

142. Synthese und Pyrolyse einer Triafulven-Vorstufe¹⁾

von Michel Mühlebach²⁾ und Markus Neuenschwander*

Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und Peter Engel

Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie, Universität Bern,
Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(13.IV.93)

Synthesis and Pyrolysis of a Triafulvene Precursor

In view of *retro-Diels-Alder* reactions (*RDA* reactions), the triafulvene precursor **3** has been prepared in a simple three-step synthesis by dibromocarbene addition at dibenzo-barrelene (**11** → **12**; 44%), halogen-Li exchange followed by methylation (**12** → **14**, 100%) and HBr elimination (**14** → **3**, 62%) (*Scheme 3*). Reactivity of the so far unknown bridged 1,1-dibromocyclopropane **12** has been explored, including reductions, allylic rearrangements, and 'carbene dimerizations' (*Scheme 4*). First experiments with respect to the thermal behavior of **3** show that *RDA* reaction, although occurring in most cases, is not the predominant pathway. When **3** is heated in a sealed tube without solvent, two dimers **26** and **27** are isolated in a total yield of 55% (*Scheme 6*). On the other hand, gas-phase pyrolysis of **3** at 400° mainly produces rearranged **28** (56%; *Scheme 7*). It is assumed that bridged trimethylenemethane **29** is an essential intermediate in thermal rearrangements of **3** (*Scheme 8*).

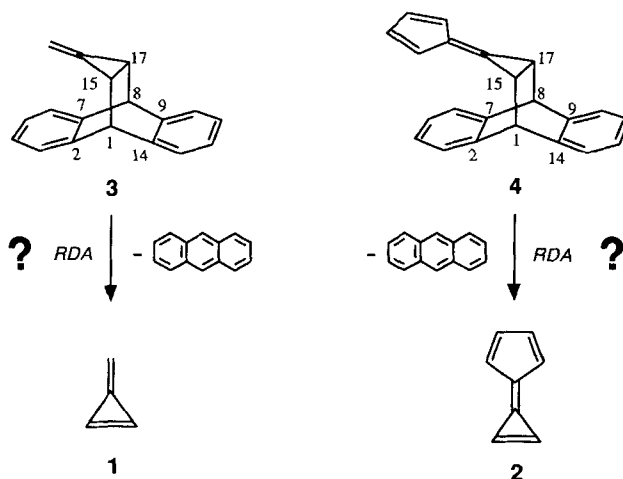
1. Einleitung. – Seit mehr als 20 Jahren wird in verschiedenen Laboratorien versucht, zwei der einfachsten Vertreter der Fulvene und Fulvalene, Triafulven (**1**) und Calicen (**2**) zu synthetisieren. Überraschenderweise blieb Calicen (**2**) bis heute unbekannt, obwohl es zwei Ringe enthält, welche sich gegenseitig elektronisch stabilisieren sollten. Andererseits wurden schon recht früh Hinweise darauf erhalten, dass Triafulven als reaktive Zwischenstufe durchlaufen wird [3]. 1981 gelang der erste direkte Nachweis des Grundkörpers **1**, welcher als [4 + 2]-Cycloaddukt mit Cyclopentadien abgefangen werden konnte [4]. Drei Jahre später konnte Triafulven schliesslich in Lösung bei tiefer Temperatur spektroskopisch nachgewiesen werden [5] [6].

Ein aussichtsreiches neues Konzept zur Generierung der gespannten nichtbenzoiden Verbindungen **1** und **2** besteht in der Gasphase-Pyrolyse von Triafulven- und Calicen-Vorläufern des Typs **3** und **4** (*Scheme 1*). Beide Moleküle besitzen je zwei vergleichsweise schwache (C–C)-Bindungen C(1)–C(15) und C(8)–C(17), welche zu den Benzol-Ringen in Allyl-Stellung stehen und sich relativ leicht im Sinne einer *retro-Diels-Alder*-Reaktion (*RDA*-Reaktion) brechen lassen sollten. Da bei der *RDA*-Reaktion neben den energiereichen nichtbenzoiden Verbindungen **1** bzw. **2** mit Anthracen ein benzoider Aromat gebildet wird, verbessert sich die Energiebilanz des Cycloreversionsschrittes erheblich. Dieses Prinzip wurde in der Literatur bereits mehrmals zur Synthese gespannter energiereicher

¹⁾ 64. Mitteilung über Fulvene, Fulvalene; 63. Mitteilung [1], Kurzmitteilung: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

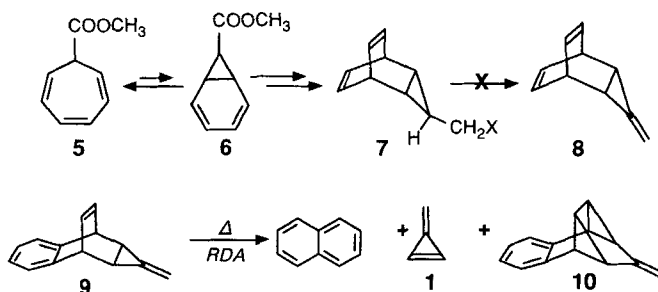
Schema 1



Moleküle wie Difluorocyclopropan [7], Methylidencyclopropan [8] oder Kumulen [9] eingesetzt.

Wir beschäftigten uns bereits vor einigen Jahren mit der Synthese aussichtsreicher Triafulven-Vorstufen (Schema 2 [10] [11]): Ein attraktiver Synthese-Plan für den Tricyclus **8** beruht auf dem bekannten Valenzisomeren-Gleichgewicht zwischen Cycloheptatrien und Norcaradien $5 \rightleftharpoons 6$. Dabei gelang die Synthese der Vorstufe **7** mit verschiedenen

Schema 2

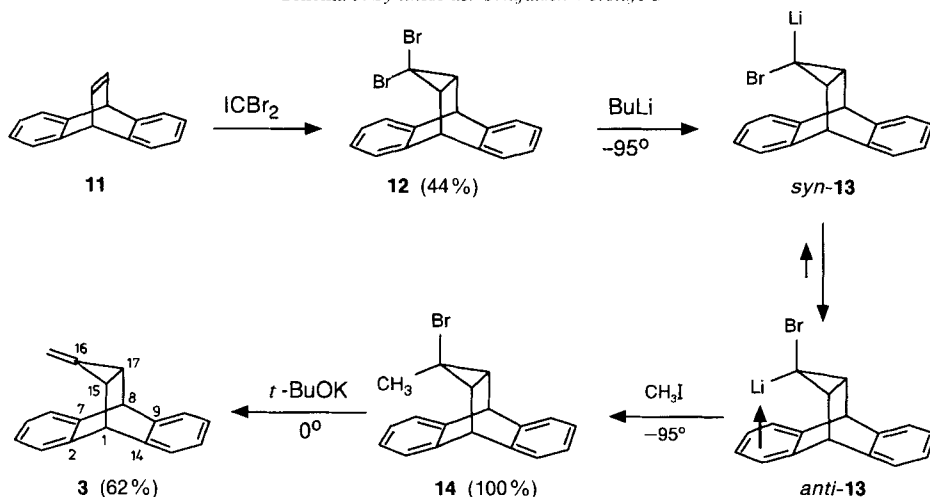


Abgangsgruppen, doch scheiterten überraschenderweise alle Versuche zur HX-Elimination $7 \rightarrow 8$ [10]. Andererseits wurde der Triafulven-Vorläufer **9** in mehrstufiger Synthese aus Benzobarrelen zugänglich gemacht, doch ergab die Gasphasen-Pyrolyse von *exo/endo*-**9** neben wenig Naphthalin und Triafulven vor allem Isomerisierungsprodukte, wovon **10** isoliert und spektroskopisch charakterisiert wurde [10]. Dieses Ergebnis lehrt, dass die olefinische ($\text{C}=\text{C}$)-Bindung von **9** offensichtlich zu reaktiv ist und zweckmässigerweise durch Anellierung desaktiviert werden muss. Damit boten sich *RDA*-Vorstufen des Typs **3** und **4** an (Schema 1), welche sich von Dibenzo-barrelen ableiten.

Wir berichten im folgenden über eine ergiebige Synthese sowie erste Pyrolyse-Versuche der Triäfulven-Vorstufe 3.

2. Synthese der Triäfulven-Vorstufe 3. – Entsprechend dem Synthese-Plan (Schema 3) lässt sich die Ziel-Verbindung 3 überraschend einfach und mit insgesamt 27% Ausbeute aus 2,3;5,6-Dibenzobarrelen (11) aufbauen. Als kritischen Schritt der Sequenz erweist sich die Dibromocyclopropan-Addition an 11, für welche verschiedene Varianten untersucht wurden³⁾. Dabei scheint eine modifizierte Methode von *Makosza* und *Fedorynski* [16] am geeignetsten zu sein, bei welcher Benzyltriethylammonium-chlorid als Phasentransfer-Katalysator eingesetzt wird, wobei katalytische Mengen EtOH die Ausbeute erhöhen. Auch unter optimierten Bedingungen sind jedoch lange Reaktionszeiten und eine unvollständige Umsetzung von 11 nicht zu vermeiden, doch lässt sich das bisher unbekannte *gem*-Dibromocyclopropan 12⁴⁾ mit 44% Ausbeute herstellen.

Schema 3. Synthese der Triäfulven-Vorstufe 3



Zur Realisierung des Synthese-Plans sind der Halogen-Li-Austausch 12 → 13 sowie eine erfolgreiche Methylierung 13 → 14 wesentlich. Es ist schon lange bekannt, dass sich 1,1-Dibromocyclopropane problemlos metallieren lassen: Schon *Schmidt* und *Köbrich* [18] und *Kitatani et al.* [19] haben gezeigt, dass bei der Tieftemperatur-Umsetzung von 1,1-Dihalogeno-cyclopropanen nucleophile Cyclopropyl-carbenoide (vgl. 13) entstehen, welche in Gegenwart eines Alkyl-halogenids alkyliert werden. Wir haben dieses Verfahren mehrmals zur Synthese einfacher Cyclopropane ausgenutzt [11] [20]. Dabei zeigt es sich, dass sowohl die Produkte-Ausbeute wie auch das *cis/trans*-Verhältnis der anfallenden substituierten 1-Bromo-1-methyl-2-X-cyclopropane sehr stark durch die Reaktions-

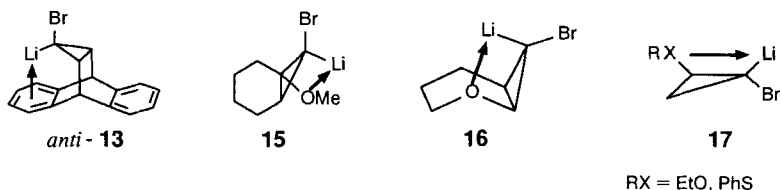
³⁾ Nach *Parham* und *Schweizer* [12], *Doering* und *Hoffmann* [13] sowie klassisch nach *Makosza* [14] wurde trotz Variation von Lösungsmitteln und Katalysatoren höchstens eine geringfügige Umsetzung von 11 beobachtet. Das Verfahren nach *Seyferth* (PhHgCBr_3 , C_6H_6 , Rückfluss) [15] liefert ein (62:38)-Gemisch aus 11 und 12, aus welchem 12 nur mit rund 15% Ausbeute isoliert werden konnte.

⁴⁾ Schon lange bekannt ist dagegen die zu 12 analoge Dichloro-Verbindung [17].

bedingungen beeinflusst werden können. Meist werden unter 'kinetischer Kontrolle', d. h. bei Zugabe von BuLi zum vorgelegten Gemisch von 1,1-Dibromocyclopropan und MeI höhere Ausbeuten erzielt und stereoselektivere Reaktionen beobachtet als bei 'thermodynamischer Kontrolle'⁵). Schon Kitatani *et al.* [19] haben vermutet, dass die Metallierung der Dibromocyclopropane von der sterisch günstigeren Seite her (und unter Retention) erfolgt. Andererseits zeigen die bei 'thermodynamischer Kontrolle'⁵) isolierten *cis/trans*-Gemische, dass die *cis/trans*-Äquilibrierung der Cyclopropyl-carbenoide (vgl. 13) unter gewissen Bedingungen⁶) recht leicht eintreten muss.

Diesen Erfahrungen entsprechend setzten wir das Dibromocyclopropan 12 in THF in Gegenwart eines MeI-Überschusses bei -95° mit 1 mol-equiv. BuLi um und isolierten unter den gewählten 'kinetischen' Bedingungen nach einfacher Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute NMR-reines 1-Bromo-1-methylcyclopropan 14. Die Struktur von 14 wird durch die spektroskopischen Daten bewiesen. In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren spricht die deutliche Hochfeld-Verschiebung $\Delta\delta$ der Me-Gruppe von 1,3 ppm (^1H) und 4 ppm (^{13}C) gegenüber Vergleichsverbindungen [10] sowie der fehlende NOE-Effekt mit den Dreiring-Protonen (^1H) dafür, dass die Me-Gruppe überraschenderweise von der sterisch gehinderten Seite ins Carbenoid 13 eingetreten sein muss. Diese Hinweise werden durch die Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse eindrucklich bestätigt (vgl. später).

Wenn man plausiblerweise annimmt, dass der Halogen-Li-Austausch $12 \rightarrow \text{syn-13}$ von der sterisch günstigeren Seite her erfolgt ist, und berücksichtigt, dass das anfallende Cyclopropyl-carbenoid 13 sogleich mit MeI abgefangen wurde, so muss die Isomerisierung $\text{syn-13} \rightleftharpoons \text{anti-13}$ sehr schnell erfolgt sein. Ferner liegt das Carbenoid-Gleichgewicht völlig auf der Seite von *anti-13*. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass das positiv polarisierte Li mit dem 6π -System der Aromaten einen π -Komplex bildet. Ähnliche durch Elektronendonator-Gruppen stabilisierte Li-Carbenoide 15, 16, 17 (mit intramolekularer (O-Li)- oder (S-Li)-Komplexierung) sind in der Literatur bereits beschrieben worden [11] [22] [23].



Die abschliessende HBr-Elimination $14 \rightarrow 3$ schliesst sich an frühere eigene Synthesen von strukturell einfacheren Methyliden-cyclopropanen an [10] [11]. Die Reaktion verläuft (vermutlich aus sterischen Gründen) deutlich langsamer als bei nichtüberbrückten Derivaten. Als geeignetste Base erwies sich *t*-BuOK (2,1 mol-equiv.) in Gegenwart katalytischer Mengen des Kronenethers 18-Crown-6, und bei längerem Rühren bei 35° liess sich die Ausbeute der Ziel-Verbindung 3 auf 62% steigern. Die Struktur der Verbin-

⁵) Bei 'thermodynamischer Kontrolle' versetzt man das 1,1-Dibromocyclopropan bei -100 bis -80° vorerst mit BuLi, lässt einige Zeit bei tiefer Temperatur äquilibrieren und versetzt dann mit MeI.

⁶) Es gibt Hinweise darauf, dass die *cis/trans*-Äquilibrierung des Cyclopropyl-carbenoide (vgl. Schema 3; $\text{syn-13} \rightleftharpoons \text{anti-13}$) durch vorhandenes 1,1-Dibromocyclopropan katalysiert wird [21].

dung **3** folgt zweifelsfrei aus den spektroskopischen Daten, welche andererseits mit den Spektren geeigneter Modell-Verbindungen [10] sehr gut übereinstimmen.

3. Röntgen-Strukturanalyse von 14. (Tab. 1–3). – Angesichts der aus den NMR-Daten wahrscheinlichen (jedoch mechanistisch überraschenden) Anordnung von Me und Br im überbrückten 1-Bromo-1-methylcyclopropan **14** schien eine Röntgen-Strukturanalyse der Verbindung angezeigt. Zur Kristallzüchtung wurde eine gesättigte Lösung von **14** in Pentan/CH₂Cl₂ 5:1 langsam auf –30° abgekühlt. Dabei liessen sich kleine farblose Kristalle mit Schmp. 164,5–165,5° isolieren.

Tab. 1. Kristalldaten von **14**

Formel	C ₁₈ H ₁₅ Br	Kristallsystem	monoklin
Formelgewicht	311,23	Raumgruppe	C2/c
Dichte (ber.)	1,518 g cm ⁻³	Gitterkonstanten	<i>a</i> = 18,38(6) Å
Zellvolumen <i>V</i>	2722,5 Å ³		<i>b</i> = 8,35(4) Å
<i>Z</i> ^{a)}	8		<i>c</i> = 19,02(7) Å
μ (MoK α)	29,727 cm ⁻¹		β = 111,3(2)°
Mess-Temp. <i>T</i>	21(2)°		

^{a)} Anzahl Formel-Einheiten pro Elementarzelle.

Tab. 2. Wichtigste Bindungslängen [Å] mit Standard-Abweichungen von **14**

C(1)–C(2)	1,518(17)	C(14)–C(1)	1,534(15)	C(16)–C(17)	1,527(16)
C(2)–C(7)	1,394(15)	C(1)–C(15)	1,565(12)	C(17)–C(8)	1,553(16)
C(7)–C(8)	1,535(13)	C(15)–C(16)	1,518(16)	C(16)–C(18)	1,529(17)
C(8)–C(9)	1,527(16)	C(15)–C(17)	1,540(15)	C(16)–Br	1,996(10)
C(9)–C(14)	1,409(15)				

Tab. 3. Wichtigste Bindungswinkel [°] mit Standard-Abweichungen von **14**

C(1)–C(2)–C(7)	114,27(0,74)	C(8)–C(17)–C(16)	124,14(0,92)
C(1)–C(14)–C(9)	113,59(1,18)	C(9)–C(8)–C(17)	102,10(0,95)
C(1)–C(15)–C(16)	123,02(0,94)	C(14)–C(1)–C(15)	100,78(0,68)
C(1)–C(15)–C(17)	110,08(0,80)	C(15)–C(16)–C(17)	60,79(0,71)
C(2)–C(1)–C(14)	106,33(0,86)	C(15)–C(16)–C(18)	132,29(0,72)
C(2)–C(1)–C(15)	110,73(0,99)	C(15)–C(16)–Br	108,23(0,77)
C(2)–C(7)–C(8)	113,88(1,09)	C(15)–C(17)–C(16)	59,30(0,86)
C(7)–C(8)–C(9)	105,37(0,72)	C(16)–C(15)–C(17)	59,91(0,72)
C(7)–C(8)–C(17)	109,85(0,90)	C(17)–C(16)–C(18)	132,75(1,08)
C(8)–C(9)–C(14)	113,82(0,72)	C(17)–C(16)–Br	107,74(0,62)
C(8)–C(17)–C(15)	111,22(0,84)	C(18)–C(16)–Br	107,43(0,75)

Die Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse beweisen zweifelsfrei die Konfiguration von **14** und bestätigen die aufgrund der NMR-Resultate wahrscheinlich gemachte *anti*-Anordnung vom Br-Atom an C(16) von **14**. Im Cyclopropan-Gerüst findet man typische Dreiring-Bindungslängen von 1,52–1,54 Å und mit 60,8, 59,9 und 59,3° auch die erwarteten Dreiring-Winkel. Ferner liegt die (C(16)–Br)-Bindungslänge mit 2,00 Å im erwarteten Bereich. In der Seitenansicht (Fig. 1) fällt die wohl auf sterische Gründe zurückzuführende Verzerrung des Bicyclo-[2.2.2]octadien-Gerüsts (α = 125,1°) sowie der überdurchschnittlich grosse Winkel (β = 141,6°) zwischen der (C(16)–C(18))-Bindung und der Dreiring-Ebene auf. C(18) der Me-Gruppe befindet sich 3,28 Å oberhalb des Mittelpunkts des Benzol-Rings.

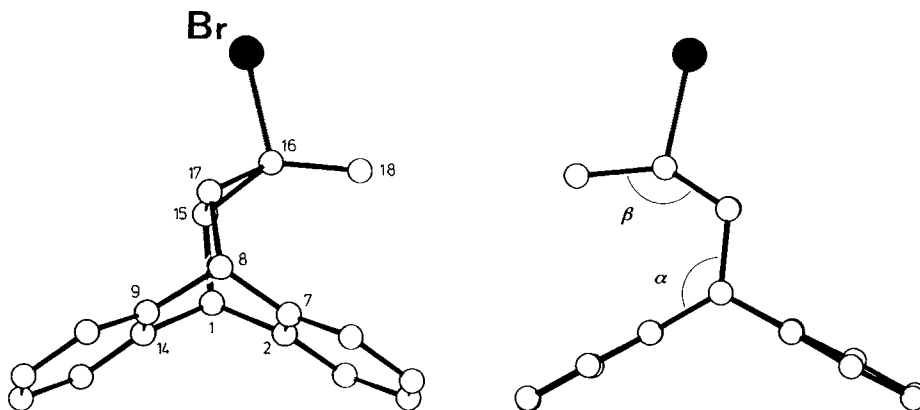


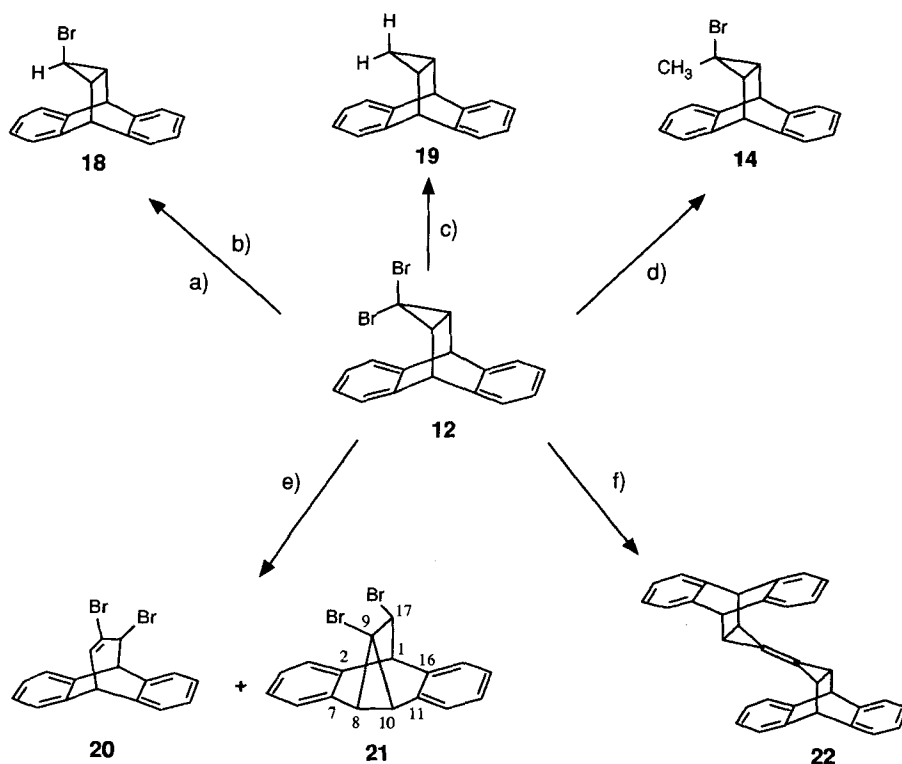
Fig. 1. Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) der Molekül-Struktur von **14**

4. Reaktivität des überbrückten 1,1-Dibromocyclopropane **12.** – Cyclopropane zeichnen sich durch ungewöhnliche strukturelle, spektroskopische und chemische Eigenschaften aus⁷⁾. Obwohl Cyclopropan-Derivate seit mehr als 100 Jahren bekannt sind, wurde die Forschung auf dem Gebiet der kleinen Ringe erst in den letzten 30 Jahren intensiviert, nachdem mit dem Aufkommen der Carben-Chemie einfache Synthese-Verfahren für Cyclopropane entwickelt wurden. *gem*-Dihalogenocyclopropane sind besonders wertvolle Bausteine der Kleinring-Chemie⁸⁾. Sie sind durch Dihalogenocarbon-Addition an Olefine sehr leicht zugänglich und lassen sich durch Reduktion unter Erhaltung des Dreirings enthalogenieren. Andererseits sind durch Umsetzung mit BuLi nucleophile Cyclopropyl-carbenoide zugänglich, welche sich ihrerseits mit Elektrophilen umsetzen lassen. Diesen Reaktionen unter Erhaltung des Dreirings stehen Ring-Öffnungen gegenüber, welche gezielt eingesetzt werden können. So lagern sich die bei tiefer Temperatur erzeugten Cyclopropyl-carbenoide beim Erwärmen über Cyclopropyl-carbene in Allene um. Versucht man andererseits, aus 1-Halogeno- oder 1,1-Dihalogenocyclopropanen thermisch oder mittels Lewis-Säuren Cyclopropyl-Kationen zu erzeugen, so lagern sich diese sehr schnell zu Allylkationen um. Somit können 1,1-Dihalogenocyclopropane Ausgangspunkt zur Synthese einer Vielzahl von Verbindungen sein.

Da **12** eine attraktive Ausgangsverbindung zur Synthese überbrückter Cyclopropane darstellt, haben wir das reaktive Verhalten dieses gespannten 1,1-Dibromocyclopropane untersucht (Schema 4). Beste Methode zur Substitution von Br gegen H ist der mit BuLi realisierte Halogen-Li-Austausch (vgl. auch Schema 3: **12** → **13**); die anschliessende Protonierung mittels MeOH führt mit fast quantitativer Ausbeute zu **18**, wobei H⁺ stereoselektiv von der *syn*-Seite her eintritt. Demnach verhält sich das intermediär gebildete Carbenoid **13** bei der Protonierung gleich wie bei der Methylierung (vgl. Kap. 2). Dieselbe Verbindung **18** ist auch durch radikalische Reduktion von **12** mit 1 mol-equiv. Bu₃SnH zugänglich, doch sinkt die Ausbeute markant auf 66% ab. Da bekannt ist, dass intermediär entstehende 1-Bromocyclopropyl-Radikale leicht invertieren [27], ist die stereoselek-

⁷⁾ Übersicht über Cyclopropane: [24] [25].

⁸⁾ Über die Anwendung von *gem*-Dihalogenocyclopropanen in der organischen Synthese vgl. [26].

Schema 4. *Reaktivität von 12*

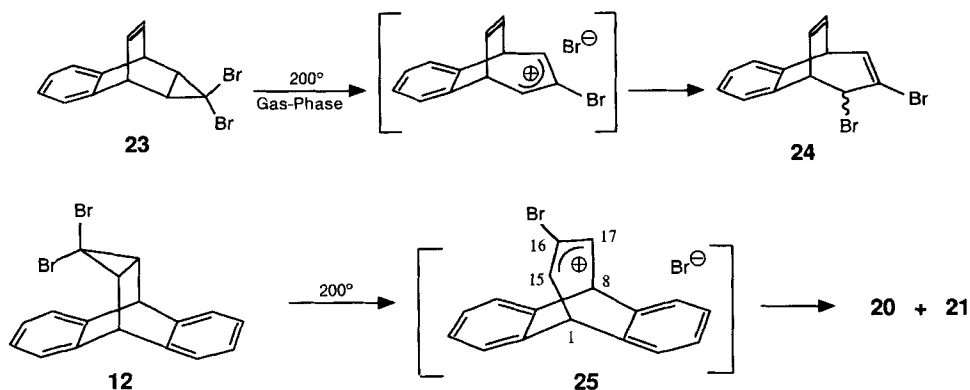
a) BuLi, THF, -95°/MeOH: > 96%. b) Bu₃SnH (1 equiv.), THF, 30°, 2,5 h: 66%. c) Bu₃SnH (2 equiv.), THF, 30°/7 h, RT./15 h: 77%. d) MeLi, Et₂O/THF, -90° bis RT., 2 h: 71 %. e) 200°, 15 min: 36% **20** + 21% **21** + 29% **20/21**. f) BuLi, THF, -78°/FeCl₃: 25% **22**.

tive Bildung des sterisch günstigeren Cyclopropyl-Radikals und damit von **18** plausibel. **12** reagiert mit 2,1 mol-equiv. Bu₃SnH zum Cyclopropan **19**, welches als weisser Feststoff isoliert werden kann. Verbindung **19** ist ein aus der Literatur bekanntes 1,2-überbrücktes Cyclopropan, das formal als [4 + 2]-Cycloaddukt von Anthracen und Cyclopropan angesehen werden kann und auf diesem Wege auch schon hergestellt wurde [28].

Auch die früher beschriebene Methylierung **12** → **14** kann auf einem zweiten Weg realisiert werden, indem man **12** bei tiefer Temperatur mit MeLi umsetzt: In einem ersten Schritt wird das Dibromocyclopropan in bekannter Weise (vgl. *Schema 3*) metalliert, wobei gleichzeitig MeBr entsteht, welches nun als elektrophiles Methylierungsmittel zur Verfügung steht.

Bei der thermischen Behandlung von **12** erwartet man eine Ringerweiterung des Typs **12** → **20**: Dihalogencarben-Addukte an Norbornen, Norbornadien und Benzonorbornadien sind nämlich thermisch recht labil und gehen (Cyclopropyl-Allyl)-Umlagerungen ein [29]. Es wird angenommen, dass dabei Allyl-Kationen als reaktive Zwischenstufen durchlaufen werden. Wir beobachteten früher eine Umlagerung desselben Typs (**23** → **24**)

Schema 5

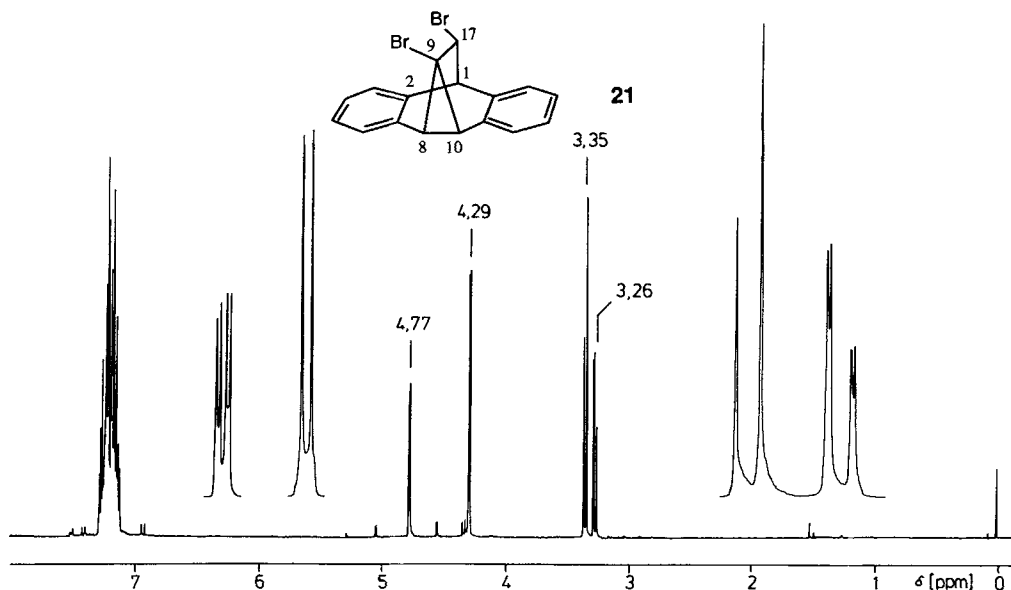


bei einer mittels präparativer GC durchgeführten Reinigung des strukturell ähnlichen Dibromocyclopropan-Addukts **23** an Benzobarrelen (Schema 5, oben).

Beim Erhitzen in Substanz verfärbt sich **12** kurz nach dem Erreichen des Schmelzpunkts (156–158°) rasch dunkelrot. Nach kurzem Erwärmen im Pyrex-Rohr auf 200° kann mit gegen 90% Ausbeute ein Gemisch isoliert werden, welches das erwartete Produkt der (Cyclopropyl-Allyl)-Umlagerung **20** als Hauptprodukt sowie überraschenderweise ein Nebenprodukt enthält, dem wir aufgrund seiner spektroskopischen Daten die Struktur **21** zuordnen: Im ^1H -NMR-Spektrum (Fig. 2) absorbiert H–C(1) als enges *d* ($J = 3,59$ Hz) bei 4,29 ppm; Signal-Lage und vicinale Kopplung scheinen zunächst für Ethan-überbrückte Dihydroanthracene (vgl. **19**, δ ca. 4,4 ppm; $J \approx 3,8$ Hz) typisch zu sein. H–C(17) erscheint wegen des Br-Substituenten bei recht hoher Frequenz und wird in ein *dd* ($J = 3,59$; $J' = 1,35$ Hz) aufgespalten. Im Vergleich zu H–C(1) sind die beiden restlichen Signale um rund 1 ppm nach kleiner Frequenz verschoben und erscheinen als *AB*-Teil eines *ABX*-Spektrums bei 3,35 ppm (H–C(10)) und 3,26 ppm (H–C(8)). Die vicinale Kopplung von 9,36 Hz passt sehr gut auf eine *cis*-Kopplung von Cyclopropanen (vgl. z.B. [11]⁹⁾), womit der Struktur-Vorschlag **21** wahrscheinlich wird. Zu diesem Vorschlag passt auch die Hochfeld-Verschiebung von H–C(8)/H–C(10) von rund 1 ppm verglichen mit H–C(1) (ebenso wie die Hochfeld-Verschiebung von rund 16 ppm von C(8) und C(10) verglichen mit C(1) im ^{13}C -NMR-Spektrum). Die beobachtete Fernkopplung zwischen H–C(17) und H–C(8) ist auf die *W*-Anordnung des Segments H–C(8)–C(9)–C(17)–H zurückzuführen und bestätigt den Strukturvorschlag.

Mechanistisch gesehen könnten sowohl **20** wie **21** aus der gemeinsamen Zwischenstufe **25** entstehen: Für die Bildung des unerwarteten Produkts **21** müsste man eine 1,2-Verschiebung des einen Ph-Rings in **25** postulieren, also eine neue Bindung zwischen C(2) und C(15) bilden, womit ein Benzyl-Kation mit positiver Ladung an C(1) anfallen würde. Damit ist die Möglichkeit zur Dreiring-Bindungsknüpfung zwischen den p-Orbi-

⁹⁾ Bereich der *cis*-Kopplung der 12 Beispiele von [11]: 7,25–12,5 Hz, Mittelwert 9 Hz; dieser Wert ist im Vergleich zu alkylsubstituierten Cyclopropanen zu klein, da mehrere Beispiele in [11] elektronegative Substituenten aufweisen, welche die Grösse der vicinalen Kopplung herabsetzen.

Fig. 2. ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl_3) des Umlagerungsprodukts **21**

talen an C(1) und C(16) der kationischen Zwischenstufe gegeben, und das entstehende Carbenium-Ion an C(17) könnte sich durch den Wiedereintritt von Bromid stabilisieren.

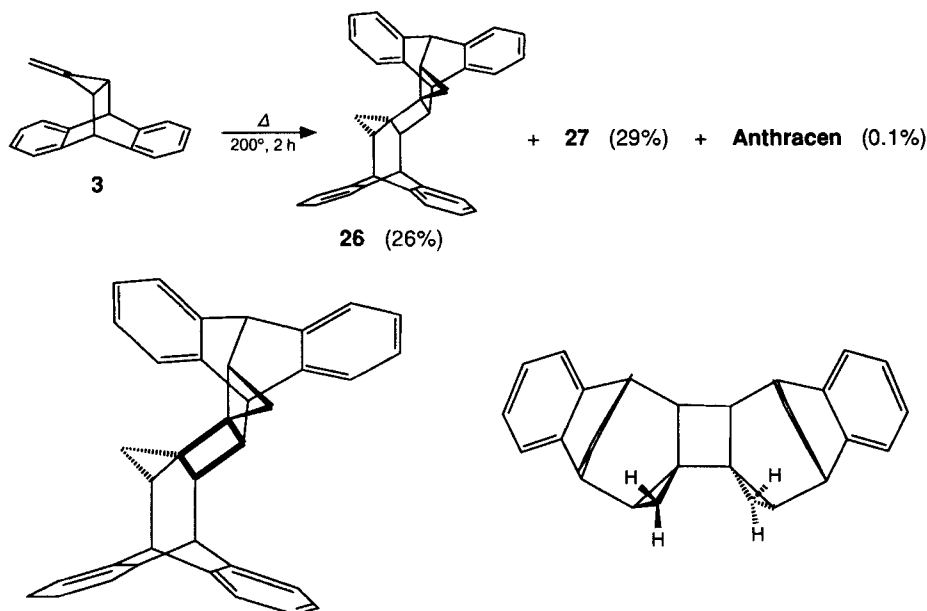
Abschliessend sei erwähnt, dass sich die von uns kürzlich gefundene Cu^{II} oder Fe^{III} -katalysierte formale 'Carben-Dimerisierung' [30] auf das überbrückte 1,1-Dibromocyclopropan **12** bzw. das daraus mittels BuLi erzeugte Cyclopropyl-carbenoid **13** anwenden lässt: Setzt man **12** mit BuLi bei -78° in Gegenwart von FeCl_3 um, so lässt sich das formale 'Carben-Dimere' **22** mit allerdings mässiger Ausbeute (25%) isolieren [31].

5. Thermisches Verhalten der Triafulven-Vorstufe 3. – 5.1. *Im Pyrex-Rohr.* Es ist seit langem bekannt, dass Methylidencyclopropane thermisch recht stabil sind. Dies gilt auch für das 2,3-überbrückte Methylidencyclopropan **3**, welches beim Erhitzen in Substanz bis auf 150° keine Reaktionen eingeht¹⁰⁾. Bei 2-h-Erhitzen im verschlossenen Pyrex-Rohr auf 200° verfärbt sich reines **3** nach dem Schmelzen zunächst gelb und später orange-braun. Das nach dem Abkühlen erstarrte Rohprodukt enthält ein Gemisch von drei Verbindungen **3/26/27** im Verhältnis 1:1:1¹¹⁾ (Schema 6). Bei der säulenchromatographischen Auftrennung des orange-braunen Rohgemisches lässt sich eine kleine Menge (ca. 0,1%) Anthracen aufgrund der intensiven UV-Fluoreszenz nachweisen. Die entsprechende kleine Menge an Triafulven **1**, welches gleichzeitig gebildet worden sein muss, konnte nicht nachgewiesen werden. Vor allem lassen sich die beiden Dimeren **26** und **27** mit 26% bzw. 29% Ausbeute in Form farbloser Kristalle isolieren.

¹⁰⁾ In einem unter Ar abgeschmolzenen Schmelzpunkt-Röhrchen oder in einer unter Ar abgeschmolzenen Ampulle kann **3** ohne NMR-spektroskopisch sichtbare Veränderung sogar während 2 h auf 200° erhitzt werden.

¹¹⁾ Die nicht vollständige Umsetzung des Edukts **3** erklärt sich durch teilweise Sublimation von **3** in die kalte Zone des Pyrex-Rohrs.

Schema 6. Produktverteilung von **3** beim Erhitzen im Pyrex-Rohr sowie verschiedene Ansichten des C_2 -symmetrischen Moleküls **26**



Die Struktur von **26** (Schmp. $275\text{--}276^\circ$) ergibt sich aus den spektroskopischen Daten und wird durch mechanistische Überlegungen gestützt (vgl. später). Das Protonenverhältnis von 8:1:1:1:1:1:1 im ^1H -NMR sowie die 18 ^{13}C -NMR-Linien lassen zunächst vermuten, dass **26** ein $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ -Isomer von **3** ist, doch weisen das Massenspektrum von **26** mit dem M^+ von 460 sowie eine genaue Analyse des ^1H -NMR-Aufspaltungsmusters auf die Struktur eines Dimers von **3** hin, welches mindestens C_2 -Symmetrie aufweisen muss¹²⁾.

In den NMR-Spektren (Fig. 3)¹³⁾ erkennt man zunächst die komplexen m der aromatischen Protonen sowie die 4 Signale von quartären bzw. 8 Signale von protonenträgenden aromatischen C-Atomen. Für jede der C_2 -symmetrischen Hälften von **26** machen die ^1H -NMR-Signal-Lagen und $^3J(\text{H},\text{H})$ -Werte folgende Struktur-Elemente wahrscheinlich, welche durch ($^1\text{H}, ^1\text{H}$)- und ($^1\text{H}, ^{13}\text{C}$)-COSY-Experimente gestützt werden: Einmal erkennt man die engen Multipletts zweier miteinander koppelnder Protonen H-C(8) und H-C(18) bei 3,93 bzw. 2,38 ppm (welche die Verknüpfung mit der C_2 -symmetrischen Hälfte des Moleküls anzeigen¹²⁾). Zum andern absorbieren zwei geminale Cyclopropan-Protonen bei extrem kleiner Frequenz von $-0,33$ ($\text{H}_{\text{anti}}\text{-C}(16)$) und $-0,71$ ppm ($\text{H}_{\text{syn}}\text{-C}(16)$), was nur möglich ist, wenn sie räumlich oberhalb oder unterhalb eines Benzol-Rings liegen. Beide Protonen koppeln in typischer Weise (8,46 bzw. 5,43 Hz) mit einem weiteren Dreiring-Proton bei 0,80 ppm, welches näherungsweise als dt aufgespalten ist und mit H-C(1) mit 5,15 Hz koppelt. Beide Brückenkopf-Protonen H-C(1) und H-C(8) absorbieren mit 4,12 und 3,93 ppm in einem für die Struktur **26** typischen Bereich, und die Signal-Lage des Cyclobutan-Protons H-C(18), (2,38 ppm) ist derjenigen anderer Dispirooctane (ca. 2,2 ppm) ähnlich [32]. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (Fig. 3, unten) absorbieren C(1)/C(8) (45,98 bzw. 48,05 ppm) in einem für Dihydroanthracen-Brückenkopf-C-Atome typischen Bereich. Die Cyclopropan-C-Atome C(16) (8,53 ppm) und C(15) (19,25 ppm) sowie das quartäre Spiro-C(17)-Atom (25,49 ppm) erscheinen bei charakteristisch kleiner Frequenz, während das Cyclobutan-C(18)-Atom bei 40,09 ppm liegt.

¹²⁾ Die Protonen H-C(8)/H-C(18)/H-C(18')/H-C(8') der beiden C_2 -symmetrischen Struktur-Elemente von **26** zeigen als $AA'XX'$ -System deutlich ein Aufspaltungsmuster höherer Ordnung. Vgl. Dehnungen in Fig. 3.

¹³⁾ Zur eingehenden Diskussion des Struktur-Beweises vgl. [2].

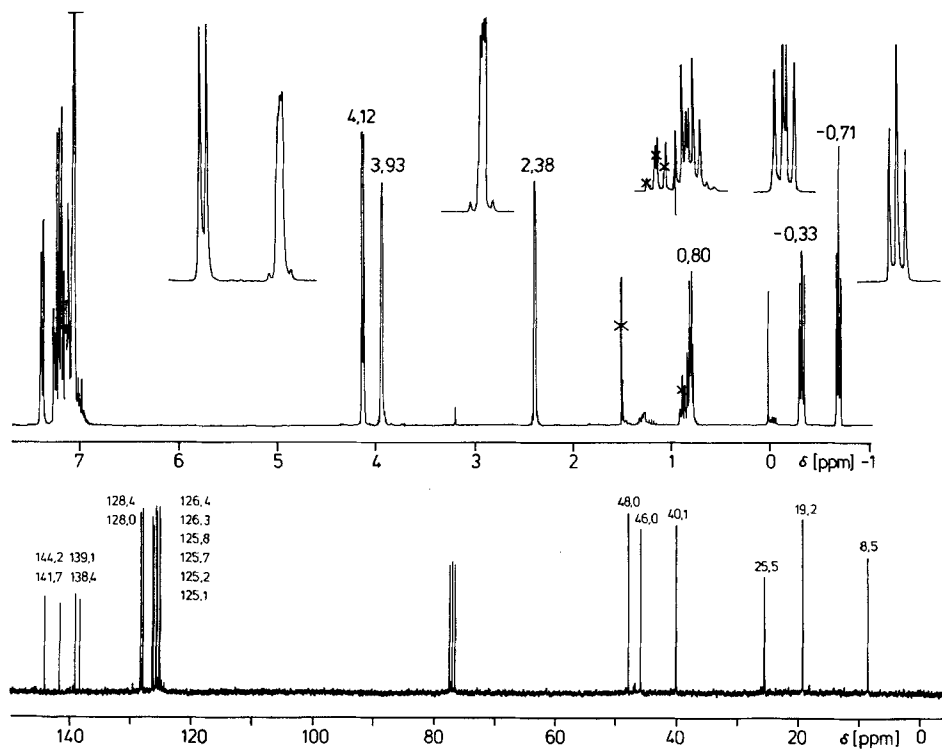


Fig. 3. ^1H -NMR-Spektrum (oben, 300 MHz, CDCl_3 , eingerückt: Dehnungen) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten, CDCl_3) von **26**

Die Struktur des zweiten bei der thermischen Umwandlung von **3** mit 29 % Ausbeute gebildeten Produkts **27** konnte bisher nicht mit letzter Sicherheit ermittelt werden. Es war jedoch möglich, folgende Struktur-Merkmale zu erkennen: **27** hat laut MS die Summenformel $\text{C}_{36}\text{H}_{28}$ ($M^+ = 460$) und ist wie **26** ein Dimer von **3**. Im Gegensatz zu **26** enthält **27** kein Symmetrie-Element, weshalb im ^{13}C -NMR-Spektrum 36 C-Signale beobachtet werden. Im ^1H -NMR-Spektrum erkennt man 16 aromatische Protonen sowie 12 weitere H-Atome, wovon ein Olefin-Proton bei 5,41 ppm und ein Signal bei $-0,40$ ppm besonders auffallen. Das Dimer **27** setzt sich vermutlich aus einer zu **26** ähnlichen Hälfte sowie aus einem Struktur-Element mit einer olefinischen Brücke zusammen. Trotz eingehender Analyse des NMR-Spektrensatzes (inklusive COSY-Experimente) lässt sich jedoch die Verknüpfung der beiden Einheiten nicht zweifelsfrei bestimmen.

5.2. 'Curie-Punkt'-Pyrolyse. Weitere Anhaltspunkte über das Verhalten von **3** unter Pyrolyse-Bedingungen lassen sich durch eine 'Curie-Punkt'-Pyrolyse [33] gewinnen. Dabei wird das Produkt sehr kurz auf hohe Temperaturen erhitzt und das Pyrolysat im GC getrennt und im MS analysiert. Bei 300° und 10-s-Pyrolyse-Dauer kann mittels GC/MS fast nur Edukt **3** festgestellt werden. Bei $500^\circ/10$ s entsteht die grösste Produktverteilung (Fig. 4), wobei immer noch **3** überwiegt. Von den unter RDA-Bedingungen erwarteten Produkten kann Anthracen tatsächlich beobachtet werden, während kein GC-Peak einer Verbindung der Summenformel C_4H_4 gefunden wird¹⁴⁾. Ferner kann Dibenzobarrelen (**11**) nachgewiesen werden, das sich möglicherweise aus **3** ebenfalls durch Cycloreversion

¹⁴⁾ Es ist denkbar, dass das sehr instabile Triäfulven (**1**) bei der GC-Trennung polymerisiert.

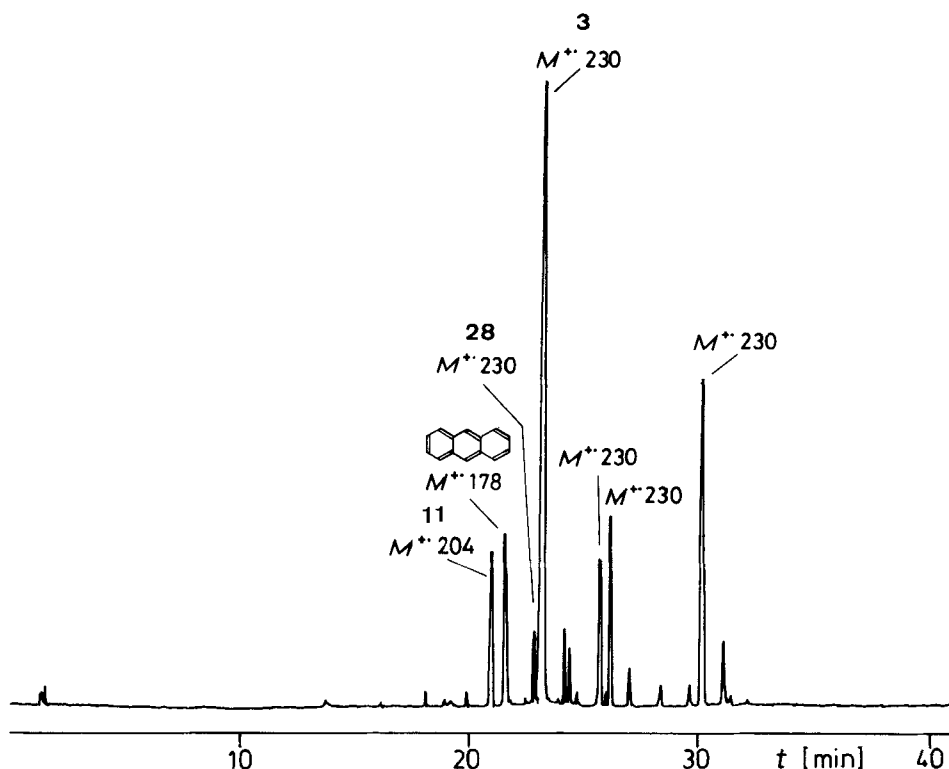


Fig. 4. GC des durch 'Curie-Punkt'-Pyrolyse von **3** (500°, 10 s) erhaltenen Produktgemisches

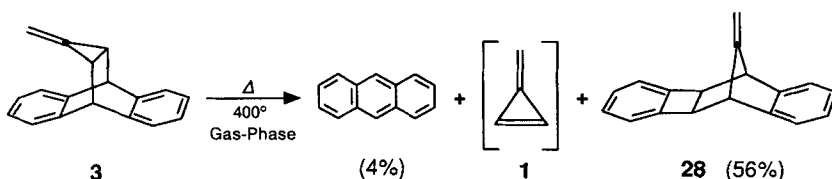
bildet. Ausserdem entstehen zahlreiche weitere Nebenprodukte meist unbekannter Struktur (Fig. 4). Mindestens vier davon sind laut MS $C_{18}H_{14}$ -Isomere von **3** mit $M^+ 230$ und ähnlichem MS-Fragmentierungsmuster. Eines dieser Nebenprodukte entspricht **28**, welches durch Gasphasen-Pyrolyse von **3** mit hoher Ausbeute zugänglich ist. Weitere Pyrolyse-Experimente bei 700 und 900° unterscheiden sich laut GC/MS nicht wesentlich von der Produktverteilung der Fig. 4. Damit wird deutlich, dass sich die Triafulven-Vorstufe **3** bei der Kurzzeit-Pyrolyse offenbar nur schwer fragmentieren lässt. Wohl scheint die RDA-Reaktion nach Schema 1 teilweise abzulaufen, doch konnte Triafulven (**1**) nicht direkt identifiziert werden.

5.3. Gasphasen-Pyrolyse. Zur Durchführung der Gasphasen-Kurzzeitthermolyse verwendeten wir eine früher beschriebene Pyrolyse-Apparatur [10], wobei das Edukt **3** in einem Rundkolben durch Erhitzen knapp über dem Schmelzpunkt in die Gas-Phase gebracht, in einem mit Quarzsplittern gefüllten Quarzrohr bei 400° pyrolysiert und an einem Kühlfinger kondensiert wird.

Bei der säulenchromatographischen Trennung kann als erste Fraktion wenig (4%) Anthracen isoliert werden, während sich Triafulven (**1**) als zweites Produkt der RDA-Reaktion $3 \rightarrow \text{Anthracen} + 1$ wiederum nicht nachweisen lässt¹⁵). Es folgen zwei kleine

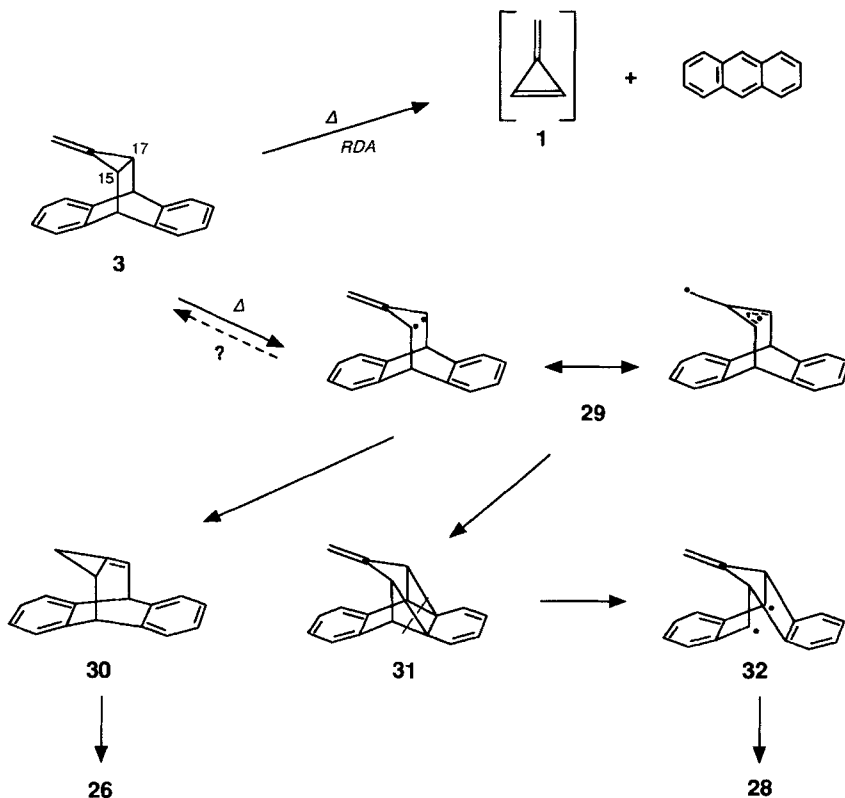
¹⁵) Dies ist nicht erstaunlich, ist doch **1** thermisch sehr instabil. Zudem würde eine Ausbeute von 4% bei einem 100-mg-Ansatz einer Menge von rund 0,9 mg **1** entsprechen.

Schema 7. Ergebnis der präparativen Gasphasen-Pyrolyse



Fraktionen, deren geringe Menge zur Struktur-Aufklärung nicht ausreicht. Als Hauptprodukt wird schliesslich mit 56% Ausbeute das Benzocyclobuten-Derivat **28** isoliert (Schema 7), dessen Struktur aus den spektroskopischen Daten zweifelsfrei hervorgeht.

5.4. *Diskussion.* Die bisherigen thermischen Fragmentierungsversuche zeigen, dass die geplante thermisch induzierte RDA-Reaktion der Triafulven-Vorstufe **3** (vgl. Schema 1) sowohl bei der Gasphasen-Pyrolyse wie bei der 'Curie-Punkt'-Pyrolyse beobachtet wird, jedoch nur als Nebenreaktion abläuft. Beim Erhitzen von **3** in Substanz werden vor allem Dimere gebildet, wovon zumindest **26** (wahrscheinlich aber auch **27**) auf eine hochgespannte Methylen-cyclopropan-Zwischenstufe **30** hinweist (Schema 8). In der Gas-

Schema 8. Mögliche Reaktionswege für thermische Umlagerungen von **3**

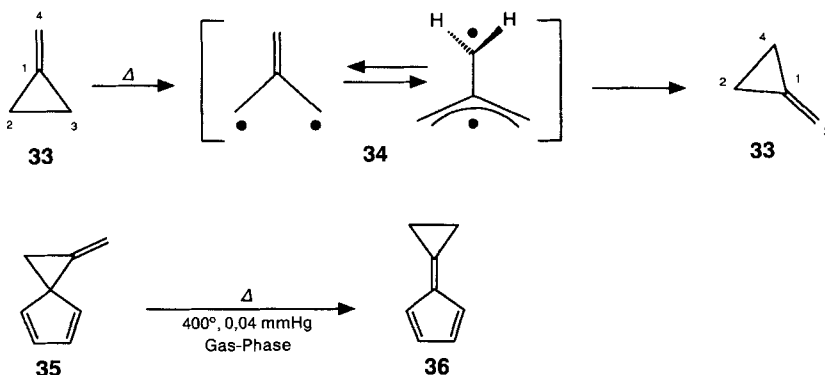
Phase besteht dagegen die Hauptreaktion in einer recht überraschenden Umlagerung von **3** ins Benzocyclobuten-Derivat **28**.

Die isolierten Verbindungen **26** und **28** lassen sich nach *Schema 8* zwanglos erklären, wenn man annimmt, dass die zentrale Dreiring-Bindung C(15)–C(17) von **3** relativ leicht zum überbrückten Trimethylenmethan-Diradikal **29** geöffnet werden kann¹⁶⁾. Für **29** steht nun die Möglichkeit zur thermischen Isomerisierung $29 \rightarrow 30$ offen, welches in einer formalen [2 + 2]-Cycloaddition zum Dimer **26** (und vermutlich auch zum Dimer **27**) abreagieren kann.

Andererseits steht dem Diradikal **29** in der Gas-Phase als Ausweichreaktion überraschenderweise ein Angriff an eine desaktivierte Benzol-(C=C)-Bindung $29 \rightarrow 31$ offen (eine Reaktion, welche von uns früher bei energiereichen Norbornen-(C=C)-Bindungen beobachtet wurde [10]). Die Cycloreversion $31 \rightarrow 32$ führt nun zu einem umgelagerten Diradikal, welches sich zum Benzocyclobuten-Derivat **28** stabilisieren kann.

Sowohl die beobachteten Umlagerungen $3 \rightarrow 28$ als auch die Sequenz $3 \rightarrow 26$ lassen sich zwanglos auf das aus **3** (vermutlich in einer Gleichgewichtsreaktion) zugängliche überbrückte Trimethylenmethan-Diradikal **29** zurückführen. Tatsächlich sind analoge Reaktionen von einfachen Methylidencyclopropanen bekannt (*Schema 9*). So ist der

Schema 9



Grundkörper **33** beim Erhitzen bis 150° völlig stabil. Beim Erhitzen auf 200–250° entstehen neben höhermolekularen Oligomeren in einer formalen [2 + 2]-Cycloaddition (welche der Dimerisierung $30 \rightarrow 26$ analog ist) die beiden möglichen Dispirooctane [32]. Für die thermische Isomerisierung von Methylidencyclopropan wird das Trimethylenmethan-Diradikal **34** als reaktive Zwischenstufe verantwortlich gemacht [34] [35], das durch homolytische Spaltung der (C(2)–C(3))-Bindung von **33** gebildet wird. **34** liegt nach Berechnungen als Singlett vor, wobei die verdrillte Struktur um 8,4–25 kJ/mol stabiler ist als das planare Singlett [34] [36]. Markierungsexperimente lehren, dass sich der ¹³C-Ge-

¹⁶⁾ Diese Möglichkeit wurde von uns bei der Synthese-Planung berücksichtigt. Sie stört nicht, solange ein Gleichgewicht $3 \rightleftharpoons 29$ existiert, aus welchem **3** vergleichsweise schnell im Sinne der gewünschten RDA-Reaktion abreagiert. Offensichtlich ist die Geschwindigkeit der RDA-Reaktion jedoch relativ klein, so dass Folgereaktionen von **29** dominieren.

halt von C(4)-markiertem **33** beim Erhitzen über die Positionen 2, 3 und 4 verteilt. Auf dieser Isomerisierung beruht vermutlich auch die elegante Synthese von 6,6-Dimethylen-pentafulven (**36**) aus **35** nach *Miller* und *Kaufmann* [37].

Somit lässt sich das reaktive Verhalten von **3** in einen grösseren Zusammenhang stellen. Bei den von uns festgestellten Umlagerungen $3 \rightarrow 30 \rightarrow 26$ und $3 \rightarrow 31 \rightarrow 28$ überrascht allerdings einerseits, dass die Isomerisierung $3 \rightarrow 29 \rightarrow 30$ trotz der extremen Ringspannung von **30** noch abläuft; andererseits ist auch die Bildung der Zwischenstufe **31** mit einer Zunahme an Ringspannung sowie dem Verlust an Delokalisationsenergie des benzenoiden Aromaten verbunden, wobei sich **31** sehr leicht unter Abbau an Ringspannung sowie unter Rearomatisierung zum Endprodukt **28** stabilisieren kann.

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 20-31217.91) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Spektren wurden auf folgenden Geräten registriert: UV: *Perkin-Elmer 554*. IR: *Perkin-Elmer 399 B*. NMR: *Varian EM-360L*, *Bruker AC-300* und *Bruker AM-400*. MS: *Varian-MAT CH-7A*. GC-MS: *Varian-MAT 44S* (Säule *SE-54*, 22 m). Wenn nichts anderes vermerkt, wurden die Reaktionen in abs. Solventien und mit abs. Reagenzien in ausgeheizten Dreihals-Kolben mit Inertgas-Überleitung, Tieftemp.-Thermometer und Septum unter N_2 oder Ar durchgeführt. Kältemischungen: Trockeneis/i-PrOH (-78°) sowie mit flüss. N_2 teilweise ausgefrorenes CH_2Cl_2 (-95°) bzw. Et_2O (-116°) Säulenchromatographie¹⁷⁾: Chromatographie-Gel *C 560*, 60–200 μm , *Chemische Fabrik Uetikon*, sowie 'flash'-Kieselgel, *J. T. Baker 70241*, 30–60 μm ; bei tiefsiedenden Solventien wie Et_2O , Pentan, CH_2Cl_2 wurde eine doppelwandige Chromatographie-Säule mit Wasser-Kühlung verwendet. Verwendete Abkürzungen: MAS = Maleinsäureanhydrid; i. TTRV. = im Tieftemperatur-Rotationsverdampfer; TEBA = (Triethyl)(benz)ammonium-chlorid. Die Elementaranalysen wurden von Herrn Dr. *H. Eder*, Institut de chimie pharmaceutique, service de microchimie, Quai Ernest-Ansermet 30, 1211 Genève, durchgeführt. Ausführliche experimentelle Angaben vgl. [2].

1. Synthese von Dibenzobarrelen (11**)**¹⁸⁾. – 1.1. *Tetracyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]hexadeca-2,4,6,9,11,13,15-heptaen-15,16-dicarbonsäure-dimethylester* (= 9,10-Dihydro-9,10-ethenoanthracen-11,12-dicarbonsäure-dimethylester). In einem 250-ml-Dreihals-Rundkolben mit Intensivkühler, Innenkontakt-Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 50 g (0,281 mol) Anthracen unter N_2 zu 50 ml (57,8 g, 0,407 mol = 1,45 mol-equiv.) Acetylendicarbonsäure-dimethylester gegeben. Unter magnetischem Rühren wird mittels Heizpilz vorsichtig auf 230° erhitzt. Bei $\sim 60^\circ$ wird die Reaktion stark exotherm, die Temp. steigt rasch auf über 250° an und die Lsg. verfärbt sich dunkelbraun. Nach kurzem heftigem Sieden lässt man während 25 min bei 230° ausreagieren und kühlt auf RT. ab. Das dunkelbraune Gemisch verfestigt sich bei $\sim 120^\circ$. Diese Masse wird mit 200 ml CH_2Cl_2 versetzt, durch Erhitzen am Rückfluss gelöst, die Lsg. i. RV. auf die Hälfte eingengt und mit 200 ml MeOH versetzt. Nachdem restliches CH_2Cl_2 bei Normaldruck abdestilliert wurde, fällt das Rohprodukt in reinem MeOH aus. Der braune Feststoff wird über eine *Büchner*-Gutsche filtriert und mit kleinen Portionen kaltem MeOH ausgewaschen, bis das Filtrat farblos und das Produkt gelb-weiss ist. Der Feststoff wird zunächst i. RV. bei $50^\circ/15$ Torr vorgetrocknet und dann 2 h bei 10^{-4} Torr/RT. i. HV. getrocknet. Nach dem Einrotieren der Mutterlauge fällt wiederum wenig Produkt aus, und das gleiche Reinigungsverfahren wird wiederholt: insgesamt 73–77 g (81–86%) blassgelber Feststoff. Schmp. 157 – 158° ([38]: 160 – 161°). Für anal. Zwecke wird heiss aus MeOH umkristallisiert. Ausbeute nach [38]: 90%. 1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3$): 7,42, 7,01 (m, $AA'XX$, 8 H); 5,51 (s, 2 H); 3,76 (s, 6 H).

¹⁷⁾ Falls nötig, wurde das Kieselgel wie folgt desaktiviert; ca. 250 g Kieselgel werden in einem 1-l-Birnenkolben 2 h bei 10^{-1} Torr/ca. 150° (Heizpilz Stellung I) getrocknet, unter N_2 auf RT. abgekühlt, in Pentan aufgeschlämmt und mit 5% (bez. Silicagel) Et_3N versetzt. Zur Durchmischung rührt man i. RV. ohne Vakuum während 15 min, bevor man das Lsgm. abdampft. Zur Abtrennung des restlichen Pentans sowie von nichtgebundenem Amin wird bei 10^{-1} Torr nochmals 2 h auf 150° erhitzt. Das Kieselgel wird auf RT. abgekühlt, mit N_2 belüftet und in einem verschlossenen Rundkolben aufbewahrt.

¹⁸⁾ Modifizierte, für präparative Ansätze angepasste Vorschrift von *Figeys* und *Dralants* [38].

1.2. *Tetracyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]hexadeca-2,4,6,9,11,13,15-heptaen-15,16-dicarbonsäure* (= 9,10-Dihydro-9,10-ethenoanthracen-11,12-dicarbonsäure). In einem 1-l-Zweihalskolben mit Intensivkühler werden 75 g (0,234 mol) des oben hergestellten Diesters in 200 ml MeOH gelöst und mit 300 ml 2N NaOH versetzt. Die Lsg. wird 2 h mittels Heizpilz unter Rückfluss gekocht, ist danach bräunlich aber klar und wird mit einem Eisbad auf ca. 10° abgekühlt. Man säuert mit 4N HCl an (pH 2–3), dabei fällt das farblose Produkt aus. Die Suspension wird kurz (15 min) gerührt, dann über eine grosse Büchner-Nutsche mit 2 Papierfiltern filtriert, der Filterkuchen 2mal mit H₂O nachgewaschen (pH des Filtrats sollte neutral sein) und die Nutsche mit dem dicken halbkristallinen Brei 3 h bei 100° im Trockenschrank getrocknet. Der weisse Feststoff wird ausgekratzt und in einer Kristallisierschale über Nacht im Trockenschrank bei 100° getrocknet: 68,4 g (100%) Dicarbonsäure. Schmp. 241–243° (Zers.) ([38]: 215,5–216°). ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃ + (D₆)DMSO): ca. 10 (br. s, 2 H); 7,42, 7,00 (m, AA'XX', 8 H); 5,71 (s, 2 H).

1.3. *Tetracyclo[6.6.2.0^{2,7}.0^{9,14}]hexadeca-2,4,6,9,11,13,15-heptaen (11)* (= 9,10-Dihydro-9,10-ethenoanthracen, Dibenzobarrelen). In einem 500-ml-Dreihals-Rundkolben mit Innenkontakt-Thermometer KPG-Flügelrührer, Intensivkühler und Inertgas-Überleitung werden unter N₂ zu 67,1 g (0,230 mol) der oben hergestellten Dicarbonsäure 200 ml Chinolin und 11,5 g Cu-Pulver gegeben. Die grün-braune Suspension wird unter starkem Rühren mittels Heizpilz zum Sieden (237°) erhitzt¹⁹⁾ (CO₂-Entwicklung), und es wird insgesamt 1 h bei dieser Temp. unter leichtem Rückfluss gerührt. Anschliessend lässt man auf RT. abkühlen und gibt 300 ml CH₂Cl₂ zu der braunen Reaktionslg. Das Cu-Pulver und weitere unlösliche Produkte werden abfiltriert, der Rückstand wird 3mal mit wenig CH₂Cl₂ gewaschen, und zum weiteren Aufarbeiten wird die org. braun-schwarze Lsg. in zwei Teile aufgetrennt. Beide Teile werden zuerst mit 2N NaOH, dann mit H₂O gewaschen, sodann zur Abtrennung von Chinolin solange mit 2N HCl ausgeschüttelt, bis der pH der wässr. Phase sauer bleibt. (Vorsicht: bei starkem Schütteln ist die Phasentrennung schlecht.) Zuletzt werden die org. Phasen erneut mit H₂O sowie NaCl-Lsg. gewaschen, vereinigt und getrocknet (MgSO₄). (Die DC-Kontrolle (Kieselgel, Pentan/CH₂Cl₂ 10:1) zeigt, dass sich 11 und als Nebenprodukt Anthracen gebildet haben²⁰⁾.)

Maleinsäureanhydrid-Methode zur weiteren Reinigung [39]. Die CH₂Cl₂-Lsg. wird i. RV. eingengt bis bei 50°/100 Torr nur noch 50–60 ml einer braun-schwarzen Flüssigkeit zurückbleiben. Man gibt 200 ml *p*-Xylol und 20 g (0,204 mol) NSA zu und kocht unter Rückfluss während 60 min unter N₂. Die braun-schwarze Lsg. wird bei ~70°/15–20 Torr eingengt, der dickflüssige Rückstand mit 200 ml 2N NaOH versetzt und 1 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wird die basische H₂O-Phase 3mal mit Et₂O extrahiert, die braunen vereinigten org. Phasen mit H₂O und mit einer ges. NaCl-Lsg. gewaschen (Vorsicht: schlechte Phasentrennung), getrocknet (MgSO₄) und das Lsgm. bei 45°/760→100 Torr abdestilliert. Falls der braune Rückstand noch Chinolin enthält, wird er nochmals in Et₂O gelöst und mit 2N HCl ausgeschüttelt. Der braune flüssige Rückstand wird in wenig Et₂O gelöst, über Alox neutral mit Pentan/Et₂O 1:1 filtriert (grosse Fritte), das Lsgm. i. RV. abdestilliert und der Feststoff 20 min i. HV. bei RT. getrocknet: 28 g (60%) gelb-braunes NMR-reines Rohprodukt 11. Zur weiteren Reinigung kann aus ~300 ml EtOH *p.a.* umkristallisiert werden. (80°/RT./über Nacht 0°): 26,2 g (56%) blassgelbe Kristalle von 11. (Die Ausbeute variiert zwischen 50 und 56%; [38]: 79%). Schmp. 118,5–119,5° ([38]: 119,5–120°). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,27 (m, 4 H); 6,99 (m, 2 H); 6,93 (m, 4 H); 5,13 (m, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 146,11 (s); 139,39 (d); 124,38 (d); 123,01 (d); 51,19 (d)²¹⁾.

2. *Synthese der Triafulven-Vorstufe 3 (Schema 3).* – 2.1. *16,16-Dibromopentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (12)*. In einem 500-ml-Dreihals-Rundkolben mit KPG-Flügelrührer, Intensivkühler und 100-ml-Tropftrichter werden 20 g (0,098 mol) 11 [38], 90 ml (1,004 mol = 10,2 mol-equiv.) CHBr₃, 0,3 g TEBA und 0,3 ml EtOH vorgelegt. Die Lsg. wird auf 45–50° aufgeheizt, und unter heftigem Rühren tropft man langsam, in 2–3 h, 40 ml 50% NaOH hinzu. Die Lsg. wird bei 50° drei Wochen kräftig gerührt. Alle drei bis vier Tage gibt man dem Reaktionsgemisch eine Spatelspitze TEBA sowie tropfenweise 5 ml 50% NaOH²²⁾. Das Gemisch wird in einem 1000-ml-Scheidetrichter aufgenommen und die braune org. Phase

¹⁹⁾ Oft steigt die Temp. nur auf 180–190° (das Sieden des Chinolins wird verhindert) und es bildet sich ein farbloser Rauch. In diesem Fall setzt man einen *Liebig*-Kühler auf und destilliert zunächst einige ml einer Flüssigkeit (laut ¹H-NMR H₂O) ab, bevor der Sdp. auf 237° steigt.

²⁰⁾ Dibenzobarrelen kann in mühsamer Arbeit (Grösse des Ansatzes) durch 'flash'-Chromatographie an 160 g Kieselgel mit Hexan von Anthracen getrennt werden. Deshalb ist die nachstehend beschriebene chemische Trennung vorzuziehen.

²¹⁾ Weitere spektroskopische Daten sowie Abbildungen der Spektren vgl. [2].

²²⁾ Durch Aufarbeiten einer kleinen Probe kann beurteilt werden, wann die Reaktion abzubrechen ist. Das (Edukt/Produkt)-Verhältnis sollte laut NMR mindestens 40:60 betragen; manchmal ist das Edukt kaum mehr sichtbar.

abgetrennt. Man gibt NaCl zur gelb-braunen H₂O-Phase und extrahiert 2mal mit 60 ml CH₂Cl₂. Die vereinigten org. Phasen werden mit H₂O, 2N HCl (Zugabe von NaCl für eine bessere Phasentrennung) und ges. NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Das CH₂Cl₂ wird bei 50° i. RV. abdestilliert und die braune Lsg. weiter bei 70°/20 Torr eingengt. Der braune, zähflüssige Rückstand (~ 30 ml), der laut NMR noch CHBr₃ enthält, wird über 180 g 'flash'-Kieselgel mit Hexan filtriert. Falls die Probe beim Auftragen kristallisiert, wird wenig CH₂Cl₂ zugegeben. In einer kleinen Vorfraktion kann das sich als Nebenprodukt bildende CBr₄ abgetrennt werden. Der adsorbierte Rückstand wird von der Säure eluiert, bis im Filtrat mittels DC kein Reaktionsprodukt mehr nachweisbar ist: ~ 24 g weisser Feststoff mit Gelbstich nach Einengen bei 40°/200 Torr. Das Rohprodukt wird mit 150 ml MeOH *p.a.* gewaschen, indem man es 30 min i. RV. bei 40° rotieren lässt. Das schneeweisse pulverige Produkt wird durch Filtration über eine Nutsche (P3) isoliert und i. HV. bei RT. getrocknet. Nach dem Einengen der Mutterlauge gibt man nochmals wenig MeOH bei 40° zu, filtriert erneut und wiederholt das Vorgehen: Insgesamt 16,3 g (44%) (die Ausbeute variiert zwischen 39 und 44%) **12**. Schmp. 156–158° (Zers.). Nach dem Einengen der Mutterlauge verbleiben 6–7 g eines gelben Öls, das neben undefinierten Verunreinigungen und wenig Produkt **12** noch Edukt **11** enthält. UV (MeCN): 227 (6277), 266 (1190), 273,5 (1236). IR (KBr): 3065w-m, 3040w-m, 3010w-m, 2965w, 1484w-m, 1461m-s, 1455m-s, 1300w, 1282w-m, 1232w-m, 1220w, 1198w, 1171w-m, 1156w-m, 1150m, 1114w-m, 1100w-m, 1080w-m, 1028w-m, 1020w-m, 1010w-m, 997w, 946w-m, 931m, 917m, 809m, 793m, 762s, 751s, 745s, 728m-s, 640w, 618m, 569s. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,31 (m, 2 H); 7,18 (m, 2 H); 7,11 (m, 2 H); 7,07 (m, 2 H); 4,70 (m, AA'XX', 2 H); 2,29 (m, AA'XX', 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 145,36 (s); 138,90 (s); 126,85 (d); 125,99 (d); 125,87 (d); 123,94 (d); 45,72 (d); 38,66 (s); 37,53 (d). MS: 378/376/374 (0/1/0, M⁺), 297/295 (9/10), 217 (19), 216 (100), 215 (74), 214 (6), 213 (13), 203 (3), 191 (8), 189 (9), 178 (7), 176 (3), 117 (3), 108 (17), 107,5 (29), 107 (9), 106,5 (10), 95 (4), 94,5 (16), 94 (3), 93,5 (6), 82 (3), 80 (3)²¹). Anal. ber. für C₁₇H₁₂Br₂ (376,10): C 54,29, H 3,22, Br 42,49; gef.: C 54,24, H 3,21, Br 42,39.

2.2. anti-16-Bromo-syn-16-methylpentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,4}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (**14**). In einem ausgeheizten 100-ml-Dreihals-Rundkolben mit kühlabem 10-ml-Tropftrichter, Tieftemp.-Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 5,0 g (13,29 mmol) **12** und 2 ml (4,56 g, 32,13 mmol = 2,4 mol-equiv.) MeI in 26,6 ml abs. THF vorgelegt. Nach dem Abkühlen der klaren Lsg. auf –95° werden mittels Tropftrichter innerhalb von 60 min 8,6 ml einer 1,55M (13,33 mmol = 1 mol-equiv.) BuLi-Lsg. in Hexan bei –50° (CO₂/Aceton) so zugetropft dass die Temp. –88° nicht übersteigt. Danach wird 2 h bei –95° weitergerührt und in 1 h auf RT. erwärmt. Die farblose Suspension wird auf 100 ml Et₂O/150 ml H₂O gegossen und die H₂O-Phase 1mal mit 50 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert, i. TTRV. bei –10°/0,1 Torr eingengt und i. HV. getrocknet. Verbindung **14** erhält man in quantitativer Ausbeute (4,14 g = 100%) als weissen pulverigen Feststoff, der laut ¹H-NMR (300 MHz) sehr rein ist und direkt weitereingesetzt wird. Umkristallisation aus Pentan/CH₂Cl₂ 5:1 (Rückfluss/–30°) ergibt kleine farblose Kristalle von **14**. Schmp. 164,5–165,5°. UV (MeCN): 209 (34393), 266 (1258), 273 (1543). IR (KBr): 3062w-m, 3035w-m, 3018w-m, 2965w-m, 2950w-m, 2930w-m, 2858w, 1944w, 1905w, 1792w, 1480w-m, 1455m-s, 1375m, 1366w-m, 1325w, 1295w-m, 1279w-m, 1270w, 1217m, 1170w-m, 1150w-m, 1114w-m, 1074m-s, 1025w-m, 975w, 950w, 938w-m, 929w-m, 886w, 857w-m, 826w, 795w-m, 789w-m, 758s, 747m-s, 728w-m, 670m, 640w-m, 563s. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7,27 (m, 2 H); 7,14 (m, 2 H); 7,04 (m 4 H); 4,61 (m, 2 H); 2,09 (m, 2 H); 0,83 (s, 3 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 145,76 (s); 141,06 (s); 126,48 (d); 125,48 (d); 124,62 (d); 123,61 (d); 48,49 (s) 45,15 (d); 34,97 (d); 19,94 (q). MS: 313/311 (2/2), 312/310 (13/13, M⁺), 232 (19), 231 (100), 230 (4), 229 (10), 228 (5), 217 (9), 216 (50), 215 (54), 213 (3), 203 (5), 202 (9), 192 (3), 191 (20), 190 (3), 189 (12), 178 (16), 176 (3), 165 (5), 152 (3), 115 (3), 114 (5), 108 (3), 107,5 (3), 53 (6)²¹). Anal. ber. für C₁₉H₁₃Br (311,23): C 69,47, H 4,86, Br 25,68; gef.: C 69,22, H 4,77, Br 25,41.

2.3. 16-Methylidenpentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (**3**). In einem ausgeheizten 100-ml-Dreihals-Rundkolben mit Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 2,0 g (6,43 mmol) **14** und 85 mg (0,32 mmol = 0,05 mol-equiv.) 18-Crown-6 in 25 ml abs. THF unter N₂ vorgelegt und auf 0° gekühlt. Unter starkem Rühren werden bei 0° innerhalb von 45 min 1,5 g (13,37 mmol = 2,1 mol-equiv.) *t*-BuOK portionenweise zugegeben. Die sich sofort braun verfärbende Suspension wird 20 h bei 35° gerührt, abgekühlt auf 80 ml Et₂O/150 ml H₂O gegossen (Zugabe von NaCl) und die H₂O-Phase 1mal mit 30 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten Et₂O-Phasen werden mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) filtriert und i. TTRV. bei –10°/0,1 Torr eingengt. Das gelb-orange, feste Rohprodukt wird in wenig CH₂Cl₂ gelöst, über 40 g Kieselgel mit Pentan/CH₂Cl₂ 10:1 chromatographiert und der weisse Feststoff 2 h i. HV. getrocknet: 917,4 mg (62%) **3**. Umkristallisation aus Pentan/CH₂Cl₂ 10:1 (Rückfluss/–30°) ergibt farblose Kristalle. Schmp. 136–137°. UV (MeCN): 195 (36055), 211 (31861), 266 (1523), 273 (2044). IR (KBr): 3070w-m, 3005w-m, 2995w-m, 2945w-m, 1950w, 1912w, 1800w, 1479w, 1460m-s, 1455m-s, 1427m, 1392w, 1325w, 1299w-m, 1255w-m, 1213w-m, 1200w-m, 1188w-m, 1166w-m, 1159w-m, 1152w-m, 1115w-m, 1090w-m, 1063w-m, 1024w-m, 972w, 965w-m, 938w-m,

925w-m, 900s, 869w, 832w, 812w, 798w-m, 788w-m, 758s, 742s, 660w-m, 647w-m, 625s, 569m-s, 501w-m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7,30 (m, 2 H); 7,11 (m, 2 H); 7,07 (m, 2 H); 7,01 (m, 2 H); 4,93 (m, 2 H); 4,52 (m, 2 H); 2,02 (m, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 145,25 (s); 141,50 (s); 139,26 (s); 125,38 (d); 123,86 (d); 123,68 (d); 105,96 (t); 45,36 (d); 23,35 (d). MS: 231/230 (13/80, M⁺), 229 (100), 228 (44), 227 (16), 226 (23), 225 (3), 216 (8), 215 (48), 213 (3), 203 (2), 202 (11), 192 (4), 191 (36), 190 (7), 189 (17), 178 (21), 176 (7), 165 (7), 152 (4), 151 (3), 115 (3), 114,5 (6), 114 (20), 113 (11), 107,5 (8), 101 (12), 94,5 (6)²¹). Anal. ber. für C₁₈H₁₄(230,31): C 93,87, H 6,13; gef.: C 93,73, H 6,05.

3. Reaktivität von 12 (Schema 4) – 3.1. anti-16-Bromopentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (**18**). a) Durch (Br-Li)-Austausch und Protonierung. In einem ausgeheizten 25-ml-Dreihals-Rundkolben mit Septum, Tieftemp.-Thermometer und Inertgas-Überleitung werden 500 mg (1,33 mmol) **12** in 2,66 ml abs. THF vorgelegt. Nach dem Abkühlen der klaren Lsg. auf –95° werden aus einer Injektionsspritze innerhalb von 10 min 0,9 ml einer 1,55M (1,395 mmol = 1,05 mol-equiv.) BuLi-Lsg. in Hexan so zuge tropft, dass die Temp. –90° nicht übersteigt. Nach 2 min werden mittels Spritze rasch 2 ml (49,4 mmol) MeOH *p. a.* zugegeben, wobei die Temp. bis –75° ansteigt, bevor 2 h bei –95° weitergerührt und während 1 h auf RT. erwärmt wird. Die Lsg. mit weissem Ausfall wird auf 50 ml H₂O und 50 ml Et₂O gegossen und die H₂O-Phase mit Et₂O extrahiert (2 × 25 ml). Die vereinigten org. Phasen werden mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄), filtriert und i. TTRV. bei –10°/0,1 Torr eingengt: 385,6 mg (98%) Rohprodukt, das NMR-rein ist. Umkristallisation aus Pentan/CH₂Cl₂ 10:2 (Rückfluss/–30°) ergibt 377,6 mg (96%) weisse Plättchen von **18**. Schmp. 178–179°²³). UV (MeCN): 226 (4401), 266 (1228), 273 (1545). IR (KBr): 3065w, 3040w-m, 3015w, 2960w-m, 1478w-m, 1458s, 1324w-m, 1300w-m, 1274w-m, 1238w-m, 1202w-m, 1180w, 1165m, 1115w-m, 1092w-m, 1076m, 1038w-m, 1024w-m, 995m, 950w-m, 929w-m, 870w, 838w, 829w-m, 807m, 786m, 760s, 749s, 710m-s, 640w, 609m-s, 568s. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,27 (m, 2 H); 7,14 (m, 2 H); 7,08 (m, 2 H); 7,05 (m, 2 H); 4,53 (m, 2 H); 1,99 (t, J = 2,18, 1 H); 1,89 (m, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 144,78 (s); 139,23 (s); 126,48 (d); 125,60 (d); 124,10 (d); 123,87 (d); 44,28 (d); 28,57 (d); 24,24 (d). MS: 298/296 (1/1, M⁺), 218 (18), 217 (100), 216 (9), 215 (27), 213 (5), 203 (5), 202 (35), 191 (8), 189 (7), 178 (4), 108 (4), 107,5 (3)²¹). Anal. ber. für C₁₇H₁₃Br (297,20): C 68,70, H 4,41, Br 26,89; gef.: C 68,66, H 4,48, Br 26,75.

b) Durch radikalische Reduktion mittels Bu₃SnH. Im gleichen Gefäss werden 1,0 g (2,66 mmol) **12** in 3 ml abs. THF gelöst. Aus einer Spritze werden zur klaren Lsg. bei RT. unter Rühren vorsichtig 0,71 ml (0,78 g, 2,68 mmol = 1,01 mol-equiv.) Bu₃SnH zuge tropft (exotherme Reaktion). Die Temp. wird mit einem Eisbad zwischen 20° und 35° gehalten. Nach beendeter Zugabe (10 min) wird 2,5 h bei 30° gerührt, danach giesst man die leicht gelbe Lsg. vorsichtig auf 60 ml Et₂O/H₂O 1:1. Die H₂O-Phase wird mit Et₂O extrahiert (2 × 10 ml), die vereinigten org. Phasen mit H₂O und ges. NaCl-Lsg. gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und bei 40° i. RV. eingedampft. Das weisse, noch feuchte Rohprodukt (amorpher Festkörper mit öligen Anteilen) wird in 30 ml abs. Pentan suspendiert, 10 min gerührt, über einen Hirsch-Trichter abfiltriert und mit wenig kaltem Pentan nachgewaschen. Der Rückstand wird mehrmals auf dieselbe Weise mit Pentan extrahiert. Nach dem Trocknen i. HV. 522,7 mg (66%) **18** als weisser Feststoff.

3.2. Pentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexaen (**19**). Nach 3.1.b werden 1,0 g (2,66 mmol) **12** in 1,5 ml (1,65 g, 5,66 mmol = 2,1 mol-equiv.) Bu₃SnH in 3 ml abs. THF umgesetzt. Die Lsg. wird während 7 h bei 30°, dann 15 h bei RT. gerührt: 444,8 mg (77%) weisser Feststoff **19**. Schmp. 175,5–177° ([40]: 176–177°). UV (MeCN): 226 (3841), 250 (645), 267 (1447), 273,5 (1976). IR (KBr): 3068w-m, 3020w-m, 2958w-m, 1478w-m, 1463m-s, 1458m-s, 1434m, 1325w, 1304w-m, 1296w-m, 1225w-m, 1213w-m, 1169m, 1165w-m, 1155w-m, 1112w, 1097w-m, 1090w-m, 1048m, 1025m, 1003w-m, 946w-m, 939w, 928w, 920w, 893w, 848w, 835w-m, 781w-m, 752s, 700m, 635w-m, 629m, 556m-s. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 7,27 (m, 2 H); 7,12 (m, 2 H); 7,07 (m, 2 H); 7,03 (m, 2 H); 4,36 (m, 2 H); 1,45 (m, 2 H); 0,54 (td, J = 7,24; 6,14, 1 H); –0,18 (dt, J = 6,14, 3,78, 1 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 146,64 (s); 140,37 (s); 125,92 (d); 125,08 (d); 123,92 (d); 123,63 (d); 44,82 (d); 18,59 (d); 14,06 (t). MS: 219 (18), 218 (100, M⁺), 217 (60), 216 (9), 215 (25), 213 (6), 204 (7), 203 (45), 202 (40), 201 (3), 200 (3), 192 (4), 191 (28), 190 (6), 189 (19), 178 (8), 177 (3), 176 (6), 165 (7), 163 (3), 152 (4), 151 (3), 115 (3), 109 (3), 108,5 (3), 108 (9), 107,5 (5), 107 (3), 101,5 (3), 101 (8), 95,5 (3), 95 (4), 94,5 (4)²²).

3.3. 16,17-Dibromotetracyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}]heptadeca-2,4,6,9,11,13,15-heptaen (**20**) und 9,17-Dibromopentacyclo[7.7.1.0^{2,7}.0^{8,10}.0^{11,16}]heptadeca-2,4,6,11,13,15-hexaen (**21**). In einem ausgeheizten Pyrex-Rohr mit Schraubverschluss werden 500 mg (1,33 mmol) **12** unter N₂ vorgelegt und auf 200° erhitzt. Kurz nach dem

²³) Wird dieselbe Reaktion mit einer Wartezeit von 2 h zwischen dem (Br-Li)-Austausch und der Protonierung mit MeOH durchgeführt, so resultieren 293,2 mg (99%) Rohprodukt bzw. 385,4 mg (98%) weisse Plättchen von **18**.

Schmelzen (156–158°) verfärbt sich das gelbe Öl rasch dunkelrot. Man lässt 15 min bei 200° ausreagieren. Nach dem Abkühlen wird der feste, dunkelrotbraune Rückstand in wenig CH_2Cl_2 gelöst und über 20 g Kieselgel mit Pentan/ Et_2O 10:1 chromatographiert. Die farblose Zone (R_f ca. 0,52) wird i. RV. eingengt und der schaumartige Rückstand aus 15 ml Pentan, unter Zusatz von wenig CH_2Cl_2 , umkristallisiert (Rückfluss/0°); 105,3 mg (21%) weisse Kristalle **21**. Schmp. 200–202° (Zers.). Die Mutterlauge wird mit 5 ml Pentan versetzt und während 12 h bei –30° auskristallisiert: 179,4 mg (36%) weisser Feststoff **20**. Die verbleibende Mutterlauge (145 mg) ist laut $^1\text{H-NMR}$ ein verunreinigtes Gemisch **20/21**.

Daten von 20: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,55–7,10 (m, 8 H); 6,93 (d, $J = 9,20$, 1 H); 5,04 (d, $J = 4,41$, 1 H); 4,54 (d, $J = 4,41$, 1 H); 4,33 (d, $J = 9,20$, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 145,98 (s); 142,84 (s); 138,38 (d); 136,86 (s); 136,52 (s); 128,79 (d); 127,81 (d); 127,16 (d); 127,02 (d); 126,94 (d); 126,09 (d); 124,75 (d); 124,69 (d); 121,68 (s); 57,06 (d); 54,27 (d); 47,74 (d). MS: 378/376/374 (2/6/2, M^+), 297/295 (7/8), 217 (13), 216 (66), 215 (100), 214 (6), 213 (15), 189 (7), 178 (11), 108 (18), 107,5 (25), 107 (6), 106,5 (9), 105,5 (3), 94,5 (14), 94 (3), 93,5 (7), 82 (7), 80 (8)²¹.

Daten von 21: IR (KBr): 3068w-m, 3040w-m, 3030w-m, 2970w, 2940w, 1488s, 1463m-s, 1375w-m, 1320w, 1305w-m, 1288w-m, 1250m, 1233m, 1228m, 1195w-m, 1189w-m, 1168m, 1120m, 1052m, 1042w-m, 1035w-m, 1002w, 947m, 920w, 910w, 899w-m, 881w-m, 863w-m, 845w-m, 820w, 794w-m, 763s, 755s, 730m, 712m, 648w, 623w-m, 600m-s, 573m-s, 558m, 520w-m. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7,28–7,11 (m, 8 H); 4,77 (dd, $J = 3,59$, 1,35, 1 H); 4,29 (d, $J = 3,59$, 1 H); 3,35 (d, $J = 9,36$, 1 H); 3,26 (dd, $J = 9,36$, 1,35, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): 135,76 (s); 134,38 (s); 129,47 (s); 128,97 (d); 128,87 (d); 128,77 (s); 127,89 (d); 127,67 (d); 127,35 (d); 127,32 (d); 126,42 (d); 125,26 (d); 53,54 (d); 52,27 (d); 41,77 (s); 36,93 (d); 35,29 (d). MS: 378/376/374 (7/15/7, M^+), 297/295 (15/15), 217 (15), 216 (83), 215 (100), 214 (5), 213 (13), 189 (6), 178 (7), 108,5 (4), 108 (27), 107,5 (28), 107 (7), 106,5 (3), 94,5 (4)²¹. Anal. ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (376,10): C 54,29, H 3,22, Br 42,49; gef.: C 55,19 H 3,08.

4. Thermisches Verhalten von 3. – 4.1. In einer verschlossenen Ampulle. a) Verbindung **3** (30,7 mg, 0,13 mmol) wird in einer braunen ausgeheizten 1-ml-Ampulle unter Ar eingeschmolzen und 2 h auf 200° erwärmt (Kugelrohr-Ofen). Verbindung **3** kann nicht sublimieren, schmilzt und wird nach dem Abkühlen wieder fest. Der weisse Feststoff wird in CDCl_3 gelöst und mittels $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz) untersucht: **3** wird quantitativ zurückgewonnen; es findet praktisch keine thermische Reaktion statt.

b) Wird dieselbe Reaktion mit 30,2 mg (0,13 mmol) **3** während 2 h bei 250° durchgeführt, so resultiert ein orange-brauner Feststoff, der laut $^1\text{H-NMR}$ aus einem verunreinigten Gemisch **3/26/27** 1:1,40:1,45 besteht.

4.2. Im Pyrex-Rohr: Synthese der Dimere **26** und **27** (Schema 6). In einem ausgeheizten Pyrex-Rohr mit Schraubverschluss werden 415,0 mg (1,80 mmol) **3** unter Ar vorgelegt und 2 h auf 200° erhitzt (Kugelrohr-Ofen). Das Gemisch verfärbt sich nach 15 min hellgelb, dann allmählich gelb-orange bis orange-braun; beim Abkühlen erstarrt es wieder²⁴). Der Inhalt des Pyrex-Rohres wird in wenig CH_2Cl_2 gelöst und mit Pentan/ CH_2Cl_2 10:2 über 15 g 'flash'-Kieselgel chromatographiert. Als erste Fraktionen werden 0,4 mg (0,1%) Anthracen und 60,4 mg (15%) unumgesetztes Edukt **3** isoliert. Das gegen Ende der Chromatographie eluierte Gemisch der Verbindungen **26/27**²⁵) wird zur Auftrennung erneut über 25 g 'flash'-Kieselgel mit Pentan/ CH_2Cl_2 10:1 chromatographiert, wobei **26** vor **27** eluiert wird. Die beiden farblosen Fraktionen werden aufgefangen, i. RV. eingengt und je aus Pentan/ CH_2Cl_2 10:1 (Rückfluss/–30°) umkristallisiert. Nach inverser Filtration wird i. HV. bei 60° während 4 h getrocknet: 108,7 mg (26%) farblose Kristalle **26** mit Schmp. 275–276° (Zers.) (R_f ca. 0,33, Kieselgel, Pentan/ CH_2Cl_2 10:2) und 120,7 mg (29%) weisser Feststoff **27** mit Schmp. 261–264° (Zers.) (R_f ca. 0,28).

Daten von 26: IR (KBr): 3060w-m, 3035w-m, 3015m, 2980m, 2900m, 2240w, 1940w, 1905w, 1576w, 1471m-s, 1452m-s, 1398w, 1354w, 1323w, 1292w-m, 1241w, 1171w-m, 1155w-m, 1135w-m, 1120w-m, 1093w, 1030m, 1006w-m, 972w, 967w, 938w, 909m, 893m, 880w-m, 869w-m, 837w, 820w, 804w-m, 792w-m, 759s, 749s, 735s, 706w-m, 696w-m, 686w-m, 668w, 650w, 629w-m, 599m, 582m, 544w-m, 498w, 476w-m, 463w-m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,37 (m, 2 H); 7,26–6,97 (m, 14 H); 4,12 (d, $J = 5,15$, 2 H); 3,93 (m, 2 H); 2,38 (m, 2 H); 0,80 (ddd, $J = 8,46$, 5,43, 5,15, 2 H); –0,33 (dd, $J = 8,46$, 5,80, 2 H); –0,71 (dd, $J = 5,80$, 5,43, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 144,17 (s); 141,68 (s); 139,14 (s); 138,42 (s); 128,38 (d); 128,01 (d); 126,44 (d); 126,28 (d); 125,82 (d); 125,70 (d); 125,21 (d); 125,14 (d); 48,05 (d); 45,98 (d); 40,09 (d); 25,49 (s); 19,25 (d); 8,53 (t). MS: 460 (1, M^+), 252 (3), 192 (8), 191 (57), 190 (4), 189 (6), 180 (4), 179 (41), 178 (100), 177 (7), 176 (6), 165 (4), 152 (3), 121 (4), 119 (5), 89 (3), 88 (12), 86 (4), 84 (48), 76 (3), 51 (4), 49 (7), 47 (10)²¹). Anal. ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{28}$ (460,62): C 93,87, H 6,13; gef.: C 93,30, H 6,13.

²⁴) Ein Teil des Edukts sublimiert und kondensiert auf dem kalten, nicht in den Kugelrohr-Ofen eingeführten Schraubverschluss. Im Rohgemisch liegen die Verbindungen **3**, **26** und **27** laut $^1\text{H-NMR}$ im Verhältnis 1:0,92:1,06 vor.

²⁵) Die Fraktion von **26/27** enthält in geringen Mengen weitere unbekannte thermische Folgeprodukte von **3**.

Daten von 27: IR (KBr): 3065w-m, 3040w-m, 3020m, 2980w-m, 2950m, 2925m, 2905m, 2860w-m, 2845w-m, 1940w, 1900w, 1798w, 1660w, 1578w, 1486w-m, 1472s, 1454m-s, 1362w-m, 1287w-m, 1235w, 1184w, 1170w-m, 1156w-m, 1122w-m, 1100w-m, 1077w, 1050w, 1035m, 1010w, 985w, 968w-m, 951w, 918w-m, 910w-m, 882w-m, 854w, 848w, 831w-m, 823w, 801w-m, 770m-s, 748s, 718m, 705w-m, 660w-m, 640w, 624w-m, 613w-m 600w-m, 585w-m, 575w-m, 540w-m, 499w, 480w-m, 464w-m. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,39 (m, 1 H); 7,21–6,98 (m, 15 H); 5,41 (dd, $J = 8,3, 2,2$, 1 H); 4,09 (d, $J = 5,89$, 1 H); 4,03 (d, $J = 8,3$, 1 H); 3,80 (d, $J = 2,76$, 1 H); 3,77 (d, $J = 2,94$, 1 H); 2,10 (dt, $J = 10,8, 2,0$ –3,0, 1 H); 1,95 ('ddd', $J = 12,0, 7,8$, ca. 2,0, 1 H); 1,74 ('q', $J = 12,9, 12,0, 10,8$, 1 H); 1,63 (ddt, $J = 12,9, 7,8, 2,0$ –3,0, 1 H); 0,87 (m, 1 H); 0,73 (dd, $J = 8,64, 5,33$, 1 H); –0,40 (br. $J = 6,25, 5,33$, 1 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 147,79 (s); 147,66 (s); 144,19 (s); 144,01 (s); 142,79 (s); 141,73 (s); 138,85 (s); 138,26 (s); 137,58 (s); 128,53 (d); 127,42 (d); 126,91 (d); 126,52 (d); 126,31 (d); 126,05 (d); 125,90 (d); 125,52 (d); 125,41 (d); 125,31 (d); 125,24 (d); 125,12 (d); 125,08 (d); 124,50 (d); 123,55 (d); 114,69 (d); 51,46 (d); 48,30 (d); 45,78 (d); 45,15 (d); 42,68 (d); 37,99 (d); 34,54 (r); 30,15 (d); 27,85 (s); 13,00 (r). MS: 461 (10), 460 (26, M^+), 283 (6), 282 (24), 281 (6), 268 (4), 267 (16), 266 (6), 265 (10), 254 (4), 253 (15), 252 (17), 239 (5), 228 (4), 216 (3), 215 (8), 203 (6), 202 (7), 193 (5), 192 (46), 191 (100), 190 (16), 189 (20), 180 (4), 179 (36), 178 (96), 177 (7), 176 (6), 165 (10), 152 (5), 84 (3)²¹). Anal. ber. für $\text{C}_{36}\text{H}_{28}$ (460,62): C 93,87, H 6,13; gef.: C 94,08, H 6,78.

4.3. 'Curie-Punkt'-Pyrolyse von 3. Zu analytischen Zwecken wurde **3** einer 'Curie-Punkt'-Pyrolyse unterworfen: ca. 1 mg Substanz wird dabei kurzfristig (ca. in 10–100 ms) auf 500° erhitzt²⁶, die Pyrolyse-Zeit beträgt 10 s. Die Pyrolyse-Produkte werden danach mittels GC/MS getrennt und analysiert (GC/MS-Gerät: *Varian MAT-44S*; GC-Säule: 25-m-SE-54-Kapillarsäule, Innendurchmesser: 0,28 mm, Träger-Gas: 0,8 atü He; GC-Temp.-Programm: 1 min isotherm bei 50°, dann mit 6°/min aufheizen bis 250° und 10 min isotherm bei 250°; MS: 70 eV, Massenbereich: 33–249 m/z , Scandauer: 1,2 s)²⁷). Das GC (Fig. 4) enthält sieben wichtige Piks mit t_R von ca. 20,7 min ($M^+ 204$), 21,3 min ($M^+ 178$), 22,6 min ($M^+ 230$), 23,0 min ($M^+ 230$), 25,3 min ($M^+ 230$), 25,9 min ($M^+ 230$) und 29,8 min ($M^+ 230$). *Pik 1* hat ähnliche m/z -Werte und MS-Intensitäten wie Dibenzobarrelen **11** ($M^+ 204$), *Pik 2* entspricht laut MS Anthracen ($M^+ 178$), *Hauptpik 4* dem Edukt **3** ($M^+ 230$), und die *Piks 3, 5, 6* und *7* sind Isomere von **3** mit $M^+ 230$ und ähnlichen MS-Intensitäten. *Pik 3* entspricht **28**, das durch präp. Gasphasen-Pyrolyse identifiziert werden konnte (vgl. 5.4). Im niedermolekularen Bereich, wo Triäfulven erwartet wird, gibt es kaum Piks.

4.4. Gasphasen-Pyrolyse von 3: 17-Methylenpentacyclo[8.6.1.0^{1,9}.0^{3,8}.0^{11,16}]heptadeca-3,5,11,13,15-hexaen (**28**). In einem ausgeheizten 10-ml-Rundkolben werden 107 mg (0,46 mmol) **3** lösungsmittelfrei vorgelegt (Apparatur vgl. Fig. 5). Der Rundkolben (1) ist direkt an ein 35 cm langes horizontales Quarzrohr (3) ($\varnothing$ 25 mm, NS 14,5)

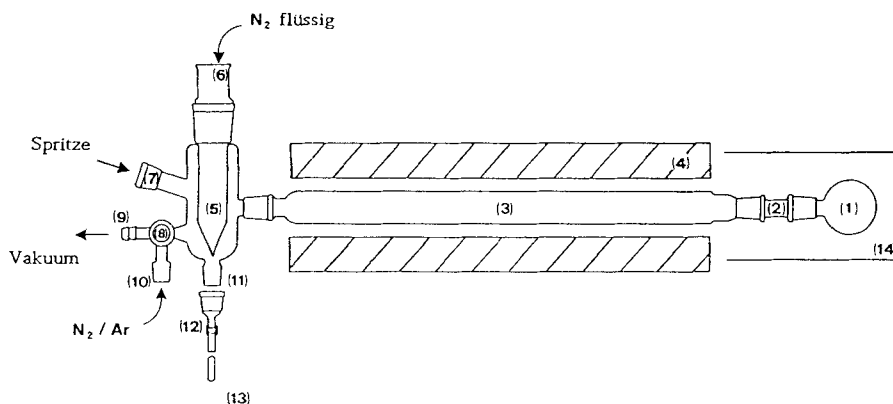


Fig. 5. Pyrolyse-Apparatur für die Gasphasen-Kurzzeitthermolysen von **3**. (1) Rundkolben mit **3**; (2) Zwischenstück; (3) Quarzrohr gefüllt mit Glassplittern; (4) Pyrolyse-Ofen mit Regler; (5) Kühlfinger; (6) Zugabe von fl. N_2 ; (7) Septum auf NS 14,5; (8) Dreiweghahn; (9) Verbindung zur Kühlfalle und HV.-Pumpe; (10) Inertgas-Zuleitung; (11) NS 14,5 für Kolbenanschluss; (12) Gegenstück; (13) NMR-Röhrchen; (14) Kugelrohr-Ofen.

²⁶) Es wurden Pyrolyse-Temp. von 300, 500, 700 und 900° angewandt. Die grösste Produktverteilung entsteht bei 500°.

²⁷) Die Interface-Temp. zwischen GC und MS, sowie die Temp. der Ionenquelle beträgt 230°.

angeschlossen, das halb mit Quarzsplittern gefüllt ist und durch den Pyrolyse-Ofen (4) (137 cm lang, $\varnothing_{\text{innen}}$ 38 mm) führt. Verbindung 3 wird durch Anlegen eines HV. von 2×10^{-4} Torr (9) und Heizen des Rundkolbens auf 150° (Kugelrohr-Ofen (14) innerhalb von 2 h in die Gas-Phase gebracht und bei 400° Ofen-Temp. pyrolysiert. Ein Grossteil des Produkts kondensiert direkt beim Austritt des Quarzrohres aus dem Pyrolyse-Ofen sowie am Kühlmantel um den Kühlfinger (5), während auf dem auf –196° gekühlten Kühlfinger (flüssiger N₂) mittels DC vor allem Anthracen nachweisbar ist. Das weisse bis blassgelbe Produktgemisch (Roh: 112,7 mg; DC: neben Anthracen mindestens vier neue Flecken) wird in wenig CH₂Cl₂ aufgelöst, teilweise eingengt und mit Pentan/CH₂Cl₂ 20:1 über 15 g Kieselgel chromatographiert. Als erste Fraktion können 3,1 mg (4%) Anthracen isoliert werden. Die Inhaltsstoffe der beiden weiteren Fraktionen wurden nicht aufgeklärt (Fraktion 2: < 10 mg blassgelbes Öl, mindestens 2 Pyrolyse-Produkte laut DC); Fraktion 3: 13,8 mg gelbes Öl, R_f ca. 0,35). Die vierte Fraktion ergibt nach dem Einengen 59,9 mg (56%) weissen Feststoff 28 als Hauptprodukt. Schmp. 120–121°. R_f ca. 0,29 (Kieselgel, Pentan/CH₂Cl₂ 20:1). IR (KBr): 3080w–m, 3060w–m, 3050w–m, 3040w–m, 3020w–m, 2985w–m, 2975w–m, 1955w, 1935w, 1910w, 1895w, 1770w, 1664m, 1643w–m, 1602w, 1586w, 1457m–s, 1350w, 1303w, 1259w, 1249w–m, 1234w–m, 1209m, 1204m, 1185w–m, 1175w, 1167w, 1148w–m, 1130m, 1095w, 1071w–m, 1018w–m, 1012w–m, 950w–m, 937w–m, 928w–m, 912w, 908w, 883s, 870w–m, 838w, 798w–m, 769s, 764m–s, 756m–s, 741s, 678m–s, 659w–m, 648w–m, 606w–m, 570w, 529m, 470w–m, 462m. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 7,24–7,08 (m, 8 H); 4,78 (m, 2 H); 3,83 (m, 2 H); 3,46 (m, 2 H). ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 153,55 (s); 147,98 (s); 141,49 (s); 127,13 (d); 125,94 (d); 122,36 (d); 120,04 (d); 105,41 (t); 68,74 (d); 52,40 (d); . MS: 232/231/230 (4/44/100, M^+), 229 (96), 228 (85), 227 (47), 226 (74), 225 (11), 224 (10), 217 (3), 216 (41), 215 (88), 214 (10), 213 (16), 203 (6), 202 (27), 201 (9), 200 (7), 191 (3), 189 (9), 115 (8), 114 (12), 113 (8), 107 (4), 101 (6), 91 (6), 59 (3), 45 (4), 31 (3)²¹). Anal. ber. für C₁₈H₁₄ (230,31): C 93,87, H 6,13; gef.: C 93,72, H 6,08.

5. Röntgen-Strukturanalyse von 14. – Geeignete Kristalle von 14 wurden für die Röntgen-Strukturanalyse ausgewählt. Röntgen-Aufnahmen mit einer Weissenberg-Kamera und CuK_α-Strahlung dienten zur Bestimmung von Kristallsystem und Raumgruppe. Für die Intensitätsmessung wurde ein Kristall mit den Abmessungen 0,25 × 0,5 × 0,3 mm verwendet. Die Bestimmung der Gitterparameter und die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer und MoK_α-Strahlung bei RT. Die Zellparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet unter Berücksichtigung von 21 Reflexen im Bereich 8° < 2θ < 20°. Anschliessend wurden die Intensitäten von allen Reflexen im Bereich 1° < 2θ < 50° gemessen. Eine Orientierungskontrolle erfolgte jeweils nach 200 gemessenen Reflexen, und die Intensität des (013)-Reflexes wurde alle 3,3 h überprüft. Während der gesamten Messdauer wurde eine Verminderung der Intensität um 5% festgestellt. Insgesamt wurden 4764 Reflexe gemessen, von denen 1423 Reflexe mit $I < 3,5 \sigma(I)$ als nichtbeobachtet vermerkt wurden. Nach der Mittelung der äquivalenten Reflexe verblieben 2387 unabhängige Reflexe, von denen 583 als nichtbeobachtet codifiziert wurden. Lorentz- und Polarisationskorrekturen wurden durchgeführt. Die Kristallstruktur von 14 konnte nach der Schweratom-Methode bestimmt werden. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit isotropen Temp.-Faktoren verfeinert. Wegen der Br-Atome konnten die Positionen der H-Atome nicht bestimmt werden. Der Gütefaktor beträgt $R = 0,12$ für die 1804 beobachteten Reflexe. Alle Berechnungen und Struktur-Zeichnungen wurden mit dem Programm-System KRIPROG [41] durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Mühlebach, M. Neuenschwander, *Chimia* **1992**, 46, 382.
- [2] M. Mühlebach, Dissertation, Universität Bern, April 1992.
- [3] W. E. Billups, A. J. Blakeney, W. T. Chamberlain, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3771; W. E. Billups, A. J. Blakeney, N. A. Rao, J. D. Ruynak, *Tetrahedron* **1981**, 37, 3215.
- [4] A. Weber, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 788; *ibid. Int. Ed.* **1981**, 20, 774; A. Weber, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1989**, 72, 29.
- [5] W. E. Billups, L.-J. Lin, E. W. Casserley, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3698.
- [6] S. W. Staley, T. D. Norden, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3699.
- [7] C. W. Jefford, M. Acar, A. Delay, J. Mareda, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1913.
- [8] M. C. Lasne, J. L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1981**, II-340.
- [9] J. L. Ripoll, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 235; J. L. Ripoll, A. Thullier, *Tetrahedron* **1977**, 33, 1333.
- [10] J. Krebs, D. Guggisberg, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 835; J. Krebs, Dissertation, Bern, 1985.
- [11] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, U. Stämpfli, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1988**, 71, 2026.

- [12] W. E. Parham, E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1733.
- [13] W. V. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162.
- [14] M. Makosza, in 'Modern Synthetic Methods 1976' Ed. R. Scheffold, Sauerländer-Verlag, Aarau, 1976.
- [15] D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minas, J. Y.-P. Mui, H. D. Simmons, A. J. H. Treiber, S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4259; D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 65.
- [16] M. Makosza, M. Fedorynski, *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 305.
- [17] S. J. Cristol, R. M. Sequeira, C. H. DePuy, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4007.
- [18] A. Schmidt, G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2561.
- [19] K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 949. K. Kitatani, T. Hiyama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 3288.
- [20] A. Weber, G. Sabbioni, R. Galli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1981**, *35*, 57.
- [21] A. Schmidt, G. Köbrich, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1753.
- [22] K. G. Taylor, W. E. Hobbs, M. Saquet, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 369; K. G. Taylor, J. Chaney, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8924.
- [23] D. Seyferth, R. L. Lambert, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C53; D. Seebach, G. Stucky, E. Pfammatter, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2377.
- [24] A. de Meijere, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 867; H. N. C. Wong, M.-Y. Hon, C.-W. Tse, Y.-C. Yip, J. Tanko, T. Hudlicky, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 165.
- [25] G. Boche, H. M. Walborsky, 'Cyclopropane Derived Reactive Intermediates', John Wiley, Chichester, 1990.
- [26] R. Barlet, Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 3729; R. R. Kostikov, A. P. Molchanov, H. Hopf, *Topics Curr. Chem.* **1990**, *155*, 41.
- [27] J. Hatem, B. Waegell, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2789.
- [28] V. V. Plemenkov, L. A. Yanykina, *Zh. Org. Khim.* **1970**, *6*, 2041; *Chem. Abstr.* **1971**, *74*, 12659 n.
- [29] C. W. Jefford, *Chimia* **1970**, *24*, 357; C. W. Jefford, J. Gunsher, D. T. Hill, P. Brun, J. Le Gras, B. Waegell, *Org. Synth.* **1971**, *51*, 60; D. Wege, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1667.
- [30] M. Borer, T. Loosli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1991**, *45*, 382.
- [31] T. Loosli, M. Neuenschwander, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [32] P. Binger, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 352; 483.
- [33] N. Oguri, P. Kim, *Int. Lab.* **1989**, *58*; C. Merklein, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1991**, *39*, 836.
- [34] P. Binger, H. M. Büch, *Topics Curr. Chem.* **1987**, *135*, 77.
- [35] P. Le Perche, J. M. Conia, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1587; E. Nakamura, S. Yamago, S. Ejiri, A. E. Dorigo, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3183.
- [36] W. R. Dolbier, K. Akiba, J. M. Riemann, C. A. Harmon, M. Bertrand, A. Bezaguët, M. Santelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3933; D. H. Aue, M. J. Meshishnek, *ibid.* **1977**, *99*, 223.
- [37] R. D. Miller, D. Kaufmann, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 496.
- [38] H. P. Figeys, A. Dralants, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3031.
- [39] S. J. Cristol, N. L. Hause, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2193.
- [40] S. J. Cristol, A. L. Noreen, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 4016.
- [41] P. Engel, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1978**, *34*, 384.