.

6. Die Photoelektronenspektren der Bicyclo[1.1.1]pentane 31 a und 1s zeigen eine große Aufspaltung (0.7 eV) zwischen den π -MOs der Ethinyl-Reste bzw. den 4p-Orbitalen der Bromatome. Dies wird auf eine starke Wechselwirkung zwischen den π -Systemen und dem σ -System des Bicyclo[1.1.1]pentan-Gerüsts zurückgeführt. Eine ebenfalls große Wechselwirkung zwischen π - und σ -System wird bei 11p festgestellt. Diese Befunde sind im Zusammenhang mit der Verwendung der Bi-

cyclo[1.1.1]pentyl-Einheit als Baustein für Oligomere und mit der Energieübertragung über größere molekulare Distanzen von Interesse.

7. Der Umsatz der [1.1.1]Propellane 7, 9, 10 und 39 mit dem Lithio-Biphenylid 14, einem sehr starken Reduktionsmittel, lieferte glatt die entsprechenden 1,3-Dilithioverbindungen 1aa, 12g, 40a und 41a. Diese konnten unschwierig zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen 1a, 12g, 40 b, sowie 41b hydrolysiert werden; auch mit CO₂ und Trimethylchlorsilan bildeten sich die entsprechenden Bisaddukte in Ausbeuten um 60%.

8. Durch Umsatz von 1r mit Methylolithium konnte das Bicyclo[1.1.1]pentylchlorcarben erzeugt werden. Nach Ringerweiterung zum hochgespannten Brückenkopfolefin 54 folgt die sehr schnelle Umlagerung in das Bicyclo[2.1.1]hexyliden 55, welches durch Reaktion mit Methylolithium und folgender Hydrolyse oder Chlorierung zu 52a,b reagierte. 55 wurde ebenso durch 2,5-Dimethylfuran oder Cyclopenten zu den jeweiligen [2+1]-Cycloaddukten 56 und 57 abgefangen, deren Stereochemie jedoch nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Versuchen, kristalline Abfangprodukte von 55 zu erhalten, war bisher wenig Erfolg beschieden.

Literaturverzeichnis

- 1) a) K.B. Wiberg, D.S. Connor, G. Lampman, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 531.
b) K.B. Wiberg, D.S. Connor, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4437.
- 2) K.B. Wiberg, V.Z. Williams, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 369.
- 3) Fußnote 8) in Ref. 2): Dr. M. Rifi, personal communication.
- 4) A. Padwa, E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6377.
- 5) A. Padwa, E. Shefter, E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3717.
- 6) A. Padwa, E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5674.
- 7) a) A. Padwa, E. Alexander, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1797.
b) A. Padwa, E. Alexander, M. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 456.
c) A. Padwa, W. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5852.
- 8) E.C. Alexander, J. Ulliana, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4324.
- 9) E.C. Alexander, T. Tom, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1741.
- 10) E.C. Alexander, J. Ulliana, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1551.
- 11) E.C. Alexander, J. Ulliana, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5644.
- 12) K.B. Wiberg, V.Z. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3373.
- 13) K.B. Wiberg, R.A. Fenoglio, V.Z. Williams, R.W. Ubersax, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 568.
- 14) R. C. Fort, P.v.R. Schleyer, *Advan. Alicyclic. Chem.* **1966**, *2*, 284.
- 15) a) S.J. Cyvin, I. Elvebredd, G. Hagen, B. Andersen, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2*, 556.
b) J.F. Chiang, S.H. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1614.
c) A. Almeningen, B. Andersen, B. A. Nyhus, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 1217.
d) K.W. Cox, M.D. Harmony, *J. Mol. Spectroscopy* **1970**, *36*, 34.

- 16) a) E.W. Della, C.H. Schiesser, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 3869.
b) E.W. Della, P.M.W. Gill, C.H. Schiesser, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4354.
- 17) J. Chandrasekhar, P.v.R. Schleyer, H.B. Schlegel, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3393.
- 18) J. Meinwald, W. Szkrybalo, D.R. Dimmel, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 731.
- 19) F.T. Bond, C.Y. Ho, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1421.
- 20) E.W. Della, P.E. Pigou, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 862.
- 21) E.W. Della, E. Cotsaris, P.T. Hine, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4131.
- 22) R. Srinivasan, K.H. Carlough, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4932.
- 23) D.E. Applequist, T.L. Renken, J.W. Wheeler, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4985.
- 24) D.E. Applequist, J.W. Wheeler, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3411.
- 25) E.W. Della, J. Tsanaktsidis, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 2061.
- 26) a) K.B. Wiberg, F.H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5239.
b) K.B. Wiberg, W.P. Dailey, F.H. Walker, S.T. Waddell, L.S. Crocker, M. Newton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7247.
c) L. Hedberg, K. Hedberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7257.
- 27) K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6410.
- 28) J. Belzner, B. Gareiß, K. Polborn, W. Schmid, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1509.
- 29) K.B. Wiberg, J. Wendoloski, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5679.
- 30) K.B. Wiberg, R.A. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3395.
- 31) a) K.B. Wiberg, S.T. Waddell, K. Laidig, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 1553.
b) K.B. Wiberg, S.T. Waddell, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 151.

- 32) T.B. Patrick, K.K. Johri, D.H. White, W.S. Bertrand, R. Mokhtar, M. R. Kilbourn, M. Welch, *Can. J. Chem.* 1986, 64, 138.
- 33) J. Belzner, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* 1987, 3099.
- 34) K.B. Wiberg, S.T. Waddell, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2194.
- 35) P. Kaszynski, J. Michl, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 4593.
- 36) P. Kaszynski, J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 5225.
- 37) A. C. Friedli, P. Kaszynski, J. Michl, *Tetrahedron Lett.* 1989, 455.
- 38) K. Hassenrück, G. S. Murthy, V. M. Lynch, J. Michl, *J. Org. Chem.* 1990, 54, 1013.
- 39) A. D. Schlüter, *Polymer Commun.* 1989, 30, 34.
- 40) H. Bothe, A. D. Schlüter, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1988, 9, 529.
- 41) a) A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* 1988, 100, 283.
b) A. D. Schlüter, *Macromolecules* 1988, 21, 1208.
- 42) K. Opitz, A. D. Schlüter, *Angew. Chem.* 1989, 101, 513.
- 43) G. Szeimies, in A. de Meijere, S. Blechert, *Strain and its Implications in Organic Chemistry*, NATO ASI Serie, Bd. 273, Kluwer, Dordrecht 1989, S. 361.
- 44) K. B. Wiberg, S. T. Waddell, *Tetrahedron Lett.* 1988, 289.
- 45) R. E. Robinson, J. Michl, *J. Org. Chem.* 1989, 54, 2051.
- 46) a) M. D. Newton, J. M. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 773.
b) K. B. Wiberg, R. F. W. Bader, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 985.
- 47) D. R. Whitman, J. F. Chiang, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 1126.
- 48) J. M. Lehn, G. Wipff, *Chem. Phys. Lett.* 1972, 15, 450.
- 49) J. L. Franklin, *Ind. Eng. Chem.* 1959, 41, 1070.
- 50) W. L. Jorgensen, L. Salem, *Orbitale organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim 1974, 237.
- 51) E. Kochanski, J. M. Lehn, *Theor. Chim. Acta* 1969, 14, 281.

- 52) R. Hoffmann, R. B. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 5699.
- 53) K. B. Wiberg, *Tetrahedron Lett.* 1985, 599.
- 54) J. E. Jackson, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 591.
- 55) N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, D. H. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* 1971, 93, 1637.
- 56) W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1981, 103, 1891.
- 57) Z. B. Maksid, K. Kovacevic, M. Eckert-Maksid, *Tetrahedron Lett.* 1975, 101.
- 58) N. C. Baird, *Tetrahedron* 1970, 26, 2185.
- 59) M. Barfield, S. E. Brown, E. D. Canada, N. D. Ledford, J. L. Marshall, S. R. Walther, E. Yakali, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 3355.
- 60) M. Barfield, E. W. Della, P. E. Pigou, S. R. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, 104, 3549.
- 61) M. Barfield, J. C. Facelli, E. W. Della, P. E. Pigou, *J. Magn. Res.* 1984, 59, 282.
- 62) E. W. Della, P. E. Pigou, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1085.
- 63) E. W. Della, B. Kasum, K. P. Kirkbride, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 2746.
- 64) E. W. Della, H. Gangodawila, P. E. Pigou, *J. Org. Chem.* 1988, 53, 592.
- 65) M. Barfield, E. W. Della, P. E. Pigou, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 5051.
- 66) B. Mallard, J. C. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 900.
- 67) J. R. Bews, C. Glidewell, J. C. Walton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, 1982, 1147.
- 68) M. Ohsaku, A. Imamura, K. Hirao, T. Kawamura, *Tetrahedron* 1979, 35, 701.

- 69) a) J. Belzner, U. Bunz, K. Semmler, G. Szeimies, K. Opitz, A.-D. Schlüter, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 397.
b) P. Sailer, J. Belzner, U. Bunz, G. Szeimies, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 2100.
c) P. Sailer, Publikation in Vorbereitung.
d) P. Coppens, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 33.
- 70) K. Wüthrich, S. Meiboom, C. C. Snyder, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 230.
- 71) a) *High Resolution NMR Spectra Catalogue*; Varian Associates, Palo Alto, **1962**, S. 109.
b) S. H. Grover, J. B. Stothers, *Can. J. Chem.* **1975**, *53*, 589.
- 72) a) C. N. Banwell, N. Sheppard, *Mol. Phys.* **1960**, *3*, 351.
b) A. C. Rojas, J. K. Crandall, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2226.
- 73) A. Godt, *Diplomarbeit*, München **1988**.
- 74) P. Dietz, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 1938.
- 75) A. Maercker, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1016.
- 76) P. v. R. Schleyer, M. Bremer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1264, und bes. dort zit. Lit.
- 77) C. Rühhard, H.-D. Beckhaus, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *130*, und dort zit. Lit.
- 78) R. A. Alden, J. Kraut, T. G. Traylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 74.
- 79) O. Ermer, J. Lex, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 455, und dort zit. Lit.
- 80) U. Bunz, K. Polborn, H.-U. Wagner, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1785.
- 81) s. Einleitung dieser Arbeit und dort zit. Lit.
- 82) O. Ermer, P. Bell, J. Schäfer, G. Szeimies, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 503.
- 83) R. Gilardi, M. Maggini, P. E. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7273
- 84) J. Schäfer, K. Polborn, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 2263.

- 85) M. S. J. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4899, 4907.
- 86) Bei den Strukturberechnungen von 13n und 13k wurde für die Aminogruppe planare Koformation angenommen.
- 87) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, London **1985**, S. 122 ff.
- 88) s. a. Einleitung.
- 89) J. Belzner, *Dissertation*, München **1988**, 64-72.
- 90) C. Walling, *Free Radicals in Solution*, J. Wiley and Sons, London **1957**, Kap. 6, S. 240-273.
- 91) C. Walling, *Free Radicals in Solution*, J. Wiley and Sons, London **1957**, S. 35 f.
- 92) J. March, *Advanced Organic Chemistry*, J. Wiley and Sons, London **1985**, S. 23 f.
- 93) C. Walling, *Free Radicals in Solution*, J. Wiley and Sons, London **1957**, S. 257.
- 94) M. S. Karasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *Science* **1945**, *102*, 128.
- 95) M. N. P. Kormali, *Dissertation* in Vorbereitung.
- 96) a) Umwandlung einer Keto- in eine Dichlor- bzw. Chlorvinyl-Gruppe s. R. Stroh in E. Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. V/3, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart **1962**, S. 912-920.
b) Umwandlung einer 1,1-Dichlorverbindung durch starke Basen in ein Alkin s. V. Jäger in E. Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. V/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1977**, S. 122-158.
- 97) R. Appel, M. Halstenberg, in J. Cadogan, *Organophosphorus Reagents in Organic Chemistry*, Academic Press, London **1979**, S. 387-437.
- 98) J. Belzner, *Dissertation*, München **1988**.
- 99) Glaser, *Chem. Ber.* **1869**, *2*, 422.
- 100) A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, *27*, 3320.

- 101) U. Bunz, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 2087.
- 102) W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)*, **1955**, 241, 1055.
- 103) a) R. Hoffmann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 1.
b) H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 281.
- 104) a) R. Gleiter, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 770.
b) M. N. Paddon-Row, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 245.
- 105) T. Koopmans, *Physica*, **1934**, 1, 104.
- 106) a) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley- Interscience, London 1970.
b) P. Bischof, J. A. Hashmall, E. Heilbronner, V. Hornung, *Helv. Chim. Acta*, **1969**, 52, 1745.
c) W. Grimme, L. Schuhmacher, R. Gleiter, K. Gubernator, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 98.
- 107) a) E. Honegger, T. Urbanek, H.-D. Martin, *Helv. Chim. Acta*, **1985**, 68, 23.
b) E. Honegger, N. Hess, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2927.
c) E. Honegger, N. Hess, H.-D. Martin, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 187.
- 108) R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, G. Szeimies, U. Bunz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 418.
- 109) J. A. Hashmall, E. Heilbronner, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 320.
- 110) M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan, in F. Liebman, A. Greenberg, *Modern Models of Bonding and Delocalization*, VCH, Weinheim 1988, S. 115 ff, und dort zit. Lit.
- 111) A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 138, 1.
- 112) W. Schlenk, E. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1928**, 463, 1.
- 113) a) M. J. Goldstein, T. T. Wenzel, G. Whittaker, S. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2669.
b) M. J. Goldstein, T. T. Wenzel, *J. Chem. Soc. Chem.*

- Commun.* **1984**, 1654.
- 114) P. K. Freeman, L. L. Hutchinson, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 1924.
 - 115) U. Bunz, G. Szeimies, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 651.
 - 116) P. P. Power, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 147.
 - 117) J. Belzner, Dissertation, *München 1988*, 127 f.
 - 118) N. L. Holy, *Chem. Rev.* **1974**, 74, 243.
 - 119) J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6848.
 - 120) R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, G. Szeimies, J. Belzner, K. Lehné, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 636.
 - 121) P. v. R. Schleyer, A. J. Kos, E. Kaufmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7617.
 - 122) R. Tassoni, *Dissertation in Vorbereitung, München*.
 - 123) a) R. Keese, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 528.
b) G. Köbrich, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 464.
 - 124) a) P. E. Eaton, K. L. Horffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1321.
b) P. E. Eaton, A. J. White, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1321.
c) N. Chen, M. Jones Jr., *Tetrahedron Lett.* **1989**, 6969.
 - 125) a) *William von Ockham*^{125b} (auch *Occam*) wurde um 1280 in Ockham, nahe London geboren. Er trat dem Franziskanerorden bei und studierte in Oxford, wo er 1319 seinen Magister der Theologie erwarb. Seine philosophischen und theologischen Schriften führten zum Zerwürfnis mit Papst Johannes XXII. Daraufhin floh Ockham nach Deutschland, wo ihn der Papst exkommunizierte. Er starb 1349 an der Pest. Seine letzte Ruhestätte fand er in München.
Das als *O.'s Razor* bekanntgewordene Prinzip beinhaltet folgende Aussage: Vielfalt soll nicht ohne Notwendigkeit angenommen werden; und: was mit weniger Annahmen erklärt werden kann, ist vergeblich mit mehreren erklärt.

- b) The Encyclopedia of Philosophy, The Macmillan Co. and The Free Press, New York 1967, Band 8, S. 307.
- 126) W. Kirmse, B. v. Wedel, *Liebigs Ann. Chem.* **1963**, 666, 1.
- 127) L. Friedman, R. J. Honour, J. G. Berger, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 4640.
- 128) R. Huisgen, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3053,
- 129) a) J. K. Crandall, L. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 89, 4526.
b) J. K. Crandall, L. C. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 89, 4527.
- 130) M. S. Baird, B. C. Reese, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 523.
- 131) a) W. Bunge in E. Müller, *Methoden der Organischen Chemie* Bd., I/2, Georg Thieme Verlag Stuttgart 1959.
b) A. Weiss, E. S. Proskauer in *Techniques of Chemistry*, Bd. 7, Interscience, New York 1955.
- 132) W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merrit, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2017.
- 133) R. Römer, J. Harnisch, A. Röder, A. Schöffner, G. Szeimies, G. Germain, J. M. Arrietta, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 924.

Lebenslauf

Geburtsdatum:	22. 02. 1963
Geburtsort:	Neheim-Hüsten, jetzt Arnsberg
Eltern:	Friederike Bunz, geb. Mayer, Kauffrau Eduard Bunz kaufm. Angestellter
Schulbesuch:	1969-1970 Paul-Gerhard-Volksschule, Werl 1970-1973 Grundschule Moosfelde, Neheim 1973-1974 Franz-Stock-Gymnasium, Neheim 1974-1975 Waldorfschule Hamborn, Borchon 1975-1978 Nordsee-Gymnasium, St. Peter-Ording 1978-1979 Landesschule zur Pforte, Meinerzhagen 1979-1982 Gisela-Gymnasium, München Juni 1982 Hochschulreife
Studium:	1982-1987 Chemiestudium an der LMU München Mai 1985 Vordiplom-Prüfung Mai 1987 Hauptdiplom-Prüfung Juli 1987 - Anfertigung einer Diplomarbeit unter Dezember 1987 Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München Februar 1988 - Anfertigung einer Doktorarbeit unter Mai 1988 Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie 1990 der Universität München
Beruflicher Werdegang:	Juli 1987 - Hilfskraft am Institut für Organische Januar 1988 Chemie der Universität München ab Februar 1988 Vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität München