

Bindungseigenschaften des Cyclopropan und chemische Konsequenzen

Von Armin de Meijere^[*]

Professor Wolfgang Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter den cyclischen Kohlenstoffverbindungen treten Cyclopropan und seine Derivate durch ungewöhnliche strukturelle, spektroskopische und chemische Eigenschaften hervor. Der Cyclopropanring steht der C=C-Doppelbindung näher als dem Cyclobutanring: Er ist ein Kleinring mit „Doppelbindungscharakter“. Cyclopropyl- wie Vinylgruppen treten mit benachbarten π -Elektronensystemen und p-Elektronenzentren in Wechselwirkung; beide, Cyclopropanderivate und Olefine, bilden Metallkomplexe, addieren starke Säuren, Halogene und Ozon, beide lassen sich katalytisch hydrieren und gehen Cycloadditionen ein. Dabei beobachtet man zwar eine Abstufung der Reaktivität – meistens übertrifft die Doppelbindung den Dreiring –, jedoch keinen prinzipiellen Unterschied im Verhalten. – Obwohl Cyclopropanderivate seit mehr als 90 Jahren bekannt sind, waren die Aktivitäten auf diesem Gebiet erst in den letzten 25 Jahren rege. Mit der Entwicklung der Carbenchemie sind die Synthesemöglichkeiten für Cyclopropanderivate sprunghaft gewachsen. In den letzten Jahren wurde das Reaktivitätspotential der Kleinringfunktion in zunehmendem Maße auch für Synthesen genutzt. Eine ansehnliche Reihe neu entwickelter Methoden auf dieser Basis demonstriert einleuchtend, daß der Cyclopropanring wegen seiner Reaktivität ähnlich wie die C=C-Doppelbindung als „funktionelle Kohlenstoffgruppe“ aufgefaßt werden kann. Diese Entwicklung ist in vollem Gange; mit gutem Grund darf man daher der Cyclopropanchemie erhebliche Aufmerksamkeit widmen.

1. Die chemische Bindung im Cyclopropanring

Olefine und Cyclopropanderivate sind in vielfältiger Hinsicht miteinander verwandt^[1]. Die Ursache dafür ist die Ähnlichkeit der Bindungsverhältnisse in der C=C-Doppelbindung und im Kohlenstoffdreiring. Für beide gibt es jeweils zwei äquivalente Beschreibungsmöglichkeiten. Nach dem MO-Modell von Walsh^[2] (siehe Abb. 1) sind für die C—C-Bindungen im Dreiring drei besetzte Molekülorbitale (MOs) maßgebend. Von diesen ist das energetisch niedrigste (σ) eine Linearkombination von drei sp^2 -Hybrid-Atomorbitalen (AOs), während die anderen beiden (e_s und e_a) zwei energiegleiche, nur in ihren Symmetrieeigenschaften unterschiedliche Linearkombinationen dreier p-AOs sind. Dieses Bild erinnert sehr an die gebräuchlichste Beschreibung einer C=C-Doppelbindung mit zwei besetzten MOs, je einer Li-

nearkombination zweier sp^2 -AOs (σ -MO) und zweier p-AOs (π -MO) (siehe Abb. 1). In Analogie zu letzterem nennt man die Walsh- e_s - und - e_a -Orbitale auch π - oder „quasi- π “-Orbitale des Dreirings.

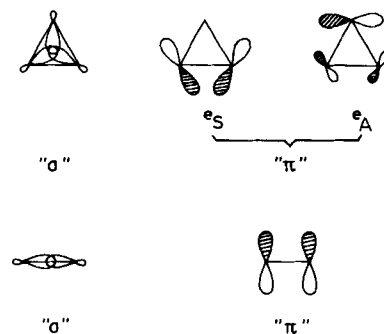


Abb. 1. Molekülorbital-(MO-)Beschreibung der Bindungen in Cyclopropan und Ethylen.

[*] Prof. Dr. A. de Meijere

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

Die zweite Art einer theoretischen Beschreibung ist das VB-(Valence Bond-)Modell des Cyclopropan, das auf Förster^[3] zurückgeht und von Coulson^[4] verfeinert wurde. Danach kommen die C—C-Bindungen des Ringes durch Überlappung von je zwei sp^5 -Hybridorbitalen an jedem C-Atom zustande (siehe Abb. 2). Da hierbei die Orbitalrichtungen

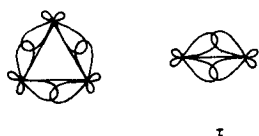


Abb. 2. Valence Bond-(VB-)Modell von Cyclopropan und Ethylen.

nicht mit den Bindungsrichtungen übereinstimmen können, sondern gegenüber diesen nach auswärts orientiert sind, erwecken die Bindungen den Anschein, gebogen zu sein (engl. „bent bonds“). Dies ist jedoch nur ein Ausdruck des experimentell erwiesenen Sachverhalts^[5], daß die Bindungselektronendichte außerhalb der C—C-Verbindungsline am größten ist. Im gebräuchlicheren MO-Modell wird diese Tatsache durch die e_s - und e_A -Orbitale wiedergegeben, in denen der Überlappungsbereich der p-AOs ebenfalls außerhalb der C—C-Verbindungsline liegt (siehe Abb. 3)^[6].

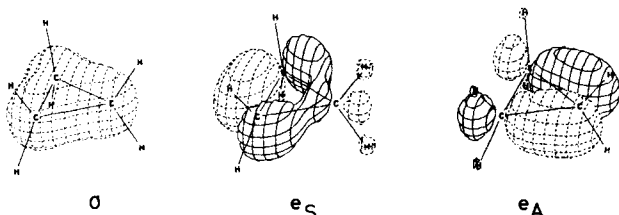


Abb. 3. Elektronendichteverteilung in den für die C—C-Bindungen maßgeblichen besetzten Molekülorbitalen des Cyclopropan (nach [6]).

Beiden Modellen ist weiterhin gemeinsam, daß die C—H-Bindungen durch sp^2 -Hybridorbitale der C-Atome zustande kommen.

Auch dafür gibt es experimentelle Anhaltspunkte: so sind die Cyclopropyl-C—H-Bindungen (wie die vinyllischen) kürzer als die normalen aliphatischen C—H-Bindungen^[7], und aus den bei Cyclopropanderivaten gefundenen ^{13}C —H-Kopplungskonstanten kann man auf 32% s-Charakter der C—H-Bindungorbitale schließen^[8].

Im übrigen läßt sich nach Pauling auch die C=C-Doppelbindung mit „gebogenen Bindungen“ beschreiben^[9]. Wie im Dreiring kommen hier die „ π -Bindungen“ durch Überlappung von sp^5 -Hybridorbitalen der C-Atome außerhalb der C—C-Verbindungsline zustande (siehe Abb. 2). Beim Cyclopropan wie beim Ethylen handelt es sich um zwei jeweils vollkommen gleichwertige Modelle, die rein mathematisch ineinander transformiert werden können^[10]. Auch die physikalischen und chemischen Konsequenzen lassen sich im Prinzip mit beiden Modellvorstellungen gleich gut erklären. Für quantenmechanische Rechnungen ist jedoch die σ, π -Beschreibung der Doppelbindung und des Dreirings vorteilhafter.

Aufgrund dieser Analogien in den Bindungseigenschaften werden die Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten verständlich; die bei beiden vorhandenen Bereiche hoher Elektronendichte außerhalb der C—C-Verbindungsline sind

maßgebend für die Reaktivität gegenüber elektrophilen Agentien^[11, 12]. Diese Tatsache ist auch die Ursache dafür, daß beide Bindungssysteme mit benachbarten Gruppen, die ebenfalls π - oder p-Elektronenzentren enthalten, in elektrostatische Wechselwirkung treten können. Sie führt zu einem meist als Konjugation bezeichneten Effekt, der sich in den physikalischen und chemischen Eigenschaften der betreffenden Verbindung ausdrückt. Im Falle der C=C-Doppelbindung sind Konjugationseffekte bekannt für Systeme, die in Nachbarstellung

eine Doppelbindung oder allgemein eine CX-Mehrfachbindung,

einen Cyclopropanring,

ein Carbanionzentrum,

ein Radikalzentrum oder

ein Carbeniumionzentrum

enthalten. Prinzipiell sollte man auch für Kombinationen jeder dieser fünf Gruppen mit einem Cyclopropanring einen Wechselwirkungseffekt erwarten. Inwieweit diese Voraussetzung erfüllt wird, soll im folgenden an Modellverbindungen mit charakteristischem Verhalten gezeigt werden.

Zunächst sei erwähnt, daß das Ausmaß der Wechselwirkung in konjugierten Systemen mit Doppelbindung und mit Dreiring stark von der Konformation abhängt. Ganz allgemein ist die Wechselwirkungsenergie und damit auch die Auswirkung der Konjugation auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften dann am größten, wenn die Achsen der miteinander wechselwirkenden Orbitale parallel angeordnet sind, weil dann die Überlappung zwischen den Orbitalen ein Maximum erreicht. Offenkettige konjugierte Systeme nehmen daher bevorzugt eine Konformation ein, in der diese maximale Wechselwirkung möglich ist. So liegen mehr als 95% der 1,3-Butadien-Moleküle in der antiperiplanaren (*s-trans*) Konformation mit ebenem Kohlenstoffskelett vor^[13, 14]; das Allyl-Anion, das Allyl-Radikal und das Allyl-Kation^[15] sind eben gebaut.

Wegen der besonderen Art der anisotropen Elektronenverteilung im Cyclopropanring (s. o.) ist dessen Wechselwirkung mit einer geeigneten Nachbargruppe dann am größten, wenn die p-Orbitalachse der Nachbargruppe parallel zur Dreiringebene angeordnet ist. Das ist beispielsweise beim Vinylcyclopropan in der antiperiplanaren Konformation (siehe Abb. 4) und beim Cyclopropylmethyl-Kation in der bisektierten (engl. „bisected“) Konformation der Fall.

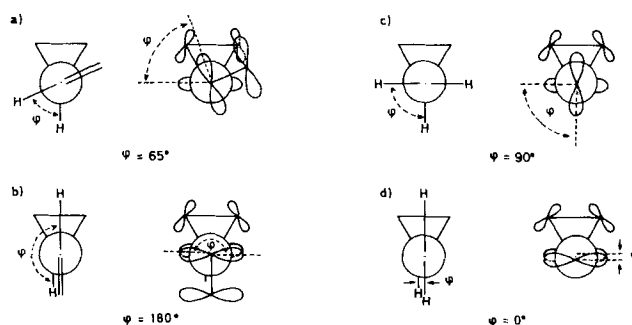


Abb. 4. Konformationen des Vinylcyclopropan: a) synclinal (*gauche*), b) antiperiplanar (*s-trans*); Konformationen des Cyclopropylmethyl-Kations: c) senkrecht, d) bisektiert.

Offenbar ist jedoch die Wechselwirkungsenergie in einem System mit Dreiring und Doppelbindung geringer als in ei-

nem mit zwei konjugierten Doppelbindungen, denn beim Vinylcyclopropan überwiegt in der flüssigen und gasförmigen Phase das stabilere antiperiplanare Konformer mit nur 75%, entsprechend einer Energiedifferenz von 4.6 kJ/mol gegenüber der instabileren synclinalen (*gauche*-)Form^[16]. Die maximale Stabilisierungsenergie eines Systems mit konjugierter Doppelbindung und Dreiring entspräche der Energiedifferenz zwischen der antiperiplanaren Form und einer 90°-Konformation; diese Energiedifferenz ist etwas größer als 4.6 kJ/mol (s. u.). Dagegen ist beim Cyclopropylmethyl-Kation der Energieunterschied zwischen der energieärmsten bisektierten und der energetisch ungünstigsten senkrechten Konformation mit 60–70 kJ/mol^[17, 18] wesentlich größer. Der Energiegewinn, den ein derartiges Kation bei optimaler Anordnung erfährt, ist größenordnungsmäßig gleich der Stabilisierungsenergie eines Allyl- oder Benzyl-Kations^[19] gegenüber einem primären Carbeniumion. Damit ist die Cyclopropylgruppe in ihrem Vermögen, ein positiv geladenes Zentrum zu stabilisieren, der Vinyl- und Phenylgruppe vergleichbar oder übertrifft diese sogar noch^[20].

Beim Vergleich der Vinyl- und Phenylgruppe einerseits und der Cyclopropylgruppe andererseits muß man jedoch einen Geometrie-Unterschied beachten, der sich vor allem bei konformativ festgelegten Systemen auswirken kann: Vier Substituenten an den beiden C-Atomen einer Doppelbindung liegen in der Regel gemeinsam mit diesen in einer Ebene (S) senkrecht zur Ebene (O) der π -Orbitalachsen (Interplanarwinkel $\alpha = 90^\circ$, vgl. Abb. 5); jedoch definieren vier Substituenten an zwei C-Atomen eines Cyclopropanrings zusammen mit diesen zwei verschiedene Ebenen (S¹ und S²), die einen Winkel von etwa 120° einschließen und mit der Ebene des Dreirings – und damit auch mit derjenigen der p-Orbitalachsen (O) – Winkel von jeweils etwa 60° bilden ($\alpha \approx 60^\circ$, vgl. Abb. 5).

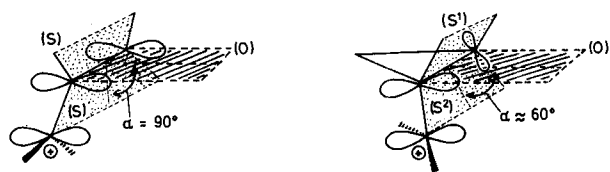


Abb. 5. Geometrische Unterschiede im Allyl- und Cyclopropylmethyl-Kation bei maximaler Orbitalüberlappung [α = Interplanarwinkel (O)/(S)].

Mit der modernen Beschreibung der Bindungseigenschaften des Cyclopropan findet auch das klassische Konzept der Ringspannung^[21], das einige typische Reaktionen von Kleinringverbindungen erklären kann, eine theoretische Basis: Die Ringspannung ist nach heutiger Vorstellung ein Ausdruck der Summe aller Bindungsenergien in einem Molekül. Der experimentelle Wert ergibt sich für ein beliebiges Cycloalkan aus der Differenz seiner Verbrennungswärme und derjenigen eines langkettigen, praktisch ungespannten *n*-Alkans^[22], bezogen auf die gleiche Anzahl CH₂-Gruppen (siehe Tabelle 1). Diese Definition ist unverfänglicher und zugleich umfassender als die ursprüngliche von A. von Baeyer^[21], nach der lediglich die vom Tetraederwinkel abweichenden Valenzwinkel der C-Atome in kleinen Ringen eine mit abnehmender Ringgröße wachsende Spannung hervorrufen sollten. Tatsächlich kennt man heute drei Ursachen für Ringspannung und entsprechend drei Anteile, die zur Gesamtspannung beitragen können: Die Valenzwinkeldeformation bedingt Winkelspannung (von-Baeyer-Spannung), eine ekliptische oder zumindest nicht vollkommen gestaffelte Anord-

nung von CH₂-Gruppen verursacht Torsionsspannung (Pitzer-Spannung); hinzu kommt eine transannulare van-der-Waals-Wechselwirkung nicht miteinander verbundener Atome.

Tabelle 1. Spannungsenergien der niederen Cycloalkane (CH₂)_n und des Ethylens.

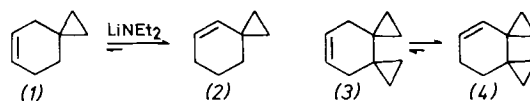
Verbindung	n	Valenzwinkel-deformation pro CH ₂ -Gruppe	Verbrennungswärme pro CH ₂ -Gruppe $\Delta H_{\text{verbr.}}/n$ [kJ/mol]	Spannungsenergie pro Molekül $\Delta H_{\text{verbr.}} - n \cdot 658.6$ [kJ/mol]
Ethylen	2	109.5°	705.4	93.6
Cyclopropan	3	49.5°	697.1	115.5
Cyclobutan	4	19.5° [a]	686.2	110.4
Cyclopentan	5	1.5° [a]	664.0	27.0
Cyclohexan	6	0°	658.6	0.0
<i>n</i> -Alkan	∞	0°	658.6	0.0

[a] Berechnet für einen planaren Ring, wie ihn A. von Baeyer [21] voraussetzte.

Die Werte der Spannungsenergien (Tabelle 1) zeigen, daß ein Cyclopropanring thermodynamisch weniger stabil als eine C=C-Doppelbindung ist; dementsprechend lagern sich Cyclopropanderivate häufig unter Säurekatalyse^[11, 23] oder bei ausreichend hohen Temperaturen rein thermisch^[24, 25] in stabilere Olefine um. Trotzdem ist die Bildungstendenz für Dreiringe sehr groß; z. B. können bestimmte zu Olefinen führende Eliminierungen mit gleich gutem Erfolg auf homologe Substrate zur Synthese von Cyclopropanderivaten angewendet werden (γ -Eliminierung)^[26]. Durch die vielfältigen Methoden zur Erzeugung von Carbenen^[27] und deren Additionen an C=C-Doppelbindungen haben die Darstellungsmöglichkeiten für Dreiringverbindungen außerordentlich stark zugenommen^[28]. Die in neuester Zeit entwickelte Methode der Dichlorcarben-Erzeugung aus Chloroform und konz. wäßriger Natronlauge unter Phasen-Transfer-Katalyse^[29] hat den experimentellen und finanziellen Aufwand so stark herabgesetzt, daß zwei der größten Hindernisse für eine auch industrielle Anwendung der Cyclopropanchemie aus dem Wege geräumt sind.

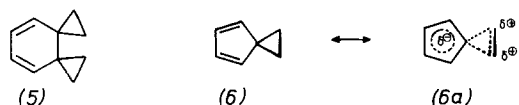
2. Effekte der Konjugation zwischen Cyclopropanring und Mehrfachbindungen

Aus der Lage des Gleichgewichts zwischen Spiro[2.5]oct-5-en (1) und Spiro[2.5]oct-4-en (2), das sich in Gegenwart starker Basen bei Raumtemperatur einstellt, hat Staley abgeschätzt, daß die Konjugation zwischen C=C-Doppelbindung und Cyclopropanring eine Stabilisierung von rd. 5.0 kJ/mol bewirkt^[30]. Entsprechend läßt sich Dispiro[2.0.2.4]dec-8-en (3) zu mehr als 80% in das stabilere konjugierte Isomer (4) umlagern^[31].

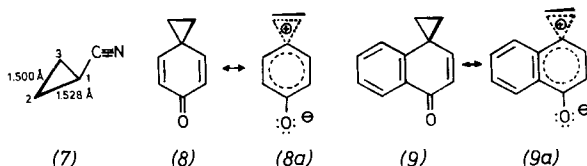


Außer in der größeren thermodynamischen Stabilität kann sich die Konjugation in Verbindungen des Typs (2) und (4) in den UV-, NMR-, IR- und Photoelektronen-Spektren ausdrücken. Die bathochrome Verschiebung der längstwelligen UV-Absorptionsbande eines 1,3-Dienchromophors beträgt bei optimaler Konformation des Systems, wie sie vor

allein im Dispiro[2.0.2.4]deca-7,9-dien (5) nahezu verwirklicht ist, ca. 15 nm pro Dreiring^[31,32]. Für Spiro[2.4]hepta-4,6-dien (6), in dessen ebenem Fünfring^[33] die Vinylcyclopropaneinheiten in der antiperiplanaren Konformation fixiert sind, haben Clark und Fiato wegen der bei ungewöhn-



lich tiefem Feld erscheinenden NMR-Signale der Cyclopropylprotonen auf eine partielle Delokalisierung der Cyclopropyl-Bindungselektronen in den Fünfring entsprechend (6a) geschlossen^[34]. Diese Annahme konnte allerdings anhand der Bindungslängen von (6) nicht bestätigt werden: Im Fünfring gleichen sie denen in Cyclopentadien und im Dreiring denen in Cyclopropan^[33]. Die Elektronendonorfähigkeit der Cyclopropylgruppe macht sich so weittragend offenbar erst bemerkbar, wenn sie durch den Elektronenzug eines π -Acceptorsubstituenten – beispielsweise einer polaren CX-Mehrfachbindung^[35] – stärker gefordert wird. So wurde für Cyclopropancarbonitril (7) eine deutliche Verlängerung der C¹–C²- und eine entsprechende Verkürzung der C²–C³-Bindung experimentell nachgewiesen^[35], wie es die Theorie auf der Basis des Walsh-MO-Modells vorhersagt^[36]. (Die C–C-Bindungslänge in Cyclopropan beträgt 1.510 Å.)



Dementsprechend ist es einleuchtend, daß die ¹H-NMR- und UV-Daten des Spiro[2.5]octa-4,7-dien-6-ons (8)^[37] bzw. seines Benzoderivates (9)^[38] am besten mit einem maßgeblichen Anteil der zwitterionischen aromatischen Grenzstrukturen (8a) bzw. (9a) gedeutet werden^[38].

Das Ausmaß der bathochromen Verschiebung der $n\pi^*$ -Bande im UV-Spektrum^[39] und der Verschiebung der $\nu_{C=O}$ -Bande nach niedrigeren Wellenzahlen im IR-Spektrum^[40] von Cyclopropylketonen als Ausdruck der Konjugation zwischen Cyclopropyl- und Carbonylgruppe hängt entscheidend von der Geometrie des Systems ab^[41]. Bei cyclopropylkonjugierten Diketonen kommt noch der Effekt der Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen durch den Raum und durch die Bindungen hinzu; hierfür sind die Daten der Verbindungen (10)–(18) besonders eindrucksvolle Beispiele (siehe Tabelle 2).

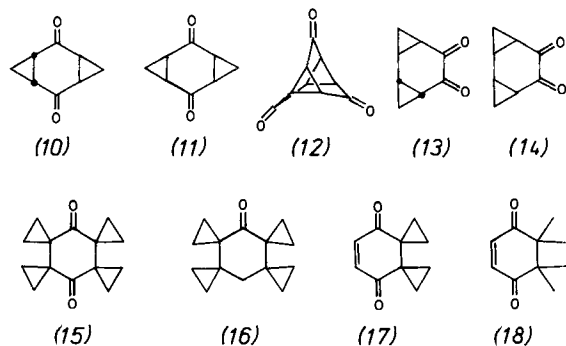
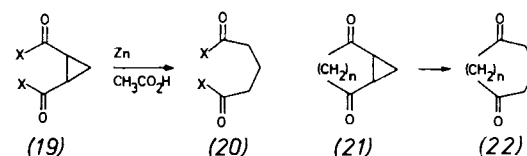


Tabelle 2. Ausgewählte UV- und IR-Daten einiger cyclopropylkonjugierter Cyclohexandione und Vergleichssysteme.

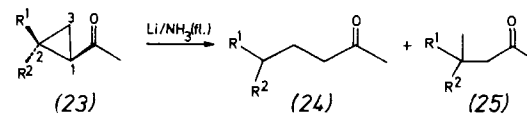
Verbindung	UV, $n\pi^*$ (EtOH) λ_{\max} [nm] (ϵ_{\max})	IR (KBr) $\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]	Lit.
(10)	271 (57)	1712, 1686	[42]
(11)	280 (47)	1701, 1678	[42]
(12)	[a]	1700	[43]
1,4-Cyclohexandion	281 (29)	1724	[44]
(13)	373 (27)	1685	[45]
(14)	360 (90)	1695	[45]
3,4,5,6-Tetramethyl-1,2-cyclohexandion	380 (11)	1709	[45]
(15)	271 (135)	1688	[44]
(16)	279 (169)	1667	[44]
(17)	348	1670	[46]
(18)	365	1682	[46]

[a] Nicht gemessen.

Als chemische Konsequenz der Cyclopropyl-Carbonyl-Konjugation und der niedrigeren C–C-Bindungsenergie darf man die besonders leicht eintretende reduktive Spaltung der Cyclopropyl-C–C-Bindung in 1,4-Dicarbonylverbindungen des Typs (19) und (21) auffassen. Diese Reaktionsweise, die zu 1,5-Dicarbonylverbindungen (20) bzw. (22) führt^[47], läßt sich unter anderem vorteilhaft zur Ringerweiterung^[48] anwenden.



Auch in konjugierten Cyclopropylmonoketonen läßt sich der Ring mit Lithium in flüssigem Ammoniak reduktiv öffnen^[49]. Bei monocyclischen, konformativ beweglichen Systemen wie (23) hängt es vom Substitutionstyp ab, welche Cyclopropylbindung in der energetisch günstigsten Konformation mit dem π -Orbital der C=O-Gruppe überlappt und daher bevorzugt geöffnet wird (siehe Schema 1)^[50]. In anel-

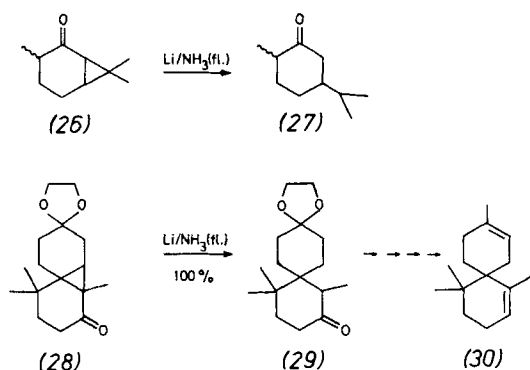


(a), $R^1 = R^2 = CH_3$	76	:	24
(b), $R^1 = CH_3, R^2 = H$	95	:	5
(c), $R^1 = H, R^2 = CH_3$	6	:	94

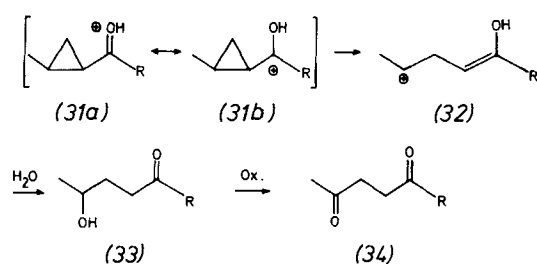
Schema 1. Ringöffnung von Cyclopropyl-methyl-ketonen (23) in Abhängigkeit vom Substitutionstyp [50].

lierten bicyclischen Systemen bedingt die festgelegte Geometrie eine stereoselektive Ringöffnung, erfolgreich angewendet beispielsweise für die Reduktion von (+)-Caran-2-on (26) zu (–)-Carvomenthan (27)^[51] und für die Gewinnung der Zwischenstufe (29) aus (28) in einer Totalsynthese des Spirosesquiterpens (+)- α -Chamigren (30)^[52].

In protonierten Cyclopropylketonen (31) wird die Elektronendonorfähigkeit der Cyclopropylgruppe von einem benachbarten Carbeniumionzentrum beansprucht. Die Verbindungen (31) verhalten sich ihrer Cyclopropylmethyl-Ka-

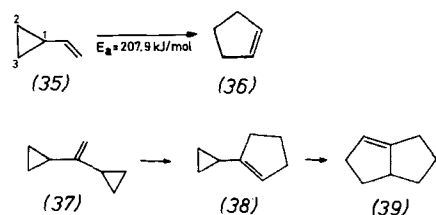


tionstruktur (31b) entsprechend (siehe Abschnitt 6) und bilden unter Ringöffnung Homoallylsysteme (32); auf dieser



Reaktionsweise beruht eine Methode zur Synthese von 1,4-Diketonen (34), die durch Abfangen von (32) mit Wasser und anschließende Oxidation resultieren^[53].

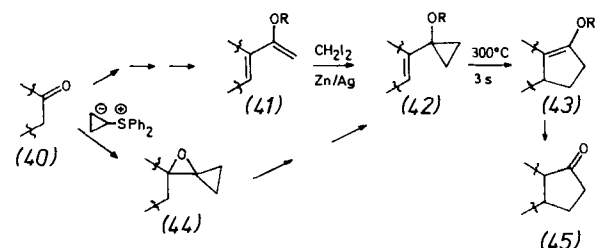
Die Konjugation von C=C-Doppelbindungen mit Cyclopropylgruppen wirkt sich ebenfalls auf das chemische Verhalten aus. Die einfachste derartige Verbindung, Vinylcyclopropan (35), lagert sich thermisch relativ leicht (Arrhenius-Aktivierungsenergie $E_a = 207.9 \text{ kJ/mol}$) und einheitlich in Cyclopenten (36) um^[54]; analog verhalten sich zahlreiche substituierte Vinylcyclopropane^[24,25] [z. B. (37) \rightarrow (38) \rightarrow (39)], soweit sie nicht in einer für diesen Ringschluß ungünstigen antiperiplanaren oder anticlinalen Konformation fixiert sind. Dieser Umlagerungstyp diente als Prinzip für Methoden zur Anellierung von Cyclopentanringen an cyclische



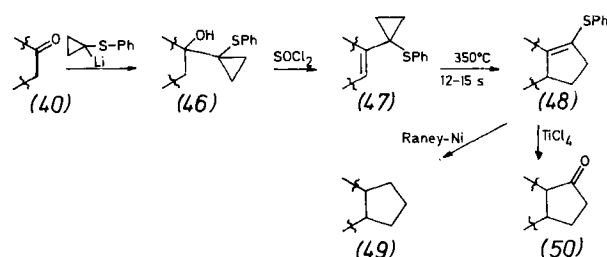
Ketone (40) (siehe Schema 2)^[55,56]. Die entscheidenden Zwischenstufen sind dabei (1-Vinylcyclopropyl)-trimethylsilyl-ether (42), die nach Conia et al.^[55] durch Simmons-Smith-Cyclopropanierung von 2-(Trimethylsiloxy)-1,3-dienen (41) oder nach Trost et al.^[56] über die Oxaspiropentane (44) erhalten werden.

Vorteilhaft, weil stereokontrolliert verlaufend, kann die ebenfalls von Trost et al.^[57] entwickelte Alternativmethode über die phenylthio-substituierten Systeme (47) und (48) sein. Die Trimethylsiloxy- bzw. Phenylthiogruppen in (42) bzw. (47) erleichtern dabei die thermische Umlagerung gegenüber derjenigen des Stammsystems erheblich.

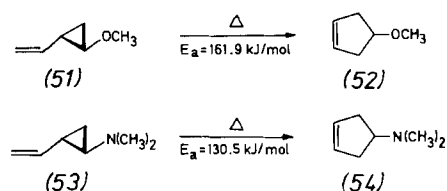
Einen vergleichbaren Einfluß üben eine Methoxy- ($E_a = 161.9 \text{ kJ/mol}$) oder eine Dimethylaminogruppe



Schema 2. Methoden zur Anellierung von Cyclopentan an cyclische Ketone (40). $\text{R} = (\text{CH}_3)_3\text{Si}$.

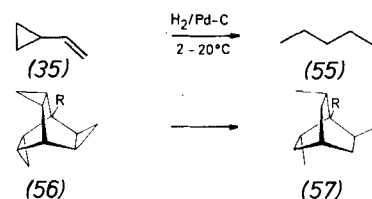


($E_a = 130.5 \text{ kJ/mol}$) in 2-Stellung des Vinylcyclopropan aus [siehe (51) bzw. (53)]^[58].



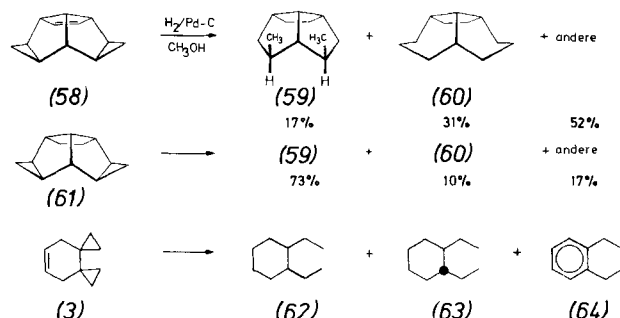
Bei der katalytischen Hydrierung werden vinylkonjugierte Cyclopropylgruppen in der Regel leichter hydrogenolytisch geöffnet als isolierte^[59]; darüber hinaus bedingen Vinyl- sowie Carbonyl- und Phenylgruppen eine regioselektive Öffnung der C¹—C²-Bindung, während bei alkylsubstituierten Cyclopropanen überwiegend die C²—C³-Bindung geöffnet wird^[60].

Vinylcyclopropan (35) wird über Palladium in Methanol bereits bei 2–20 °C und Normaldruck zu *n*-Pentan (55) hy-



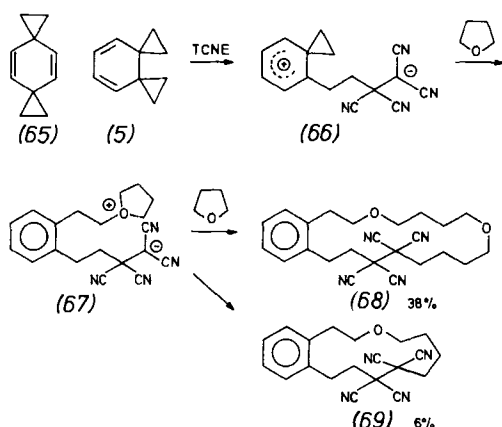
driert^[61]; dagegen reagieren die Trishomobarrelenderivate (56) erst bei erhöhtem Wasserstoffdruck ($\geq 5 \text{ bar}$) in Gegenwart von Platindioxid/Eisessig zu den in stereochemischer Hinsicht interessanten 2,6,7-Trimethylbicyclo[2.2.2]octylderivaten (57) ($\text{R} = \text{Ethyl}$, 1-Methylcyclopropyl, Methoxy)^[62]. In oligocyclischen Systemen mit weitgehend starrer Geometrie können allerdings auch nichtkonjugierte C=C-Doppelbindungen die Regioselektivität und die Leichtigkeit der Cyclopropyl-Ringöffnung beeinflussen. Der ungesättigte Penta-cyclus (58) nimmt unter gleichen Bedingungen wesentlich

rascher Wasserstoff auf als der entsprechende gesättigte Pentacyclus (61), und aus (58) entsteht mit erheblich höherem Anteil als aus (61) das nach allen Regeln^[59,60] nicht zu erwartende Produkt (60)^[63]. Aus (3) erhält man gar nicht das erwartete^[59,60] 1,1,2,2-Tetramethylcyclohexan, sondern neben einem geringen Anteil des gesättigten Dispiro[2.0.2.4]decans *cis*- (62) und *trans*-1,2-Diethylcyclohexan (62) sowie 1,2-Diethylbenzol (64)^[64].



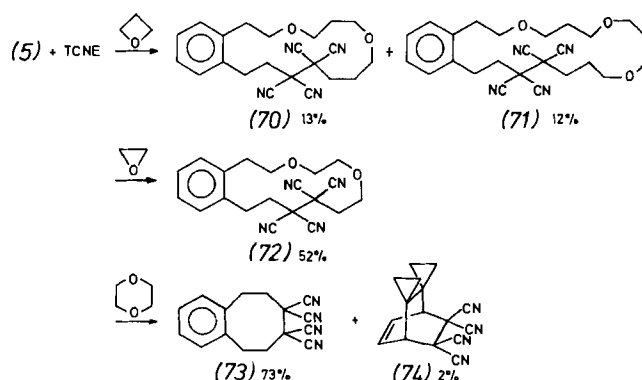
In Molekülen wie (58) und (3) ist demnach die olefinische Gruppierung der bessere „Ligand“ für die Katalysatoroberfläche, daher bestimmt sie vor allem, wie das Gesamt-molekül am Katalysator angelagert wird und welche Cyclopropylbindung anschließend bevorzugt gespalten wird.

Die Wechselwirkung zwischen den Bindungsoberflächen einer Cyclopropylgruppe und den π -Orbitalen benachbarter $C=C$ -Doppelbindungen führt zu einer Anhebung des höchsten besetzten MOs (HOMOs) eines solchen konjugierten Systems. Das entspricht einer Erniedrigung des π -Ionisationspotentials, wie es durch Photoelektronen-(PE-)Spektroskopie an den Verbindungen (2), (4), (5)^[31], (6)^[65], (65)^[66] und anderen Beispielen^[67] belegt worden ist. Mit 7.74 eV ist das Ionisationspotential des Dispirodecadiens (5) besonders niedrig. Offenbar ist darauf die ungewöhnliche Reaktionsweise von (5) mit Tetracyanethylen (TCNE) zurückzuführen.

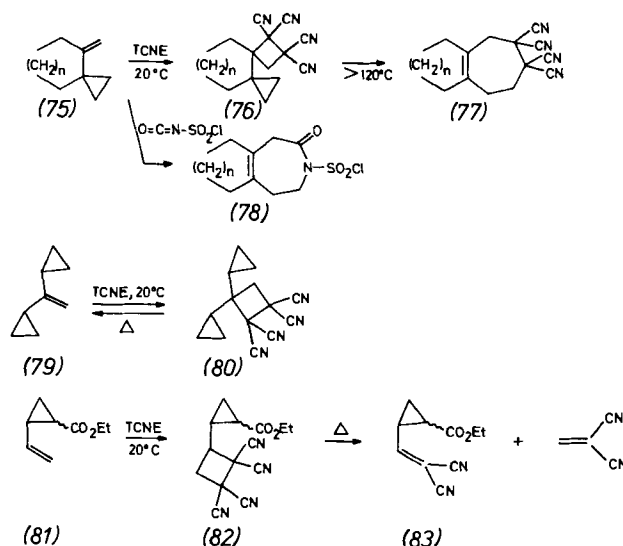


In Tetrahydrofuran (THF) bei Raumtemperatur entsteht vorwiegend (38% Ausbeute) das 1:1:2-Cycloaddukt (68) aus (5), TCNE und THF^[68]. Da TCNE sehr leicht unter Aufnahme eines Elektrons in sein Radikalanion übergeht^[69], dürfte der Elektronenübergang von (5) auf TCNE der einleitende Schritt dieser Reaktion sein. Nach Rekombination des Paares von Radikationen aus (5) und TCNE entsteht das Zwitterion (66), das erst nach Einbau von zwei Molekülen THF über (67) und eine weitere Stufe zum 18gliedrigen Ring (68)

cyclisiert. Bei sorgfältiger Trennung des Reaktionsgemisches wurde noch ein Produkt (6%) isoliert^[70], dem nach seinem 1H -NMR-Spektrum die Konstitution (69) – entstanden durch Cyclisierung von (67) – mit 13gliedrigem Ring zukommt. Dieses Reaktionsprinzip läßt sich auf die Darstellung weiterer makrocyclischer Ether ausdehnen. In Gegenwart von überschüssigem Oxetan entsteht aus (5) und TCNE neben polymerem Material ein Gemisch von (70) (13%) und (71) (12%) mit 16- bzw. 20gliedrigem Ring^[70]. Analog wird das stärker gespannte Oxiran bereits bei $-20^\circ C$ durch (66) cyclooligomerisiert; Hauptprodukt ist mit 52% Ausbeute das 11,12-Benzo-1,4-dioxa-11-cyclotetradecen-7,7,8,8-tetracarbonitril (72)^[70].

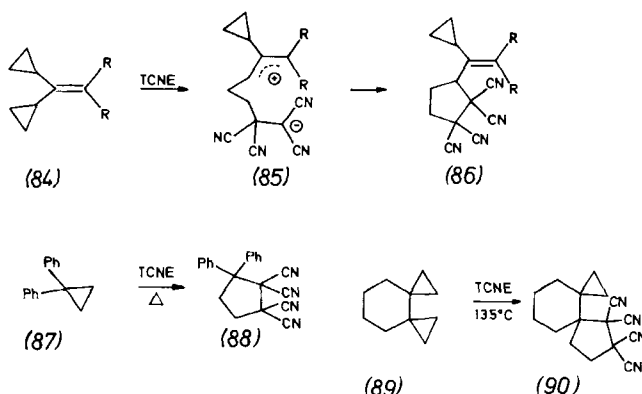


Dagegen beteiligt sich das ringspannungsfreie Dioxan nicht an der Reaktion; als polares Lösungsmittel verlängert es vielmehr die Lebensdauer des Zwitterions (66) und ermöglicht dessen Cyclisierung zum Benzocyclooctenderivat (73) (73% Ausbeute)^[70]. Nur als Nebenprodukt (2%) bildet sich durch normale Diels-Alder-Addition an die 1,3-Dieneinheit in (5) das Bicyclo[2.2.2]octenderivat (74). Dieser „normale“ Addukttyp entsteht dagegen ausschließlich mit allen Dienophilen^[71-73], die nicht wie TCNE oder einige substituierte *p*-Benzochinone^[73] zugleich für (5) ausreichend starke Oxidationsmittel sind. Formal ist (73) ein $[2+2+2]$ -Cycloaddukt von TCNE an die in (5) enthaltene synperiplanar fixierte Bicyclopropyleinheit. Analoge Additionen von TCNE an synperiplanar fixierte Vinylcyclopropanssysteme sind ebenfalls bekannt^[74,75].



Im Unterschied zu (5) reagieren die Spirovinylcyclopropane (75), $n=1$ oder 2, jedoch zunächst im Sinne einer [2+2]Cycloaddition zu isolierbaren Cyclobutanderivaten (76), die sich erst bei erhöhter Temperatur zu Cycloheptenderivaten (77) umlagern^[75]. Hierbei kommt es nicht auf eine vorgeschaltete Elektronenübertragung an, denn Chlorsulfonylisocyanat reagiert mit (75) analog zum Siebenring (78)^[76], während dieses Cyclophil mit (5) ein normales Diels-Alder-Addukt des Typs (74) bildet^[77]. Entscheidend ist vielmehr die Konformation des Vinylcyclopropansystems. Die Addukte (80) und (82) aus den sterisch nicht festgelegten Cyclopropylethylenen (79) bzw. (81)^[78] gehen beim Erhitzen ausschließlich Cycloreversionen zu (79) bzw. (83) ein^[75].

Cyclopropylethylene mit ausreichend niedrigem Ionisationspotential wie (84), $R = \text{Cyclopropyl}$ oder Phenyl , reagie-

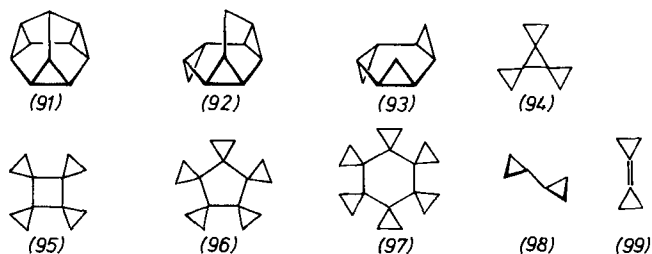


ren dagegen in den Primärschritten wie (5); allerdings cyclisiert das Zwitterion (85) bevorzugt zum Cyclopentanderivat (86)^[79]. Wie die Beispiele (88)^[80] und (90)^[81] zeigen, wird TCNE unter drastischen Bedingungen – wahrscheinlich ohne zwischenzeitliche Bildung von Radikationen – auch an phenyl- und cyclopropylkonjugierte Cyclopropane wie (87) bzw. (89) cycloaddiert.

Die weitere Umwandlung solcher Tetracarbonitrile, wie sie durch TCNE-Addition an Olefine und Cyclopropane entstehen, ist bisher kaum genutzt worden, doch bieten sich durchaus Möglichkeiten dazu. So läßt sich (72) unter alkalischen Bedingungen problemlos zur Tetracarbonsäure verseifen^[70]; in Abwesenheit säurelabiler Gruppen ist eine sauer katalysierte Verseifung unter gleichzeitiger Decarboxylierung möglich^[82].

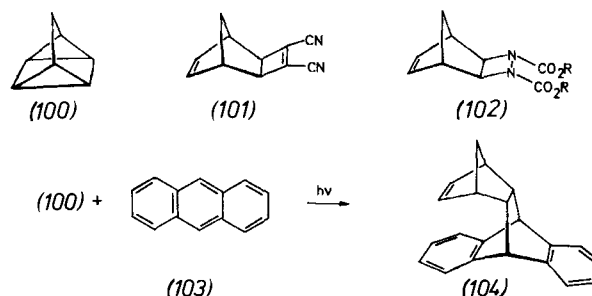
3. Cyclopropyl-Cyclopropyl-Wechselwirkung

Obwohl die elektronische Wechselwirkung zwischen benachbarten Cyclopropylgruppen keinen augenfälligen Einfluß auf das UV/VIS-Spektrum entsprechender Verbindungen erkennen läßt^[31, 83, 84], dokumentiert sie sich, wie nach den theoretischen Konzepten zu erwarten, in den PE-Spektren. Als besonders ergiebig für derartige Untersuchungen erwiesen sich die Verbindungen (3), (4), (5), (89)^[31], die Tris- σ -homobenzole (91)^[85], (92)^[85], (93)^[86] und die [n]Rotane (94)–(97)^[87], in denen Bicyclopropylgruppierungen mit einheitlicher, festgelegter Konformation enthalten sind. Aber auch für Bicyclopropyl (98), das in zwei Gleichgewichtskonformationen existiert, wurde PE-spektroskopisch eine vergleichbare Aussage erhalten^[88]. Die gefundenen Resonanzintegrale als Maß für die Wechselwirkung zwischen benach-



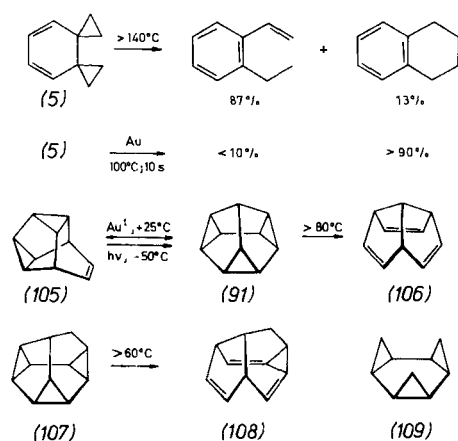
barten 2p-Atomorbitalen konjugierter Cyclopropylgruppen variieren von $\beta = -1.50$ eV für (95) über $\beta = -1.73$ eV für (91), (92), (93), (98) bis $\beta = -2.05$ für (94). Der größte Wert, $\beta = -2.14$ eV, ergab sich für Bicyclopropyliden (99)^[87], weil in ihm der Abstand zwischen den beiden Cyclopropylgruppen durch die Verknüpfung über eine Doppelbindung kleiner ist als in allen anderen Systemen.

Es hängt sicherlich mit der Nachbarschaft zweier Cyclopropylgruppen zusammen, daß TCNE an einen Dreiring in (89) zu (90) cycloaddiert wird^[81]; allerdings reagiert Bicyclopropyl (98) unter vergleichbaren Bedingungen nicht. Den gleichen ungewöhnlichen Typ der Cycloaddition wie den von TCNE an die Bicyclopropyleinheit in (5) zu (66) zeigte bisher nur eine weitere Verbindungsklasse: Quadricyclan (100)^[89] und Quadricyclanderivate^[90] reagieren mit Dicyanacetylen, Azodicarbonsäurediester oder anderen reaktiven Dienophilen zu Cycloaddukten des Typs (101)^[89a] bzw. (102)^[89b]. Über eine photochemische $[\pi 4 + \sigma 2 + \sigma 2]$ -Cycloaddition von Anthracen (103) an (100) zu (104) wurde ebenfalls berichtet^[91].



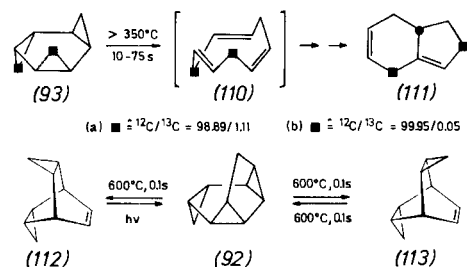
Auch die unkatalysierten und katalysierten thermischen Umlagerungen von (5) und (91)–(93) werden durch die Cyclopropylgruppen-Nachbarschaft in unterschiedlicher Weise bestimmt. Während die rein thermische Reaktion von (5) – wahrscheinlich über intermediäre Diradikale – 87% *o*-Ethylstyrol und nur 13% Tetralin liefert^[71], entsteht unter Goldkatalyse^[92] mehr als 90% Tetralin, das Produkt der Bicyclopropylgruppen-Cyclisierung. Den gleichen Umlagerungstyp katalysieren Gold und Gold(I)-Komplexe beim Diademan (91); in Gegenwart von Dicyclopentadiengold(I)-chlorid isomerisiert (91) bereits bei Raumtemperatur zu Snouten (105)^[92], aus dem es umgekehrt durch photochemische intramolekulare $[\pi 2 + \sigma 2]$ -Cycloaddition gebildet wird^[83b, 93].

Unkatalysiert lagert sich (91) dagegen oberhalb 80 °C unter Öffnung aller Dreiringe zum Triquinacen (106) um^[83b, 94]. Dieser bei (91) mit einer Aktivierungsenergie von nur 132.2 kJ/mol^[95] verlaufende Cycloreversionstyp ist allen *cis*-Tris- σ -homobenzolderivaten gemeinsam^[96]. Nach allen experimentellen Befunden handelt es sich um eine konzertierte $[\sigma 2_s + \sigma 2_s + \sigma 2_s]$ -Cycloreversion. Wenn die drei cyclisch konjugierten Cyclopropylgruppen eines *cis*-Tris- σ -homobenzols



für eine Überlappung ihrer Walsh-Orbitale günstiger angeordnet sind als in (91), wie das im 1,6-Homodiademan (107)^[93, 97] der Fall ist, verläuft die Isomerisierung noch leichter ($E_a = 118.4\text{ kJ/mol}$). Daraus ließ sich abschätzen, daß der bisher unbekannte Stammkohlenwasserstoff (109) bei Raumtemperatur gerade noch stabil sein sollte^[97].

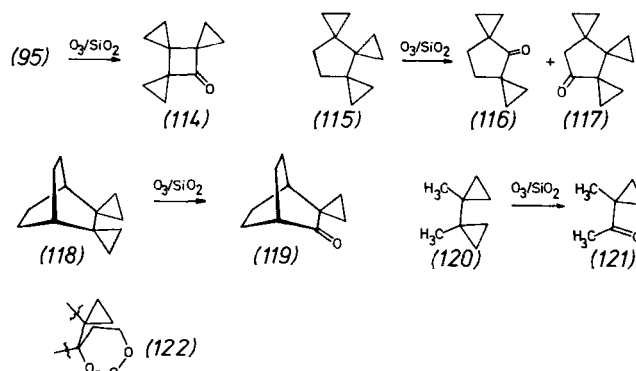
Obwohl im *trans*-Tris- σ -homobenzol (93) die Überlappung zwischen benachbarten p-Orbitalen in zwei von drei Bicyclopropylgruppierungen sehr klein ist, lagert es sich formal nach demselben Schema um; allerdings erfordert dies eine Aktivierungsenergie von 175.7 kJ/mol ^[98]. Unter den angewendeten Bedingungen konnte daher das Primärprodukt, das hochgespannte *cis,trans,trans*-1,4,7-Cyclononatrien



(110)^[98b], nicht isoliert, sondern nur durch das Isotopenmarkierungsmuster im Endprodukt (111b) aus (93b) nachgewiesen werden^[98a]. Erst mit einer zusätzlichen Brücke wie in (92) weicht das System der offenbar dann im überbrückten Zwischenprodukt des Typs (110) zu hoch werdenden Spannungsenergie aus und geht bei noch höheren Temperaturen eine wahrscheinlich über Diradikale verlaufende $[\sigma_2 + \pi_2]$ -Cycloreversion zu den isomeren Bishomobarrelenen (112) und (113) ein^[99], aus denen es umgekehrt photochemisch^[99] bzw. thermisch^[100] auch erhalten wurde.

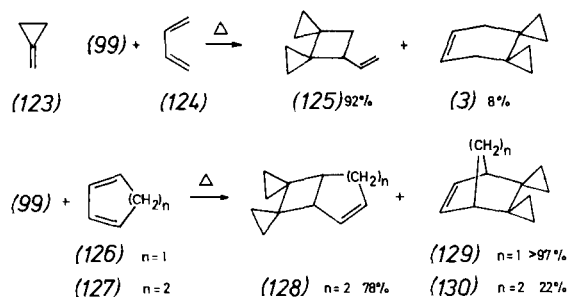
Obwohl die [n]Rotane (94)–(97) für einige interessante chemische Umwandlungen geradezu prädestiniert erscheinen, ist darüber bisher kaum etwas bekannt. Das hängt damit zusammen, daß die Synthesen anfangs sehr aufwendig waren, bis nunmehr bequemere Alternativwege^[101] entwickelt wurden. Das durch Dimerisierung des inzwischen leicht zugänglichen Bicyclopropylidens (99)^[102] erhältliche [4]Rotan (95) wird durch Ozon auf Silicagel oxidativ zum Trispiro[2.0.2.0.2.1]decan-10-on (114) abgebaut^[103]. Dabei ist nicht die Ringspannung eines Spiro[2.3]hexansystems entscheidend, sondern die Aktivierung einer Spirocyclopropylgruppe durch mindestens eine benachbarte Cyclopropylgruppe, denn die Kohlenwasserstoffe (115), (118) und (120) werden

analog zu den Ketonen (116) [neben (117)], (119) bzw. (121) abgebaut^[103]. Diese Reaktionsweise beruht auch nicht darauf, daß zunächst eine durch das Silicagel katalysierte Iso-

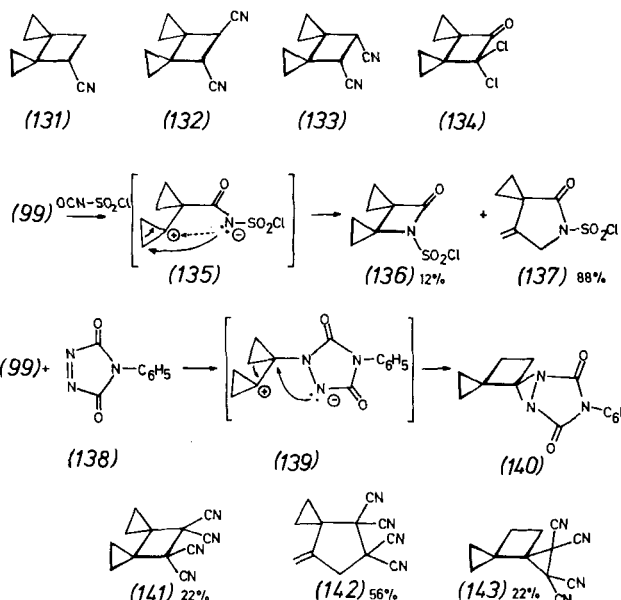


merisierung zu einem Olefin stattfindet^[103], vielmehr greift Ozon direkt eine Cyclopropyl-C—C-Bindung an, möglicherweise unter Cycloaddition zu einem wenig stabilen 1,2,3-Trioxan des Typs (122), wie es für hochgespannte σ -Bindungen nachgewiesen wurde^[104].

Wegen der doppelbindungsähnlichen Eigenschaften des Cyclopropanrings (siehe Abschnitt 1) reagieren Methylen-cyclopropan (123) und Bicyclopropyliden (99) bisweilen wie Cumulene. Die leichte Dimerisierung von (123)^[105] und von (99)^[106] sind Beispiele dafür. Cycloadditionen des reaktiven (99)^[106] an Doppelbindungen anderer Partner bieten Zugang zu Verbindungen mit Spirobicyclopropylgruppierung.



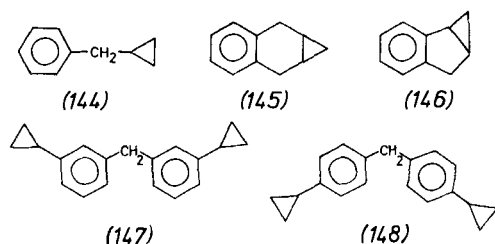
Mit konjugierten Dienen wie 1,3-Butadien (124) und 1,3-Cyclohexadien (127) entstehen vorwiegend die Cyclobutanderivate (125) bzw. (128) neben den [2+4]Cycloaddukten (3) bzw. (130)^[107]. Nur Cyclopentadien (126) reagiert mit (99) ausschließlich zum formalen [2+4]-Addukt (129)^[107]. (99) addiert sich nicht an elektronenreiche Olefine^[108], sehr gut dagegen an einige Doppelbindungssysteme, die mit starken Elektronenacceptoren substituiert sind. So liefert (99) mit Acrylnitril das Cyclobutancarbonitrilderivat (131), mit Fumarsäuredinitril ein Gemisch der Isomere (132) und (133); auch mit Dichlorketen entsteht das „normale“ [2+2]-Addukt (134)^[108]. Chlorsulfonylisocyanat ergibt dagegen neben wenig (136) vorwiegend (137), das möglicherweise durch Cyclopropyl-Allyl-Umlagerung auf der Stufe des intermediären Zwitterions (135) gebildet wird. Anders reagiert *N*-Phenyltriazolindion: Bei der Zwischenstufe (139) findet offenbar eine Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Ringerweiterung mit anschließender Cyclisierung zum Vierringderivat (140) statt. TCNE schließlich realisiert alle drei Additionstypen, wie die Produkte (141), (142) (Hauptprodukt) und (143) zeigen^[108].



Formal analog reagieren auch einfache Methylencyclopropane^[109].

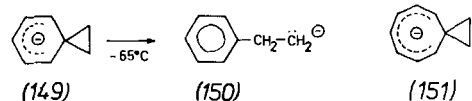
4. Zur Stabilisierung von Carbanionen durch Cyclopropylgruppen

Prinzipiell sollte eine Cyclopropylgruppe aufgrund ihrer Bindungseigenschaften wie eine Vinylgruppe ein Carbanion mesomer und induktiv stabilisieren^[110]. Aus Messungen der Wasserstoff-Deuterium-Austauschgeschwindigkeiten an Benzylcyclopropan (144), 3,4-Benzobicyclo[4.1.0]hepten (145), 2,3-Benzobicyclo[3.1.0]hexen (146) und Vergleichsverbindungen haben Perkins et al. jedoch geschlossen, daß die Benzyl-Anionen aus (144), (145) und (146) allenfalls geringfügig stabiler sind als die entsprechenden Anionen ohne α -Cyclopropylgruppen^[111]. Diese Aussage, daß Cyclopropyl-



substituenten kaum einen meßbaren Einfluß auf die Stabilität von Carbanionen haben, bestätigte Streitwieser^[112] anhand der kinetischen Aciditäten von (147) und (148).

Auch die von Staley et al.^[113] mitgeteilten sehr unterschiedlichen Stabilitäten des Spiro[2.5]octadienyl- (149) und Spiro[2.7]decatrienyl-Anions (151) demonstrieren überzeugend, daß die Cyclopropylgruppe ein schlechter π -Elektro-



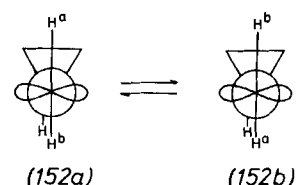
nenacceptor, aber ein sehr guter π -Donor ist: Das Anion (149), in dem die Cyclopropylgruppe spirocyclisch mit einem

6 π -System verbunden ist und in dem sie nur als Acceptor fungieren kann, lagert sich bereits bei -65°C rasch in das aromatische Phenethyl-Anion (150) um. Dagegen ist (151), in dem die Spirocyclopropylgruppe wie im Spiro[2.4]heptadien (6) als π -Donor wirkt, nach dem Ringstromkriterium selbst „aromatisch“^[113b] und darum bis -30°C stabil.

5. Relative Stabilitäten von Cyclopropylmethyl-Radikalen

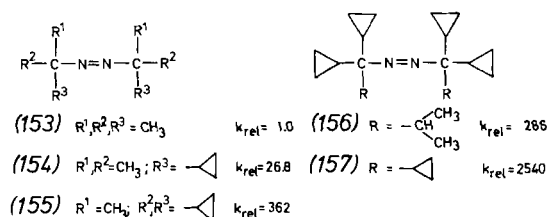
Untersuchungen über die Erzeugung und Umwandlung von Cyclopropylmethyl-Radikalen und ihre relativen Stabilitäten sind zwar nicht sehr zahlreich^[114], doch erheblich vielfältiger als diejenigen über Cyclopropylcarbanionen. Bereits dies kann als Indiz dafür gelten, daß mit cyclopropyl-substituierten Radikalen mehr anzufangen ist.

Aus ESR-spektroskopischen Untersuchungen ist bekannt, daß Cyclopropylmethyl-Radikale die bisektierte Konformation (152) mit optimaler Überlappung zwischen Radikal-p-Orbital und Cyclopropyl-Walsh-Orbital bevorzugen^[115]; allerdings wird die CH_2 -Rotation, die den Austauschprozeß (152a) \rightleftharpoons (152b) hervorruft, nur durch eine Barriere von $<12.5\text{ kJ/mol}$ gehindert^[115]. Dies ist ein erheblich kleinerer Wert als beim Cyclopropylmethyl-Kation^[17, 18] – ein Hinweis



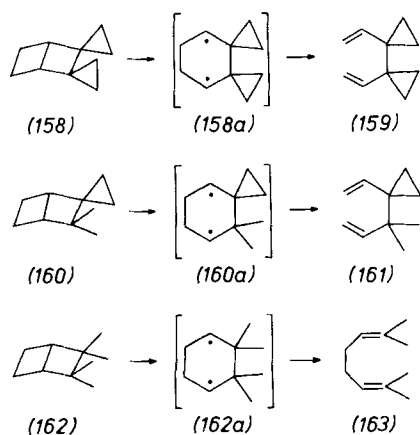
darauf, daß ein Radikal durch einen α -Cyclopropylsubstituenten bedeutend weniger stabilisiert wird als ein Carbeniumion.

Zur qualitativen gleichen Aussage gelangten Martin und Timberlake durch kinetische Untersuchungen der Zersetzung der Azoalkane (153)–(157)^[116]. Jeder Ersatz einer Methyl- durch eine Cyclopropylgruppe in (153) erhöht die



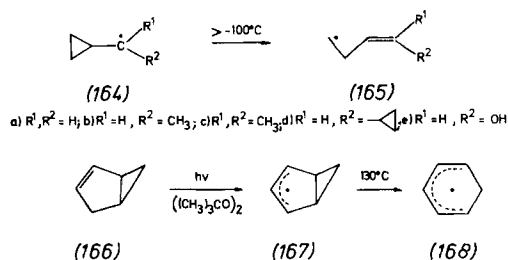
Thermolysegeschwindigkeit um durchschnittlich den Faktor 14. Dabei spielt der sterische Einfluß der unterschiedlich großen Gruppen eine untergeordnete Rolle, wie der Vergleich der Werte für (156) und (157) zeigt. Allerdings können offenbar bei (155), (156) und (157) im Übergangszustand nicht mehr alle Cyclopropylgruppen die für eine Wechselwirkung mit dem entstehenden Radikalzentrum optimale Konformation einnehmen.

Diese Schwierigkeit ist bei den Bicyclo[2.2.0]hexanderivaten (158), (160) und (162) weitgehend ausgeklammert; die Thermolysen führen im ersten Schritt zu konformativ einheitlichen 1,4-Cyclohexandiolen (158a), (160a) bzw. (162a)^[117]. Aus den Unterschieden der Aktivierungsenergien für die Gesamtreaktionen zu (159), (161) bzw. (163) wurde



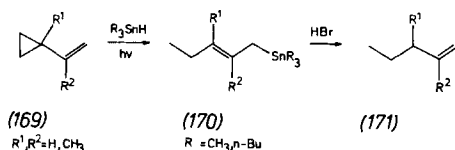
abgeschätzt, daß die Stabilisierungsenergie eines Cyclopropylmethyl-Radikals bei optimaler Konformation ca. 12 kJ/mol beträgt^[117].

Einfache Cyclopropylmethyl-Radikale (164) – erzeugt aus Methylcyclopropanen durch Wasserstoffabstraktion mit *tert*-Butoxy-Radikalen – lagern sich zum Teil schon bei etwa –100 °C sehr rasch zu Homoallyl-Radikalen (165) um^[118]. Dagegen ist das auf die gleiche Weise aus (166) erzeugte Bi-



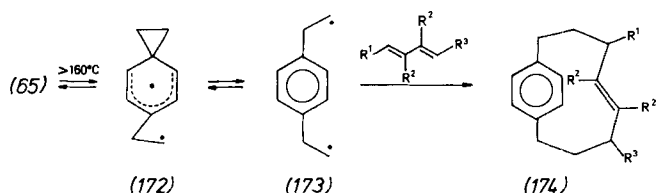
cyclo[3.1.0]hexenyl-Radikal (167) bis mindestens +70 °C stabil; erst bei +150 °C isomerisiert es zum Cyclohexadienyl-Radikal (168)^[119].

Auf der leichten Ringöffnung von Cyclopropylmethyl-Radikalen beruht eine Methode zur chemospezifischen reduktiven Ringöffnung von Vinylcyclopropanen (169). Die photochemisch initiierte Hydrostannylierung führt unter 1,4-Addi-



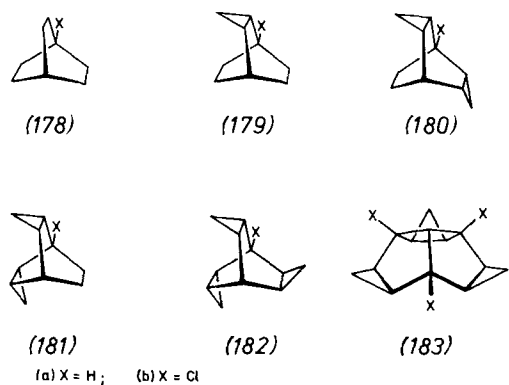
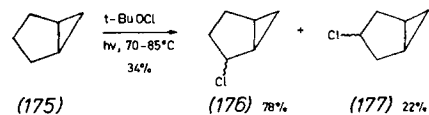
tion zu Trialkylallylstannanen (170), die sich mit Bromwasserstoff mit Ausbeuten von mehr als 80% in die Alkene (171) umwandeln lassen^[120].

Ein interessanter Sonderfall ist Dispiro[2.2.2]deca-4,9-dien (65). Der zweite Schritt seiner oberhalb 160 °C schnellen doppelten Ringöffnung über (172) zum Diradikal (173) gehört zum Typ der Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerungen; die Ausbeute an den [8]Paracyclophanderivaten



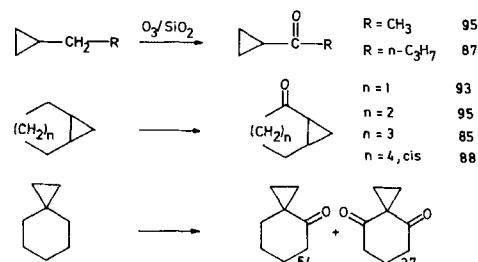
(174) (30–84%) bei der Cycloaddition von (173) oder (172) an konjugierte Diene ist überraschend hoch^[121].

Trotz der hohen Ringöffnungstendenz von Radikalen mit α -ständigem Cyclopropylsubstituenten lassen sich Cyclopropyl-Kohlenwasserstoffe radikalisch selektiv derivatisieren. Eine vergleichsweise schonende Chlorierung gelingt z. B. mit *tert*-Butylhypochlorit unter Bestrahlung vor allem bei tiefen Temperaturen^[122–124]. So erhielt man aus Bicyclo[3.1.0]hexan (175) bei 70–85 °C mit 34% Ausbeute ein Gemisch von 78% (176) und 22% (177)^[122a]. Die Tieftemperatur-Photochlorierung (–40 °C) der Kohlenwasserstoffe (179a)–(182a) lieferte mit guten Ausbeuten die Brückenkopfchloride (179b)–(182b) völlig frei von Folgeprodukten einer Umlagerung auf der Radikalzwischenstufe^[118, 123].



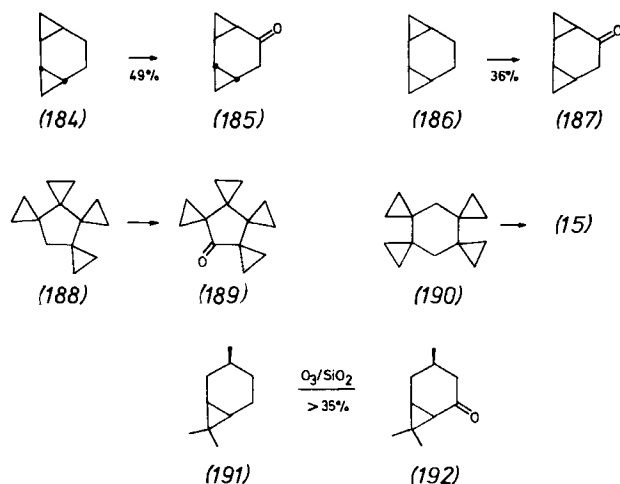
Das gleiche gilt für die Darstellung des Trichlorids (183b) aus (183a)^[124]. Der Brückenkopfgriff ist selbst beim Tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nonan (179a) mehr als doppelt so stark bevorzugt wie beim Bicyclo[2.2.2]octan (178a); mit zunehmender Zahl α -ständig anellierter Cyclopropanringe überwiegt er mehr und mehr und ist beim Trishomobarrelen (182a) praktisch vollständig. Dies ist nicht ausschließlich die Folge einer schwachen, doch ausgeprägten Radikalstabilisierung durch α -ständige Cyclopropylgruppen; vielmehr spielt hierbei auch die überragende Elektronendonorkwirkung des Cyclopropanringes auf Elektronenmangelzentren (siehe Abschnitt 6) eine Rolle, da der Übergangszustand der Wasserstoffabstraktion durch *tert*-Butoxy-Radikale wie durch elektronegative Radikale allgemein partielle Ladungstrennung aufweist^[125].

Dieser kombinierte Effekt wird auch beim Angriff von Ozon auf C–H-Bindungen wirksam; er ist die Ursache dafür, daß Nachbarstellungen zu einem Cyclopropanring



Schema 3. Relative Ausbeuten an α -Ketonen bei der Ozonisierung von Cyclopropyl-Kohlenwasserstoffen in Prozent (ohne Anteile nicht umgesetzter Edukte).

durch trockene Ozonisierung^[126] selektiv oxidiert werden können^[103, 127], denn Ozon verhält sich dabei wie ein dipolares 1,3-Diradikal^[128]. Diese neue Methode zur Synthese von Cyclopropylketonen aus Cyclopropyl-Kohlenwasserstoffen (siehe Schema 3) ist eine vorteilhafte Ergänzung älterer Verfahren^[28]. Die Methode ermöglicht den Zugang auch zu solchen Verbindungen, die anders nicht oder nur umständlich erhalten werden konnten. Beispiele dafür sind *exo*- (185) und *endo*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan-5-on (187) aus (184) bzw. (186) sowie das Monoketon (189) und das Diketon (15) als bequeme Vorstufen für [5]- (96)^[129] bzw. [6]Rotan (97)^[127b].



Auch die neue einstufige Gewinnung des *cis*-Caran-5-ons (192) aus *cis*-Caran (191)^[130] ist zügiger und übertrifft die Ausbeuten bekannter mehrstufiger Wege^[131]. Weitere Anwendungen dieser Oxidation in der Terpenchemie sind denkbar und aussichtsreich.

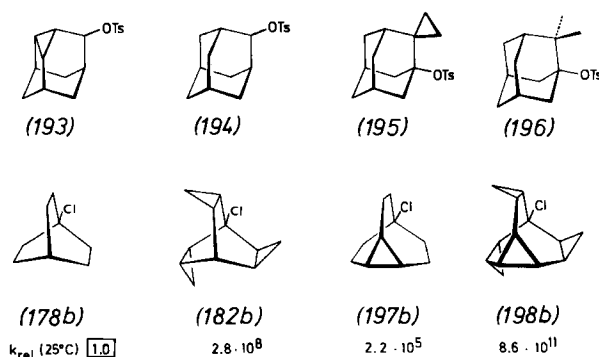
6. Elektronendonorwirkung der Cyclopropylgruppe

Zweifelloos die vielseitigste und darum interessanteste „Cyclopropylfunktion“ ergibt sich durch Kombination des Kohlenstoffdreirings mit einem benachbarten Elektronendefizit-zentrum. Mehrere Übersichtsarbeiten^[1, 132–135] dokumentieren die Fülle der Publikationen über derartige Systeme. Grundlage für die gezielte synthetische Anwendbarkeit dieser Funktionen ist u. a. die genaue Kenntnis der Zusammenhänge zwischen Struktur und Stabilität sowie zwischen Struktur und Reaktivität von kationischen Cyclopropylmethylsystemen.

Untersuchungen in mehreren Arbeitskreisen, vor allem an Systemen mit einheitlicher, festgelegter Konformation, haben die Gesetzmäßigkeit für die Änderung der Stabilität eines Cyclopropylmethyl-Kations mit seiner Konformation erschlossen^[17, 18, 136–138].

Im Didehydroadamantylderivat (193) liegt ein solches System in der bisectierten Konformation (siehe Abb. 4) mit paralleler Anordnung der in Wechselwirkung stehenden Orbitale vor. (193) solvolysiert daher unter gleichen Bedingungen $2.5 \cdot 10^8$ mal rascher als 2-Adamantyltosylat (194)^[136a]. Bei senkrechter Anordnung von Cyclopropan-Walsh-Orbital und Carbeniumion-p-Orbital, wie sie im Adamantan-2-spirocyclopropan-System (195) gegeben ist, wird dagegen die relative Solvolysengeschwindigkeit gegenüber dem Vergleichssystem (196) um den Faktor 365 herabgesetzt, d. h. die Cy-

clopropylgruppe wirkt in diesem Falle induktiv elektronenziehend und damit destabilisierend auf das intermediäre



Carbeniumion^[17]. Der Gesamtbereich der Geschwindigkeitsverhältnisse von $\approx 10^{11}$ zwischen (193)/(194) und (195)/(196) entspricht einer Differenz der freien Enthalpien $\Delta G_{298} \approx 68$ kJ/mol zwischen bisectierter ($\varphi = 0^\circ$) und senkrechter ($\varphi = 90^\circ$) Konformation des Cyclopropylmethyl-Kations.

Weitgehend starre intermediäre Konformationen ($\varphi = 50\text{--}60^\circ$) sind in den Brückenkopf-Kationen der polycyclischen Systeme (179)–(182) und (198) realisiert. Dementsprechend sind die S_N1 -Solvolysengeschwindigkeiten aller Brückenkopfchloride (179b)–(182b) und (198b) erheblich höher als die der Vergleichsverbindungen (178b) und (197b), die keine zum Brückenkopf α -ständigen Cyclopropylgruppen enthalten^[18, 138]. Wegen des kumulativen Effekts von jeweils drei solcher Gruppen sind die Unterschiede zwischen (182b) und (178b) sowie (198b) und (197b) mit $2.8 \cdot 10^8$ bzw. $3.9 \cdot 10^6$ besonders ausgeprägt. Obwohl ein Brückenkopfchlorid, ist (198b) ca. $1.6 \cdot 10^5$ mal reaktiver als *tert*-Butylchlorid; (198) ist damit das System mit der höchsten bisher bekannten Brückenkopf-Reaktivität^[139].

Eine detaillierte Analyse der Solvolysengeschwindigkeiten von (178b)–(182b) unter Berücksichtigung sämtlicher relevanter Strukturparameter hat ergeben, daß die Torsionswinkelabhängigkeit der relativen Stabilisierungsenergie E_φ eines Cyclopropylmethyl-Kations recht gut durch die $\cos^2 \varphi$ -Funktion

$$E_\varphi = E_{\varphi=0} \cdot \cos^2 \varphi$$

mit $E_{\varphi=0} = 75$ kJ/mol wiedergegeben wird^[18]. Abgesehen vom Wert für die maximale Stabilisierung ($E_{\varphi=0}$) entspricht diese Funktion genau der Kurve, die nach der CNDO-Methode für diese Winkelabhängigkeit berechnet wurde^[140] (siehe Abb. 6).

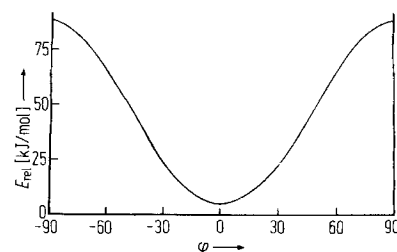


Abb. 6. Nach der CNDO-Methode berechnete Änderung der Energie eines Cyclopropylmethyl-Kations mit der Konformation (φ = Torsionswinkel, siehe Abb. 4) (nach [140]).

Als logische Konsequenz der erhöhten Brückenkopf-Reaktivitäten von (179b)–(182b) und (198b) lassen sich mit

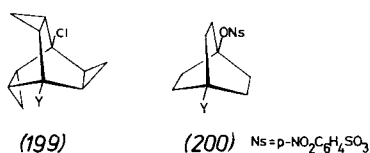
der gängigen Technik^[141] die entsprechenden „freien“ Brückenkopf-Kationen^[18] problemlos erzeugen^[18]. Ihre ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten deuten auf eine beträchtliche Delokalisierung der positiven Ladung in die Cyclopropylgruppen hin, ähnlich wie es für Cyclopropylmethyl-Kationen in anderer Konformation gezeigt wurde^[142]. Die Kationen lassen sich mit nucleophilen Reagentien in der Regel mit hohen Ausbeuten wieder zu Brückenkopfderivaten abfangen. Gerüstumlagerung wurde dabei in keinem Falle beobachtet. Mit geeigneten Reagentien sind daher durch nucleophile Substitutionsreaktionen vor allem am Trishomobarrelen- (182) und Trishomobullvalensystem (198) nahezu beliebige Brückenkopfderivate zugänglich (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. Beispiele bekannter Brückenkopfderivate des Trishomobarrelens (182) und Trishomobullvalens (198). Angegeben ist die isolierte Ausbeute.

Edukt	Reagens/ Methode	Produkt	Ausb. [%]	Lit.
<i>Trishomobarrelen (182), Brückenkopfsubstituent:</i>				
Cl	H ₂ O/Dioxan	OH	91	[143]
Cl	CH ₃ OH/CH ₃ ONa	OCH ₃	95	[144]
Cl	NH ₃ /Et ₂ O	NH ₂	90	[143]
Cl	NaN ₃ /ZnCl ₂ /CS ₂	N ₃	95	[144]
Cl	KCN/Cul/NMP [a]	CN	69	[144]
H	O ₃ /SiO ₂	OH	73	[144]
OH	SOCl ₂ /Polym. Base [b]	Cl	95	[144]
OH	HBr/H ₂ O	Br	81	[144]
OH	HI/H ₂ O	I	92	[144]
OH	ClFCH ₂ CF ₂ NEt ₂	F	40	[144]
Cl	Ag ₂ CO ₃ /H ₂ O	[c]	92	[145]
I	1) <i>t</i> -BuLi, 2) CO ₂	CO ₂ H	60	[144]
OH	Al(CH ₃) ₃	CH ₃	88	[144]
Cl	<i>i</i> -C ₃ H ₇ MgBr	<i>i</i> -C ₃ H ₇	54	[144]
Cl	<i>cyclo</i> -C ₃ H ₅ MgBr	<i>cyclo</i> -C ₃ H ₅	53	[144]
Cl	C ₆ H ₅ MgBr	C ₆ H ₅	72	[144]
Cl	Imidazol (Im-H)	Im	91	[144]
<i>Trishomobullvalen (198), Brückenkopfsubstituent:</i>				
H	<i>t</i> -BuOCl/hν	Cl	30	[143, 146]
H	O ₃ /SiO ₂	OH	60	[144]
OH	HCl/H ₂ O/Aceton	Cl	100	[147]
OH	KCN/CF ₃ CO ₂ H	CN	90	[147]
Cl	NH ₃ /Et ₃ O	NH ₂	82	[143]

[a] *N*-Methylpyrrolidon. [b] (Diethylaminomethyl)polystyrol. [c] Bis(trishomobarrelenyl)ether.

Im Unterschied zu Trishomobullvalen (198a) besitzt Trishomobarrelen (182a) zwei gleichartige reaktive Brückenkopfpositionen; mit überschüssigem *tert*-Butylhypochlorit bildet es daher überwiegend 1,5-Dichlor-trishomobarrelen (199a)^[123]. Aufgrund des induktiven Effektes des zweiten Chlorsubstituenten ist (199a) deutlich weniger reaktiv als das Monochlorid (182b)^[123]. Die Logarithmen der Solvolysege-

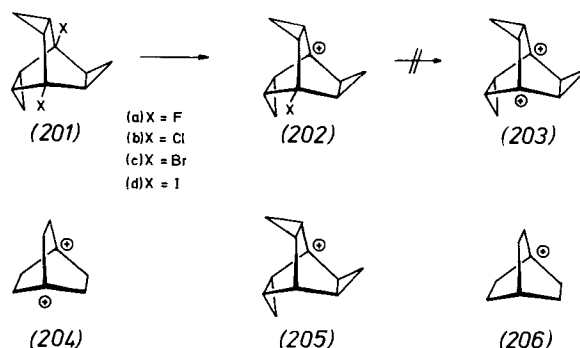


(a), Y = Cl, (b) Y = CH₃, (c) Y = C₂H₅, (d) Y = *i*-C₃H₇, (e) Y = C₆H₅,
(f) Y = CO₂CH₃, (g) Y = OCH₃, (h) Y = CF₃, (i) Y = CN

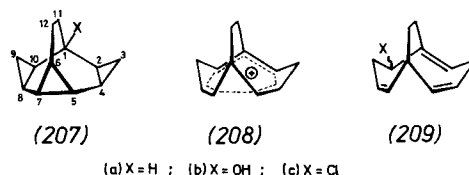
schwindigkeiten einer Serie von 5-substituierten 1-Chlortris-homobarrelenen (199a)–(199i)^[147] korrelieren gut mit den induktiven Substituentenkonstanten $\sigma_{\text{H}_2}^*$ der Taft-Gleichung^[148], besser noch mit den von Grob^[149] eingeführten σ_{q}^+ -Konstanten. Dabei ist die Steigung der Regressionsgeraden,

d. h. die Reaktionskonstante ρ_q^I (bei 25 °C), ca. 50% größer als diejenige für 4-substituierte 1-Bicyclo[2.2.2]octyl-*p*-nitrobenzolsulfonate (200)^[150]. Danach muß das Vermögen zur Weiterleitung induktiver Substituenteneffekte für Cyclopropan-C—C- σ -Bindungen deutlich größer sein als das normaler C—C- σ -Bindungen, wie es aufgrund ihres höheren p-Charakters^[10] zu erwarten war. Dagegen ist das Transmissionsvermögen für mesomere Effekte beim Cyclopropanring deutlich schlechter als bei einer C—C-Doppelbindung^[151].

Entsprechend den Befunden an (199a)–(199i) sollte auch der wesentlich stärkere Elektronenzug eines Carbeniumion-Zentrums in diesem System durch die Cyclopropyl-C—C-Bindungen besonders gut weitergeleitet werden. Das mag der Grund dafür sein, daß das Trishomobarrelen-Dikation (203) aus den Dihalogeniden (201) bisher nicht erzeugt werden konnte. In allen Fällen waren lediglich die Monohalogen-Monokationen (202) nachweisbar^[152], obwohl nach MINDO/3-Rechnungen^[153] (203) gegenüber dem bekannten Bicyclo[2.2.]octan-Dikation (204)^[154] in gleichem Maße stabilisiert sein sollte wie das Monokation (205) gegenüber dem kinetisch instabilen (206)^[155].



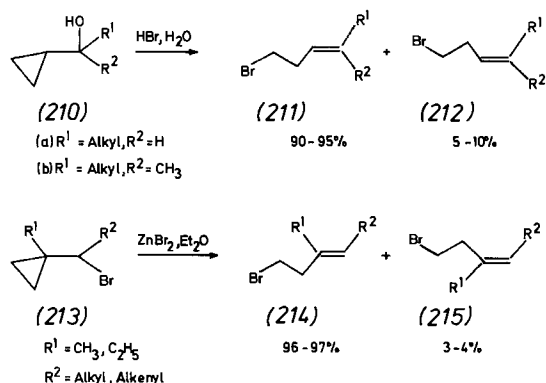
Im allgemeinen sind kationische Cyclopropylmethylsysteme dafür bekannt^[132-134], daß sie sich unter Ringöffnung zu Homoallyl- oder unter Ringerweiterung zu Cyclobutylsystemen umlagern können^[156]. Bei den bisher erwähnten Brückenkopf-Cyclopropylmethylsystemen unterbleiben derartige Umlagerungen offenbar aus Ringspannungsgründen. Eine Ausnahme bildet das Dihydro-*exo,exo*-bishomobullvalengerüst (207)^[157]: Bei der Umsetzung des Alkohols (207*b*) mit Thionylchlorid in Gegenwart von Diethylaminomethylpolystyrol entsteht bereits bei Raumtemperatur ein umgelagertes Chlorid, dessen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren für die Konstitution (209*c*) sprechen^[158].



Das intermediäre Carbeniumion verhält sich offenbar wie (208) als überbrücktes Trishomocycloheptatrienyl-Kation, das vom Nucleophil bevorzugt in 2- (oder 10-)Position angegriffen wird.

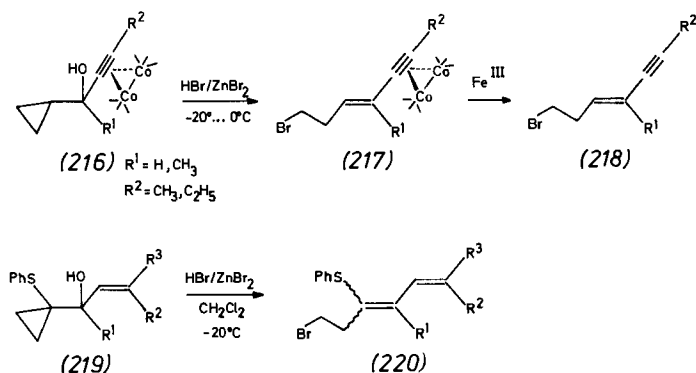
(209) wäre demnach das Ergebnis einer dreifachen Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Umlagerung. Dieser Reaktionstyp spielt bei der synthetischen Ausnutzung der Dreiringfunktion eine zentrale Rolle (vgl. oben). Der Klassiker unter diesen Methoden ist die Olefinsynthese von *Julia* et al.^[159], die

zur Darstellung von Isoprenoiden breite Anwendung gefunden hat^[160–162].



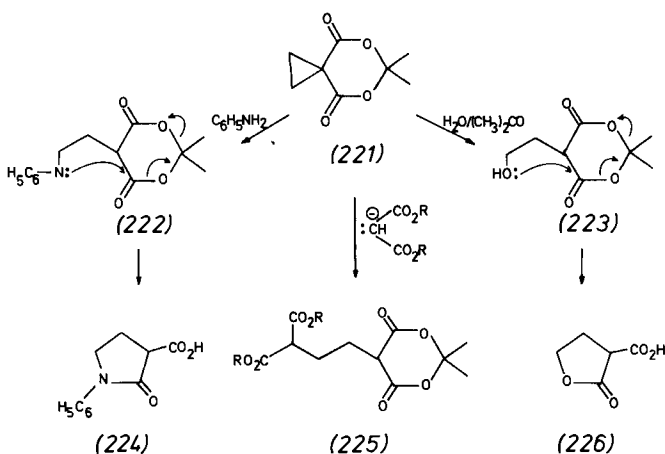
Nach der ursprünglichen Vorschrift^[159a,b] wird dazu ein Cyclopropylmethanol (210) mit 48proz. Bromwasserstoffsäure umgesetzt. Sekundäre Alkohole (210a) ergeben zu 90–95% die (*E*)-konfigurierten Olefine (211a); mit Magnesiumhalogeniden in Ether erhält man auch aus tertiären Alkoholen (210b) mit hohen Ausbeuten die (*E*)-Olefine (211b)^[160]. Nach der modifizierten Methode von Johnson et al.^[161] werden aus sekundären Cyclopropylmethylbromiden (213) mit Zinkbromid in Ether stereoselektiv die trisubstituierten (*E*)-Olefine (214) gewonnen. Stereoselektivität wird auch erreicht, wenn eine der beiden Alkylgruppen in (210) mit einer Phenylsulfonylgruppe substituiert ist^[159c].

Interessante Varianten der Julia-Methode sind die stereoselektive Gewinnung von konjugierten Eninen (218) als Vorläufer von konjugierten *E,Z*-Dienen aus Alkylcyclopropylmethanolen über deren Dicobaltcarbonylkomplexe (216)^[163]

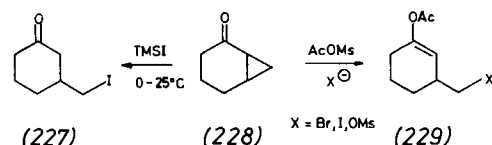


und die säurekatalysierte Umlagerung von (Phenylthiocyclopropyl)-vinylmethanolen (219) zu funktionalisierten konjugierten Dienen (220) als vielfältig weiterverwendbaren Zwischenprodukten^[164].

Im Prinzip ähnlich verläuft auch die in letzter Zeit breit erschlossene „homologe Michael-Reaktion“, die Ringöffnung von Cyclopropylcarbonylverbindungen durch Nucleophile^[165,166]. Bei ausreichender Aktivierung durch zwei elektronenziehende Gruppen, wie sie besonders in (221) gegeben ist, können zahlreiche nucleophile Reagentien addiert werden^[167]. Die Primäraddukte von primären Aminen [z. B. (222)] oder Wasser [(223)] cyclisieren leicht zu fünfgliedrigen Heterocyclen (224) bzw. (226), die wie die Addukte von Carbanionen [z. B. (225)] als Zwischenstufen in Naturstoffsynthesen dienen können^[165].

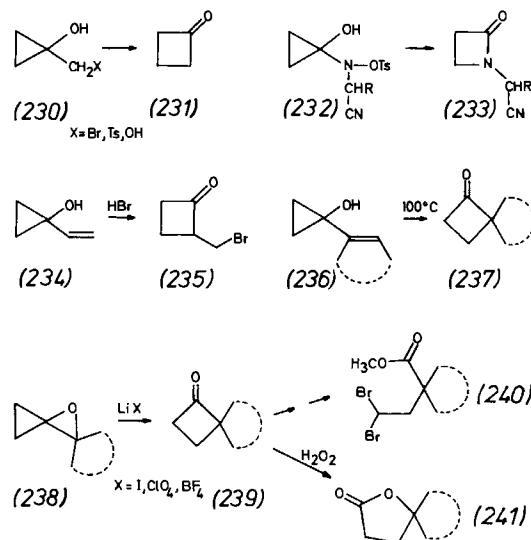


Monoaktivierte Cyclopropane zeigen diese Reaktionsweise nur in Ausnahmefällen^[165], setzen sich dagegen glatt unter Assistenz eines Elektrophils um^[168–171] (vgl. Abschnitt 2^[53]). So werden Cyclopropylketone unter milden Bedingungen von Trimethylsilyliodid (TMSI) zu γ -Iodketonen [z. B. (228) \rightarrow (227)]^[170] oder mit Essigsäuremethansulfonsäure-an-



hydrid (AcOMs) und Nucleophilen zu δ -substituierten Enolacetaten [z. B. (228) \rightarrow (229)]^[171] geöffnet.

Dies sind nur Beispiele für die mannigfachen Möglichkeiten der Cyclopropylmethyl-Homoallyl-Ringöffnung. Der zweite Umlagerungstyp von Cyclopropylmethylsystemen, die Ringerweiterung zu Cyclobutanderivaten, stand ebenfalls Pate bei einer Reihe neuer synthetischer Verfahren^[172–175]. Die (1-Hydroxycyclopropyl)-methyl-derivate (230) ergeben unter geeigneten Bedingungen Cyclobutanon (231)^[172]. Auf dem gleichen Reaktionsprinzip beruht eine β -Lactamsynthese von Wasserman et al. [z. B. (232) \rightarrow (233)]^[173].



Mit elektrophilen Reagentien gibt 1-Vinylcyclopropanol (234) Derivate des 2-Methylcyclobutanons, z. B. (235)^[174]. Auch thermisch können 1-Vinylcyclopropanole (236) zu Cyclobutanonen (237) umgelagert werden^[172]. Die größte Viel-

falt bieten die Oxaspiropentane (238), nach *Trost et al.*^[56,57,175] allgemein aus Aldehyden und Ketonen erhältlich, aufgrund ihrer Umlagerungen zu Cyclobutanonen (239), die sich für vielseitige Folgeprodukte wie (240) und (241) verwenden lassen^[175].

Die Breite der Anwendungsmöglichkeiten von elektronen-defizienten Cyclopropylmethylgruppen ist damit nur angedeutet worden. Ein letztes Beispiel soll zeigen, wie die Elektronendonoreigenschaft der Cyclopropylgruppe für die Beantwortung mechanistischer Fragen herangezogen werden kann. *Tidwell et al.* haben elektrophile Additionen an Alkene eingehend untersucht und dabei festgestellt, daß der reaktionsbeschleunigende Einfluß eines Cyclopropylsubstituenten um so größer ist, je stärker im Übergangszustand die positive Partialladung am α -ständigen C-Atom lokalisiert ist^[176]. Umgekehrt kann daher der Cyclopropylsubstituent als empfindliche Sonde benutzt werden, um die Struktur des Übergangszustandes einer elektrophilen Addition einzugrenzen^[176].

7. Heterocyclische Analoga des Cyclopropanes

Bei einer Behandlung des Cyclopropanrings interessiert auch der Vergleich mit den einfachsten Heterodreiringen, zumal sich deren Bindungseigenschaften mit dem gleichen Modell beschreiben lassen wie die des Cyclopropanes^[2,177]. Zur Chemie von Aziridinen und Oxiranen sei auf die umfangreichen Handbücher verwiesen^[178]. Hier soll nur kurz die trotz sorgfältiger Arbeiten^[179-181] lange offengebliebene Frage nach der Elektronendonorfähigkeit der Aziridinyl- und der Oxiranylgruppe erwähnt werden. Kinetische und mechanistische Untersuchungen an Aziridinylmethyl-^[179,180a] und Oxiranylmethylderivaten^[181a] ergaben kein klares Bild, weil Ringöffnungsreaktionen und Nachbargruppenbeteiligung des Heteroatoms eine maßgebliche Rolle spielten. Dagegen solvolysieren 1-Chlor-3-methyl-3-azatrishomobarrelen (242b) und 1-Chlor-3-oxatrishomobarrelen (243b) ausschließlich zu unumgelagerten Brückenkopfderivaten (242c,d) bzw. (243c,d)^[182]. Ihre Solvolysengeschwindigkeiten geben daher ein verlässliches Maß für den elektroni-

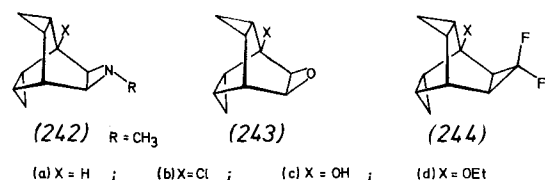


Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten und freie Aktivierungsenthalpien heterologer 1-Chlortrishomobarrelene und Vergleichsverbindungen [182].

Verbindung	k_{25} [s ⁻¹]	k_{rel}	ΔG_{25}^\ddagger [kJ/mol]	ΔG_{25}^\ddagger [kJ/mol]
(181b) real	$5.8 \cdot 10^{-6}$	0.15	—	—
(181b) hypothet. [a]	$8.9 \cdot 10^{-7}$	1.0	107.5	0.0
(182b)	$5.8 \cdot 10^{-4}$	650	91.6	-15.9
(244b)	$4.2 \cdot 10^{-6}$	4.7	103.8	-3.7
(242b) R = CH ₃	$1.4 \cdot 10^{-5}$	16	100.6	-6.9
(242b) R = H [b]	$1.4 \cdot 10^{-6}$	1.6	106.3	-1.2
(243b)	$3.8 \cdot 10^{-8}$	0.04	115.5	+8.0

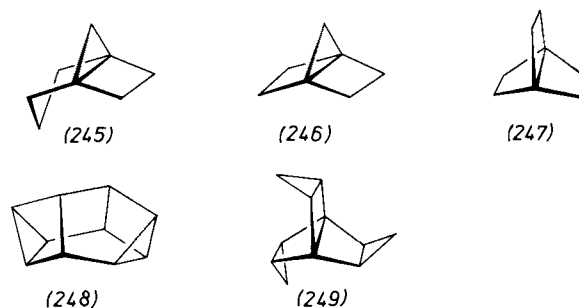
[a] Berechnet für ein hypothetisches Modell, das im Übergangszustand den gleichen Grad von Gerüstverdrillung aufweist wie (182b) (siehe [18]). [b] Berechnet aus dem Wert für die *N*-Methylverbindung mit einem Faktor von 10^{-1} für den Effekt der Methylgruppe [183].

schen Einfluß des intakten Heterodreirings auf die relative Stabilität eines benachbarten Carbeniumion-Zentrums.

Die genaue Analyse der Daten unter Berücksichtigung struktureller Besonderheiten (siehe Tabelle 4) zeigt, daß bei der in diesen Systemen fest vorgegebenen Konformation die unsubstituierte Aziridinylgruppe einen ca. 13mal schwächeren Elektronendonorcharakter als der Cyclopropylrest hat, während die Oxiranylgruppe sogar stark elektronenziehend wirkt. Die abnehmende Donorfähigkeit des Heterodreirings geht parallel mit der zunehmenden Elektronegativität des Heteroatoms, die eine Absenkung seines höchsten besetzten Walsh-Molekülorbitals gegenüber dem des Kohlenstoffrings bedingt^[184]. In gleicher Weise wirken elektronenziehende Substituenten an der Cyclopropylgruppe wie in (244b)^[182] (siehe Tabelle 4).

8. Ausblick

Es ist offenkundig, daß die angesprochenen Aspekte der Kleinringchemie hier nicht erschöpfend behandelt werden können, ja, daß sie nicht einmal vollständig erschlossen sind. Neue – bereits gefaßte oder erst als Zwischenstufen nachgewiesene – polycyclische Kleinringverbindungen werden dazu beitragen, die Grenzen der Bindungsfähigkeit des Kohlenstoffs und die Möglichkeiten der Reaktivitätssteigerung durch Ringspannung auszuloten. Beispiele dafür sind die Moleküle (245)–(249). In den Kleinringpropellanen (245)–(247) muß die zentrale C—C-Einfachbindung wegen der „invertierten“ Tetraeder-Anordnung^[185] der vier Bindungsrichtungen an den beiden quartären C-Atomen einen ungewöhnlich hohen p-Charakter haben^[186]. Wie die π -Bindungen in Olefinen addieren diese Bindungen daher sehr leicht

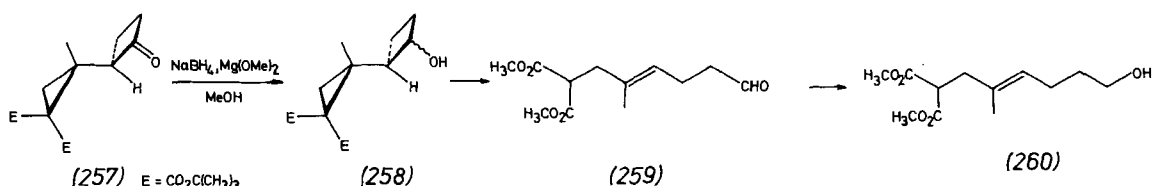


Reagentien von vielerlei Art. Der wichtigste die Reaktivität bestimmende Faktor ist bei solchen Propellanen jedoch die hohe Gesamtspannungsenergie, von der beim Bruch der zentralen C—C-Bindung jeweils der größte Teil freigesetzt wird. So addiert das [3.2.1]Propellan (245)^[187] mit einer Spannungsenergie (SE) von ca. 250 kJ/mol^[188] sehr rasch Halogene, Säuren und auch Luftsauerstoff. Das [2.2.1]Propellan (246)^[189] und das [2.2.2]-Stammsystem (247)^[190] (SE jeweils ca. 330 kJ/mol)^[191] konnten bisher nur indirekt anhand ihrer Additionsfolgeprodukte nachgewiesen werden.

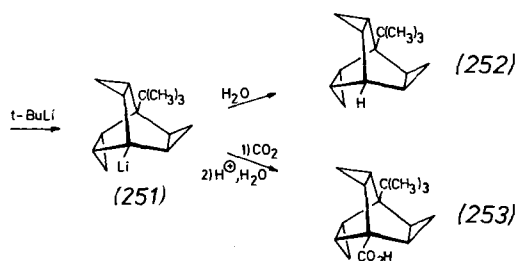
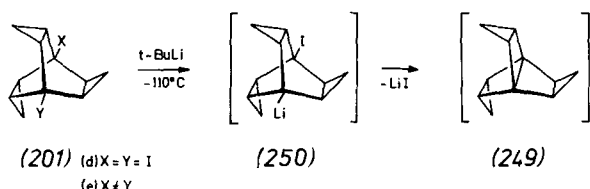
Hohe Gesamtspannungsenergie eines Moleküls darf man allerdings nicht grundsätzlich mit thermischer Instabilität gleichsetzen und daraus auf mangelnde Existenzfähigkeit bei Raumtemperatur schließen. So ist (245) trotz seiner hohen Additionsbereitschaft thermisch recht beständig. Noch ausgeprägter ist dieser Unterschied beim Baretan (248) mit SE ≥ 449 kJ/mol^[191]: Unter katalytischen Bedingungen addiert es außerordentlich leicht Wasserstoff an die stärkst ge-

spannten σ -Bindungen seiner beiden Bicyclo[2.1.0]pentaneinheiten, zugleich ist es bis 200 °C vollkommen stabil^[192]. Im Gegensatz zum isomeren Diademan (91) ($SE \approx 427$ kJ/mol)^[191] steht (248) kein niederenergetischer Reaktionsweg zu einem thermodynamisch stabileren Umlagerungsprodukt offen.

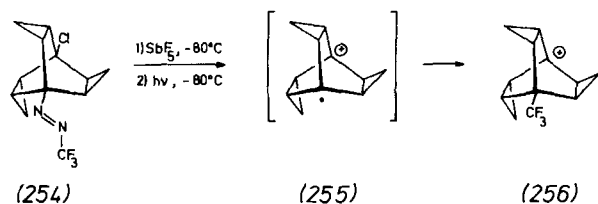
An die Grenze des bindungstheoretisch Denkbaren stößt das bisher noch hypothetische Propellan (249) vor. Seine drei über eine gemeinsame Bindung verfügenden Bicyclopentaneinheiten bringen eine Spannungsenergie von mindestens 670 kJ/mol^[191] zusammen; der Anteil von ca. 328 kJ/mol, der beim Öffnen der zentralen Bindung frei würde, entspricht größenordnungsmäßig der Bindungsenergie einer C—C-Einfachbindung. Selbst wenn man eine gewisse stabilisierende Wechselwirkung der Brückenkopf-p-Orbitale mit den Cyclopropyl-Walsh-Orbitalen in Rechnung stellt, bleibt fraglich, ob (249) überhaupt mit zentraler „Bindung“ existieren kann.



Immerhin gibt es experimentelle Befunde, die auf das intermediäre Auftreten von (249) oder seines diradikalischen oder zwitterionischen Äquivalents hinweisen^[193]. Bei -110°C erhält man aus 1,5-Diodtrishomobarrelen (201d) mit *tert*-Butyllithium nach hydrolytischer Aufarbeitung das 1-*tert*-Butylderivat (252). Da eine direkte *tert*-Butylierung von (201d) auszuschließen ist – das reaktivere 1-Iodtrishomobarrelen wird analog zwar glatt metalliert, liefert aber keine Spur von (252) –, ist es wahrscheinlicher, daß über (250) tatsächlich (249) gebildet wird.



Eine Addition von *t*-BuLi an die zentrale Bindung in (249), die in Anbetracht der hohen Spannung erklärlich wäre, führt zu (252), dessen Existenz durch Carboxylierung zu (253) nachgewiesen wurde. Der endgültige Beweis für die intermediäre Bildung des symmetrischen (249), der beispielsweise durch Verwendung eines Trishomobarrelenenderivates mit zwei verschiedenen Abgangsgruppen (201e) in optisch aktiver Form^[194] möglich wäre, steht noch aus.

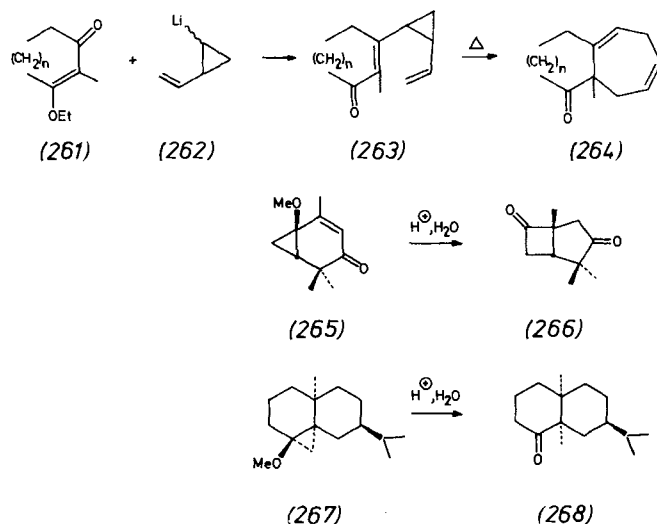


Größere Aussicht auf einen direkten spektroskopischen Nachweis dürfte das mit (249) verwandte Radikalkation (255) haben, denn ihm kommt die kationenstabilisierende Wirkung der Cyclopropylgruppen (s. o.) zugute, und die denkbare „Bindung“ zwischen den beiden Brückenköpfen^[195] wäre als Einelektronenbindung ohnehin länger als die in (249). Offen ist die Frage der Lebensdauer von (255), wenn es in der realisierten Reaktionsfolge (254) \rightarrow (257)^[193] durchlaufen wird. Auch hier könnte die Verwendung von optisch aktivem Startmaterial (254)^[196] weiterhelfen.

So lassen sich immer neue Modellverbindungen konzipieren, an denen weitere Detailkenntnisse über die „Bindungseigenschaften des Cyclopropan und ihre chemischen Konsequenzen“ gewonnen werden können. Die Entwicklung neuer Synthone, die sich diese Eigenschaften zunutze machen, wird darauf aufbauen, denn schon heute spielt die synthetische Anwendung der Kleinringfunktion eine wesentliche Rolle.

Nach Standardverfahren lassen sich z. B. aus α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen Systeme des Typs (257) gewinnen. Ihre Fragmentierung, bei der eine Spannungsenergie von 230 kJ/mol freigesetzt wird, verläuft unter milden Bedingungen und stereospezifisch zu 1,6- bzw. 1,7-difunktionalisierten Molekülen wie (259) bzw. (260) als Vorstufen für acyclische Terpene^[197].

Eine brauchbare Methode zur Anellierung von Cycloheptanringen ist die thermische Umlagerung der Addukte (263) von Lithio(vinyl)cyclopropan (262) an 3-Alkoxy-2-cycloalkenone (261)^[198].



Elegante Nutzung der Methoxycyclopropanfunktion demonstrieren Wenkert et al. in wichtigen Schritten der Totalsynthesen des (\pm)-Grandisols [(265) \rightarrow (266)], des (-)-Valeranons [(267) \rightarrow (268)] und anderer Sesquiterpene^[199].

Diese und viele andere Beispiele^[200,165,166] mögen richtungweisend für die gezielte Verwendung von Dreiringssynthonsen sein.

Die in diesem Aufsatz referierten eigenen Arbeiten waren nur möglich dank der Einsatzbereitschaft und des Einfallsreichtums einer Gruppe begeisterungsfähiger Mitarbeiter. Ihre Namen sind im Literaturverzeichnis enthalten. Besonderer Dank gilt Professor W. Lüttke, Göttingen, für die Schaffung ausgezeichnete Arbeitsbedingungen während der alles entscheidenden Anfangsphase. Finanziell unterstützt wurden unsere Untersuchungen vor allem auch durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, den Fonds der Chemischen Industrie, durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen sowie die Firmen Hoechst AG, Frankfurt/Main, und BASF AG, Ludwigshafen.

Eingegangen am 23. August 1979 [A 293],
ergänzt am 26. September 1979

- [1] Vgl. M. Charton in J. Zabicky: The Chemistry of Alkenes. Interscience, London 1970, Bd. 2, S. 511 ff.
- [2] A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949); T. M. Sugden, Nature 160, 367 (1947); vgl. auch: W. W. Schoeller, Tetrahedron 29, 929 (1973).
- [3] Th. Förster, Z. Phys. Chem. (Leipzig) B 43, 58 (1939).
- [4] C. A. Coulson, W. E. Moffit, J. Chem. Phys. 15, 151 (1947); Phil. Mag. 40, 1 (1949).
- [5] A. Hartmann, F. L. Hirschfeld, Acta Crystallogr. 20, 80 (1966); C. J. Fritchie, Jr., ibid. 20, 27 (1966).
- [6] W. L. Jorgensen, L. Salem: Orbitale organischer Moleküle. Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 146 f.
- [7] Siehe [1], dort S. 524.
- [8] N. Müller, D. E. Pritchard, J. Chem. Phys. 31, 768 (1959).
- [9] L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 53, 1367 (1931); J. C. Slater, Phys. Rev. 37, 481 (1931).
- [10] Vgl. W. A. Bernett, J. Chem. Educ. 44, 17 (1967), zit. Lit.
- [11] Vgl. C. J. Collins, Chem. Rev. 69, 543 (1969); C. C. Lee, Prog. Phys. Org. Chem. 7, 129 (1970); C. H. DePuy, Fortschr. Chem. Forsch. 40, 73 (1973).
- [12] Zur Stereochemie siehe C. H. DePuy, A. H. Andrist, P. C. Fünfschilling, J. Am. Chem. Soc. 96, 948 (1974); R. T. LaLonde, A. D. Debboli, J. Org. Chem. 38, 4228 (1973).
- [13] R. W. Lipnick, E. W. Garbisch, Jr., J. Am. Chem. Soc. 95, 6370 (1973), zit. Lit.; vgl. M. E. Squillacote, R. Sheridan, O. L. Chapman, F. A. L. Anet, ibid. 101, 3657 (1979), zit. Lit.
- [14] P. N. Skancke, J. E. Boggs, J. Mol. Struct. 16, 179 (1973), zit. Lit.
- [15] Vgl. z. B. A. Streitwieser, C. H. Heathcock: Introduction to Organic Chemistry, MacMillan, New York 1976, S. 529 ff.
- [16] A. de Meijere, W. Lüttke, Tetrahedron 25, 2047 (1969); H. Günther, H. Klose, D. Wendisch, ibid. 25, 1531 (1969); V. R. Salares, W. F. Murphy, H. J. Bernstein, J. Raman Spectrosc. 7, 147 (1978); vgl. auch H. Braun, W. Lüttke, J. Mol. Struct. 31, 97 (1976).
- [17] B. R. Ree, J. C. Martin, J. Am. Chem. Soc. 92, 1660 (1970); V. Buss, R. Gleiter, P. v. R. Schleyer, ibid. 93, 3927 (1971); D. S. Kabakoff, E. Namanworth, ibid. 92, 3234 (1970).
- [18] A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer, W. Spielmann, Chem. Ber. 112, 908 (1979), zit. Lit.
- [19] G. A. Olah, R. J. Spear, J. Am. Chem. Soc. 97, 1539 (1975), zit. Lit.
- [20] H. Volz, J.-H. Shin, H. J. Streicher, Tetrahedron Lett. 1975, 1297; H. C. Brown, M. Ravindranathan, E. N. Peters, J. Org. Chem. 42, 1073 (1977), zit. Lit.
- [21] A. von Baeyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18, 2278 (1885).
- [22] J. W. Knowlton, F. D. Rossini, J. Res. Natl. Bur. Stand. 43, 113 (1949); vgl. L. N. Ferguson, J. Chem. Educ. 47, 46 (1970).
- [23] Vgl. z. B. R. T. LaLonde, L. S. Forney, J. Org. Chem. 29, 2911 (1964); K. B. Wiberg, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1969, 519.
- [24] H. M. Frey, Adv. Phys. Org. Chem. 4, 147 (1966); H. M. Frey, R. Walsh, Chem. Rev. 69, 103 (1969).
- [25] M. R. Willcott, R. L. Cargill, A. B. Sears, Prog. Phys. Org. Chem. 9, 25 (1972).
- [26] Vgl. [28], dort S. 89 ff.
- [27] M. Jones, Jr., R. A. Moss: Carbenes. Vol. 1, 2. Wiley-Interscience, New York 1973, 1975; W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [28] D. Wendisch in Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie. 4. Aufl. Thieme, Stuttgart 1971, Bd. IV/3.
- [29] a) W. P. Weber, G. W. Gokel: Phase Transfer Catalysis in Organic Chemistry. Springer, Heidelberg 1977; b) C. M. Starks, C. Liotta: Phase Transfer Catalysis. Principles and Techniques. Academic Press, New York 1978; c) E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow: Phase Transfer Catalysis. Verlag Chemie, Weinheim, im Druck.
- [30] S. W. Staley, J. Am. Chem. Soc. 89, 1532 (1967).
- [31] A. de Meijere, Chem. Ber. 107, 1684 (1974).
- [32] Vgl. C. H. Heathcock, S. R. Poulter, J. Am. Chem. Soc. 90, 3766 (1968).
- [33] J. F. Chiang, C. F. Wilcox, Jr., J. Am. Chem. Soc. 95, 2885 (1973).
- [34] R. A. Clark, R. A. Fiato, J. Am. Chem. Soc. 92, 4737 (1970).
- [35] R. Pearson, Jr., A. Choplin, V. W. Laurie, J. Chem. Phys. 62, 4859 (1975); R. Pearson, A. Choplin, V. W. Laurie, J. Schwartz, ibid. 62, 2949 (1975), zit. Lit.
- [36] R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ibid. 1970, 5173.
- [37] R. Baird, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 85, 567 (1963).
- [38] P. Rys, P. Skrabal, H. Zollinger, Tetrahedron Lett. 1971, 1797.
- [39] Übersicht bei: J. P. Pete, Bull. Soc. Chim. Fr. 1967, 357.
- [40] G. W. Cannon, A. A. Santilli, P. Shenian, J. Am. Chem. Soc. 81, 1660 (1959).
- [41] Vgl. auch: S. A. Monti, J. Org. Chem. 35, 380 (1970).
- [42] J. Heller, A. Yoge, A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 55, 1003 (1972); J. E. Heller, A. S. Dreiding, B. R. O'Connor, H. E. Simmons, G. L. Buchanan, R. A. Raphael, R. Taylor, ibid. 56, 272 (1973).
- [43] I. A. McDonald, A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 56, 2523 (1973).
- [44] E. Proksch, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1976, 4851.
- [45] M. Engelhard, W. Lüttke, Chem. Ber. 110, 3759 (1977); zit. Lit.
- [46] I. Erden, D. Kaufmann, A. de Meijere, noch unveröffentlicht.
- [47] E. Wenkert, J. E. Yoder, J. Org. Chem. 35, 2985 (1970); P. G. Gassmann, X. Creary, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 1214; vgl. auch: J. Dekker, E. J. C. Martins, J. A. Krüger, A. J. Goosen, Tetrahedron Lett. 1974, 3721, dort Fußnote [1b].
- [48] E. J. Corey, H. J. Burke, J. Am. Chem. Soc. 78, 174 (1956).
- [49] a) R. Fraisse-Jullien, C. Frejaville, Bull. Soc. Chim. Fr. 1968, 4449; b) W. G. Dauben, R. E. Wolf, J. Org. Chem. 35, 374 (1970).
- [50] Neben den Ketonen (24) und (25) entstanden auch die entsprechenden sekundären Alkohole; diese ließen sich jedoch in der Reduktionsmischung zu (24) bzw. (25) oxidieren.
- [51] T. Norin, Acta Chem. Scand. 19, 1289 (1965); W. G. Dauben, E. J. Deviny, J. Org. Chem. 31, 3794 (1966).
- [52] J. D. White, S. Torii, J. Nogami, Tetrahedron Lett. 1974, 2879.
- [53] T. Nakai, E. Wada, M. Okawara, Tetrahedron Lett. 1975, 1531.
- [54] a) M. C. Flowers, H. M. Frey, J. Chem. Soc. 1961, 3547; b) zum Mechanismus siehe: G. D. Andrews, J. E. Baldwin, J. Am. Chem. Soc. 98, 6705, 6706 (1976), zit. Lit.
- [55] C. Girard, P. Amice, J. P. Barnier, J. M. Conia, Tetrahedron Lett. 1974, 3329; J. M. Conia, Pure Appl. Chem. 43, 317 (1975).
- [56] B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, J. Am. Chem. Soc. 95, 289, 5311 (1973); M. J. Bogdanowicz, B. M. Trost, Tetrahedron Lett. 1972, 887; B. M. Trost, S. Kurozumi, ibid. 1974, 1929.
- [57] B. M. Trost, D. E. Keeley, J. Am. Chem. Soc. 98, 248 (1976).
- [58] H. G. Richey, Jr., D. M. Shull, Tetrahedron Lett. 1976, 575.
- [59] Vgl. [1], dort S. 588 ff., und [28], dort S. 656 ff.
- [60] C. Gröger, H. Musso, Angew. Chem. 88, 415 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 373 (1976); R. L. Augustine, E. J. Rearden, Jr., J. Org. Chem. 39, 1627 (1974), zit. Lit.
- [61] B. A. Kazanskii, M. Y. Lukina, L. G. Salnikova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 115, 301 (1957).
- [62] B. Schrader, A. de Meijere, Tetrahedron Lett., im Druck.
- [63] D. Bosse, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1975, 871.
- [64] D. Kaufmann, Dissertation, Universität Göttingen 1976.
- [65] R. Gleiter, E. Heilbronner, A. de Meijere, Helv. Chim. Acta 54, 1029 (1971).
- [66] P. Asmus, M. Klessinger, L.-U. Meyer, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1975, 381.
- [67] J. Spanghel-Larsen, R. Gleiter, M. R. Detty, L. A. Paquette, J. Am. Chem. Soc. 100, 3005 (1978).
- [68] D. Kaufmann, A. de Meijere, B. Hingerty, W. Saenger, Angew. Chem. 87, 842 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 816 (1975).
- [69] Vgl. N. Kushibiki, H. Yoshida, J. Am. Chem. Soc. 98, 268 (1976), zit. Lit.
- [70] B. König, A. de Meijere, unveröffentlicht.
- [71] A. de Meijere, Chem. Ber. 107, 1702 (1974).
- [72] D. Kaufmann, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1979, 779.
- [73] D. Kaufmann, A. de Meijere, unveröffentlicht; 2,5-Dichlor-3,6-dicyano-p-benzochinon und 2,5-Dibrom-p-benzochinon wurden bisher getestet. D. Kaufmann, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1971.
- [74] J. E. Baldwin, R. K. Pinschmidt, Jr., Tetrahedron Lett. 1971, 935; S. Sarel, A. Felzenstein, J. Yovell, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 859.
- [75] a) S. Sarel, A. Felzenstein, J. Yovell, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 753; b) A. Felzenstein, S. Sarel, J. Yovell, ibid. 1975, 918.
- [76] S. Sarel, A. Felzenstein, J. Yovell, Tetrahedron Lett. 1976, 451.
- [77] R. Näder, B. König, A. de Meijere, unveröffentlicht; R. Näder, Dissertation, Universität Göttingen 1978.

- [78] Vgl. F. Effenberger, W. Podszun, *Angew. Chem.* 81, 1046 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 976 (1969); S. Nishida, I. Moritani, E. Tsuda, T. Teraji, *Chem. Commun.* 1969, 781.
- [79] S. Nishida, I. Moritani, T. Teraji, *Chem. Commun.* 1971, 36; S. Nishida, *Angew. Chem.* 84, 309 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 328 (1972).
- [80] T. Martini, J. A. Kampmeier, *Angew. Chem.* 82, 216 (1970); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9, 236 (1970).
- [81] D. S. Magrill, J. Altmann, D. Ginsburg, *Isr. J. Chem.* 7, 479 (1969).
- [82] L. A. Paquette, S. V. Ley, W. B. Farnham, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 312 (1974).
- [83] Vgl. a) L. I. Smith, E. R. Rogier, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 3840 (1951); b) A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Angew. Chem.* 83, 404 (1971); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 10, 417 (1971); c) M. Engelhard, W. Lüttke, *ibid.* 84, 346 (1972) bzw. 11, 310 (1972); M. Engelhard, Dissertation, Universität Göttingen 1974; d) L. Filijer, J. M. Conia, *Angew. Chem.* 85, 349, 832 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 334, 761 (1973); e) J. M. Denis, P. LePerche, J. M. Conia, *Tetrahedron* 33, 399 (1977).
- [84] Die früher dem [5] Rotan (96) zugeschriebene relativ langwellige UV-Absorption (J. L. Ripoll, J. C. Limasset, J. M. Conia, *Tetrahedron* 27, 2431 (1971)) erwies sich als Artefakt, das auf eine schwer zu entfernende Verunreinigung zurückzuführen war: E. Proksch, B. Schrader, A. de Meijere, J.-P. Barnier, J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.
- [85] E. Heilbronner, R. Gleiter, T. Hoshi, A. de Meijere, *Helv. Chim. Acta* 56, 1594 (1973).
- [86] J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, A. de Meijere, P. Binger, *Tetrahedron* 35, 1385 (1979).
- [87] a) R. Gleiter, R. Haider, J. M. Conia, J.-P. Barnier, A. de Meijere, W. Weber, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 130; b) R. Gleiter, R. Haider, J. M. Conia, J.-P. Barnier, E. Proksch, A. de Meijere, noch unveröffentlicht.
- [88] P. Asmus, M. Klessinger, *Angew. Chem.* 88, 343 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 310 (1976).
- [89] a) C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 4273 (1966); b) N. Rieber, J. Alberts, J. A. Lipsky, D. M. Lemal, *ibid.* 91, 5668 (1969).
- [90] G. Kaupp, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 104, 182 (1971); H. Prinzbach, J. Rivier, *Angew. Chem.* 79, 1102 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 1069 (1967).
- [91] T. Sasaki, K. Kanematsu, I. Ando, O. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2686 (1976).
- [92] L.-U. Meyer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1976, 497; L.-U. Meyer, Dissertation, Universität Göttingen 1976.
- [93] D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, A. de Meijere, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.
- [94] A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* 1973, 553.
- [95] L.-U. Meyer, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 110, 2545 (1977).
- [96] H. Prinzbach, D. Stusche, M. Breuninger, J. Markert, *Chem. Ber.* 109, 2823 (1976), und dort zit. frühere Arbeiten; E. Vogel, H. J. Altenbach, E. Schmidbauer, *Angew. Chem.* 85, 862 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 838 (1973), und dort zit. frühere Arbeiten.
- [97] a) W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4057.
- [98] a) W. Spielmann, D. Kaufmann, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 90, 470 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 440 (1978); b) J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *ibid.* 90, 471 (1978) bzw. 17, 441 (1978).
- [99] A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3835.
- [100] D. Kaufmann, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3831.
- [101] a) A. H. Schmidt, U. Schirmer, J. M. Conia, *Chem. Ber.* 109, 2588 (1976); b) L. Filijer, *Angew. Chem.* 88, 804 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 763 (1976); c) E. Proksch, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4851.
- [102] Vgl. [101a] und W. Weber, A. de Meijere, *Synthesis* im Druck.
- [103] E. Proksch, B. Schrader, M. Zarth, T. Liese, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* im Druck.
- [104] T. Preuß, E. Proksch, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1978, 833.
- [105] P. Binger, *Angew. Chem.* 84, 483 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 433 (1972).
- [106] P. LePerche, J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* 1970, 1587.
- [107] D. Kaufmann, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 85, 151 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 159 (1973).
- [108] W. Weber, I. Erden, A. de Meijere, noch unveröffentlicht.
- [109] Dipolare Zwischenstufen des Typs (135) und (139) wurden dabei aufgrund des geringen Lösungsmittelleffektes für unwahrscheinlich gehalten: R. Nozori, N. Iiyashi, M. Katō, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 4949 (1971).
- [110] Vgl. [1], dort S. 563 f. und zit. Lit.
- [111] M. J. Perkins, P. Ward, *Chem. Commun.* 1971, 1134; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1974, 667.
- [112] A. Streiwieser, Jr. (Berkeley, Calif.), persönliche Mitteilung.
- [113] a) S. W. Staley, G. M. Cramer, W. G. Kingsley, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 5052 (1973); b) S. W. Staley, W. G. Kingsley, *ibid.* 95, 5804 (1973).
- [114] Vgl. [1], dort S. 564 ff. und zit. Lit.
- [115] P. J. Krusic, P. Meakin, J. P. Jesson, *J. Phys. Chem.* 75, 3438 (1971); vgl. N. L. Bauld, J. D. McDermed, C. E. Hudson, Y. S. Rim, J. Zoeller, R. D. Gordon, J. S. Hyde, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6666 (1969).
- [116] J. C. Martin, J. W. Timberlake, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 978 (1970).
- [117] D. Kaufmann, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1979, 787.
- [118] J. K. Kochi, P. J. Krusic, D. R. Eaton, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1877, 1879 (1969); vgl. M. Suzuki, S. I. Murahashi, A. Sonoda, I. Moritani, *Chem. Lett.* 1974, 267.
- [119] R. Sustmann, F. Lübke, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2832; vgl. auch *Chem. Ber.* 109, 444 (1976).
- [120] M. Ratier, M. Pereyre, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2273.
- [121] T. Tsuji, T. Shibata, Y. Hienuki, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1806 (1978).
- [122] a) P. K. Freeman, F. A. Raymond, J. C. Sutton, W. R. Kindley, *J. Org. Chem.* 33, 1448 (1967); b) P. K. Freeman, R. S. Raghavan, G. L. Fenwick, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 5101 (1972); c) P. K. Freeman, T. D. Ziebarth, R. S. Raghavan, *ibid.* 97, 1875 (1975).
- [123] A. de Meijere, C. Weitemeyer, O. Schallner, *Chem. Ber.* 110, 1504 (1977).
- [124] W. Spielmann, C. Weitemeyer, I.-N. Huang, A. de Meijere, F. Snatzke, G. Snatzke, *Isr. J. Chem.* 15, 99 (1976/77).
- [125] Vgl. z. B. W. A. Pryor: *Free Radicals*, McGraw-Hill, New York 1966, S. 170 ff.
- [126] E. Keinan, Y. Mazur, *Synthesis* 1976, 523; Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, A. Ulman, *J. Org. Chem.* 41, 2651 (1976), zit. Lit.
- [127] a) E. Proksch, A. de Meijere, *Angew. Chem.* 88, 802 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 761 (1976); b) *Tetrahedron Lett.* 1976, 4851; c) vgl. auch A. de Meijere, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 27, 177 (1979).
- [128] L. B. Harding, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7180 (1978).
- [129] Vgl. [84] (A. de Meijere et al.).
- [130] M. Zarth, Diplomarbeit, Universität Göttingen und Hamburg 1979.
- [131] W. Cocker, P. V. R. Shannon, P. A. Staniland, *J. Chem. Soc. C* 1967, 485, 915.
- [132] M. Hanack, H. J. Schneider, *Angew. Chem.* 79, 709 (1967); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6, 666 (1967); *Fortschr. Chem. Forsch.* 8, 554 (1967).
- [133] H. G. Richey, Jr. in G. A. Olah, P. v. R. Schleyer: *Carbonium Ions*, Interscience, New York 1972, Vol. 3, S. 1201.
- [134] K. B. Wiberg, B. A. Hess, Jr., A. J. Ashe III in [133], dort S. 1295.
- [135] J. Haywood-Farmer, *Chem. Rev.* 74, 315 (1974).
- [136] a) J. E. Baldwin, W. D. Foglesong, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 4303, 4311 (1968); b) K. B. Wiberg, T. Nakahira, *ibid.* 93, 5193 (1971), und dort zit. frühere Lit. zu dieser Frage.
- [137] Y. E. Rhodes, V. F. DiFate, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 7582 (1972).
- [138] B. Andersen, O. Schallner, A. de Meijere, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 3521 (1975).
- [139] (198b) reagiert ca. 10mal rascher als 1-Chlorbicyclo[3.3.3]undecan (1-Chlormannan). W. Parker, R. L. Tranter, C. I. F. Watt, W. K. Chang, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 7121 (1974).
- [140] K. B. Wiberg, J. G. Pfeiffer, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 553 (1970).
- [141] Vgl. z. B. G. A. Olah, G. Liang, J. R. Wiseman, Jr., J. A. Chong, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 4927 (1972).
- [142] Vgl. G. A. Olah, G. Liang, K. A. Babiak, T. K. Morgan, Jr., R. K. Murray, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 98, 576 (1976), und dort zit. frühere Arbeiten.
- [143] O. Schallner, Dissertation, Universität Göttingen 1974.
- [144] B. Schrader, Dissertation, Universität Göttingen 1977.
- [145] O. Schallner, B. Schrader, W. Spielmann, P. Gölitz, unveröffentlicht.
- [146] A. de Meijere, O. Schallner, C. Weitemeyer, *Angew. Chem.* 84, 63 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 56 (1972).
- [147] W. Spielmann, Dissertation, Universität Göttingen 1976.
- [148] R. W. Taft, Jr. in M. S. Newman: *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1956.
- [149] C. A. Grob, *Angew. Chem.* 88, 621 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 569 (1976).
- [150] C. A. Grob, R. Rich, *Tetrahedron Lett.* 1978, 663.
- [151] Vgl. L. D. Kispert, C. Engelmann, C. Dyas, C. O. Pittmann, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6948 (1971); R. S. Brown, T. C. Traylor, *ibid.* 95, 8025 (1973); C. F. Willox, L. M. Loew, R. Hoffmann, *ibid.* 95, 8192 (1973), zit. Lit.
- [152] O. Schallner, G. D. Mateescu, A. de Meijere, noch unveröffentlicht; vgl. A. de Meijere, O. Schallner, *Angew. Chem.* 85, 400 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 399 (1973).
- [153] Doz. Dr. P. Bischof, Heidelberg, persönliche Mitteilung.
- [154] G. A. Olah, G. Liang, P. von R. Schleyer, E. M. Engler, M. J. S. Dewar, R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 6829 (1973).
- [155] G. A. Olah, G. Liang, *J. Am. Chem. Soc.* 93, 6872 (1971).
- [156] Vgl. M. Geisel, C. A. Grob, W. Santi, W. Tschudi, *Helv. Chim. Acta* 56, 1046, 1055 (1973), zit. Lit.
- [157] Systematischer Name: Pentacyclo[4.4.2.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{8,10}]dodecan.
- [158] E. Proksch, A. de Meijere, unveröffentlicht; vgl. E. Proksch, Dissertation, Universität Göttingen 1977.
- [159] a) M. Julia, S. Julia, R. Guégan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1960, 1072; b) M. Julia, S. Julia, S.-Y. Tchen, *ibid.* 1961, 1849; c) M. Julia, S. Julia, B. Stallabourdillon, C. Descoins, *ibid.* 1964, 2533; d) M. Julia, C. Descoins, C. Risse, *Tetrahedron Suppl.* 8, 443 (1966); e) M. Julia, J. M. Paris, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3445.
- [160] J. P. McCormick, D. L. Barton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 303.
- [161] S. F. Brady, M. A. Ilton, W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2882 (1968).

- [162] Siehe z. B. a) B. H. Braun, M. Jacobson, M. Schwarz, P. E. Sonnet, N. Wakabayashi, R. M. Waters, J. Econ. Entomol. 61, 866 (1968); b) W. S. Johnson, T. Li, D. J. Faulkner, S. F. Campbell, J. Am. Chem. Soc. 90, 6225 (1968); c) K. A. Parker, W. S. Johnson, Tetrahedron Lett. 1969, 1329; d) H. Wolf, U. Mätzler, E.-J. Brunke, E. Klein, ibid. 1979, 2339.
- [163] C. Descroins, D. Samain, Tetrahedron Lett. 1976, 745.
- [164] R. D. Miller, D. R. McKean, D. Kaufmann, Tetrahedron Lett. 1979, 587.
- [165] S. Danishefsky, Acc. Chem. Res. 12, 66 (1979).
- [166] R. V. Stevens, Pure Appl. Chem. 51, 1317 (1979).
- [167] a) S. Danishefsky, R. K. Singh, J. Am. Chem. Soc. 97, 3239 (1975); b) R. K. Singh, S. Danishefsky, J. Org. Chem. 41, 1668 (1976).
- [168] a) G. Stork, P. Grieco, J. Am. Chem. Soc. 91, 2407 (1969); b) G. Stork, M. Marx, ibid. 91, 2371 (1969); c) G. Stork, M. Gregson, ibid. 91, 2373 (1969).
- [169] E. J. Corey, R. D. Balanson, Tetrahedron Lett. 1973, 3153.
- [170] R. D. Miller, D. R. McKean, Tetrahedron Lett. 1979, 2305.
- [171] M. Demuth, P. R. Raghavan, Helv. Chim. Acta 62, im Druck (1979).
- [172] J. Salaun, B. Garnier, J. M. Conia, Tetrahedron 30, 1413 (1974), zit. Lit.
- [173] H. H. Wasserman, E. A. Glazer, M. J. Hearn, Tetrahedron Lett. 1973, 4855; H. H. Wasserman, E. Glazer, J. Org. Chem. 40, 1505 (1975).
- [174] H. H. Wasserman, R. E. Cochoy, M. S. Baird, J. Am. Chem. Soc. 91, 2375 (1969); H. H. Wasserman, H. W. Adickes, O. Espejo de Ochoa, ibid. 93, 5586 (1971).
- [175] B. M. Trost, Acc. Chem. Res. 7, 85 (1974); B. M. Trost, M. Preckel, L. M. Leichter, J. Am. Chem. Soc. 97, 2224 (1975); B. M. Trost, D. E. Keeley, H. C. Arndt, M. J. Bogdanowicz, ibid. 99, 3088 (1977), zit. Lit.
- [176] D. G. Garrat, A. Modro, K. Oyama, G. H. Schmid, T. T. Tidwell, K. Yates, J. Am. Chem. Soc. 96, 5295 (1974); K. Oyama, T. T. Tidwell, ibid. 98, 947 (1976); I. C. Ambidge, S. K. Dwight, C. M. Rynard, T. T. Tidwell, Can. J. Chem. 55, 3086 (1977), zit. Lit.
- [177] C. A. Coulson, T. H. Goodwin, J. Chem. Soc. 1962, 2851 und frühere Arbeiten; vgl. D. T. Clark, Theor. Chem. Acta 10, 111 (1968).
- [178] O. C. Dermer, G. E. Ham: Ethylenimine and Other Aziridines. Academic Press, New York 1969; S. Winstein, R. B. Henderson in R. C. Elderfield: Heterocyclic Chemistry, Vol. I. Wiley, New York 1950; R. E. Parker, N. S. Isaacs, Chem. Rev. 59, 737 (1959).
- [179] J. A. Deyrup, C. L. Moyer, Tetrahedron Lett. 1968, 6179; J. A. Deyrup, C. L. Moyer, P. S. Dreyfus, J. Org. Chem. 35, 3428 (1970); V. R. Gaeriner, Tetrahedron Lett. 1968, 5919; J. Org. Chem. 35, 3952 (1970).
- [180] a) G. Szeimies, Chem. Ber. 106, 3695 (1973); b) G. Szeimies, K. Mannhardt, M. Junius, ibid. 110, 1792 (1977).
- [181] Vgl. a) D. L. Whalen, J. Am. Chem. Soc. 92, 7619 (1970); b) W. C. Danen, ibid. 94, 4835 (1972), zit. Lit.
- [182] C. Weitemeyer, A. de Meijere, unveröffentlicht; vgl. C. Weitemeyer, Dissertation, Universität Göttingen 1976.
- [183] Vgl. P. von R. Schleyer, G. W. Van Dine, J. Am. Chem. Soc. 88, 2321 (1966); R. S. Brown, T. G. Traylor, ibid. 95, 8025 (1973).
- [184] Vgl. H. Busch, M. B. Robin, N. A. Kuebler, C. Baker, D. W. Turner, J. Chem. Phys. 51, 52 (1969); M. Rohmer, B. Roos, J. Am. Chem. Soc. 97, 2025 (1975).
- [185] Vgl. D. Ginsburg: Propellanes, Structure and Reactions. Verlag Chemie, Weinheim 1975, zit. Lit.
- [186] a) W. D. Stohrer, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 94, 739 (1972); b) M. L. Herr, Tetrahedron 33, 1897 (1977).
- [187] K. B. Wiberg, G. J. Burgmaier, Tetrahedron Lett. 1969, 317; J. Am. Chem. Soc. 94, 7396 (1972); P. G. Gassman, A. Topp, J. W. Keller, Tetrahedron Lett. 1969, 1093.
- [188] K. B. Wiberg, E. D. Lupton, Jr., G. J. Burgmaier, J. Am. Chem. Soc. 91, 3372 (1969).
- [189] K. B. Wiberg, W. F. Bailey, M. E. Jason, J. Org. Chem. 41, 2711 (1976); P. E. Wood, W. F. Bailey, K. B. Wiberg, J. Am. Chem. Soc. 99, 268 (1977).
- [190] K. B. Wiberg, G. A. Epling, M. Jason, J. Am. Chem. Soc. 96, 912 (1974); J. J. Dannenberg, T. M. Provic, C. Hutt, ibid. 96, 914 (1974); K. B. Wiberg, W. E. Pratt, W. F. Bailey, ibid. 99, 2297 (1977).
- [191] Abgeschätzt unter der gebräuchlichen Annahme einer Additivität von Spannungsbeiträgen der Untereinheiten. Vgl. L. N. Ferguson: Highlights of Alicyclic Chemistry. Franklin Publ. Co., Palisade, N. J. 1973.
- [192] D. Bosse, A. de Meijere, Chem. Ber. 111, 2223 (1978).
- [193] P. Göllitz, A. de Meijere, unveröffentlicht; P. Göllitz, Dissertation, Universität Göttingen 1978.
- [194] In den bisher dargestellten optisch aktiven Derivaten des Typs (201e) [147] waren X und Y nicht ausreichend gute Abgangsgruppen.
- [195] ESR-spektroskopische Untersuchungen zur Frage der Delokalisierung des Radikalelektrons in (255) sind in Zusammenarbeit mit M. McBride und M. Saunders (Yale University, New Haven, Conn. (USA)) im Gange.
- [196] Vgl. W. Spielmann, A. de Meijere, Angew. Chem. 88, 446 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 429 (1976).
- [197] B. M. Trost, W. J. Frazee, J. Am. Chem. Soc. 99, 6124 (1977).
- [198] P. A. Wender, M. P. Filosa, J. Org. Chem. 41, 3490 (1976).
- [199] E. Wenkert, D. A. Berges, N. F. Golob, J. Am. Chem. Soc. 100, 1263 (1978); E. Wenkert, B. L. Buckwalter, A. A. Craveiro, E. L. Sanchez, S. S. Sathe, ibid. 100, 1267 (1978); vgl. auch Y. Ito, T. Saegusa, J. Org. Chem. 42, 2326 (1977); Y. Ito, T. Sugaya, M. Nakatsuka, T. Saegusa, J. Am. Chem. Soc. 99, 8366 (1977).
- [200] Siehe z. B. a) J. W. ApSimon: The Total Synthesis of Natural Products. Bd. 1-3. Wiley-Interscience, New York 1973, 1977; b) K. Nakanishi, T. Goto, S. Ito, S. Natori, S. Nozoe: Natural Products Chemistry. Kodansha Ltd., Tokyo/Academic Press, New York 1975; c) D. Seebach, Angew. Chem. 91, 259 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 239 (1979).