

Bredt-Verbindungen und Bredt-Regel

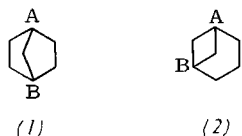
Von Gert Köbrich^[*]

Herrn Professor Theodor Wieland zum 60. Geburtstag gewidmet

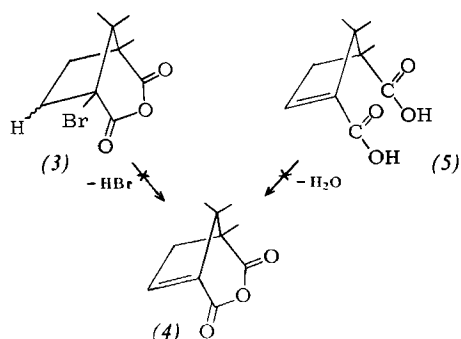
Die Bredt-Regel^[**], in früheren Dezennien vor allem als aussonderndes Kriterium bei Strukturzuordnungen bewährt, wurde in den vergangenen Jahren zum Stimulans für Bemühungen um die Synthese gespannter bicyclischer Systeme mit einer Brückenkopfdoppelbindung. Auf der Grundlage der in solchen Systemen wirksamen Ringspannungskräfte wird eine erweiterte Bredt-Regel diskutiert. Die von dieser Regel betroffenen „Bredt-Verbindungen“, zu denen auch bicyclische Systeme gehören, die bisher nicht unter diesem Aspekt gesehen wurden (z. B. überbrückte Methylen-cyclopropane), bilden ein klar umrissenes, interessantes Feld innerhalb der Chemie hochgespannter cyclisch-ungesättigter Kohlenwasserstoffe.

1. Einleitung

Nach der von *Bredt* aufgestellten und nach ihm benannten Regel kann „in Systemen der Camphan- und Pinanreihe, sowie in ähnlich konstituierten Verbindungen (1), (2), von den Verzweigungsstellen A und B der Kohlenstoffbrücke (den Brückenköpfen) eine Kohlenstoffdoppelbindung nicht ausgehen“^[1].



Ein experimenteller Befund, der *Bredt* diese Erkenntnis kurz nach der Jahrhundertwende eingab, sei hier skizziert^[2]: Zum einen mißlang der Versuch zur Dehydrobromierung des Anhydrids (3), der sich am zugehörigen Dicarbonsäureester glatt verwirklichen ließ, zum anderen erwies sich die ungesättigte Dicarbonsäure (5) als unfähig, ihr inneres Anhydrid (4) auszubilden, während gesättigte Analoga diese Cyclisierung sehr leicht eingingen. Den Widerstand gegen die Bildung von (4) und verwandten Bicyclen führte *Bredt* zutreffend auf die Ringspannung zurück, die sich



[*] Prof. Dr. G. Köbrich
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
3 Hannover, Schneiderberg 1 B
Nach einem Vortrag in Regensburg am 3. Juli 1972.

[**] Der altentworfene, aber noch übliche Terminus „Bredtsche Regel“ wird hier durch „Bredt-Regel“ ersetzt, der sich heutigem Sprachgebrauch anpaßt [vgl. Hofmann-Eliminierung, Claisen-Umlagerung, Schmidt-Reaktion, Woodward-Hoffmann-Regel].

als Folge der im Vergleich mit normalen Olefinen zwangsläufig verzerrten Geometrie der Kohlenstoffdoppelbindung am Brückenkopf einstellen mußte.

Wie richtig *Bredts* These war, zeigte sich schon bald sehr eindrucksvoll an der Tatsache, daß sich alle früheren, seinem Postulat entgegenstehenden Strukturzuordnungen als revisionsbedürftig erwiesen^[3]. Die Bredt-Regel diene daher zunächst – und dient noch immer – als aussonderndes Kriterium bei Konstitutionsermittlungen ungesättigter bicyclischer Verbindungen. Diesen heute vornehmlich historisch interessanten Aspekt werden wir hier nicht weiter verfolgen, zumal er von *Fawcett*^[4] in einer Übersicht über die bis 1950 erschienene Literatur ausführlich dargestellt worden ist.

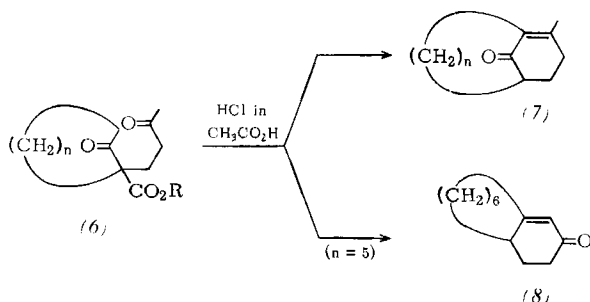
Als interessant und zukunftsreich erwies sich ein anderer Gesichtspunkt^[5,6]: Verhindert die Ringspannung die Ausbildung einer Doppelbindung am Brückenkopf der Bicyclen (1) und (2), so gilt dies sicher auch für niedergliedrige Verbindungen, etwa für das Bicyclo[2.1.1]hexan-System – es gilt aber nicht uneingeschränkt für die höheren Homologen von (1) und (2), denn bei hinreichend großer Ringgliederzahl lassen sich Brückenkopfolefine am Molekülmodell durchaus spannungsfrei konstruieren. Damit erhebt sich die Frage, inwieweit die Bredt-Regel auf die höheren Homologen von (1) und (2) übertragbar sei, oder umgekehrt formuliert: ab welcher Ringgröße sie nicht mehr gelte. So gesehen wandelte sich die Regel vom Faktum zur Problemstellung und vom Hilfsmittel der Strukturuntersuchung zum Forschungsgegenstand, dessen Aktualität eine Reihe von Arbeiten aus neuester Zeit bezeugt. Es wäre freilich nicht angebracht, die so umrissene Problemstellung isoliert zu betrachten. Sie ist Teil der umfassenderen Chemie gespannter Ringsysteme und mit dieser eng verwoben. Die folgenden Ausführungen beabsichtigen, die Bredt-Regel in diesen größeren Zusammenhang hineinzustellen.

2. Isolierbare Brückenkopfolefine

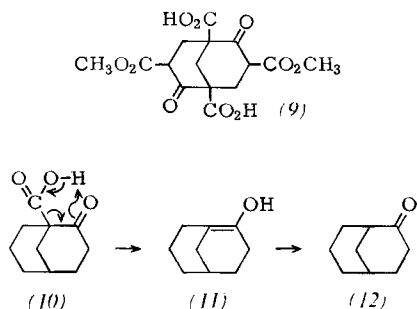
Der Geltungsbereich der Bredt-Regel – im Sinne unserer Problemstellung – läßt sich nur durch den negativen Beweis abstecken: Die geglückte Darstellung eines Bicyclo-

[x.y.z]alk-1-ens zeigt, daß die Regel für diese Verbindung nicht gilt – ein mißlungener Versuch aber nicht unbedingt das Gegenteil. Die Aussagekraft eines Experiments hängt damit entscheidend von der geschickten Wahl der Versuchsbedingungen, insbesondere des „richtigen“ Syntheseweges, ab: Eine hochgespannte Verbindung wird sich nur bilden, wenn eine genügend energiereiche, irreversibel und eindeutig abreagierende Vorstufe zur Verfügung steht, und ihre Isolierung wird nur beim Fehlen von Folgereaktionen gelingen.

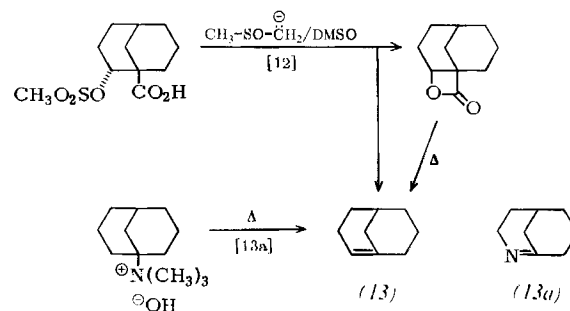
Erste Versuche zu einer Grenzziehung unternahmen 1948/49 *Prelog et al.*^[7] bei der intramolekularen Aldolkondensation der Verbindungen (6). Aus den Homologen mit $n > 5$ entstanden glatt die Verbindungen (7) mit einer Brückenkopfdoppelbindung; mit $n = 5$ wurde außer (7) in einer Ausweichreaktion auch (8) gebildet, und mit $n < 5$ wurde kein (7) mehr erhalten.



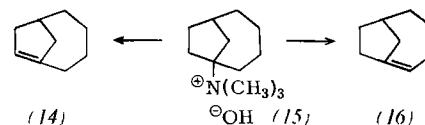
Für vergleichende Betrachtungen ist es nützlich, die Summe $x + y + z$ der Brückenglieder eines Bicyclo[x.y.z]alk-1-ens nach *Fawcett*^[4] mit „S“ zu bezeichnen. Ferner wird im folgenden die Ziffer für die Brücke, die die Brückenkopfdoppelbindung enthält, mit einem Querstrich versehen. Die Verbindung (7), $n = 5$, für die nach *Prelog et al.* die Bredt-Regel nicht mehr gilt, ist demnach ein [5.3.1]-System mit $S = 9$. Daß auch kleinere Bicyclen mit einer Brückenkopfdoppelbindung, so die [3.3.1]-Verbindung (13), mit $S = 7$, zumindest kurzfristig lebensfähig sind, ließ schon die glatte Decarboxylierung von bicyclischen β-Ketosäuren wie (9)^[8] und (10)^[9] vermuten.



Nach der gültigen Vorstellung über den Decarboxylierungsmechanismus von β-Ketosäuren^[10] sollten hierbei Enole mit dem Ringgerüst (11) durchlaufen werden. In die gleiche Richtung wies der dreifache H/D-Austausch am Keton (12) in basischem Medium^[11]. 1967 glückte dann in den Arbeitskreisen von *Marshall*^[12] und *Wiseman*^[13a] die Darstellung des stabilen Bicyclo[3.3.1]non-1-ens (13) auf den drei skizzierten Wegen. Auch das Azanaloge (13a) ist inzwischen bekannt^[14].



Wenig später gelang auch die Synthese der zu (13) isomeren [4.2.1]- und [4.2.1]-Systeme (14) bzw. (16). Die



Hofmann-Eliminierung an (15) ergab in kinetischer Produktsteuerung das mutmaßlich thermodynamisch instabilere (14) in höherer Ausbeute als (16)^[13b].

3. Zusammenhänge zwischen Struktur und Ringspannung

Die Kohlenwasserstoffe (13), (14) und (16) markieren gegenwärtig die untere Grenze stabiler Brückenkopfolefine. Freilich sind damit nicht generell Verbindungen mit $S = 7$ aus dem Geltungsbereich der Bredt-Regel entlassen. Die Brückengliederzahl S charakterisiert nämlich die Ringspannung nur unvollständig. Sie eignet sich zu Vorhersagen über Spannung und Stabilität nur bei Betrachtung ähnlicher (homologer) Bicyclen. Es könnte sogar Brückenkopfolefine geben, die beständiger sind als andersartig strukturierte Bicyclen mit größerem S . Ein weiterer bestimmender Faktor ist bei vorgegebenem S die Größe der Einzelbrücken. Ferner kommt es darauf an, ob bei festliegendem Ringskelett die Brückenkopfdoppelbindung einer größeren oder einer kleineren Brücke angehört. Aus Modellbetrachtungen lassen sich für Bicyclen folgende Regeln ableiten, die freilich immer noch keinen lückenlosen Vergleich gestatten:

Regel A. Bei Homologen mit variablem S ist die Ringspannung um so größer, je kleiner S ist^[4].

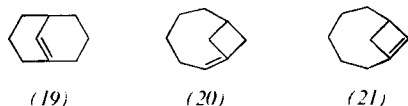
Regel B. Bei vorgegebenem S ist die Ringspannung um so größer, je kleiner der größere von den beiden Ringen ist, dem die Brückenkopfdoppelbindung *endocyclisch* angehört^[13] (Erläuterung und Begründung siehe Abschnitt 7).

Regel C. Bei einem vorgegebenen bicyclischen Ringskelett ist die Ringspannung um so größer, je kleiner die Brücke ist, der die Brückenkopfdoppelbindung angehört.

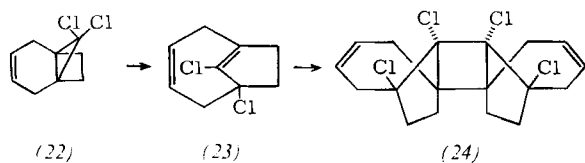
Aus Regel C folgt z. B. die größere Stabilität von (16), verglichen mit (14). Die Regeln B und C machen z. B. auch verständlich, daß man aus (15) nicht das instabilste [4.2.1]-System (17) erhält, dessen geringere Bildungstendenz sich auch in der mißlungenen Decarboxylierung^[15] der β-Ketosäure (18) widerspiegelt.



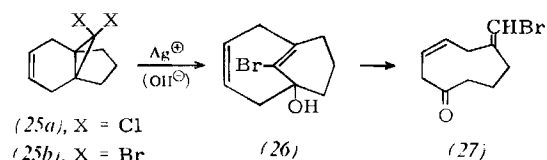
Nach Regel C sollte von den bislang unbekannten Bicyclen (19) bis (21) (19) instabiler als (13) und (21) instabiler als (20) sein. Die Erforschung dieser Systeme mit $S=7$ erscheint reizvoll und wichtig, denn sie liegen vermutlich an der Nahtstelle zwischen stabilen und instabilen Verbindungen in dem in Abschnitt 6 definierten Sinne.



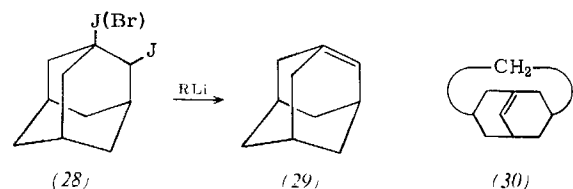
Erste Ansätze finden sich in der jüngsten Literatur. So entsteht aus dem Dichlorcyclopropan (22) schon bei etwa 25°C durch Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung die [4.2.1]-Verbindung (23) als kurzlebige Zwischenstufe, wie die Isolierung des röntgenographisch aufgeklärten (spiegelsymmetrischen) Kopf-Kopf-Dimeren (24) nahelegt^[46a]. Die Ringspannung in (23) wird auf 20–22 kcal/mol geschätzt. Das zu (22) höherhomologe Dichlorid (25a) ist



thermisch stabil^[46a], jedoch erfährt das entsprechende Dibromid (25b) (und sinngemäß auch sein Dihydroderivat) eine silbersalz-katalysierte Gerüstumlagerung zur Cyclo-nonen-Verbindung (27), bei der das [4.3.1]-System (26) als Intermediat vermutet wird^[46b].



Ein besonders interessantes Brückenkopfolefin begegnet uns im Adamanten (29), das sich bei der in Formel (30) gewählten, verzerrten Schreibweise als ein Derivat des [3.3.1]-Systems (19) entpuppt, allerdings wegen der zusätzlichen Methylenbrücke eine noch höhere Ringspannung erwarten läßt. Sein intermediäres Auftreten bei der Enthalo-genierung von 1,2-Dijod- (und 1-Brom-2-jod)-adamantan (28) mit Organolithium-Verbindungen wird durch die fast quantitative Bildung eines Kohlenwasser-



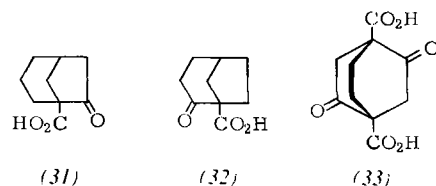
stoffes $C_{20}H_{28}$ angezeigt^[47], der vermutlich ein Kopf-Schwanz-Dimeres von (29) ist^[47a]. Wahrscheinlich liegt in (29) eine „Doppelbindung“ mit vollständig entkoppelten π -Elektronen vor^[47b].

Es gibt also bisher keine isolierbaren $[x,y,1]$ -Verbindungen mit $S=7$, sondern die gegenwärtig untersuchten Brückenkopfolefine dieser Struktur gehören zu den nachstehend besprochenen instabilen Intermediaten.

4. Instabile Verbindungen mit $S < 7$

Brückenkopfolefine mit $S < 7$ sind aus heutiger Sicht zwar existenzfähig, aber instabil. Unsere noch sehr lückenhaften Kenntnisse beruhen auf den für kurzlebige Intermediate üblichen Indizienbeweisen und sind mit den dieser Methode eigenen Unsicherheiten behaftet.

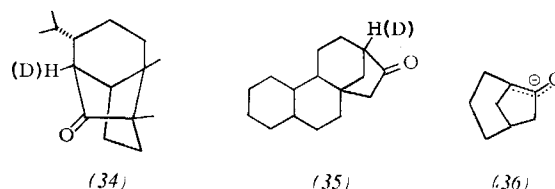
Dies gilt z. B. für die schon erwähnte Decarboxylierung von β -Ketosäuren mit brückenkopfständiger Carboxygruppe. Die Tatsache, daß solche Decarboxylierungen bei Bicyclen mit $S \leq 6$ schwierig oder gar nicht gelingen^[16–19], darf sicher als Widerstand gegen die Ausbildung der zugehörigen ringgespannten Enole interpretiert werden. Umgekehrt ist es aber gänzlich unbewiesen, daß unter forcierten Bedingungen, so bei den zwischen 260 und 320°C eintretenden Thermolysen der β -Ketosäuren (31), (32)^[18] und (33)^[19], der normale Decarboxylierungsmechanismus über Enole [siehe Formeln (10) und (11)] eingeschlagen



wird. Es wurde eine Variante diskutiert^[18] (und kritisiert^[13a,20]), bei der das Brückenkopfatom im Zuge der CO_2 -Abspaltung seine sp^3 -Hybridisierung beibehält. Nach Buchanan et al.^[20] verläuft die Decarboxylierung von optisch aktivem (33), entgegen der Erwartung, unter vollständiger Racemisierung. Möglicherweise tritt also zunächst eine Ringspaltung ein, der sich die normale Decarboxylierung und eine Recyclisierung anschließen. Bezeichnenderweise wird die aus (33) resultierende Monocarbonsäure nicht weiter decarboxyliert^[20].

Offensichtlich erlaubt die Decarboxylierung kleiner bicyclischer β -Ketosäuren wegen ihrer ungesicherten mechanistischen Prämissen keine zuverlässigen Rückschlüsse auf die Existenz oder Nichtexistenz ringgespannter Brückenkopfolefine.

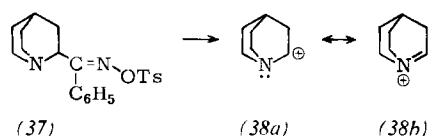
Immerhin liefert der kürzlich gelungene basenkatalysierte H/D-Austausch an den zur Carbonylgruppe benachbarten



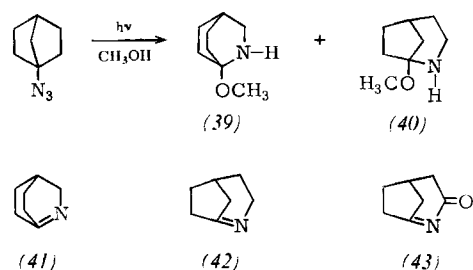
Brückenköpfen der Ketone (34)^[48a] und (35)^[48b] einen Fingerzeig auf die zumindest kurzfristige Lebensfähigkeit der Enolate vom Typ (36).

Verschiedentlich sind Azabicycloolefine mit S=6 als Intermediate postuliert worden.

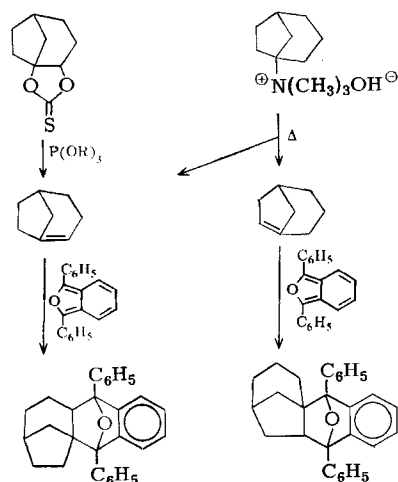
So verläuft die Thermolyse des *O*-Tosyl-2-chinuclidinyl-phenylketoxims (37) teilweise als Fragmentierung über das Carbeniumion (38a) und schneller als die der homomorphen alicyclischen Verbindung, die ausschließlich unter Beckmann-Umlagerung zerfällt. Die größere Bildungsbereitschaft von (38a) kann mit einer Mesomeriestabilisierung durch die Brückenkopf-Immoniumgrenzform (38b) erklärt werden^[21]. Die bei der Photolyse von



1-Azido-norbornan in Methanol etwa gleichrangig gebildeten Azabicyclen (39) und (40) könnten aus den primären Ringaufweitungsprodukten (41) bzw. (42) durch Methanol-Addition entstanden sein. Die Autoren^[22a] bevorzugen indessen einen Synchronprozeß unter Umgehung dieser energiereichen Zwischenstufen. Jedoch wird das am Stick-



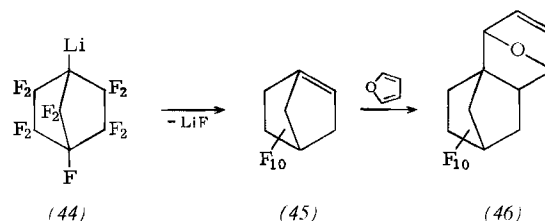
stoff protonierte (42) als Intermediat bei der Reduktion von (40) mit LiAlH_4 [zu (40), H statt OCH_3] ver-



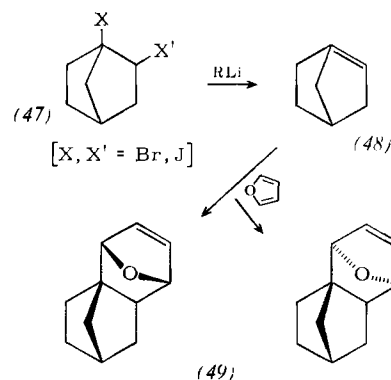
tet^[22a]. Das ungesättigte Lactam (43) ist eine plausible Zwischenstufe bei der Bleitetraacetat-Oxidation des zugehörigen gesättigten Lactams^[22b].

Seit kurzem gibt es auch ein Indiz für das intermediäre Auftreten von Bicyclo[3.2.1]oct-1-en^[13c]: Bei der Thermolyse des Thiocarbonates 2,4-Dioxa-tricyclo[6.2.1.0^{1,5}]undecan-3-thion mit Trialkylphosphit entstehen bei Gegenwart von 1,3-Diphenyl-isobenzofuran 62% eines Substanzgemisches, dessen spektrale Daten mit der Struktur des erwarteten Diels-Alder-Adduktes (Stereoisomerengemisch) vereinbar sind. Die Hofmann-Eliminierung am strukturanalogen quartären Ammoniumhydroxid ergibt zu 0.3% ein Produkt, in dem zusätzlich das Addukt des [3.2.1]-Bicycloolefins enthalten sein könnte.

Die Existenzfähigkeit von Bicyclen mit S=6 und einer Doppelbindung am Brückenkopf ist damit und aufgrund der folgenden Ausführungen zwar wahrscheinlich, aber experimentell bislang noch unbefriedigend belegt. Ein Existenznachweis bedeutet – das sei hervorgehoben – keine Verletzung der Bredt-Regel in ihrer ursprünglichen Fassung, die ja für Systeme mit S=5 aufgestellt wurde. Interessanterweise wurden aber in den letzten Jahren auch zwei „verbotene“ 1-Norbornene (S=5) als kurzlebige Intermediate festgestellt. 1965 beobachteten Tatlow et al. beim 1-Lithio-perfluor-norbornan (44) eine LiF-Eliminierung zum perfluorierten 1-Norbornen (45), welches vor allem durch seine Dienreaktion mit Furan zu den beiden möglichen Stereoisomeren des Cycloadduktes (46) charakterisiert wurde^[23a]. Ersetzt man allerdings das Halogenatom am Brückenkopf von (44) durch H, so unterbleibt die β -Eliminierung^[23b]. Wegen dieses erstaunlichen Substi-

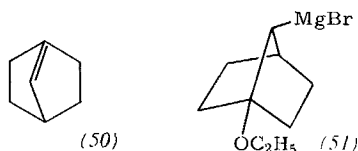


tuenteneffektes verbietet sich ein Rückschluß von (45) auf den Grundkörper (48). Dessen Existenz haben 1971 Keese und E.-P. Krebs nachgewiesen^[24]: Bei der Enthalo-



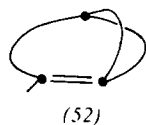
genierung der vicinalen Dihalogenide (47) mit Butyllithium bildet sich in Gegenwart von Furan das Cycloaddukt (49). Die 1-Norbornen-Zwischenstufe (48) wird durch

den Befund erhärtet, daß die beiden Stereoisomeren von (49), unabhängig von der Natur des Halogens und der Organometall-Verbindung, stets im Verhältnis 1:4 entstehen. Hinweise auf das zu (48) isomere Norbornen (50) fehlen bisher. Für seine relativ (nach Regeln B und C) und absolut geringe Bildungstendenz spricht zum einen die offenbar ausschließliche Bildung von (45) aus (44), zum anderen die ungewöhnliche thermische Resistenz der Grignard-Verbindung (51) (keine β -Eliminierung bei 80°C)^[25].



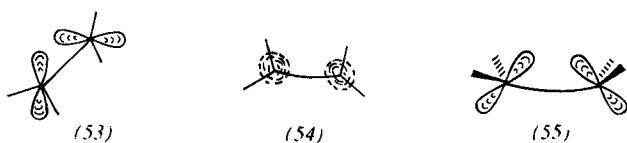
5. Ursachen der Ringspannung

Die Instabilität der von der Bredt-Regel betroffenen Bicyclen ist Ausdruck der eingangs erwähnten erhöhten Ringspannung gegenüber strukturgleichen, aber gesättigten Verbindungen. Die zusätzliche Spannung kommt zum einen durch die Aufweitung von Tetraederwinkeln auf 120°, zum anderen und hauptsächlich dadurch zustande, daß eine Doppelbindung nicht die freie Drehbarkeit von σ -Bindungen besitzt und es daher nicht mehr gleichgültig ist, welche Diederwinkel die vom Brückenkopfatom ausgehenden Einfachbindungen zu den von dem anderen Atom der Doppelbindung ausgehenden Valenzen bilden. Gerade die Diederwinkel 0° und 180° der planaren Olefine lassen sich aber an Brückenköpfen kleiner Bicyclen nicht verwirklichen: drei von den vier Bindungspartnern der Doppelbindung werden als Glieder des bicyclischen Systems in eine Richtung, nämlich zum anderen Brückenkopf



hin, verbogen [siehe Formel (52)]. Die beiden Olefinkohlenstoffatome können daher weder die übliche koplanare Anordnung mit ihren vier Bindungspartnern verwirklichen noch zu ihnen die normalen 120°-Valenzwinkel ausbilden. Die Ringspannung hat demgemäß folgende Ursachen:

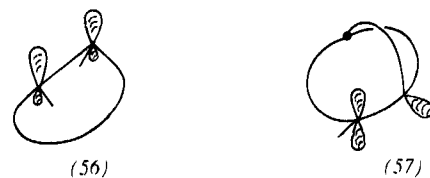
1. Als wichtigste und typischste die Verdrillung der π -Bindung um die Verbindungsachse der beiden Olefinkohlenstoffatome^[7]. Sie ist eine Folge des Ausscherens der vier Bindungspartner am Olefin aus der gemeinsamen Ebene und unterbindet die optimale Überlappung der beiden p-Orbitale. Der Extremfall, bei einem Verdrillungswinkel von 90°, wäre ein Diradikal oder C-Ylid [Formel (53)].



2. Ebene [Formel (54)] und nicht-ebene [Formel (55)] Deformationen der von den ungesättigten Zentren ausgehenden σ -Bindungen. Diese Verzerrungen fügen sich zu einer Resultierenden zusammen, welche gleichfalls die Überlappungsgüte der beiden p-Orbitale beeinflusst.

Über die Auswirkungen dieser Deformationskräfte auf die Natur der „Doppelbindung“ ist bislang wenig bekannt. Mit der Verzerrung der π -Bindung geht vermutlich eine Umhybridisierung einher, die den p-Orbitalen s-Anteile zumischt und den σ -Bindungen einen erhöhten p-Charakter verleiht. Für *trans*-Cycloocten, über dessen Beziehung zu Brückenkopfalkenen Abschnitt 7 berichtet, wird die in Formel (56) dargestellte Konfiguration mit abgeknickten Valenzen und in der Gegenrichtung aufgeweiteten Orbitalen an beiden Kohlenstoffatomen diskutiert^[26]. Bei Brückenkopfalkenen mit ungleichwertigen Olefinkohlenstoffatomen sollte vor allem das den Scherkräften stärker ausgesetzte Brückenkopfatom dieser Umhybridisierung unterliegen.

Tatsächlich ist nach orientierenden Modell-Rechnungen von Keese und Krebs für 1-Norbornen (48) die in Formel (57) dargestellte Konfiguration mit etwa sp^3 -hybridisiertem Brückenkopfatom und einem p-Orbital am Nachbar-



atom energetisch günstiger als (56). Sie besitzt nur rund die halbe π -Bindungsordnung gegenüber Äthylen, außerdem einen Ladungsüberschuß am Brückenkopfatom^[24b].

Es stellt sich die Frage, ob der Extremfall durch eine dipolare (C-Ylid-) Struktur



richtiger wiedergegeben wird als durch ein Diradikal. Indes fehlt dieser Annahme bislang eine experimentelle Stütze. Bei polaren Additionen an Bicyclo[3.3.1]non-1-en (13) wird der nucleophile Partner – entgegen obigem Modell und im Einklang mit der Markownikoff-Regel – stets vom Brückenkopfatom aufgenommen^[12, 13a]; allerdings ist diese Verbindung viel weniger gespannt und daher möglicherweise atypisch. Eine zuverlässigere Aussage könnten die spontanen Cyclodimerisierungen instabiler Brückenkopfolefine liefern: Von C-Yliden sind – vergleichbare sterische Gegebenheiten vorausgesetzt – bevorzugt Kopf-Schwanz- anstelle von Kopf-Kopf-Cycloaddukten zu erwarten. Nach den bisherigen, spärlichen Ergebnissen kommen jedoch beide Typen vor.

6. Bredt-Verbindungen

Bisher gibt es keine empirischen Parameter, mit denen sich Struktureinflüsse und Ringspannung quantitativ korrelieren ließen. Die Bredt-Regel ist demnach eine qualitative Aussage mit fließenden Grenzen. Es wäre wenig sinnvoll

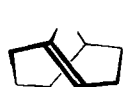
(und ist im Schrifttum auch nicht üblich), sie gemäß ihrer ursprünglichen Fassung (Abschnitt 1) als striktes Existenzverbot für bestimmte Verbindungen aufzufassen. Gegenbeispiele sind in Abschnitt 5 genannt worden, und zweifellos werden künftige Untersuchungen die – wenn auch kurzfristige – Lebensfähigkeit anderer „verbotener“ Bicyclen erweisen, so daß die Bredt-Regel trotz des ihr innewohnenden Sinngehaltes schließlich gegenstandslos würde. Der Einwand, die „verbotenen“ Verbindungen besäßen keine „echte“ Doppelbindung, sondern seien Diradikale oder Betaine, ist als Apologie wohl zu sophistisch. Besser deutet man die Bredt-Regel als Kennzeichnung einer instabilen – anstatt nicht existenten – Klasse bicyclischer Verbindungen um. Es ist dann möglich und sinnvoll, die von ihr betroffenen Bicyclen kurz als „Bredt-Verbindungen“ (siehe auch Schema 1 in Abschnitt 10) zu bezeichnen und sie folgendermaßen zu definieren:

„Bredt-Verbindungen sind diejenigen bi-(und poly-)cyclischen Systeme (Alicyclen und Heterocyclen), die außer einem gespannten σ -Bindungsgerüst eine verdrillte π -Bindung an einem Brückenkopf besitzen und *allein* aufgrund dieser Ringspannung – im Gegensatz zu sonst strukturgleichen Verbindungen ohne diese π -Bindung – bei Raumtemperatur instabil sind“

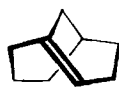
7. Vergleich mit gespannten *trans*-Cycloalkenen

Die vorstehende Definition von Bredt-Verbindungen fußt nicht primär auf Struktur-, sondern auf Ringspannungsmerkmalen. Sie ist damit umfassender als die ursprüngliche Bredt-Regel, auch in ihrer eingangs dargelegten erweiterten Fassung. Um die Konsequenzen zu verdeutlichen, betrachten wir einige cyclisch-ungesättigte Verbindungsklassen, deren instabile Vertreter teils definitionsgemäß keine Bredt-Verbindungen sind, teils traditionsgemäß bisher als nicht von der Bredt-Regel betroffen galten.

Besonders augenfällig ist die schon 1933 von Ebel^[6] erkannte Verwandtschaft der Bredtschen Bicyclen mit den *trans*-Cycloalkenen. Für die Ringspannung im *trans*-Cycloocten (58), dem kleinsten noch stabilen Vertreter^[27], sind nach Allinger^[28a], wie Molekülmodelle erkennen lassen, die gleichen Deformationskräfte verantwortlich, die nach Abschnitt 5 auch bei Bredt-Verbindungen auftreten. Tatsächlich läßt sich Bicyclo[3.3.1]non-1-en (13) (Abschnitt 2), das kleinste noch stabile Brückenkopfolefin, als überbrücktes *trans*-Cycloocten auffassen und aus diesem am Modell ohne größere zusätzliche Spannung konstruieren [Formeln (58) und (59)]^[13a]. Nach thermochemischen Daten besitzt (13) eine Ringspannung von 12 kcal/mol, gegenüber 9.2 kcal/mol im *trans*-Cycloocten^[29]. Die berechnete Hydrierungswärme von (13) ist um 12.85 kcal/mol geringer – seine Ringspannung also um diesen Betrag größer – als die des Δ^2 -Isomeren^[28b]. Der Unbeständigkeit kleinerer Bicycloolefine als (13) entspricht die Instabilität



(58)



(59) [= (13)]

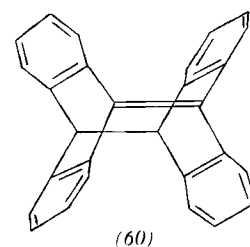
des *trans*-Cycloheptens^[30], für das eine gegenüber *trans*-Cycloocten um etwa 10 kcal/mol höhere Ringspannung errechnet wurde^[28b].

Eine Doppelbindung am Brückenkopf eines bicyclischen Systems ist stets bezüglich eines der drei Teilringe exocyclisch und bezüglich der beiden anderen endocyclisch. Nach Wiseman^[13] gibt die Ringgliederzahl des größeren der beiden Teilringe mit endocyclischer Doppelbindung Auskunft über die relative Stabilität des Bicycloalkens (Regel B, Abschnitt 3). Hieraus folgt z. B. die größere Beständigkeit der [3.3.1]- und [4.2.1]-Systeme (13) bzw. (16) gegenüber den [3.3.1]- und [4.2.1]-Isomeren (19) bzw. (17), da die beiden ersteren als größter Ring mit endocyclischer Doppelbindung Cycloocten, die beiden letzteren aber Cyclohexen bzw. Cyclohepten besitzen. Die Anwendbarkeit dieser Regel ist freilich begrenzt, da sie z. B. keinen Vergleich bei Isomeren wie (14) und (16) oder (20) und (21) (allgemein bei $[\bar{x}.y.z]$ - und $[x.\bar{y}.z]$ -Systemen) gestattet, die sich nur durch die Lage der Doppelbindung im größten ungesättigten Teilring voneinander unterscheiden. Hier bietet Regel C eine Ergänzung.

8. Systeme mit einer Nullbrücke

In der Vergangenheit wurden $[\bar{x}.y.0]$ -Systeme, also Bicyclen mit einer Nullbrücke, stets stillschweigend oder ausdrücklich^[4] aus dem Problemkreis der Bredt-Regel ausgeklammert. In unserer Definition von Bredt-Verbindungen fehlt diese Einschränkung. Weist demnach ein instabiles $[\bar{x}.y.0]$ -System die genannten Spannungsmerkmale auf, ist es als Bredt-Verbindung einzustufen, anderenfalls nicht. Mit dem Ziel einer Abgrenzung betrachten wir im folgenden einige gespannte bicyclische Systeme; um die Ursachen ihrer Ringspannung zu ermitteln, bedienen wir uns wie zuvor der gedanklichen Ableitung aus ungesättigten Monocyclen.

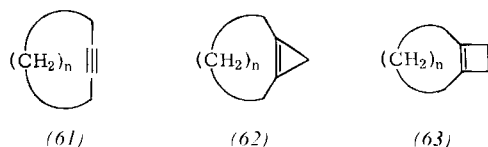
Ein aufschlußreicher Grenzfall aus der Sicht des vorausgegangenen Abschnittes ist der gespannte Kohlenwasserstoff (60), dessen Darstellung Weinshenker und Greene 1968 glückte^[31] (sein 5-Chlorderivat war als Intermediat schon zuvor bekannt^[32]). Er läßt sich als zweifach überbrücktes *trans*-Cycloocten auffassen, doch sind an seiner Doppelbindung aus Symmetriegründen ausschließlich nicht-ebene Deformationskräfte (siehe Abschnitt 5) wirksam; es fehlt also die bei Bredt-Verbindungen typische Verdrillung der Doppelbindung. Signifikant ist die unmittelbare Verknüpfung zweier Brückenköpfe durch eine Doppelbindung.



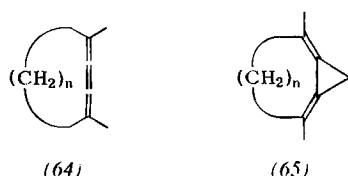
(60)

Das gleiche gilt für 1,2-ständig überbrückte Cyclopropene (62) und Cyclobutene (63), die sich aus den entsprechen-

den Cycloalkinen (61) durch Aufweitung der in der Ringebene liegenden π -Bindung zum Drei- bzw. Vierring herleiten lassen. Kleinstes noch stabiles Cycloalkin ist das sterisch abgeschirmte 3,3,7,7-Tetramethyl-cycloheptin [Gerüst: (61), $n=5$]^[33]; die Cyclopropene (62) werden beim Übergang von $n=5$ zu $n=4$ ^[34], die Cyclobutene (63) beim Übergang von $n=3$ ^[35] zu $n=2$ ^[36] instabil.



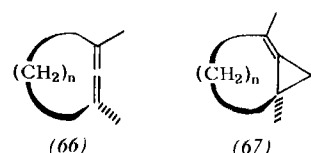
Aus den Cyclobutatrienen (64), mit 1,2,3-Cyclodecatrien [(64), $n=6$] als kleinster stabiler Verbindung^[37], resultieren durch Aufweitung der in der Ringebene befindlichen π -Bindung die überbrückten Bismethylen-cyclopropane (65), die wegen der damit verbundenen Abknickung der mittleren σ -Bindung auch noch mit $n=5$ oder sogar 4 isolierbar sein sollten.



In niedriggliedrigen Cycloalkinen und Cyclobutatrienen wirken auf die senkrecht zur Ringebene stehenden π -Bindungen ebene Deformationskräfte, aber keine Drillspannungen ein. Das gleiche gilt, wie Molekülmodelle bestätigen, für die Bicyclen (62), (63) und (65). Instabile Bicyclen mit einer Nullbrücke gehören daher nicht zu den Bredt-Verbindungen, sofern die Doppelbindung zugleich Nullbrücke ist oder wenn vom anderen Brückenkopf eine weitere Doppelbindung in die gleiche Brücke hineinweist.

Anders liegen die Verhältnisse bei Bicyclen, die sich gedanklich aus Cycloallenen (66) herleiten. Deren kleinster, bei Raumtemperatur stabiler Vertreter ist das 1,2-Cyclononadien [(66), $n=6$]^[38], niedere Homologe mit $n=3$ bis 5 sind unbeständig^[39], mit $n=5$ aber bei tiefer Temperatur spektroskopisch noch direkt nachweisbar^[40].

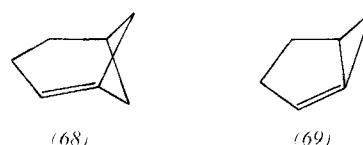
Cycloallene bieten eine weitere – bisher übersehene – Analogie zwischen der Ringspannung instabiler Monocyclen und der von Bredt-Verbindungen. Kurze Methylenbrücken bewirken nämlich außer ebenen und nicht-ebenen Deformationen der beiden Doppelbindungen auch eine Verdrillung der π -Bindungen, da sie die endständigen Va-



lenzen des Allens vom natürlichen Diederwinkel 90° auf eine koplanare Anordnung hin verzerren. Weitet man die

eine π -Bindung des Allens zum Dreiring auf, so resultiert ein überbrücktes Methylen-cyclopropan (67). An ihm wirken die gleichen für Bredt-Verbindungen typischen Kräfte wie beim zugrunde gelegten Cycloallen (66), nur ist die Ringspannung bei vorgegebener Ringgröße geringer, weil die drei in (66) gestreckten Kohlenstoffatome hier einen Winkel von etwa 150° und ihre äußeren Valenzen einen Diederwinkel von weniger als 90° bilden.

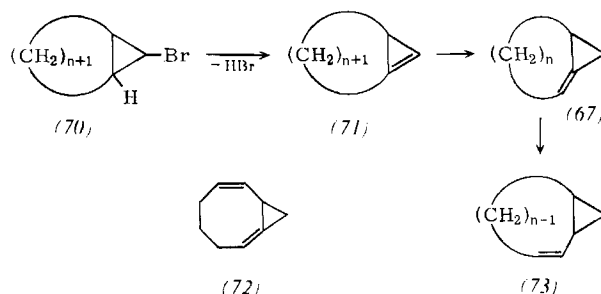
Diese Verwandtschaft mit „klassischen“ Bredt-Verbindungen läßt sich auch folgendermaßen belegen: Schneidet man aus Bicyclo[3.1.1]hept-1-en (68) – mit Sicherheit eine Bredt-Verbindung – ein mit zwei Brückenköpfen verbundenes Kohlenstoffatom heraus, so resultiert die Verbindung (69), identisch mit (67), für $n=2$. Sie sollte eine mit (68) ungefähr vergleichbare Ringspannung besitzen, jedoch ist



die Drillspannung zugunsten der Deformationskräfte (siehe Abschnitt 5) etwas geringer. Ist demnach ein $[\bar{x}.1.1]$ - oder $[x.\bar{1}.1]$ -System eine Bredt-Verbindung, dann vermutlich auch das um ein Kohlenstoffatom ärmere $[\bar{x}.1.0]$ - bzw. $[x.\bar{1}.0]$ -System. Es gilt die Auswahlbedingung, daß keine einatomige Brücke mit einer Doppelbindung entfernt werden darf, da sonst Bicyclen mit einer Doppelbindung zwischen den beiden Brückenköpfen resultierten.

9. Überbrückte Methylen-cyclopropane als Prüfstein für die Bredt-Regel

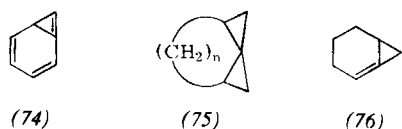
Nach der voranstehenden Überlegung eignen sich überbrückte Methylen-cyclopropane (67) für Aussagen über den Geltungsbereich der Bredt-Regel. Verbindungen (67) mit $n \geq 6$ sind durch Carben-Additionen an Cycloallene (66) erhältlich und stabil^[37]. Niedere Homologe entstehen nach Gardner et al.^[41a] bei der Dehydrobromierung überbrückter Bromcyclopropane (70) mit starken Basen.



Jedoch ist nur Bicyclo[6.1.0]non-1-en [(67), $n=5$] tatsächlich isolierbar, analog das Didehydroderivat (72) durch zweifache Dehydrochlorierung von 9,9-Dichlorbicyclo[6.1.0]nonan^[41b]. Diese beiden Verbindungen sind, wie zuvor erörtert, mit dem Bicyclo[6.1.1]dec-1-en, $S=8$, zu vergleichen und daher erwartungsgemäß stabil. Die für unsere Betrachtung interessanteren Bicyclen (67) mit

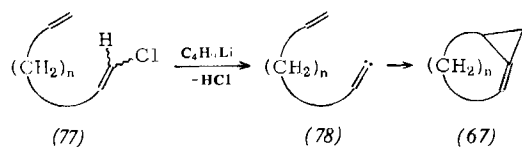
$n \leq 5$ sind dagegen in basischem Medium nicht faßbar, sondern sie lagern sich in die weniger gespannten Δ^2 -Isomeren (73) um^[41a]; stärker ungesättigte Derivate gehen zudem Additionen und Gerüstumlagerungen ein^[41b,42]. Aus diesen Ergebnissen sind wegen der isomerisierungsfördernden Bildungsbedingungen keine Rückschlüsse auf die thermische Beständigkeit der überbrückten Methylencyclopropane (67) mit $n \leq 5$ möglich. Das gleiche gilt für die überbrückten Cyclopropene (71), deren ungesättigter Vertreter (74) als postuliertes Intermediat der Phenylcarben-Umlagerung hervorgehoben sei^[43].

Literaturangaben gestatten nun folgende Abschätzung: Die überbrückten Methylene-cyclopropane (67) sind formal Bindeglieder zwischen den Cycloallenen (66) und den Tricyclo[x.1.0.0^{1,3}]alkenen (75). Erstere sind ab dem



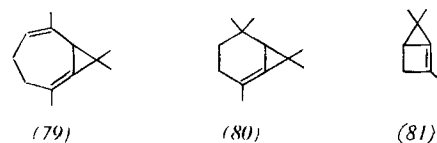
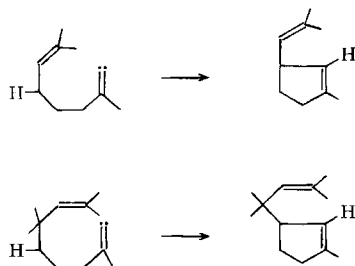
Neunring beständig (siehe oben), letztere ab dem Fünfring [(75), $n=2$]^[43]. Daher sollte auch die Verbindung (67) mit einem Siebenring ($n=4$) isolierbar sein. (69), das zwei Brückenglieder weniger als (67), $n=4$, enthält, ist nach obiger Ableitung zweifellos unbeständig, das Zwischenglied (76) somit ein aufschlußreicher Testfall.

Diese Vorhersage überprüfen wir, ausgehend von geeignet substituierten Chlorolefinen vom Typ (77), anhand der schematisch gezeichneten intramolekularen Cyclopropanierung von ungesättigten Carbenen (78), die sich bei hoher Triebkraft unter milden Bedingungen und ohne nachträgliche Isomerisierung vollzieht^[44].

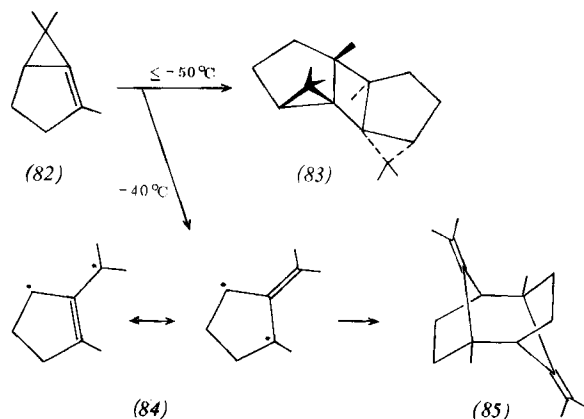


So entsteht aus einem (substituierten^[*]) Chlorolefin (77) mit $n=4$ ein stabiler Kohlenwasserstoff, dem die Struktur (79) zugeordnet wird^[44a]. Aus einem niederen Homologen mit $n=3$ geht die Verbindung (80) hervor, deren Doppelbindung am Brückenkopf sich zweifelsfrei nachweisen ließ^[44b]. Die Verbindung (80) zersetzt sich bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von etwa 70 Stunden und

[*] Die Methylgruppen dienen zur Vermeidung einer Eliminierung zu einem Acetylen und zur Erleichterung der Cyclopropanierung. Die zusätzliche Doppelbindung von (79) unterbindet eine intramolekulare CH-Insertion am intermediären Carbenoid, die bei möglicher Bildung eines Cyclopentens immer leicht eintritt^[44a,44c].



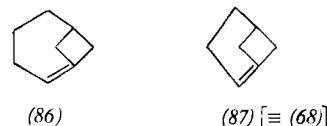
ist demgemäß als Bredt-Verbindung einzustufen. Das nächst niedere Homologe (82) ist erwartungsgemäß nicht mehr direkt nachweisbar^[44c]. Sein kurzfristiges Auftreten gibt sich in der Bildung von dimeren Kohlenwasserstoffen $C_{18}H_{28}$ zu erkennen, von denen das $\leq -50^\circ\text{C}$ vornehmlich gebildete, röntgenographisch aufgeklärte^[44f] pentacyclische System (83) offensichtlich aus der Kopf-Kopf-*exo*-Addition zweier Moleküle (82) hervorgeht. Für das



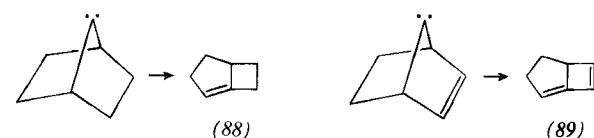
bei -40°C überwiegend entstehende tricyclische System (85) (die spektroskopischen Daten lassen auch die analoge Struktur mit zwei Methylgruppen an benachbarten Brückenköpfen zu) ist vermutlich das Trimethylenmethan (84) verantwortlich^[44c].

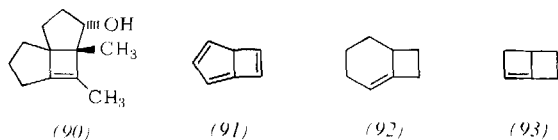
Die Grenzen des Cyclisierung (78) \rightarrow (67) sind beim Trimethylderivat von (78) mit $n=1$ erreicht, welches anstelle der intramolekularen Reaktion zum enorm gespannten Bicyclo[2.1.0]pent-1-en (81) („Hausen“) intermolekular abreagiert^[44d].

Die genannten Resultate und Überlegungen erlauben für die homologe Reihe der Bicyclo[x.1.1]alk-1-ene die Vorhersage, (86) ($S=6$) und (87) ($S=5$) seien existenzfähige Verbindungen von mäßiger bzw. kurzer Lebensdauer; das höhere Homologe (20) ($S=7$) könnte bei Raumtemperatur noch stabil sein.

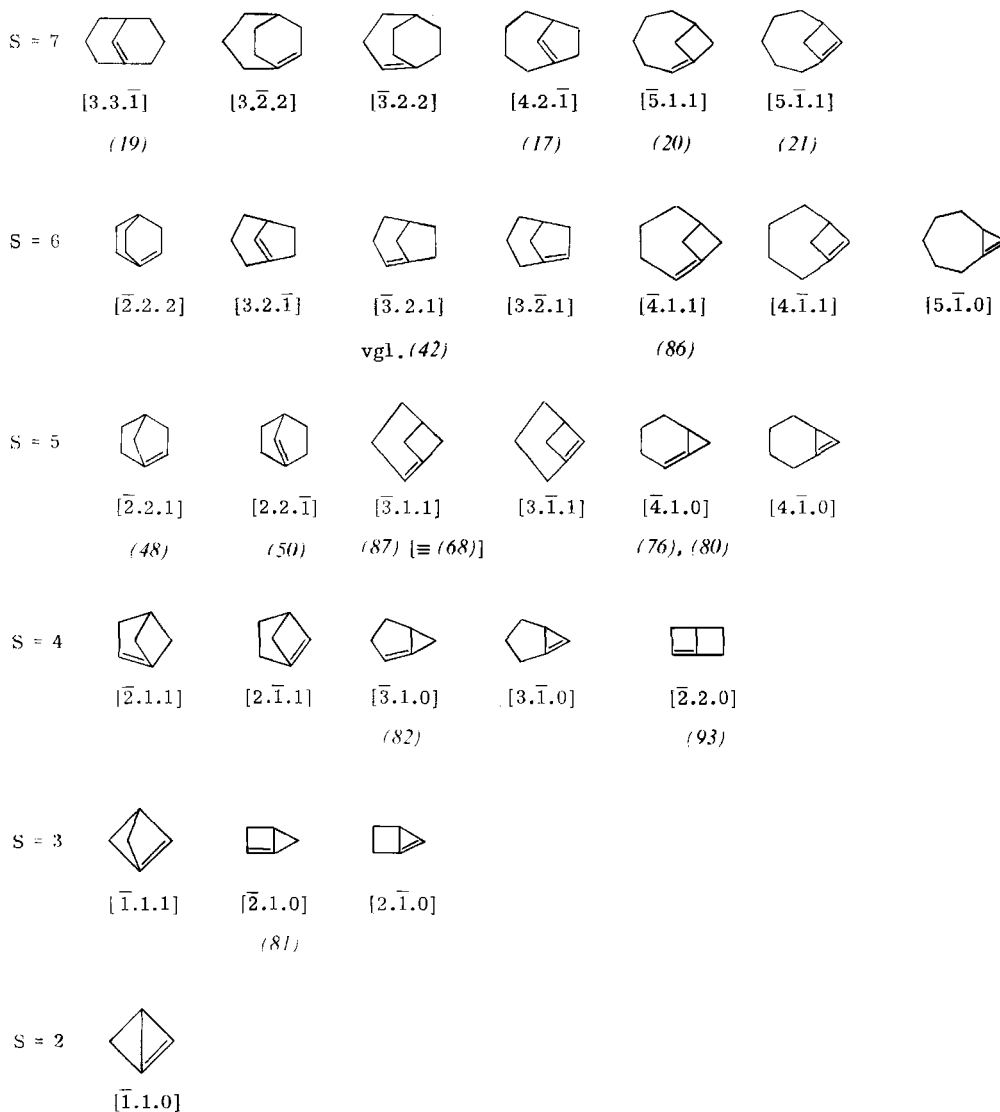


Zum Kreis der Bredt-Verbindungen gehören bei hinreichend kleinem n auch $[\bar{n}.2.0]$ - und $[\bar{n}.2.0]$ -Systeme. Sie sind jedoch flexibler als überbrückte Methylencyclopro-





pane (67) und Cyclopropene (71) mit gleicher Zahl von Brückengliedern. In der neueren Literatur finden sich Berichte über die Isolierung von (88) und (89) aus Carben-Isomerisierungen^[45a], über die Synthese von (90) als Derivat eines Photoisomerisierungsproduktes^[45b] und über das intermediäre Auftreten der Verbindung (91)^[45c];



Schema 1.

das höhere Homologe (92) ist gleichfalls bekannt^[45d]. Offenbar wird erst bei [2.2.0]-Systemen (93) die Grenze von stabilen zu instabilen Verbindungen überschritten.

10. Ausblick

In Schema 1, das durch eine lange Reihe heterocyclischer Analoga ergänzt werden kann, sind 28 Bicyclen mit einer Brückenkopfdoppelbindung und mit $S \leq 7$ zusammengestellt, von denen heute angenommen werden darf, daß sie Bredt-Verbindungen vorstellen, oder von denen zumindest das Gegenteil bislang nicht erwiesen ist. Sie sind, soweit

die Regeln A bis C eine Aussage gestatten, in der Folge zunehmender Ringspannung von oben nach unten und von rechts nach links angeordnet und in der Mehrzahl bisher nicht untersucht worden. Natürlich kann man darüber streiten, ob das am Ende der Reihe stehende, hypothetische Bicyclo[1.1.0]but-1-en sinnvollerweise als Bredt-Verbindung einzustufen sei, weil seine gewaltige Ringspannung sicher weit mehr von Biegungen des σ -Gerüsts als von Drillspannungen an den ungesättigten Zentren herrühren müßte. Man erkennt hieran die eingangs betonte Verflechtung unseres Problemkreises mit anderen Aspekten der

Chemie cyclisch-gespannter Kohlenwasserstoffe. Unbestreitbar ist hingegen der heuristische Wert der Bredt-Regel als Richtschnur und Stimulus für synthetische und mechanistische Forschungen.

Eingegangen am 22. September 1972, ergänzt am 25. Januar 1973
[A 937]

[1] J. Bredt, Liebigs Ann. Chem. 437, 1 (1924).

[2] J. Bredt, J. Houben u. P. Levy, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 1286 (1902).

[3] Z. B. H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 405, 134 (1914); E. Mohr, J. Prakt. Chem. [2] 98, 326 (1918); L. Ruzicka u. H. Treder, Helv. Chim. Acta 4, 566 (1921).

- [4] F. S. Fawcett, *Chem. Rev.* 47, 219 (1950).
- [5] G. Wittig: *Stereochemie*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1930, S. 154f.; E. L. Eliel: *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*. Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 361 ff.
- [6] F. Ebel in K. Freudenberg: *Stereochemie*. Verlag Franz Deuticke, Leipzig 1933, S. 649f.
- [7] V. Prelog, L. Ruzicka, P. Barman u. L. Frenkiel, *Helv. Chim. Acta* 31, 92 (1948); V. Prelog, P. Barman u. M. Zimmermann, *ibid.* 32, 1284 (1949); s. auch V. Prelog, *J. Chem. Soc.* 1950, 420.
- [8] H. Meerwein u. W. Schürmann, *Liebigs Ann. Chem.* 398, 196 (1913); H. Meerwein, F. Kiel, G. Klösgen u. E. Schoch, *J. Prakt. Chem.* [2] 104, 161 (1922); V. Prelog u. R. Seiwert, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 74, 1644 (1941).
- [9] J. P. Ferris u. N. C. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 1325 (1963).
- [10] F. H. Westheimer u. W. A. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 3283 (1941); K. J. Pederson, *J. Phys. Chem.* 38, 559 (1934).
- [11] J. P. Schaefer u. J. C. Lark, *J. Org. Chem.* 30, 1337 (1965).
- [12] J. A. Marshall u. H. Faubl, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5965 (1967); 92, 948 (1970).
- [13] a) J. R. Wiseman, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 5966 (1967); J. R. Wiseman u. W. A. Pletcher, *ibid.* 92, 956 (1970); b) J. R. Wiseman, H.-F. Chan u. C. J. Ahola, *ibid.* 91, 2812 (1969); c) J. A. Chong u. J. R. Wiseman, *ibid.* 94, 8627 (1972).
- [14] M. Toda, Y. Hirata u. S. Yamamura, *Chem. Commun.* 1970, 1597.
- [15] A. C. Cope u. M. E. Synerholm, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 5228 (1950).
- [16] W. R. Hatchard u. A. K. Schneider, *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 6261 (1957).
- [17] S. Beckmann u. O. S. Ling, *Chem. Ber.* 94, 1899 (1961).
- [18] J. P. Ferris u. N. C. Miller, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 3522 (1966).
- [19] P. C. Guha, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 72, 1359 (1939).
- [20] G. L. Buchanan, N. B. Kean u. R. Taylor, *Chem. Commun.* 1972, 201; s. auch G. L. Buchanan u. G. Jamieson, *Tetrahedron* 28, 1123, 1129 (1972).
- [21] C. A. Grob, *Angew. Chem.* 77, 459 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 441 (1965); C. A. Grob u. A. Sieber, *Helv. Chim. Acta* 50, 2531 (1967).
- [22] a) J. O. Reed u. W. Lwowski, *J. Org. Chem.* 36, 2864 (1971); b) M. Toda, H. Niwa, K. Ienaga u. Y. Hirata, *Tetrahedron Lett.* 1972, 335.
- [23] a) S. F. Campbell, R. Stephens u. J. C. Tatlow, *Tetrahedron* 21, 2997 (1965); S. F. Campbell, J. M. Leach, R. Stephens, J. C. Tatlow u. K. N. Wood, *J. Fluorine Chem.* 1, 103 (1971); b) S. F. Campbell, J. M. Leach, R. Stephens u. J. C. Tatlow, *Tetrahedron Lett.* 1967, 4269.
- [24] a) R. Keese u. E.-P. Krebs, *Angew. Chem.* 83, 254 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 262 (1971); b) *Angew. Chem.* 84, 540 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 518 (1972).
- [25] H. H. Grootveld, C. Blomberg u. F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 1971, 1999.
- [26] W. L. Mock, *Tetrahedron Lett.* 1972, 475.
- [27] K. Ziegler u. H. Wilms, *Liebigs Ann. Chem.* 567, 1 (1950); A. C. Cope, R. A. Pike u. C. F. Spencer, *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 3212 (1953).
- [28] a) N. L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 1953 (1958); b) N. L. Allinger u. J. T. Sprague, *ibid.* 94, 5734 (1972).
- [29] P. M. Lesko u. R. B. Turner, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 6888 (1968).
- [30] E. J. Corey, F. A. Carey u. R. A. E. Winter, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 934 (1965).
- [31] N. M. Weinshenker u. F. D. Greene, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 506 (1968).
- [32] D. E. Applequist, R. Searle, M.-D. Steinhardt, E. C. Friedrich u. R. L. Little, *J. Org. Chem.* 30, 2126 (1965).
- [33] A. Krebs u. H. Kimling, *Angew. Chem.* 83, 540 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 509 (1971).
- [34] G. L. Closs u. W. A. Böll, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 3904 (1963); G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn u. V. Der, *ibid.* 90, 173 (1968).
- [35] W. Kirmse u. K. H. Pook, *Angew. Chem.* 78, 603 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 594 (1966).
- [36] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier u. P. Warner, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 246 (1971).
- [37] W. R. Moore u. T. M. Ozretich, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3205.
- [38] W. R. Moore u. R. C. Bertelson, *J. Org. Chem.* 27, 4182 (1962); L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand.* 17, 1683 (1963).
- [39] G. Wittig, H. L. Dorsch u. J. Meske-Schüller, *Liebigs Ann. Chem.* 711, 55 (1968); G. Wittig u. J. Meske-Schüller, *ibid.* 711, 76 (1968); W. R. Moore u. W. R. Moser, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5469 (1970); *J. Org. Chem.* 35, 908 (1970).
- [40] J. P. Visser u. J. E. Ramakes, *Chem. Commun.* 1972, 178.
- [41] a) C. L. Osborn, T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, H. V. Cortez u. P. D. Gardner, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3158 (1965); b) W. E. Billups, K. H. Leavell, W. Y. Chow u. E. S. Lewis, *ibid.* 94, 1770 (1972).
- [42] T. C. Shields, B. A. Shoulders, J. F. Krause, C. L. Osborn u. P. D. Gardner, *J. Amer. Chem. Soc.* 87, 3026 (1965); T. C. Shields u. P. D. Gardner, *ibid.* 89, 5425 (1967); W. E. Billups, A. J. Blakeney u. W. Y. Chow, *Chem. Commun.* 1971, 1461; A. V. Tarakanova, Yu. K. Grishin, A. G. Vashakidze, E. M. Mil'vitskaya u. A. F. Platé, *J. Org. Chem. USSR* 8, 1655 (1972).
- [43] T. Mitsuhashi u. W. M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 677 (1972); G. G. Vander Stouw, A. R. Kraska u. H. Shechter, *ibid.* 94, 1655 (1972), und dort zit. Lit.
- [44] a) M. Baumann, Dissertation, Technische Universität Hannover 1972; b) G. Köbrich u. M. Baumann, *Angew. Chem.* 84, 62 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 52 (1972); c) G. Köbrich u. H. Heinemann, *Chem. Commun.* 1969, 493; d) P. Entmayr, Diplomarbeit, Technische Universität Hannover 1972; e) R. H. Fischer, unveröffentlichte Versuche, Heidelberg 1968/69; f) H. Dietrich u. G. Köbrich, noch unveröffentlicht.
- [45] a) R. A. Moss u. J. R. Whittle, *Chem. Commun.* 1969, 341; R. A. Moss, U.-H. Dolling u. J. R. Whittle, *Tetrahedron Lett.* 1971, 931; b) R. L. Cargill u. A. B. Sears, *ibid.* 1972, 3555; c) R. Breslow, W. Washburn u. R. G. Bergman, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 196 (1969); N. L. Bauld, C. E. Dahl u. Y. S. Rim, *ibid.* 91, 2787 (1969); d) L. Skattebøl u. S. Solomon, *ibid.* 87, 4506 (1965).
- [46] a) P. Warner, R. LaRose, C. Lee u. J. C. Clardy, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7607 (1972); b) C. B. Reese u. M. R. D. Stebles, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 1231.
- [47] a) D. Grant, M. A. McKerver, J. J. Rooney, N. G. Samman u. G. Step, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 1186; b) D. Lenoir, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4049.
- [48] a) K. W. Turnbull, S. J. Gould u. D. Arigoni, *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 597; b) D. H. Bowen u. J. MacMillan, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4111.