

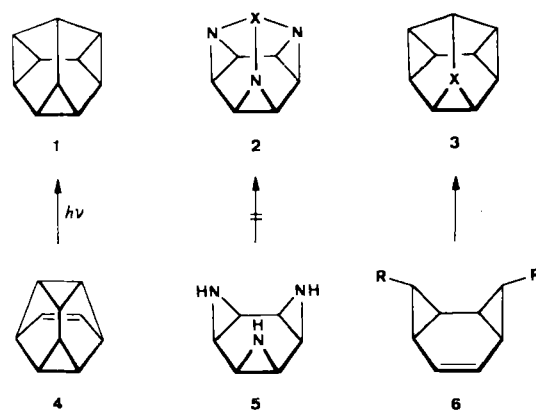
- [5] A. de Meijere, D. Kaufmann, O. Schallner, *Tetrahedron Lett.* 1973, 553; D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göllitz, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 116 (1983) 587.
- [6] J. Spanget-Larsen, R. Gleiter, *Angew. Chem.* 90 (1978) 471; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 441.
- [7] H. J. Schiwek, Universität Freiburg, persönliche Mitteilung, 1972; I. Hargittai, M. Hargittai, *Symmetry through the Eyes of a Chemist*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986, S. 70; J. M. Schulman, R. L. Disch, M. L. Sabio, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3258.
- [8] D.-R. Handreck, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1386; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 10.
- [9] B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, D. A. Parker, S. L. Nguyen, K. E. McCarthy, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 437.
- [10] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren ( $^1\text{H}$ -NMR (250, 400 MHz),  $^{13}\text{C}$ -NMR (100.6 MHz), IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert.
- [11] W.-D. Braschwitz, *Dissertation*, Universität Freiburg 1989.
- [12] a) Z. Rappoport: *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, New York 1987; b) M. A. Battiste, J. M. Coxon in [12a], S. 255; c) H.-U. Reißig in [12a], S. 375; d) G. Boche, H. M. Walborsky in [12a], S. 701; e) C. Rücker, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1629; C. Rücker, B. Trupp, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4828.
- [13] H. W. Pinnick, Y.-H. Chang, S. C. Foster, M. Govindan, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4305; R. Häner, T. Maetzke, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1655.
- [14] P. H. J. Carlsen, T. Katsuki, V. S. Martin, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 3936.
- [15] D. Seebach, E. Hungerbühler, R. Naef, P. Schnurrenberger, B. Weidmann, M. Züger, *Synthesis* 1982, 138.
- [16] C. Rücker, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) 135.
- [17] J. Kaneti, P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, J. G. Andrade, J. B. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1481; G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1986) 277, zit. Lit.
- [18] H. Prinzbach, H.-P. Böhm, S. Kagabu, V. Wessely, H. V. Rivera, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1243.
- [19] H. Prinzbach, V. Wessely, H. Fritz, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2765.

## Überbrückte *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzole – Heterodiademane\*\*

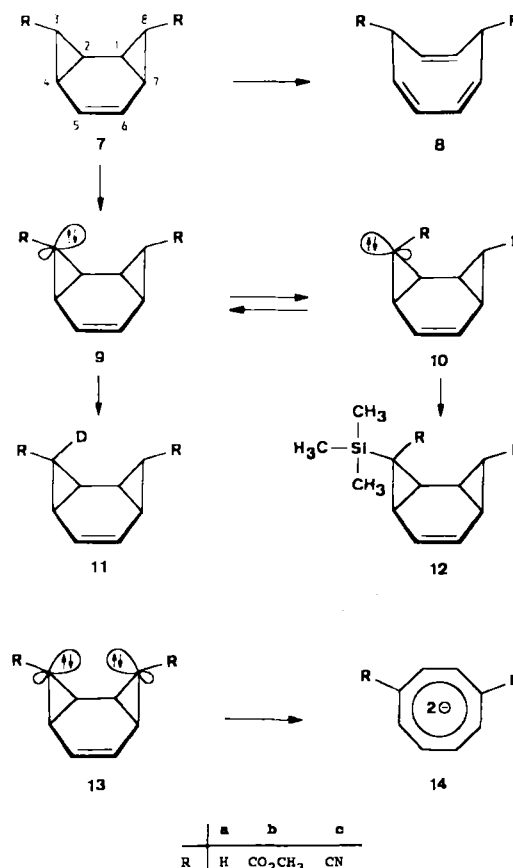
Von Dirk-Rainer Handreck, Dieter Hunkler und Horst Prinzbach\*

Versuche zur Herstellung der noch immer aktuellen dreifach überbrückten *cis*-Tris- $\sigma$ -homobenzole (vgl. 5 und 6 in <sup>[1,2]</sup> – als Carbocyclen oder mit N-Atomen in diversen Positionen – waren bislang nicht sonderlich erfolgreich: Bekannt sind das  $(\text{CH})_{10}$ -Grundgerüst 1 („Diademan“<sup>[3]</sup>) („Mitrane“<sup>[4]</sup>) sowie ein  $\text{C}_{11}$ -„Homologes“<sup>[3]</sup>, wobei der photochemische  $[\pi 2 + \sigma 2]$ -Syntheseschritt 4  $\rightarrow$  1 nicht effizient ist; ohne Erfolg waren unsere auf das Triazaanalogon 2 abzielenden Versuche zur Überbrückung des *cis*-Trisimins 5 geblieben<sup>[5,6]</sup>. Wir stellen hier einen in Grenzen variationsfähigen, auf Brückenbildung in *cis*-Bis- $\sigma$ -homobenzolen 6 basierenden Zugang zu Heterodiademanen des Typs 3 („Heterohexadehydroadamantane“) vor.

Für die Konzeption der in Schema 1 skizzierten Reaktionsfolge<sup>[7]</sup> waren nachstehende Vorarbeiten<sup>[9]</sup> maßgebend: 1) Der *cis*-Bis- $\sigma$ -homobenzol-diester 7b<sup>[10]</sup> und das Dinitril 7c<sup>[11]</sup> – nach inzwischen verbesserten Verfahren<sup>[12]</sup> aus Cyclooctatetraen in Decigramm-Mengen verfügbar – sind deutlich beständiger (7c  $\rightarrow$  8c,  $t_{1/2}$  (38 °C) ca. 520 min)<sup>[11,12]</sup> als die Stammverbindung 7a (7a  $\rightarrow$  8a,  $t_{1/2}$  (–22 °C) ca. 38 min)<sup>[13]</sup>; 2) 7b, c werden mit Lithium-diisopropylamid (LDA)/THF (1.0–1.2 Äquiv.) bei –78 °C prak-



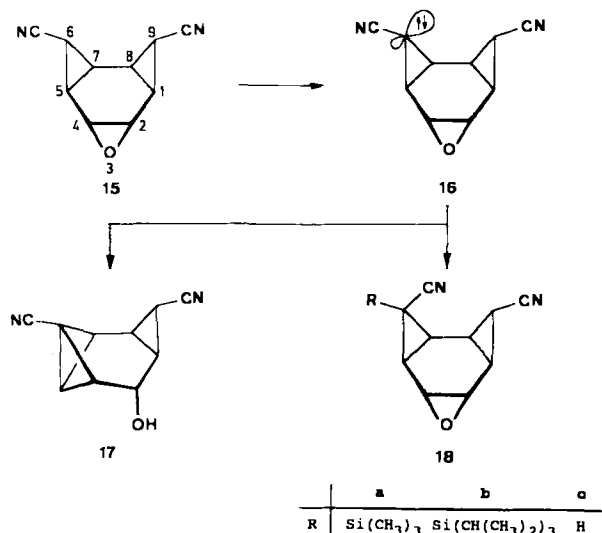
tisch momentan an C-3<sup>[8]</sup> deprotoniert; von den resultierenden, rasch invertierenden „Carbanionen“<sup>[14]</sup> 9b, c/10b, c sind nur die des Dinitrils abfangbar, und zwar mit  $\text{D}_2\text{O}$  bevorzugt als *endo*-Produkt 11c, mit dem voluminösen, der Reaktionslösung im Überschuß (2 Äquiv.) zugesetzten Trimethylsilylchlorid fast quantitativ als *exo*-Produkt 12c; 3) die mit überschüssiger Base (2–5 Äquiv.) erzeugten „Dianionen“ 13b, c sind nicht nachweisbar, was primär auf eine erwartungsgemäß sehr rasche Cycloreversion zu den  $10\pi$ -aromatischen Dianionen 14b, c zurückgehen dürfte; 4) in



[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. D.-R. Handreck, Dr. D. Hunkler  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert; der BASF AG danken wir für Cyclooctatetraen. Prof. Dr. H. Fritz und Dr. J. Würth danken wir für spezielle NMR- bzw. für MS-Messungen.

dem aus 15<sup>[11]</sup> mit LDA/THF bei –78 °C erzeugten Monoanion 16 erfolgt oberhalb –60 °C regioselektive Substitution an C-4 zu 17 (C2-C6-Verknüpfung ist keine Konkurrenz), nach Inversion von 16 bei –78 °C entsteht mit Trimethylsilylchlorid in rascher Reaktion 18a<sup>[15]</sup>; 5) im Gegensatz zu 7c wird 12c von Trifluorperessigsäure *exo*-spezifisch zum *trans*-Oxa-tris- $\sigma$ -homobenzol 18a (siehe Tabelle 1) oxidiert.



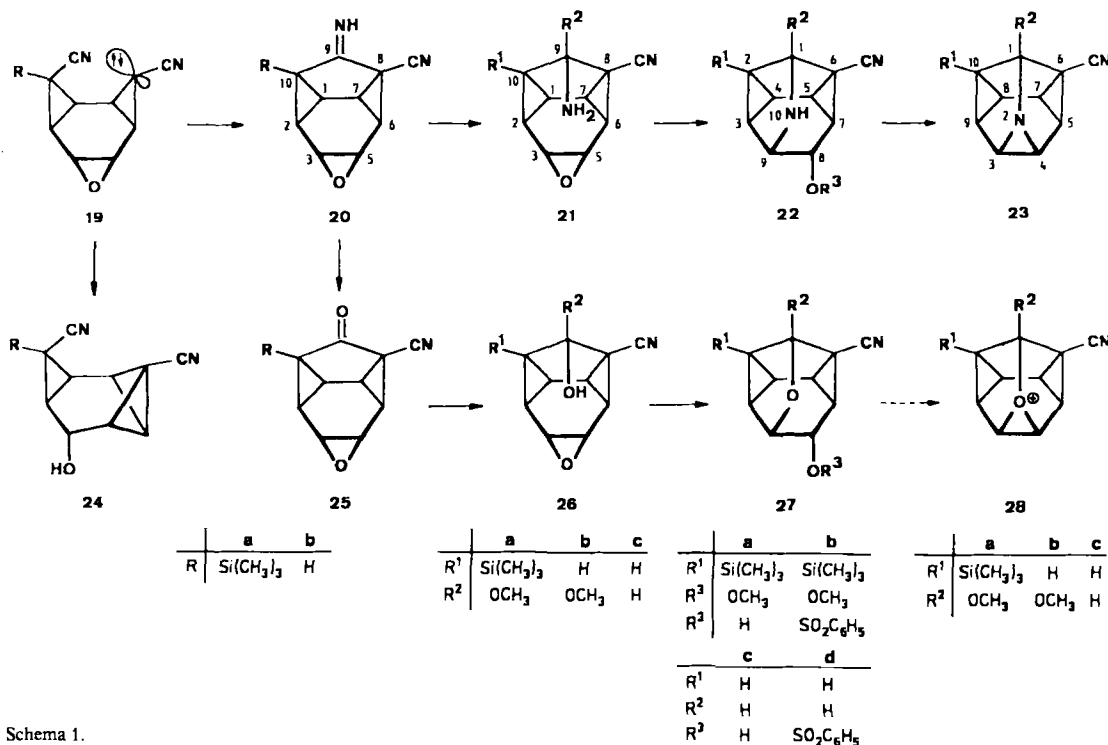
**18a** (3–5 mol) reagiert mit 1.1 Äquivalenten LDA bei  $-78^{\circ}\text{C}$  (THF) rasch und vollständig (**19a**); bei den nach Zusatz von pH7-Puffer identifizierten (DC,  $^1\text{H-NMR}$ ) und nach Chromatographie rein isolierten drei Komponenten handelt es sich um die entsilylierten epimeren (wieder verwertbaren) Dinitrile **15** und **18c** (kein **24a**) sowie das pentacyclische, kristallin als *E/Z*-Paar (3:1) erhaltene Imin **20a** (bis zu 35%; Optimierung zugunsten von **20a** steht aus). Durch den sterisch aufwendigeren Triisopropylsilyl-Rest in **18b** ist das Produktverhältnis nicht signifikant beeinflussbar (ca. 35% **20** (R = Triisopropylsilyl, 8:1-Gemisch). Die Funktion des Si-Restes für die transanuläre C-C-Verknüpfung zu **20** zeigt sich darin, daß **20b** aus **15** nicht gewonnen werden konnte (sondern fast quantitativ **18c**). Bei langsamer Chromatographie von **20a** (Kieselgel) oder durch gezielte Hydrolyse entsteht praktisch verlustfrei das Keton **25a**. Die Entfernung der Si-, Hilfsgruppe“ in **20a** ( $\rightarrow$  **20b**) und **25a** ( $\rightarrow$  **25b**) gelang mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid  $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , wobei partielle Hydrolyse von **20b** zu **25b** in Kauf genommen werden mußte; mit wasserfreiem Reagens

Tabelle 1. Beispiele für physikalische Daten einiger neuer Verbindungen.

DL-(1 $\alpha$ ,2 $\beta$ ,4 $\beta$ ,5 $\alpha$ ,6 $\beta$ ,7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ ,9 $\alpha$ )-6-Trimethylsilyl-3-oxatetracyclo[6.1.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]-nonan-6,9-dicarbonitril <b>18a</b> : Fp = 129–130 °C (Ether); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2240 (CN), 2205 (CN) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 3.48 (m, 4-H*), 3.39 (m, 2-H*), 3.00 (dd, 9-H), 2.09 (m, 8-H), 1.97 (dd, 1-H), 1.6 (m, 5-,7-H), 0.19 (s, 3CH <sub>3</sub> ); $J_{1,2}$ = 4.5, $J_{1,8}$ = 8.5, $J_{1,9}$ = 4.5, $J_{2,4}$ = 3.9, $J_{4,5}$ = 4.5, $J_{8,9}$ = 4.8 Hz
DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-9-Imino-4-oxapentacyclo[5.3.0.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,5</sup> .0 <sup>6,8</sup> ]decan-8-carbonitril <b>20b</b> : Fp = 134–150 °C (Ether); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3234 (=N–H), 2230 (CN), 1630 (C=N) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 9.94 (br.s. NH), 3.66 (m, 3-,5-H), 2.91 (ddd, 7-H), 2.43 (ddd, 6-H), 2.3 (m, 1-,10-H), 1.90 (ddd, 2-H); $J_{1,2}$ = 9.0, $J_{1,6}$ = 1.0, $J_{1,7}$ = 5.6, $J_{2,3}$ = 3.0, $J_{2,7}$ = 1.0, $J_{2,10}$ = 8.5, $J_{3,5}$ = 4.0, $J_{5,6}$ = 3.0, $J_{6,7}$ = 8.5 Hz
DL-8-Hydroxy-1-methoxy-2-trimethylsilyl-10-azapentacyclo[4.4.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,9</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]decan-6-carbonitril <b>22a</b> : Fp = 129–131 °C (Ether); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3274 (NH), 3212 (OH), 2214 (CN) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 4.11 (dd, 8-H), 3.65 (ddd, 9-H), 3.55 (s, OCH <sub>3</sub> ), 2.56 (dd, 5-H), $\approx$ 2.1 (br.s. NH, OH), 1.87 (ddd, 7-H), 1.69 (dd, 4-H), 1.54 (dd, 3-H), 0.0 (s, 3CH <sub>3</sub> ); $J_{3,4}$ = 7.0, $J_{3,9}$ = 6.5, $J_{4,5}$ = 5.0, $J_{5,7}$ = 8.5, $J_{7,8}$ = 4.5, $J_{7,9}$ = 1.5, $J_{8,9}$ = 4.5 Hz
DL-(1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ ,3 $\beta$ ,5 $\beta$ ,6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ )-9-Oxo-4-oxapentacyclo[5.3.0.0 <sup>2,10</sup> .0 <sup>3,5</sup> .0 <sup>6,8</sup> ]decan-8-carbonitril <b>25b</b> : Fp = 188–189 °C (Methanol); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2225 (CN), 1730 (C=O); $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3/\text{C}_6\text{D}_6$ , 250 MHz): $\delta$ = 2.91 (ddd, 3-H), 2.73 (ddd, 5-H), 2.00 (ddd, 7-H), 1.62 (dd, 6-H), 1.60 (dd, 10-H), 1.37 (dddd, 1-H), 1.03 (ddd, 2-H); $J_{1,2}$ = 9.0, $J_{1,3}$ = 1.0, $J_{1,7}$ = 6.0, $J_{1,10}$ = 6.6, $J_{2,3}$ = 3.0, $J_{2,7}$ = 0.7, $J_{2,10}$ = 9.0, $J_{3,5}$ = 4.8, $J_{5,6}$ = 3.1, $J_{5,7}$ = 0.7, $J_{6,7}$ = 8.7 Hz
DL-(7 $\alpha$ ,8 $\alpha$ )-8-Hydroxy-10-oxapentacyclo[4.4.0.0 <sup>2,4</sup> .0 <sup>3,9</sup> .0 <sup>5,7</sup> ]decan-6-carbonitril <b>27c</b> : Öl; IR (Film/NaCl): $\tilde{\nu}$ = 2212 (CN) $\text{cm}^{-1}$ ; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 4.96 (d, 1-H), 4.46 (ddd, 9-H), 4.19 (dd, 8-H), 3.08 (ddd, 2-H), 2.63 (dd, 5-H), $\approx$ 2.2 (br.s. OH), 2.04 (dddd, 4-H), 1.95 (ddd, 7-H), 1.88 (ddd, 3-H); $J_{1,2}$ = 4.0, $J_{2,3}$ = 8.7, $J_{2,4}$ = 8.7, $J_{3,4}$ = 7.5, $J_{3,9}$ = 5.4, $J_{4,5}$ = 5.3, $J_{4,9}$ = 1.0, $J_{5,7}$ = 8.7, $J_{7,8}$ = 4.7, $J_{7,9}$ = 1.0, $J_{8,9}$ = 4.5 Hz.

entsteht aus **20a** hauptsächlich ein Gemisch der epimeren Dinitrile **15** und **18c**. Der angestrebte *exo*-Angriff auf die C=N-Bindung in **20a**, d.h. die *endo*-Plazierung der NH<sub>2</sub>-Gruppe in **21a**, sollte nach Modellabschätzungen sterisch vorteilhaft sein.

In der Tat ist die Addition von Methanol an **20a** in Methanol/Ammoniumacetat (20 °C) hochselektiv; das mit ca. 90 % Ausbeute isolierte, aus Ether kristallisierte Produkt ist indes nicht das Aminoepoxid **21a**, sondern der daraus unter regio-selektiver (C-3) Substitution entstandene Alkohol **22a**<sup>[16]</sup>. Durch Protonenkatalyse sollte diese Epoxidöffnung gegenüber der an C-5 in der Tat begünstigt werden. Mit angenä-



Schema 1.

hert quasi-axialer Ausrichtung der NH- und OR<sup>3</sup>-Gruppen in **22** (**22b**:  $J_{8,9} = 4.5$  Hz) sind auch für die abschließende Cyclisierung günstige Voraussetzungen gegeben. Nach (vorläufig unselektiver) Veresterung zu **22b** (ca. 15%, daneben *N*-Mono- und *O,N*-Disulfonate) bewirkt Triethylamin bei Raumtemperatur rasche und einheitliche Substitution zum Azadiademan **23a** (1-Methoxy-10-trimethylsilyl-2-azahexacyclo[4.4.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,9</sup>.0<sup>5,7</sup>.0<sup>8,10</sup>]decan-6-carbonitril). Hydridaddition an **20a(b)**, mit dem nur zweifach (einfach) substituierten **23b(c)** als Ziel, brachten mit (wegen der Präsenz von CN- und Epoxidgruppen) „gebremsten“ Hydriden (unter anderem LiBH<sub>3</sub>CN, NaBH<sub>3</sub>CN<sup>[17]</sup>, KBH(OiPr)<sub>3</sub><sup>[18]</sup>) bisher keine befriedigenden Resultate. So war **20a** gegenüber KBH(OiPr)<sub>3</sub> resistent, während **20b** die für das Imid-Anion notorische Öffnung zu **18c** erleidet. Für die selektive Reduktion der Ketogruppe in **25b** hat sich KBH(OiPr)<sub>3</sub>/THF (1 Äquiv., 0 → 20 °C) bestens bewährt: Die Ausbeute an Epoxyalkohol **26c**, zusammen mit je nach Aufarbeitung variierendem Anteil an **27c**<sup>[16]</sup>, liegt reproduzierbar bei 85%. Über Kieselgel ist die Isomerisierung **26c** → **27c** rasch und einheitlich. Inwieweit die Oxoniadiademan **28a, b** bei der Solvolyse der Estersulfonate **27b, d** auftreten, ist noch ungeklärt.

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **23a** (Abb. 1), insbesondere die Interdreiring-H/H-Kopplungen, sind in der von

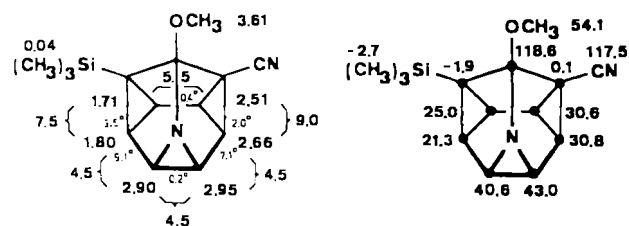
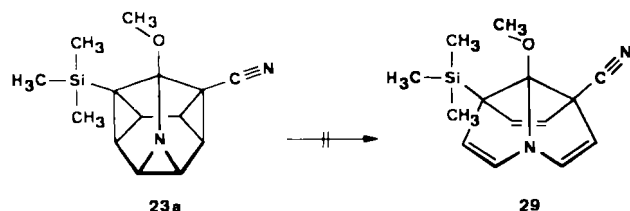


Abb. 1. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Verschiebungen (CDCl<sub>3</sub>), H,H-Kopplungskonstanten und berechnete Interplanarwinkel von **23a**.

„gemischten“ C,N-*cis*-Tris-σ-homobenzol-Gerüsten<sup>[19]</sup> bekannten Größenordnung. Verzerrungen am sechsgliedrigen Basisring werden durch die berechneten H/H-Interplanarwinkel veranschaulicht. Bemerkenswert ist auch das Zerfallsmuster bei Elektronenbeschuss (EI, 70 eV:  $m/z$  257 ( $M^+ - 1$ , 0.8%), 154 ( $M^+ - Si(CH_3)_3$ , - OCH<sub>3</sub>, 100%), 128 ( $M^+ - Si(CH_3)_3$ , - OCH<sub>3</sub>, - CN, 14%)). Ganz anders als der Kohlenwasserstoff **1** verhält sich **23a** bei der Thermolyse: In 10<sup>-2</sup> M entgaster CDCl<sub>3</sub>-Lösung bleibt es selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 150 °C unverändert; bei der oberhalb 180 °C raschen Zersetzung konnten bei kontinuierlicher <sup>1</sup>H-NMR-Reaktionskontrolle nur Polymere, aber kein Azatriquinacen **29** beobachtet werden. **23a** ist so-

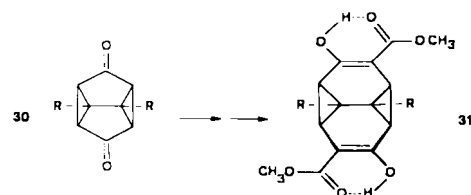


mit beständiger als **1** ( $E_a = 32.2 \pm 0.7$  kcal mol<sup>-1</sup><sup>[3]</sup>). Diese beträchtlich höhere kinetische Stabilität von **23a** dürfte vor allem auf dem Einfluß der Cyangruppe und dem mit der

[σ2 + σ2 + σ2]-Cycloreversion verknüpften Anstieg der sterischen Kompression beruhen.

Eingegangen am 28. April 1989 [Z 3316]

- [1] W.-D. Braschwitz, T. Otten, C. Rücker, H. Fritz, H. Prinzbach, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) Nr. 10.
- [2] Zweifach überbrückte Beispiele siehe H. Prinzbach, H. Fritz, H. Hagemann, D. Hunkler, S. Kagabu, G. Philippoussian, *Chem. Ber.* 107 (1974) 1971; H. Prinzbach, S. Kagabu, H. Fritz, *Angew. Chem.* 86 (1974) 522; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 482; S. Kagabu, H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* 1975, 29.
- [3] W. Spielmann, H.-H. Fick, L.-U. Meyer, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4057; D. Kaufmann, H.-H. Fick, O. Schallner, W. Spielmann, L.-U. Meyer, P. Göltz, A. de Meijere, *Chem. Ber.* 116 (1983) 587.
- [4] H. Prinzbach, D. Stusche, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 755; vgl. A. Nickon, E. F. Silversmith: *The Name Game*, Pergamon Press, New York 1987, S. 20.
- [5] W. Fritsche-Lang, P. Wilharm, E. Hädicke, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2044; R. Hildebrand, *Dissertation*, Universität Freiburg 1986.
- [6] Wir bemühen uns um eine Röntgenstrukturanalyse des Intermediats der Synthese von **5** (R. Schwesinger, M. Breuninger, B. Gallenkamp, K.-H. Müller, D. Hunkler, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3127), das als „Al-triazadiademan“ **2**, X = AlI<sub>3</sub>, angesehen wird.
- [7] Bei der Bearbeitung einer alternativen Route zu Gerüsten vom Typ des „truncated tetrahedron“ (vgl. **6** in [1]) haben wir gefunden, daß das aus **30** erzeugte, durch H-Brücken stabilisierte Tetracyclo[4.4.0.0<sup>2,10</sup>.0<sup>3,7</sup>]decadien-Derivat **31** bis mindestens 100 °C beständig ist (vgl.  $\Delta H^\ddagger = 21$  kcal mol<sup>-1</sup> für das (CH)<sub>10</sub>-Grundgerüst [8]).



- [8] J. J. Gajewski: *Hydrocarbon Thermal Isomerizations*, Academic Press, New York 1981, S.351; S. Masamune, R. T. Seidner, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka, G. Gigam, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1970) 1810; vgl. weitere stabilisierte Derivate: D. Ginsburg: *Propellanes*, Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 81 ff.; vgl. H. D. Carnadi, P. Hildenbrandt, J. Richter, G. Schröder, *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 2074; M. J. Goldstein, S. A. Kline, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1085, 1089.
- [9] Die neuen Verbindungen sind durch Spektren (<sup>1</sup>H-NMR (250, 400 MHz), <sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz), IR, MS) und Elementaranalyse charakterisiert (Tabelle 1).
- [10] G. Kaupp, K. Rösch, *Angew. Chem.* 88 (1976) 185; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 163; R. C. Kerber, H. Müller, *J. Organomet. Chem.* 329 (1987) 357.
- [11] H.-P. Böhm, *Dissertation*, Universität Freiburg 1978; H. Prinzbach, H.-P. Böhm, S. Kagabu, V. Wessely, H. V. Rivera, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1243.
- [12] W.-D. Braschwitz, *Dissertation*, Universität Freiburg 1989; D.-R. Handreck, *Dissertation*, Universität Freiburg 1989.
- [13] P. Schal, *Dissertation*, Universität Freiburg 1980.
- [14] H. M. Walborsky, J. M. Motes, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2445, zit. Lit.; G. Boche, K. Buckl, D. Martens, D. R. Schneider, H. U. Wagner, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2961; B. Halton, M. G. Banwell in Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley, New York 1987, S. 1223 ff.; G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 277.
- [15] Mit **17** und dessen *O*-Phenylsulfonat ist auch ein Zugang zum Octabisvalen-3,7-dicarbonitril (Z-Pentacyclo[5.1.0.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>6,8</sup>]octan-3,7-dicarbonitril) eröffnet [12].
- [16] Das zugehörige pentacyclische C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>-Grundgerüst ist als „2,4,6,9-Tetrahydroadaman“ bekannt: H. W. Geluk, T. I. deBoer, *Tetrahedron* 28 (1972) 3351.
- [17] R. F. Borch, M. D. Bernstein, H. D. Durst, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2897; H. C. Brown, S. Krishnamurthy, *Tetrahedron* 35 (1979) 567.
- [18] H. C. Brown, J. S. Cha, B. Nazer, S.-C. Kim, S. Krishnamurthy, C. A. Brown, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 885.
- [19] B. Zipperer, K.-H. Müller, B. Gallenkamp, R. Hildebrand, M. Fletschinger, D. Burger, M. Pillat, D. Hunkler, L. Knothe, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* 121 (1988) 757.