

Cyclisch gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme, 36<sup>1)</sup>

## Fidocene Synthesen, Cycloadditionen

Lothar Knothe\*<sup>a</sup>, Horst Prinzbach<sup>a</sup> und Erich Hädicke<sup>b</sup>

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.<sup>a</sup>,  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br., und  
Ammoniaklaboratorium der BASF AG<sup>b</sup>, D-6700 Ludwigshafen

Eingegangen am 18. August 1980

Die im Fünfring zweifach anellierten (**9/10**), vierfach phenyl- (**18**) und zweifach *tert*-butyl-substituierten (**21**) Fidocene sowie das symmetrische (**3**) und unsymmetrische Grundgerüst (**25**) wurden synthetisiert. Die Beständigkeit dieser typisch „fulvalenoiden“ Olefine wird durch den Substitutionsgrad bestimmt, so daß die Derivate (**9**, **10**, **18**, **21**) kristallisiert, die Grundgerüste (**3**, **25**) nur in verdünnter Lösung gewonnen wurden. **10** setzt sich über ein Valenztautomer (**31**) mit Maleinsäureanhydrid (140°C) zum [4 + 2]-Addukt **32** um. **21** addiert Acetylendicarbonsäuredimethylester (80°C) im Fulventeil ([4 + 2]) zu **33/34**. Mit Tetracyanethylen (20°C) wird regio- und perispezifisch ein 1 : 1-Addukt (**37**) gebildet, welches – zumindest formal – aus einer „symmetriererlaubten“ [ $\pi 16_s + \pi 2_s$ ]-Cycloaddition mit anschließender suprafacialer [1,9]-Wasserstoffverschiebung resultiert. Die Konstitution **37** ist durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Cyclic Cross-Conjugated Bond Systems, 36<sup>1)</sup>

### Fidecenes

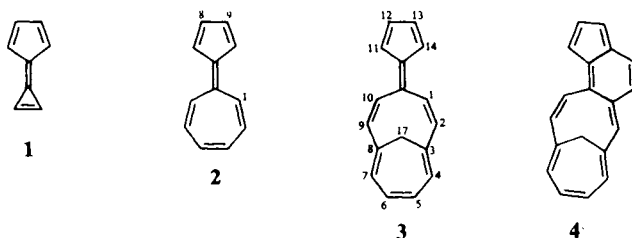
#### Syntheses, Cycloaddition Reactions

Fidecenes, which in the 5-membered ring are doubly annelated (**9/10**) or fourfold phenyl- (**18**) and twofold *tert*-butyl-substituted (**21**), as well as the symmetrical (**3**) and unsymmetrical (**25**) parent compounds, have been synthesized. The stability of these typically „fulvalenoidal“ olefins is determined by the degree of substitution – the derivatives (**9**, **10**, **18**, **21**) are thus obtained crystalline, the basic frameworks (**3**, **25**) only in dilute solution. **10** reacts via a valence tautomer (**31**) with maleic anhydride (140°C) to give the [4 + 2]-adduct **32**. Addition of dimethyl acetylenedicarboxylate (80°C) occurs in the fulvene portion ([4 + 2]) giving **33/34**. Reaction with tetracyanoethylene (20°C) leads regio- and perispecifically to a 1 : 1-adduct (**37**), which results, at least formally, from a „symmetry-allowed“ [ $\pi 16_s + \pi 2_s$ ]-cycloaddition followed by a suprafacial [1,9]-H shift. The structure of **37** was verified by an X-ray structure analysis.

„Fidecen“\* (4-Cyclopentadienylydenbicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen) (**3**)<sup>2,3)</sup> ist ein „gemischtes“ Fulvalen mit potentiell zwei Hückel-Untereinheiten (6 $\pi$  und 10 $\pi$ )

\*) Dieser Trivialname wurde von uns für 11-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)-1,3,5,7,9-cyclo-undecapentaen (Pentahendecafulvalen) wegen der formalen Ähnlichkeit seiner – in **3** erzwungenen – *ctctc*-Struktur mit einer Geige (lat. fides: das Saitenspiel) eingeführt. Wir verwenden diesen Namen im folgenden jedoch auch für die Isomeren, welche wegen der Verknüpfung der Methanobrücke unsymmetrisch sind. Die Numerierung im Text und im exp. Teil beziehen sich auf diese Namen.

und insofern ein höheres Homologes des Calicens (**1**) ( $2\pi$  und  $6\pi$ )<sup>3-5</sup>) und Sesquifulvalens **2** ( $6\pi$  und  $6\pi$ )<sup>3,6</sup>).



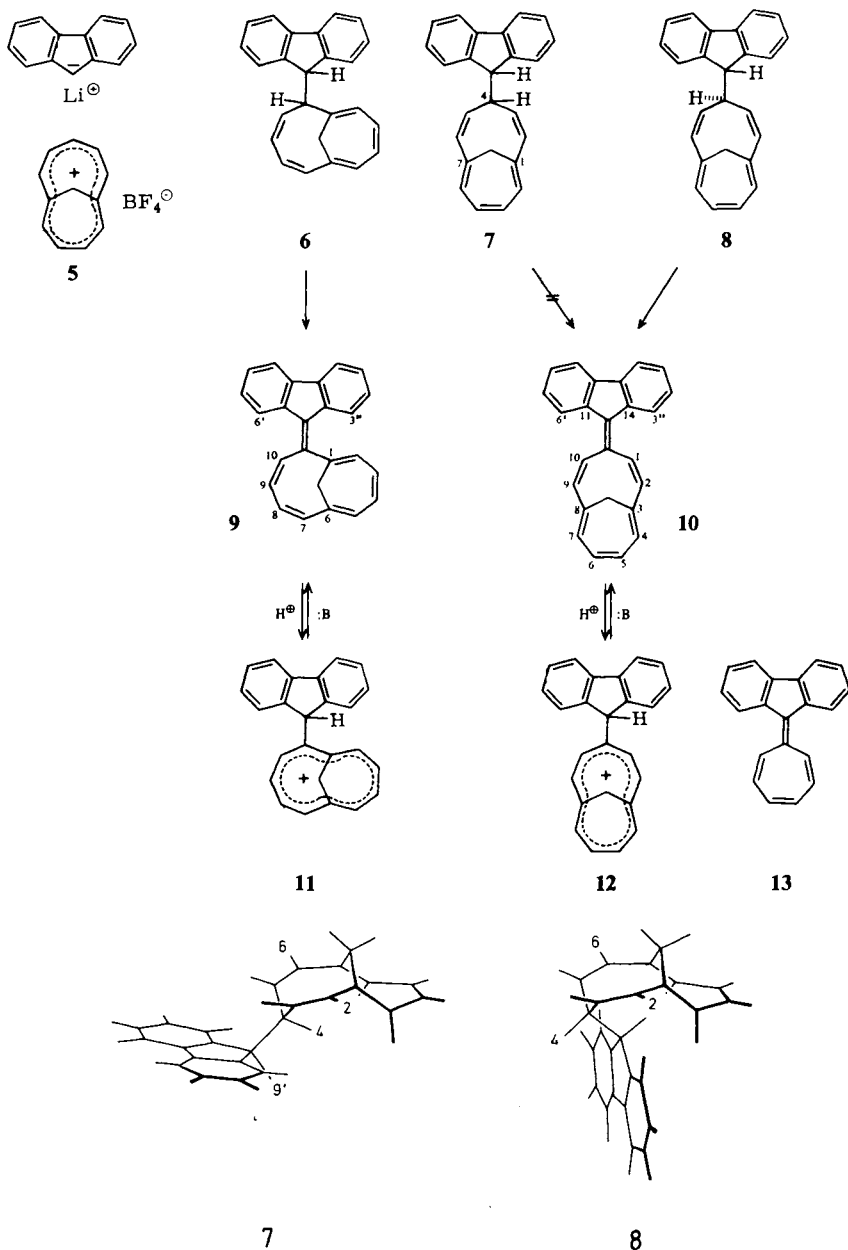
Bei **1** und **2** handelt es sich – bei signifikanter Abstufung – um Polyene mit weitgehend lokalisierten  $\pi$ -Bindungen<sup>7)</sup>. Dementsprechend sind **1** und **2** auch reaktive Partner in Cycloadditionsreaktionen, mit der Besonderheit, daß sie nicht nur mit vier (Diels-Alder), sondern auch mit sämtlichen acht bzw. zwölf  $\pi$ -Elektronen partizipieren<sup>3)</sup> können. Im letzteren Falle der  $\alpha,\omega$ -Cycloaddition wurde ein prinzipieller Syntheseweg zu angular anellierten  $\pi$ -Perimeter-Molekülen gesehen<sup>8,9)</sup>. Beispielsweise konnten aus dem 8,9-Dicyan-Derivat von **2** und elektronenreichen Partnern erste stabile Phenazulene hergestellt werden<sup>10)</sup>. Analoge  $\alpha,\omega$ -Cycloadditionen mit **3** sollten einen Zugang zum überbrückten [18]Annulen **4** eröffnen, wobei bei einem konzertierten Reaktionsablauf der ungewöhnliche und theoretisch aktuelle<sup>11)</sup> Fall eines 18-Elektronen-Übergangszustandes realisiert wäre.

Nach unseren Erfahrungen mit **1** und **2** schien es zweckmäßig, zuerst durch Substitution am Fünfring stabilisierte Derivate von **3** anzustreben und den Substitutionsgrad schrittweise über zweifache Anellierung, vier Phenyl- und zwei *tert*-Butylreste zu verringern. Die Synthesen wurden über das Kation **5**<sup>12)</sup> und die Lithium-Salze der entsprechenden Cyclopentadien-Derivate angegangen, da das von Vogel et al. beschriebene Bicyclo[5.4.1]dodecapentaen-4-on<sup>13)</sup> nicht zur Verfügung stand und da zudem Komplikationen bei der Kondensation mit CH-aciden Partnern zu erwarten waren. Nach vorausgehenden Befunden<sup>12,14)</sup> sowie auf Grund von Rechnungen<sup>15)</sup> durfte angenommen werden, daß bei prinzipiell sechs Angriffspunkten in **5** für nucleophile Reagenzien deutliche Präferenzen bestehen.

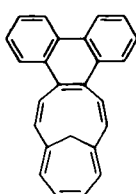
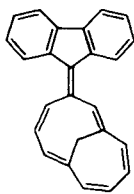
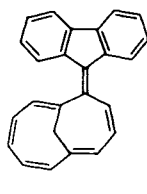
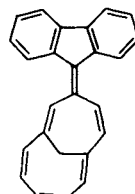
### 11,12;13,14-Dibenzo-1,6-methano- (**9**) und 11,12;13,14-Dibenzo-3,8-methanofidecen (**10**)

Bei der Umsetzung von **5** mit Lithium-fluorenylid (Ether,  $-30^\circ\text{C}$ ) entsteht ein laut DC- und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse sehr komplexes, luftempfindliches Produktgemisch, aus welchem durch wiederholte Chromatographie unter erheblichem Substanzverlust drei Dihydrofidecene isoliert werden: das ölige, unsymmetrisch verknüpfte **6** und die kristallisierten, symmetrisch verknüpften *cis/trans*-Isomeren **7/8**. Die Anknüpfung an **5** ergibt sich aus den Folgeprodukten (s. u.) und den <sup>1</sup>H-NMR-Daten, wobei letztere jedoch nur bei **7/8** zweifelsfrei sind. Deren Unterscheidung basiert vor allem auf der Größe der  $J_{4,9}$ -Kopplung (3.5 bzw. 10.5 Hz) und auf anisotropen Einflüssen des Fluorenylrestes auf die benachbarten Protonen des Elfringes, speziell auf 4-H in **7** sowie 2(6)-H und 3(5)-H in **8**.

Die *s-cis*- bzw. *s-trans*-Vorzugskonformationen von **7** und **8** lassen auch verstehen, weshalb **8**, nicht aber **7** von Chloranil ( $\text{CCl}_4$ ;  $80^\circ\text{C}$ ) oder Triphenylmethyltetrafluorborat ( $\text{CHCl}_3$ ;  $60^\circ\text{C}$ )/Triethylamin oxidiert wird. In **7** sollte die Hydridablösung an C-4 sterisch sehr behindert sein. Unter diesen Bedingungen entsteht einheitlich



aus **6** das rote kristallisierte unsymmetrische **9**, aus **8** das gelbe kristallisierte symmetrische Dibenzofidecen **10**. Daß auf der Stufe der Hydrid-Eliminierung keine Skelettumlagerung – z. B. zu **14** – abgelaufen ist, wird u. a. dadurch bestätigt, daß nach Ozonolyse von **9** und **10** Fluorenon als Spaltprodukt gefunden wird. Dementsprechend ergibt die Protonierung von **9/10** konjugate Säuren, welche zwar nicht rein isoliert, durch die UV/VIS- und (bei **9**)  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aber klar als **11/12**, Fluorenyl-Derivate des Kations **5**<sup>16</sup>), ausgewiesen sind. Bemerkenswert ist der große Basizitätsunterschied zwischen **9** und **10**: Während **9** z. B. von  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ,  $\text{HClO}_4$ /Ethanol oder  $\text{HBF}_4$ /Ether glatt protoniert wird, braucht es bei **10** das wesentlich stärkere Agens konz. Schwefelsäure/Eisessig<sup>17</sup>).

**14****15****16****17**

Von diesem Unterschied kann man Gebrauch machen, um **9/10** ohne verlustreiche Isolierung bzw. Trennung der Vorstufen **6–8** herzustellen. Dazu wird das Rohprodukt-Gemisch direkt mit Chloranil oxidiert und **9** aus dem chromatographisch nicht trennbaren Gemisch mit **10** als Tetrafluoroborat **11** abgetrennt. Mit Triethylamin wird **9** praktisch verlustfrei wiedergewonnen. Bei der DC-Analyse vor bzw. nach Abtrennung von **9** findet sich kein Hinweis auf ein weiteres farbiges Produkt bzw. Positionsisomeres von **9/10**.

Die Spektren von **10** belegen die Konstitution. Der  $\text{M}^+$ -Peak ist wie üblich in solchen durchkonjugierten Molekülen auch der Basispeak. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht in den Teilspektren dem des Dibenzossequifulvalens<sup>18</sup>) und 9,9'-Bifluorenylidens<sup>19</sup>) bzw. des Bicyclo[5.4.1]dodecapentaen-4-ons<sup>13</sup>). Das Signal bei tiefstem Feld liegt mit  $\tau = 1.75$  für die 4(5)-Protonen des Phenanthren-Systems von **14** deutlich zu hoch<sup>20</sup>). Für das durch Elementanalyse und Massen-Spektrum als Isomeres von **10** ausgewiesene **9** ist die  $^1\text{H-NMR}$ -Zuordnung insoweit eindeutig, als von den Positionsisomeren zwei (**15**, **17**) ausgeschlossen sind. Bei diesen, für deren Bildung hohe Bindungslagerungsenergien gefordert werden<sup>15</sup>), müßte im olefinischen Bereich ein – nicht registriertes – Ein-Proton-Singulett auftreten. Zudem würde bei ihnen eine Erklärung für die erhebliche Verschiebungsdifferenz von 6'-H und 3''-H ( $\Delta\tau = 0.6$  ppm) (in **9**) schwerfallen. Bei unvollständiger Auflösung im Olefinbereich spricht gegen **16** und für **9** die ansonsten weitgehende Ähnlichkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit **29b** (s. u.).

Mit  $\lambda_{\text{max}}$  (Cyclohexan) = 399 nm ( $\epsilon = 20200$ ) für **10** beträgt die bathochrome Verschiebung gegenüber dem um zwei  $\pi$ -Bindungen ärmeren Dibenzossequifulvalen **13** ( $\lambda_{\text{max}}$  in Cyclohexan = 373 nm,  $\epsilon = 24000$ ) 26 nm. Das längstwellige Maximum von **9** (488 nm,  $\epsilon = 23000$ , Cyclohexan) ist um weitere 89 nm rotverschoben (s. Abb. 1). Am Modell wird ersichtlich, daß **10** die sterische Kompression zwischen 1(10)-H und 3''(6')-H ohne sonderliche Verdrillung um die zentrale Doppelbindung durch leichte Wellung im

Elfringteil wirksam mindern kann. Bei **9** hingegen scheint eher eine drastische Verdrillung notwendig, um die massive Spannung zwischen 2-H und 3''-H zu vermeiden. Die größere Zersetzlichkeit und die höhere Basizität von **9** passen in dieses Bild.

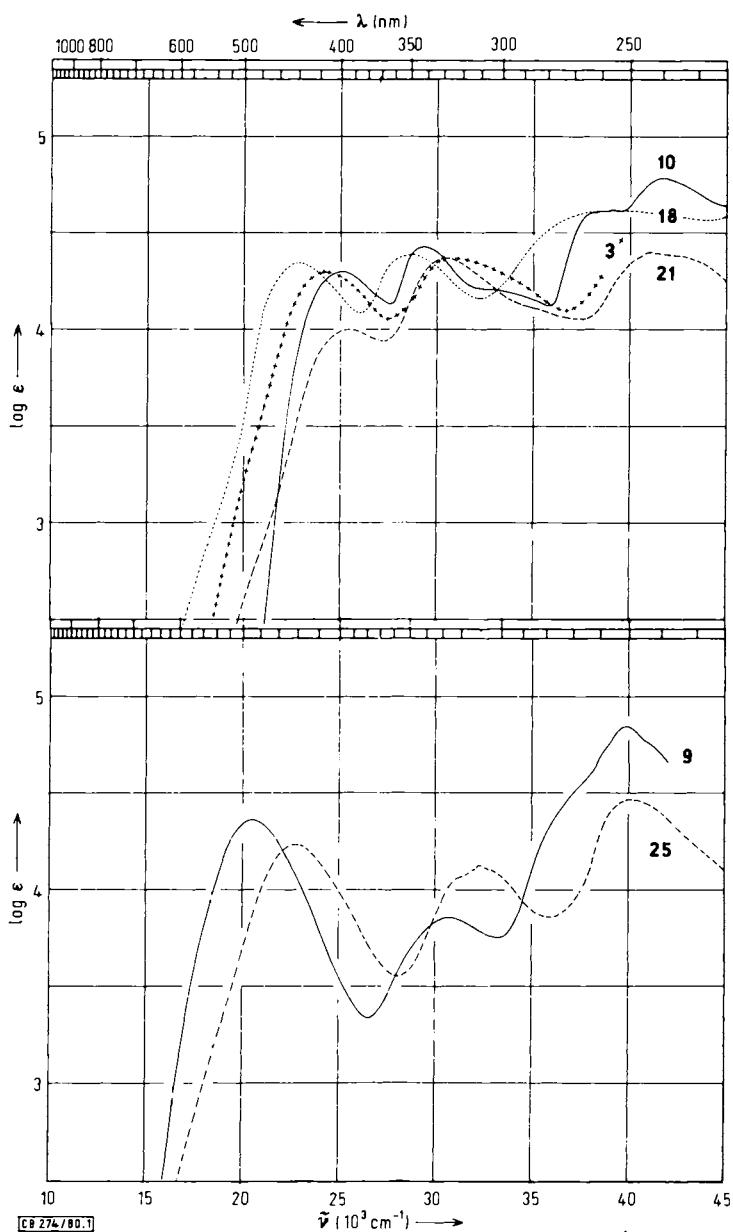
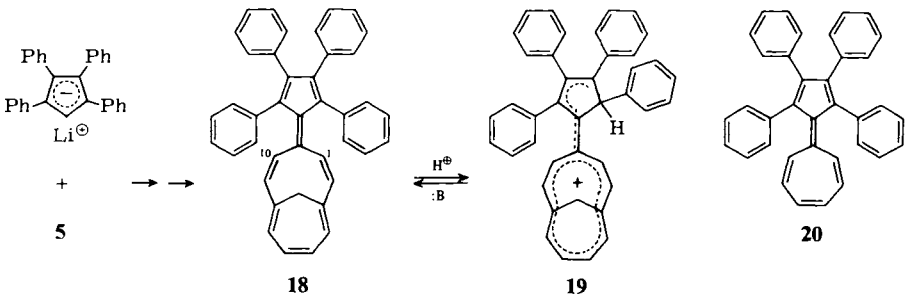


Abb. 1. Elektronenspektren (Cyclohexan) von **3** (· · · · ·), **10** (—), **18** (· · · · ·) und **21** (-----) (oben) sowie **9** (—) und **25** (-----) (unten)

### 11,12,13,14-Tetraphenyl-3,8-methanofidecen (**18**)

Das im Fünfring immer noch persubstituierte, zur  $\alpha,\omega$ -Cycloaddition schwerlich fähige Tetraphenyl-Derivat **18** gewinnt man aus **5** und Lithiumtetraphenylcyclopentadienid. Das Rohprodukt ist derart komplex (DC,  $^1\text{H-NMR}$ ), daß keine Dihydrovorstufe chromatographisch rein isoliert werden konnte. Daher wurde es ohne Vorreinigung mit Chloranil oxidiert (sied.  $\text{CCl}_4$ ). Nach zweimaliger Chromatographie und Kristallisation aus  $\text{CCl}_4$  wird das braunrote **18** mit 2–3% Ausb. gewonnen. Es ist thermisch relativ stabil (Schmp. 229–232°C), aber  $\text{O}_2$ -empfindlich. Bei einer Ausbeute von 2–3% an isoliertem Produkt kann vermutet werden, daß unsymmetrische Isomere von **18** wiederum reaktiver sind und nicht überlebt haben. Hinzu könnte kommen, daß unter den gegebenen Bedingungen nur schwer oxidierbare bzw. leicht polymerisierende Dihydrofidecene vorlagen.



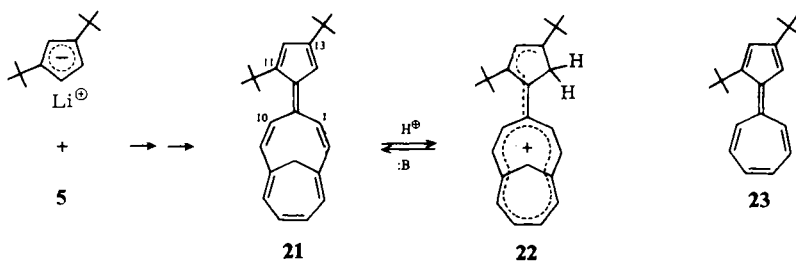
Beim Vergleich mit dem zugehörigen Sesquifulvalen **20**<sup>18)</sup> ( $\lambda_{\text{max}}$  in Cyclohexan = 459 nm,  $\epsilon = 22000$ ) fällt auf, daß die längstwellige UV/VIS-Bande von **18** ( $\lambda_{\text{max}}$  in Cyclohexan = 439 nm,  $\epsilon = 22200$ ) bei praktisch gleicher Extinktion um 20 nm kürzerwellig ist (s. Abb. 1). Es könnte durchaus sein, daß die stärkere sterische Behinderung zwischen 1(10)-H und den nächstliegenden Phenylresten deren Konjugation mit dem Gerüst verringert. Anders als im Falle der Siebenringprotonen bei **20** sind in **18** jedenfalls alle Elfringprotonen durch die Benzolringe anisotrop abgeschirmt. **18** ist stärker basisch als **10** und wird in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{HClO}_4$ /Ethanol rasch und einheitlich ( $^1\text{H-NMR}$ ) unter Farbvertiefung von braunrot nach dunkelblaugrün zu **19** protoniert. Wenig nucleophile Basen setzen **18** wieder frei. Die gegenüber **11/12** ausgedehntere Ladungsverteilung in **19** ist typisch im Elektronenspektrum und in den  $^1\text{H-NMR}$ -Verschiebungen manifestiert.

Die im Vergleich mit der analogen konjugaten Säure von **20** ( $\lambda_{\text{max}}$  in  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$  = 576 nm) jetzt sehr viel weiter in den VIS-Bereich reichende Absorption von **19** [ $\lambda_{\text{max}}$  in  $\text{HClO}_4$ /Ethanol/Wasser (28:60:12) = 610 ( $\epsilon = 24400$ ), 400 (14500), 316 (31700), 267 (31200), 230 nm (29100)] ist mit der oben gegebenen Deutung der vergleichsweise kurzwelligen Absorption von **18** in Einklang.

### 11,13-Di-*tert*-butyl-3,8-methanofidecen (**21**)

Ein einfacheres, noch beständiges und vor allem zur  $\alpha,\omega$ -Cycloaddition fähiges Derivat von **3** wurde mit dem 11,13-Di-*tert*-butyl-Derivat **21** angestrebt. Aus **5** und 1,3-Di-

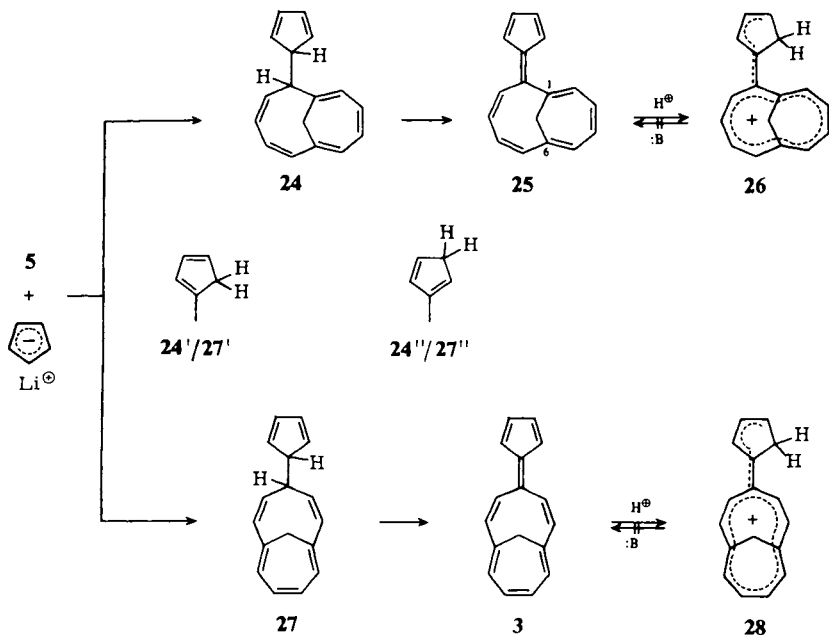
*tert*-butylcyclopentadien<sup>21)</sup> in Ether/THF entsteht ein Produktgemisch, welches in siedendem CCl<sub>4</sub> durch Chloranil auffallend langsam oxidiert wird. Nach chromatographischer Vorreinigung kristallisiert bei -30°C aus *n*-Hexan das rotbraune **21** (Schmp. 127–132°, 5,5–6%); es ist thermisch immerhin so stabil, daß es sich im Hochvakuum bei 100°C mit nur geringer Zersetzung sublimieren läßt. Bei einem gegenüber dem Sesquifulven **23** ( $\lambda_{\max}$  in Ethanol = 372 nm<sup>22)</sup>) um 21 nm bathochrom verschobenen längstwelligsten UV-Maximum von 393 nm (Cyclohexan,  $\epsilon$  = 9900) bedingt der langsame Abfall der Absorptionskurve die tiefe Farbigkeit (s. Abb. 1). Die Verknüpfung an C-4 in **5** ist durch die zwei AB-Quartetts im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum für 1-, 2-H und 9-, 10-H gesichert. In HClO<sub>4</sub>/Ethanol addiert **21** das Proton bevorzugt an C-14 zum Kation **22** ( $\lambda_{\max}$  = 564 nm). Die bathochrome Verschiebung ist mit 171 nm – zufällig – gleich groß wie bei **18/19**. Auch die mit der Ladungsdelokalisierung in **22** verbundenen Änderungen der <sup>1</sup>H-chemischen Verschiebungen entsprechen denen in **19**.



### 1,6-Methano- (**25**) und 3,8-Methanofidecen (**3**)

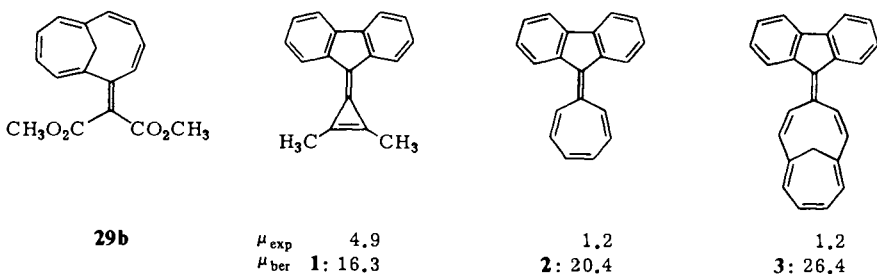
Erwartungsgemäß heikel ist die Herstellung des Grundgerüsts **3** aus **5** und Lithiumcyclopentadienid. Bei der Chromatographie eines bei -25°C durchgeführten Ansatzes werden zwei Dihydrofidecene getrennt, bei denen es sich laut <sup>1</sup>H-NMR-Analyse jedoch nicht um Positionsisomere (z. B. **24/27**), sondern um die durch [1,5]-H-Verschiebungen aus **24** entstandenen Tautomeren **24'/24''** handelt. Dementsprechend tritt bei der Chloranil-Oxidation laut DC und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum mit **25** auch nur ein einziges Fidecen auf. Chromatographisch reine, verdünnte (ca. 10<sup>-3</sup>M) Lösungen von **25** sind bei 0°C unter Schutzgas über längere Zeit beständig; alle Versuche zur Kristallisation bei tiefen Temperaturen haben aber nur zu polymerem Material geführt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (220 MHz) ist im olefinischen Bereich nicht völlig aufgelöst, läßt indes – vor allem im Vergleich mit dem Spektrum des Bis(methoxycarbonyl)hendecafulvens **29b** – wenig Zweifel an der Konstitution **25**. Für das in Abb. 1 skizzierte Elektronenspektrum ( $\lambda_{\max}$  = 440 nm,  $\epsilon$  = 17200) wurden die Konzentrationen der Lösungen dampfdruckosmometrisch bestimmt.

Das Isomere des C-4-Angriffs, **27**, bzw. seine Tautomeren **27'/27''** treten in einem bei +40°C unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführten und analysierten Ansatz mit 19% neben **24'/24''** (81%) auf. Dieses Gemisch kann mit Chloranil unter großen Verlusten zu **25** und **3** dehydriert werden, wobei **27** (bzw. seine Tautomeren **27'/27''**) in siedendem CCl<sub>4</sub> mindestens 7mal langsamer mit Chloranil reagieren als **24** (bzw. **24'/24''**). Einmal gebildetes **3** reagiert – im Gegensatz zu **25** – unter diesen Bedingungen nicht nennenswert weiter. Unter Preisgabe von **25** ließen sich auf diese Weise reine



$\text{CCl}_4$ -Lösungen von **3** herstellen und spektroskopisch vermessen. Kristallisation ist wiederum nicht gelungen. Durch das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, insbesondere durch das AA'BB'-System bei  $\tau = 3.30$  und  $3.59$ , ist die Konstitution **3** zweifelsfrei belegt. Die Rotverschiebung des längstwelligen UV-Maximums ( $415\text{ nm}$ ) gegenüber dem des Sesquifulvalens **2** liegt mit  $24\text{ nm}$  ähnlich wie bei **10/13** ( $26\text{ nm}$ ) und **21/23** ( $21\text{ nm}$ ). Das nur qualitativ registrierte UV/VIS-Spektrum ist in Abb. 1 mit der Annahme  $\epsilon_{415} = 20000$  eingezeichnet.

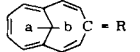



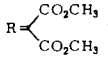



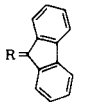


Bei einer früheren systematischen  $^{13}\text{C-NMR}$ -Studie war bereits auf den typisch „fulvalenoid-olefinischen“ Charakter des Dibenzofidencens **10** hingewiesen worden<sup>7)</sup>. Dies bedeutet, daß an den Fünfring-Kohlenstoffatomen durchschnittlich eine etwas höhere  $\pi$ -Elektronendichte besteht, die Ladungstrennung bzw. das resultierende Dipolmoment (exp.  $1.2\text{ D}$ ) indes gering sind. Im Vergleich der für die Dibenzo-Derivate von





**1**, **2** und **3** experimentell ermittelten<sup>23)</sup> bzw. für die ebenen, hypothetischen Dipole (völlige Ladungstrennung) der Grundgerüste **1**, **2** und **3** berechneten Momente wird deutlich, daß sich der Anstieg der Bindungslokalisierung von **1** zu **2** bei **3** eher noch fortsetzt. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang sind die chemischen Verschiebungen der Brücken-Methylen-Protonen ( $H_a$ ,  $H_b$ ) in der Reihe der in Tab. 1 nach absteigendem  $\tau_{H_b}$ -Wert aufgelisteten Elftringverbindungen. Bei insgesamt ähnlichen  $\tau_{H_a}$ -Werten dürften vor allem die erheblich variierenden  $\tau_{H_b}$ -Werte den unterschiedlichen Einfluß des diamagnetischen Kreisstroms manifestieren.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen der Brücken-CH<sub>2</sub>-Protonen

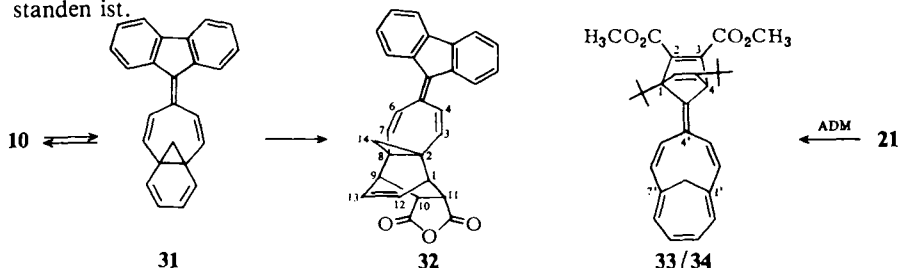
	$\tau_{H_a}$	$\tau_{H_b}$	$\Delta\delta$	Lit.
$R^{\oplus}H$ <b>5</b>	10,3	11,8	-1,5	12)
$R^{\oplus}OH$	10,2	10,6	-0,4	13)
 <b>22</b>	10,1	10,6	-0,5	
 <b>19</b>	10,1	10,55	-0,45	
R=O	9,96	8,32	1,64	13)
	9,69	7,8	1,89	26)
 <b>29a</b>	9,9	7,2	2,7	14)
 <b>18</b>	10,0	6,8	3,2	
 <b>21</b>	10,2	6,8	3,4	
 <b>3</b>	9,49	6,54	2,95	
 <b>10</b>	9,8	6,45	3,35	
	10,35	6,4	3,95	12)
 <b>30</b>	9,79	6,28	3,51	25)
R=R	9,31	6,25	3,06	27)

Auch nach diesem Kriterium reihen sich die Fidecene zwischen den Extremen des  $10\pi$ -Kations **5**<sup>24)</sup> und des Olefins **30**<sup>25)</sup> unterhalb der polar substituierten Hendecacul-

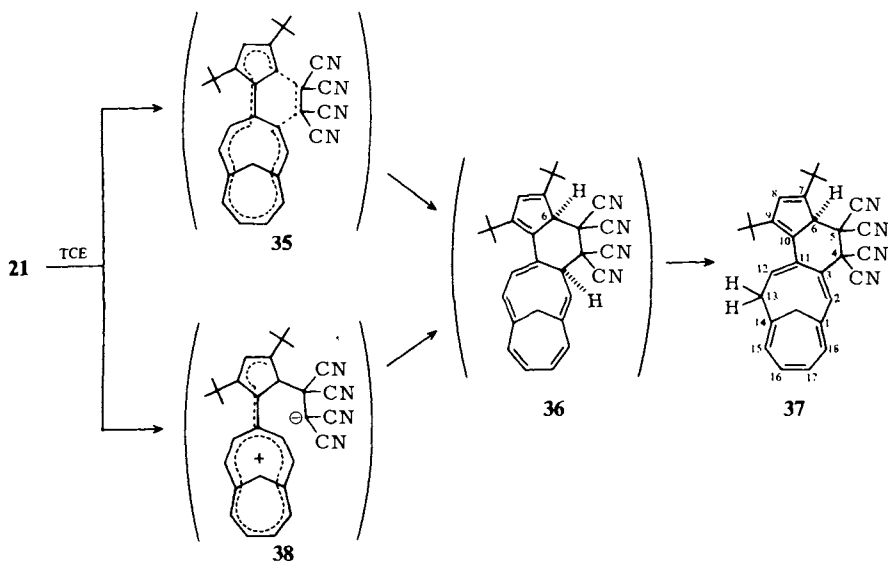
vene ein. Für die nicht-symmetrisch verknüpften Fidecene (**9**, **25**) und Hendecacfulvene (**29b**) gilt eine ganz analoge Abstufung.

### Cycloadditionen mit **10** und **21**

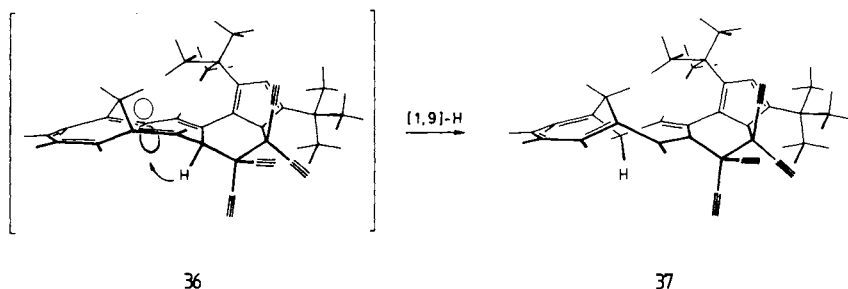
Der theoretisch aktuelle Aspekt in der Chemie der gekreuzt-konjugierten Fulvalene des Typs **1**, **2** und **3** ist die eingangs angesprochene Regio- und Periselectivität bei Cycloadditionen. Synthetisch-präparative Ziele waren speziell mit dem  $\alpha,\omega$ -Additionstyp verknüpft, bei dem sämtliche  $\pi$ -Elektronen des Fulvalen-Gerüsts in Anspruch genommen werden. Wie sich ein Fidecen verhält, wenn der Pentafulventeil für eine Cycloaddition nicht zur Verfügung steht, sollte mit der Umsetzung von **10** mit Maleinsäureanhydrid eruiert werden. **10** setzt sich bei  $140^\circ\text{C}$  (Brombenzol) langsam um, wobei laut DC und  $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle lediglich ein Addukt (1:1, MS) gebildet wird. Nach den UV- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren handelt es sich um **32**, welches vermutlich über die valenztautomere Form **31** durch Angriff an der Methylen-Gruppe abgewandten Seite entstanden ist.



Stellvertretend für **3** wurde das stabilere und besser zugängliche **21** eingesetzt. Mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM) reagiert es in siedendem Benzol zu einem 6:4-Gemisch zweier stereoisomerer 1:1-Addukte, denen in Analogie zum röntgeno-



graphisch gesicherten ADM-Addukt an **23**<sup>28)</sup> die aus einer [4 + 2]-Addition an jeweils eine der beiden verschiedenen Seiten des Pentafulventeils resultierenden *cis/trans*-Strukturen **33/34** zugeschrieben werden. Tetracyanethylen (TCE) wird von **21** schon bei 20 °C praktisch momentan unter Farbaufhellung von tiefrot nach gelb addiert. Das quantitativ isolierte gelbe, kristallisierte 1:1-Addukt ist auch in polaren Medien wie z. B. DMSO stabil, d. h. anders als bei vielen Fulven- bzw. Fulvalen-TCE-Addukten findet keine Rückdissoziation statt. Diese zuerst einmal überraschende Stabilität wird an Hand der aus den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren abgeleiteten Konstitution **37** verständlich, in welcher allerdings die Stereochemie an C-6 noch offen bleiben mußte. **37** ist formal das Ergebnis einer  $\alpha,\omega$ -Cycloaddition an **21** zu **36** und einer nachfolgenden [1,9]-H-Wanderung. Solche [1,9]-sigmatropen Verschiebungen sind bekannt, wurden aber bei wesentlich höherer Temperatur beobachtet<sup>29)</sup>. Am Modell sind die Selektivität und die ungewöhnliche Leichtigkeit dieser [1,9]-H-Verschiebung unter der Annahme verständlich, daß die Addition von TCE in **21** an C-3 *cis* zur Methylenbrücke erfolgt. An der Konkavseite sind dann die stereoelektronischen Verhältnisse für eine Wechselwirkung des wandernden Wasserstoffs mit dem gegenüber liegenden C-13-p-Orbital ideal. Auf der Konvexseite scheint eine solche [1,9]-Wanderung praktisch ausgeschlossen. Die Umwandlung **36**  $\rightarrow$  **37** dürfte energetisch noch davon profitieren, daß laut Modell die sterischen Verhältnisse für die p,p-Überlappung im Pentaen-Teil des Elfringes bei **36** ungünstiger sind als bei **37**.



Die Röntgenstrukturanalyse hat die spektroskopische Analyse für **37** bestätigt und die Stereochemie an C-6 gesichert: 6-H ist auf der konkaven Seite plaziert (s. Abb. 2). Damit steht fest, daß in **36** die beiden tertiären Wasserstoffe *cis*-orientiert waren. Da die Näherung, in welcher die Fulvalene (u. a. **1**, **2**) als  $\sigma$ -überbrückte lineare Polyene betrachtet werden, die bislang berechneten HOMO-Symmetrien korrekt wiedergibt<sup>30)</sup>, wäre in der Tat die konzertierte suprafaciale [ $\pi 16_s + \pi 2_s$ ]-Addition (**35**) „symmetrienerlaubt“<sup>11)</sup>. Vorsicht hinsichtlich dieser Klassifizierung ist aber schon wegen der abweichenden Addition von ADM zu **33/34** am Platze. Zugunsten eines eventuell nicht-konzertierten Verlaufs (**38**) sei daran erinnert, daß bei einigen TCE-Additionen an Derivate des Sesquifulvalens (**2**)<sup>31)</sup> und Fulvens<sup>32)</sup> die  $\alpha,\omega$ -Addukte über kinetisch begünstigte [4 + 2]-Addukte gebildet worden waren. Ein Dipol im Sinne von **38** war bei einem Derivat des Calicens (**1**) schon früh direkt identifiziert worden<sup>4)</sup>.

Mit dem Addukt **37** ist gezeigt, daß für **3** wie bei **1**, **2** und auch dem Heptafulvalen<sup>8)</sup> über die  $\alpha,\omega$ -Cycloaddition eine angulare Anellierung im Sinne von **4** möglich ist.

### Röntgenstrukturanalyse des Adduktes 37

Den durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Aufbau von **37** mit der Bezeichnung der Atome zeigt Abb. 2. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tab. 2, die besten Ebenen durch Atomgruppen und ihre Interplanarwinkel in Tab. 3 angegeben. Kurze intramolekulare Abstände zwischen den Wasserstoffatomen (H 8... H 292 206 pm, H 191... H 312 217 pm, H 8... H 263 220 pm, H 293... H 313 221 pm und H 12... H 131 224 pm) finden sich vor allem im Bereich der raumerfüllenden *tert*-Butylgruppen.

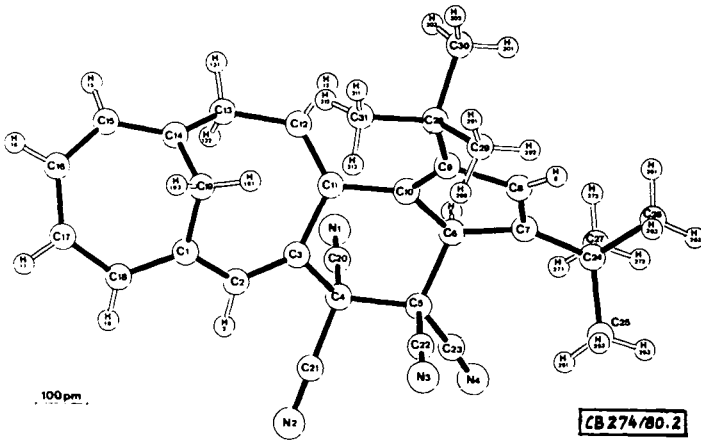


Abb. 2. Struktur von **37**

Die Bindungsabstände des ebenen Cyclopentadienrings (zwei wenig verkürzte Einfachbindungen von 152 pm, eine kurze Einfachbindung von 146 pm zwischen zwei Doppelbindungen von 134 pm) deuten auf eine geringe Wechselwirkung mit dem Elf-ring.

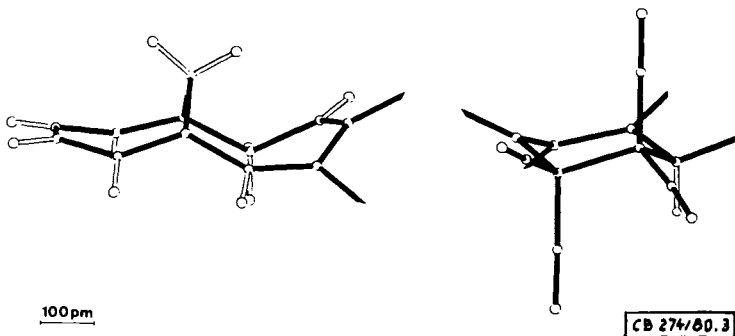


Abb. 3. Konformation des Methanocycloundecapentaen- und des Cyclohexanrings in **37**

Der zweifach anellierte Cyclohexanring (Abb. 3 und Ebene VII, Tab. 3) hat eine etwas verzerrte Sesselkonformation. Am meisten weichen die Torsionswinkel an C3 – C11 und an C10 – C11 mit 47° bzw. 49° von den 60°-Werten eines idealen Sessels

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel mit Standardabweichungen

a) Bindungslängen (pm)			
C(1)-C(2)	143,7(4)	C(1)-C(18)	137,3(4)
C(1)-C(19)	148,2(4)	C(2)-C(3)	135,0(3)
C(3)-C(4)	153,4(3)	C(3)-C(11)	150,3(3)
C(4)-C(5)	159,5(3)	C(4)-C(20)	148,2(4)
C(4)-C(21)	147,1(4)	C(5)-C(6)	155,5(3)
C(5)-C(22)	146,9(4)	C(5)-C(23)	147,4(4)
C(6)-C(7)	151,6(3)	C(6)-C(10)	152,1(3)
C(7)-C(8)	132,8(4)	C(7)-C(24)	151,7(3)
C(8)-C(9)	146,3(4)	C(9)-C(10)	134,9(3)
C(9)-C(28)	152,5(4)	C(10)-C(11)	147,8(3)
C(11)-C(12)	132,8(4)	C(12)-C(13)	149,9(4)
C(13)-C(14)	151,0(4)	C(14)-C(15)	135,2(4)
C(14)-C(19)	147,6(4)	C(15)-C(16)	142,5(5)
C(16)-C(17)	135,4(5)	C(17)-C(18)	141,5(4)
C(20)-N(1)	114,2(4)	C(21)-N(2)	113,6(4)
C(22)-N(3)	113,5(4)	C(23)-N(4)	113,5(4)
C(24)-C(25)	152,9(4)	C(24)-C(26)	152,4(4)
C(24)-C(27)	152,6(4)	C(28)-C(29)	151,5(4)
C(28)-C(30)	154,6(5)	C(28)-C(31)	150,6(4)

b) Bindungswinkel (Grad)			
C(2)-C(1)-C(18)	121,5(2)	C(2)-C(1)-C(19)	121,0(2)
C(18)-C(1)-C(19)	117,0(2)	C(1)-C(2)-C(3)	129,3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	118,2(2)	C(2)-C(3)-C(11)	129,9(2)
C(4)-C(3)-C(11)	111,8(2)	C(3)-C(4)-C(5)	112,6(2)
C(3)-C(4)-C(20)	108,6(2)	C(3)-C(4)-C(21)	112,5(2)
C(5)-C(4)-C(20)	108,2(2)	C(5)-C(4)-C(21)	107,0(2)
C(20)-C(4)-C(21)	107,7(2)	C(4)-C(5)-C(6)	109,1(2)
C(4)-C(5)-C(22)	108,6(2)	C(4)-C(5)-C(23)	105,8(2)
C(6)-C(5)-C(22)	109,7(2)	C(6)-C(5)-C(23)	113,9(2)
C(22)-C(5)-C(23)	109,6(2)	C(5)-C(6)-C(7)	118,0(2)
C(5)-C(6)-C(10)	108,7(2)	C(7)-C(6)-C(10)	104,7(2)
C(6)-C(7)-C(8)	105,4(2)	C(6)-C(7)-C(24)	128,4(2)
C(8)-C(7)-C(24)	125,9(2)	C(7)-C(8)-C(9)	114,1(2)
C(8)-C(9)-C(10)	107,2(2)	C(8)-C(9)-C(28)	117,8(2)
C(10)-C(9)-C(28)	135,0(2)	C(6)-C(10)-C(9)	108,5(2)
C(6)-C(10)-C(11)	118,8(2)	C(9)-C(10)-C(11)	132,7(2)
C(3)-C(11)-C(10)	113,3(2)	C(3)-C(11)-C(12)	124,1(2)
C(10)-C(11)-C(12)	122,5(2)	C(11)-C(12)-C(13)	127,2(2)
C(12)-C(13)-C(14)	115,0(2)	C(13)-C(14)-C(15)	123,8(3)
C(13)-C(14)-C(19)	118,3(2)	C(15)-C(14)-C(19)	116,8(3)
C(14)-C(15)-C(16)	123,2(3)	C(15)-C(16)-C(17)	124,2(3)
C(16)-C(17)-C(18)	125,8(3)	C(1)-C(18)-C(17)	122,7(3)
C(1)-C(19)-C(14)	98,9(2)	C(4)-C(20)-N(1)	178,5(3)
C(4)-C(21)-N(2)	178,6(3)	C(5)-C(22)-N(3)	179,8(4)
C(5)-C(23)-N(4)	175,3(3)	C(7)-C(24)-C(25)	111,9(2)
C(7)-C(24)-C(26)	109,4(2)	C(7)-C(24)-C(27)	110,4(2)
C(25)-C(24)-C(26)	107,2(2)	C(25)-C(24)-C(27)	110,3(2)
C(26)-C(24)-C(27)	107,6(2)	C(9)-C(28)-C(29)	109,7(3)
C(9)-C(28)-C(30)	107,7(2)	C(9)-C(28)-C(31)	115,9(2)
C(24)-C(28)-C(30)	107,6(3)	C(29)-C(28)-C(31)	108,6(2)
C(30)-C(28)-C(31)	107,1(3)		

c) Torsionswinkel (Grad)			
Der Torsionswinkel um die Bindung J-K ist als der Winkel definiert, um den die Bindung K-L aus der IJK-Ebene gedreht werden muss. Er ist positiv, wenn man von IJ nach KL im Uhrzeigersinn drehen muss.			
I - J - K - L			
C(18)-C(1)-C(2)-C(3)	162,0(3)	C(19)-C(1)-C(2)-C(3)	-9,5(4)
C(2)-C(1)-C(18)-C(17)	-158,3(3)	C(19)-C(1)-C(18)-C(17)	13,5(4)
C(2)-C(1)-C(19)-C(14)	90,5(3)	C(18)-C(1)-C(19)-C(14)	-81,4(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-177,0(2)	C(1)-C(2)-C(3)-C(11)	-0,1(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-129,6(2)	C(11)-C(3)-C(4)-C(5)	53,0(3)
C(2)-C(3)-C(11)-C(10)	135,7(3)	C(2)-C(3)-C(11)-C(12)	-49,2(4)
C(4)-C(3)-C(11)-C(10)	-47,2(3)	C(4)-C(3)-C(11)-C(12)	127,9(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	-56,7(2)	C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	171,8(2)
C(4)-C(5)-C(6)-C(10)	52,9(2)	C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-124,3(2)
C(5)-C(6)-C(7)-C(24)	62,5(3)	C(5)-C(6)-C(10)-C(9)	128,4(2)
C(5)-C(6)-C(10)-C(11)	-52,1(3)	C(7)-C(6)-C(10)-C(11)	-179,1(2)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-178,5(3)	C(28)-C(9)-C(10)-C(11)	-0,8(5)
C(6)-C(10)-C(11)-C(3)	49,1(3)	C(6)-C(10)-C(11)-C(12)	-126,1(3)
C(9)-C(10)-C(11)-C(3)	-131,6(3)	C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	53,3(4)
C(3)-C(11)-C(12)-C(13)	6,8(4)	C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-178,6(2)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	68,4(4)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	172,4(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(19)	-20,1(4)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	151,0(3)
C(19)-C(14)-C(15)-C(16)	-16,6(5)	C(13)-C(14)-C(19)-C(11)	-84,4(3)
C(15)-C(14)-C(19)-C(11)	83,9(3)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-32,1(5)
C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	0,8(5)	C(16)-C(17)-C(18)-C(1)	32,3(5)

Tab. 3. Beste Ebenen durch Teile des Moleküls

## a) Abstand der Atome von den entsprechenden Ebenen (pm)

Die Atome in Klammern wurden nicht zur Berechnung der Ebenen verwendet.

I) Ebene durch die Atome C(15) C(16) C(17) C(18)									
C(15)	-0.14	C(16)	0.31	(C(1))	62.84	(C(14))	58.91		
C(17)	-0.31	C(18)	0.14	(H(15))	-51.62	(H(16))	-11.81		
				(H(17))	-17.25	(H(18))	-57.93		
II) Ebene durch die Atome C(1) C(14) C(15) C(18)									
C(1)	-0.97	C(14)	0.99	(C(2))	90.62	(C(13))	105.57		
C(15)	-0.75	C(18)	0.73	(C(16))	-55.01	(C(17))	-53.03		
				(C(19))	-88.27	(H(15))	46.82		
				(H(18))	54.15				
III) Ebene durch die Atome C(1) C(2) C(13) C(14)									
C(1)	-1.20	C(2)	0.84	(C(3))	64.13	(C(12))	118.54		
C(13)	-0.77	C(14)	1.14	(C(15))	-89.44	(C(18))	-97.44		
				(C(19))	89.04	(H(2))	-53.78		
				(H(131))	-5.76	(H(132))	-79.13		
IV) Ebene durch die Atome C(3) C(11) C(12)									
C(3)	0.00	C(11)	0.00	(C(2))	-78.38	(C(4))	112.34		
C(12)	0.00			(C(10))	11.67	(C(13))	-14.09		
				(H(12))	14.53				
V) Ebene durch die Brücke C(1) C(4) C(19)									
C(1)	0.00	C(14)	0.00	(C(2))	123.17	(C(13))	132.43		
C(19)	0.00			(C(15))	-119.97	(C(18))	-120.95		
				(H(191))	78.43	(H(192))	-78.35		
VI) Ebene durch den Cycloundecapentenring									
C(1)	31.06	C(2)	-26.27	(C(4))	-100.83	(C(10))	109.42		
C(3)	-24.78	C(11)	36.65	(C(19))	122.12	(H(2))	-77.48		
C(12)	19.65	C(13)	-49.40	(H(12))	52.08	(H(15))	-69.62		
C(14)	22.11	C(15)	-16.18	(H(16))	8.46	(H(17))	8.12		
C(16)	6.97	C(17)	9.23	(H(18))	-65.00	(H(131))	-58.77		
C(18)	-9.04			(H(132))	-136.36				
VII) Ebene durch den Cyclohexanring									
C(3)	-19.87	C(4)	25.30	(C(2))	-79.03	(C(7))	-30.22		
C(5)	-26.19	C(6)	22.87	(C(9))	-83.05	(C(12))	82.67		
C(10)	-18.58	C(11)	16.47	(C(20))	173.48	(C(21))	-21.75		
				(C(22))	-173.05	(C(23))	25.84		
				(H(6))	118.38				
VIII) Ebene durch den Cyclopentadienring									
C(6)	1.36	C(7)	-2.17	(C(5))	-113.36	(C(11))	0.48		
C(8)	2.13	C(9)	-1.06	(C(24))	4.87	(C(28))	-0.02		
C(10)	-0.26			(H(6))	81.27	(H(8))	0.65		

## b) Gleichungen der Ebenen (X, Y, Z in pm)

I)	0.5948	X	-	0.7281	Y	+	0.3407	Z	=	-175.92
II)	-0.2533	X	+	0.9620	Y	-	0.1016	Z	=	275.46
III)	0.7286	X	-	0.4866	Y	+	0.4821	Z	=	6.04
IV)	-0.0734	X	+	0.9764	Y	+	0.2031	Z	=	520.27
V)	0.6238	X	+	0.6253	Y	+	0.4690	Z	=	364.88
VI)	0.4943	X	-	0.8363	Y	+	0.2375	Z	=	-207.46
VII)	-0.4971	X	+	0.7636	Y	+	0.4119	Z	=	321.77
VIII)	-0.3919	X	+	0.4577	Y	+	0.7981	Z	=	343.88

## c) Winkel (Grad) zwischen den besten Ebenen

	I	II	III	IV	V	VI	VII
II	152.3						
III	17.8	134.6					
IV	133.3	20.4	115.5				
V	85.7	66.7	67.9	48.7			
VI	10.3	162.5	28.2	143.6	95.9		
VII	135.3	35.0	122.4	30.0	68.9	141.9	
VIII	107.1	62.7	97.1	50.4	65.4	112.8	29.2

ab. Diese Verzerrung ist auf die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome C3, C10 und C11 zurückzuführen, die auch den verkürzten C10–C11-Abstand von 148 pm und den C6–C10–C11-Winkel von  $119^\circ$  bedingen. Im Ring wird die Spannung durch die auffallend lange C4–C5-Bindung von 160 pm auf der Ringgegenseite ausgeglichen. Im Elfring (Abb. 3) sind die Kohlenstoffatome im Bereich der Doppelbindungen bis auf 3 pm (im Bereich der Methanogruppe bis auf 16 pm) koplanar und haben kleine Torsionswinkel (C–C=C–C Mittelwert der Beträge:  $13^\circ$ ), jedoch sind alle Ethenogruppen an den Einfachbindungen (Mittelwert aus den Beträgen der Torsionswinkel C=C–C=C:  $33^\circ$ ) gegeneinander verdreht. Das Ausmaß dieser Verdrillung beeinflusst in typischer Weise die Längen der Einfach- (142 bis 151 pm) und Doppelbindungen (133 bis 137 pm). Die Struktur des Cycloundecapentaens kann durch vier Ebenen (Ebene I–IV, Tab. 3) charakterisiert werden, welche untereinander Interplanarwinkel von  $116$ – $152^\circ$  aufweisen. Daraus resultiert eine verzerrte Sessel-Sessel-Wannen-Konformation. Fast senkrecht zu diesem Ring steht die Methanogruppe, welche die beiden 225 pm entfernten Atome C1 und C14 überbrückt. Diese Brücke bildet den kleinen C1–C19–C14-Winkel von  $99^\circ$ . Durch diese starke Abwinkelung erhöht sich der p-Anteil der beiden kurzen Bindungen C1–C19 und C14–C19 von 148 pm Länge<sup>33</sup>). Der Elfring weist angenähert  $C_s$ -Symmetrie (Spiegelebene durch die Atome C11, C19 und mitten durch die Bindung C16–C17) auf. Die Lageabweichungen der Kohlenstoffatome (außer C3 und C12) zur Spiegelsymmetrie betragen nur 4–9 pm. Nur C12 kann nicht mit dem gespiegelten Atom C3 (Abweichung 58 pm) zur Deckung gebracht werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft danken wir für großzügige Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Bock-Monoskop, nicht korrigiert. – Elementanalysen: Analytische Abteilung des Chemischen Laboratoriums und Institut für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br. – UV: Zeiss RPQ 20 und DMR 21. – IR: PE 125, PE 221 und Infracord (es werden nur einzelne wichtige Banden aufgeführt). –  $^1\text{H-NMR}$ : Varian A-60, Varian HA-100, Varian HR-220, Bruker WM 250 ( $\tau$ -Werte; wenn nicht anders bezeichnet, sind die 60 bzw. 100 MHz-Daten angegeben). –  $^{13}\text{C-NMR}$ : Varian XL-100/15, Bruker WM 250 ( $\delta_{\text{TMS}} = 0$ ; die durch \* markierten Signale sind vertauschbar). – MS: Varian-MAT CH-4. – Dampfdruckosmometrische Messungen: Gerät der Fa. Knauer, Berlin; Eichkurve mit Benzil. – Dipolmoment: DM 01 der Fa. WTW Weilheim. – Sämtliche Experimente wurden unter Reinstickstoff in entgasten wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Wegen der Sauerstoffempfindlichkeit praktisch aller Verbindungen sollten die Trägermaterialien für die chromatographischen Trennungen sorgfältig von Sauerstoff befreit werden.

6-(9-Fluorenyl)bicyclo[5.4.1]dodeca-2,4,7,9,11-pentaen (6) und cis,trans-4-(9-Fluorenyl)bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen (7/8): Zu 8.0 mmol n-Butyllithium in 7 ml Ether werden 1.34 g (8.0 mmol) Fluoren in 20 ml Ether getropft. Es wird 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Verdünnen mit 20 ml Tetrahydrofuran (THF) werden 1.67 g (6.9 mmol) **5**<sup>12</sup> bei  $-30^\circ\text{C}$  in kleinen Portionen zugegeben. Anschließend wird langsam auf  $0^\circ\text{C}$  erwärmt und 1 h bei dieser Temp. und 1 h bei  $35^\circ\text{C}$

gerührt, mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchloridlösung gewaschen, die org. Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. eingeengt. Aus dem roten, öligen Rückstand läßt sich im Hochvak. bei maximal  $50^\circ\text{C}$  überschüss. Fluoren weitgehend absublimieren. Bei der Chromatographie über Kieselgel (Merck 0.05–0.2,  $50 \times 3.5$  cm) mit Cyclohexan/Benzol (9:1) entsteht neben mehreren farblosen bis schmutzigen Zonen nur eine sehr breite, rote Zone, die laut  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse **6**, **7** und **8** (insgesamt ca. 1.2 g, 47%) enthält. Sie wird in mehreren Fraktionen aufgefangen, wobei laut  $^1\text{H-NMR}$ -Kontrolle **6** vor **8** und **7** eluiert wird. Je nach Reinheit der einzelnen Fraktionen wird eventuell mehrfach unter gleichen Bedingungen nachchromatographiert.

**6:** Rotes Öl, das nicht kristallisiert werden konnte und daher nur durch die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten charakterisiert wurde:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.1 - 4.8$  (m), 5.05 (d, 12-H), 5.4–6.0 (m), 8.8 (d, 12-H);  $J_{12,12} = 11$  Hz.

**7:** Gelbe Kristalle, Schmp.  $189.5 - 191.5^\circ\text{C}$  (Essigester). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 323 (3700), 303 (9900), 292 (7700), 279 (16600, sh), 256 nm (52400). – IR (KI): 3067, 3012, 2941, 2890, 1605,  $1560\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.25 - 3.0$  (m, 1'- bis 8'-H), 3.3 (m, 9-, 10-H), 3.7 (m, 8-, 11-H), 3.8 (d, 2-, 6-H), 5.1 (m, 4-H), 5.5 (dd, 3-, 5-H), 5.7 (d, 9'-H), 6.35 (d, 12-H), 9.8 (d, 12-H);  $J_{2,3} = J_{5,6} = 11.5$ ,  $J_{3,4} = J_{4,5} = 6$ ,  $J_{4,9'} = 3.5$ ,  $J_{12,12} = 11.5$  Hz. – MS (70 eV):  $m/e = 320$  (10%), 165 (18), 155 (100), 129 (9), 115 (10).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}$  (320.4) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 93.07 H 6.78

**8:** Rotbraune Kristalle, Schmp.  $146.5 - 149.5^\circ\text{C}$  (Benzol/Petrolether). – UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 332 (3800), 303 (7900), 292 (7400), 279 (sh, 18900), 260 nm (51400). – IR (KI): 3012, 2907, 2857, 1608,  $1553\text{ cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.25 - 2.55$  (m, 1'-, 4'-, 5'-, 8'-H), 2.65–3.05 (m, 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 3.3 (m, 9-, 10-H), 3.5 (d, 2-, 6-H), 3.75 (m, 8-, 11-H), 5.05 (dd, 3-, 5-H), 5.8 (d, 9'-H), 6.3 (d, 12-H), 6.9 (q, 4-H), 9.3 (d, 12-H);  $J_{2,3} = J_{5,6} = 12$ ,  $J_{3,4} = J_{4,5} = 9.5$ ,  $J_{4,9'} = 10.5$ ,  $J_{12,12} = 11$  Hz. – MS (70 eV):  $m/e = 320$  (8%), 165 (18), 155 (100), 129 (11), 115 (11).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}$  (320.4) Ber. C 93.71 H 6.29 Gef. C 94.67 H 5.23

*9-(Bicyclo[5.4.1]dodeca-3,5,7,9,11-pentaen-2-yliden)fluoren (11,12;13,14-Dibenzo-1,6-methanofidecen)* (**9**): Die Darstellung der Dibenzofidecene über die chromatographisch gereinigten Dihydroverbindungen **6** und **8** erwies sich wegen der hohen Substanzverluste als unzureichend. Bewährt hat sich folgendes Vorgehen: Das Isomerengemisch **6/7/8** ( $\approx 1.2$  g) wird mit 2.0 g (8.1 mmol) Chloranil in 40 ml Tetrachlormethan 5 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wird in der Kälte vom überschüss. Chloranil abfiltriert und über eine trocken gefüllte Säule ( $30 \times 2$  cm, bas. Aluminiumoxid, desaktiviert mit 6%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mit Tetrachlormethan chromatographiert. Die einzige farbige Zone wird aufgefangen, vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand in Cyclohexan gelöst. Unter starkem Rühren werden 5.0 g  $\text{HBF}_4$  in Ether (54proz.) zugetropft, die nunmehr gelbe Lösung wird vom ausgefallenen Öl dekantiert und dieses dreimal mit Cyclohexan gewaschen. Es wird in Chloroform aufgenommen und diese Lösung tropfenweise zu einer Lösung von 5.0 g Triethylamin in 20 ml Chloroform gegeben. Die sofort tiefrote Lösung wird mit 20 ml  $\text{CCl}_4$  versetzt und i. Vak. nicht ganz zur Trockne eingeengt. Es wird mit Ether verdünnt, zweimal mit 0.5 N HCl, zweimal mit gesättigter Hydrogencarbonatlösung und zweimal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, getrocknet, eingeengt und mit  $\text{CCl}_4$  über bas. Aluminiumoxid ( $30 \times 2$  cm, desaktiviert mit 6% Wasser) chromatographiert. Die einzige farbige Zone wird aufgefangen und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das tiefrote Produkt sublimiert im Klebevakuum bei  $100^\circ\text{C}$  Badtemperatur: 345 mg (16%) dunkelrote Nadeln mit grünem Oberflächenglanz, Schmp.  $179 - 182^\circ\text{C}$  (aus Benzol/Petrolether).

UV (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 482, 322, 255; (Cyclohexan): 488 (23000), 327 (7000), 253 (61500); (Ethanol): 486, 317 (sh), 256; (Nitromethan): 494 (23000); (Formamid): 495, 320 (sh), 261; (Perchlorsäure/Ethanol/Wasser 28:60:12) ( $\rightarrow$ **11**): 439 (5600), 395 (3200), 322 (26400, sh), 304



(49000), 275 (42300), 268 nm (40900). – IR (KI): 3040, 2994, 2907, 2841, 1597, 1567  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 220 MHz):  $\tau = 1.65$  (m, 3'-H), 2.21 (m, 6'-H), 2.43 (m, 3', 6'-H), 2.91 (m, 10-, 4'-, 5'-, 4'-, 5'-H), 3.32 (d, 2-H), 3.66 (dd, 4-H), 3.84 (dd, 3-H), 3.99 (d, 7-H), 4.15 (d, 5-H), 4.33 (dd, 9-H), 4.63 (dd, 8-H), 5.60 (17-H), 7.87 (17-H);  $J_{2,3} = 6.5$ ,  $J_{3,4} = 10.5$ ,  $J_{4,5} = 5.5$ ,  $J_{7,8} = 12$ ,  $J_{8,9} = 9.5$ ,  $J_{9,10} = 14$ ,  $J_{17,17} = 11.0$ ; ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) ( $\rightarrow 11$ ):  $\tau = 0.7-4.2$  (m), 10.2 (d, 17-H), 11.55 (d, 17-H);  $J_{17,17} = 11.0$  Hz. – MS (70 eV):  $m/e = 318$  (100%), 319 (26), 317 (36), 303 (26), 302 (30), 289 (30).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}$  (318.4) Ber. C 94.30 H 5.70 Gef. C 94.10 H 5.65

9-(Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen-4-yliden)fluoren (11,12;13,14-Dibenzo-3,8-methanofidecen) (10): Die bei der Umsetzung des Isomerengemisches 9/10 mit  $\text{HBF}_4$  in Ether erhaltene gelbe Lösung wird mit Triethylamin neutralisiert, mit 0.5 N HCl, gesättigter Hydrogencarbonat- und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Nach anschließender Chromatographie über Kieselgel (30  $\times$  2 cm, Cyclohexan/Benzol 9: 1) 270 mg (12%) 10, gelbe Blättchen, Schmp. 223.5–224.5  $^\circ\text{C}$  (Benzol).

UV (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 396 (17100), 340 (23900), 238 (53800); (Cyclohexan): 399 (20200), 342 (26800), 240 (61500); (Ethanol): 398, 340, 238; (Nitromethan): 401 (17000); (Formamid): 404, 342; ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) ( $\rightarrow 12$ ): 423, 396, 315 nm. – IR (KI): 3058, 3021, 2959, 2899, 1621, 1600, 1575, 1541  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 1.75$  (m, 6', 3'-H), 2.25 (m, 3', 6'-H), 2.7 (m, 4', 5', 4'-, 5'-H), 2.95 (m, 5-, 6-H), 3.2 (d, 2-, 9-H), 3.35 (m, 4-, 7-H), 3.75 (d, 1-, 10-H), 6.45 (d, 17-H), 9.8 (d, 17-H);  $J_{1,2} = J_{9,10} = 11.5$ ,  $J_{17,17} = 11$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): s. Lit.<sup>7)</sup>. – MS (70 eV):  $m/e = 318$  (100%), 319 (45), 317 (35), 303 (26), 302 (40), 289 (25), 189 (36).

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}$  (318.4) Ber. C 94.30 H 5.70 Gef. C 94.23 H 5.94

4-(2,3,4,5-Tetraphenyl-2,4-cyclopentadien-1-yliden)bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen (11,12,13,14-Tetraphenyl-3,8-methanofidecen) (18): 3.55 g (9.6 mmol) Tetraphenylcyclopentadien, gelöst in 25 ml THF, werden mittels 9.6 mmol n-Butyllithium in 25 ml Ether metalliert. Diese Lösung wird mit THF auf 100 ml verdünnt und dann bei  $-30^\circ\text{C}$  portionsweise mit 2.0 g (8.3 mmol) 5<sup>12</sup> versetzt. Es wird noch jeweils 1 h bei  $-30$  und  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Nach Waschen mit wäßr. Hydrogencarbonatlösung wird mit Ether sorgfältig extrahiert, die org. Phase zur Entfernung des THF 20mal mit 50 ml Wasser gewaschen und anschließend getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit 5.0 g (20.5 mmol) Chloranil in 50 ml  $\text{CCl}_4$  unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf  $0^\circ\text{C}$  wird filtriert (Chloranil, Hydrochinon, Zersetzungsprodukte) und über eine Aluminiumoxidsäule (30  $\times$  2 cm, bas. Aluminiumoxid, desaktiviert (6% Wasser)) mit  $\text{CCl}_4$  vorgetrennt. Die einzige farbige und sehr breite Zone wird aufgefangen, eingengt und im selben Lösungsmittel über Kieselgel (Merck 0.05–0.2) in Fraktionen zerlegt, deren Gehalt an 18  $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch bestimmt wird; je nach Reinheit wird nachchromatographiert. Aus  $\text{CCl}_4$  kristallisiert 18 in rotbraunen Kristallen, Schmp. 229–232  $^\circ\text{C}$ . 18 ist sauerstoffempfindlich. Die Ausb. an isoliertem 18 variiert je nach Anzahl der notwendigen Trennoperationen. Reproduzierbar sind Ausbeuten von 110–130 mg (2.5–3%).

UV (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 438, 349, 254; (Cyclohexan): 439 (22200), 349 (24400), 256 (42200); (Ethanol): 440, 439, 254; (Nitromethan): 445 (18900), 371 (12100); (Perchlorsäure/Ethanol/Wasser 28: 60: 12) ( $\rightarrow 19$ ): 610 (24400), 400 (14500), 316 (31700), 267 (31200), 230 nm (29100). – IR (KI): 3070, 3020, 2980, 2930, 1595, 1580, 1560, 1515, 1492, 1437, 1246, 1214  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.6-3.3$  (m, arom. H), 3.0 (m, 5-, 6-H), 3.55 (m, 4-, 7-H), 4.0 (d, 2-, 9-H), 4.45 (d, 1-, 10-H), 6.9 (d, 17-H), 10.0 (d, 17-H);  $J_{1,2} = J_{9,10} = 12$ ,  $J_{17,17} = 11$  Hz; ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) ( $\rightarrow 19$ ):  $\tau = 1.6-3.3$  (m), 4.3 (s, 11-H), 10.1 (d, 17-H), 10.55 (d, 17-H);  $J_{17,17} = 11$  Hz). – MS (70 eV):  $m/e = 522$  (100%,  $\text{M}^+$ ), 523 (46), 524 (9), 315 (5), 261 ( $\text{M}^{2+}$ , 3), 121 (6), 119 (20), 117 (20).

$\text{C}_{41}\text{H}_{30}$  (522.7) Ber. C 94.21 H 5.79 Gef. C 92.62 H 6.36

4-(2,4-Di-*tert*-butyl-2,4-cyclopentadien-1-yliden)bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen (11,13-Di-*tert*-butyl-3,8-methanofidecen) (**21**): Zur Lösung von 6.8 mmol *n*-Butyllithium in 50 ml Ether werden 1.21 g (6.8 mmol) 1,3-Di-*tert*-butylcyclopentadien<sup>21)</sup> in 50 ml Ether getropft. Anschließend wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt, der sich jedoch bei Zugabe von 50 ml THF wieder löst. Nach Abkühlen auf  $-25^{\circ}\text{C}$  werden innerhalb 1 h portionsweise unter starkem Rühren 1.5 g (6.2 mmol) **5**<sup>12)</sup> zugegeben. Die Lösung färbt sich hell gelbbraun und wird noch 1 h bei  $-25^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann langsam auf  $0^{\circ}\text{C}$  gebracht und noch 1 h weitergerührt. Nach zweimaligem Waschen mit Natriumhydrogencarbonatlösung und 15maligem Waschen mit Wasser (zur Entfernung des THF) wird getrocknet, i. Vak. eingeengt und an einer Kieselgel-Säule (30  $\times$  2 cm, Merck 0.05–0.2, Cyclohexan/Benzol 9: 1) chromatographiert. Nach restlichem Di-*tert*-butylcyclopentadien wird laut DC- und NMR-Analyse ein komplexes Gemisch verschiedener Dihydroverbindungen erhalten; ohne weitere Reinigung wird mit 4.6 g (18.8 mmol) Chloranil in 50 ml Tetrachlormethan 9 h unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird einmal mit  $\text{CCl}_4$  und einmal mit Cyclohexan/Benzol (9: 1) chromatographiert. Die Kontrolle auf **21** bzw. dessen Abtrennung erfolgt wie im Falle von **18**. **21** kristallisiert aus *n*-Hexan bei  $-30^{\circ}\text{C}$  in Form rotbrauner Kristalle, Schmp. 127–132 $^{\circ}\text{C}$ . Wie bei **18** variiert die Ausbeute vor allem mit den Aufarbeitungsbedingungen. Reproduzierbar werden 110–130 mg (5.5–6%) erhalten.

UV (Isooctan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 389 (9200), 326 (23 300), 242 (24 800); (Cyclohexan): 393 (9900), 327 (23 200), 243 (25 000); (Ethanol): 393 (9000), 326 (20 600), 241 (24 200); (Nitromethan): 398 (9800); (Perchlorsäure/Ethanol/ $\text{H}_2\text{O}$  28: 60: 12) ( $\rightarrow$ **22**): 564 (11 600), 391 (9800), 316 (41 000), 274 nm (23 700). – IR (KI): 3000, 2960, 2900, 2870, 1610, 1565, 1525  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250 MHz):  $\tau$  = 2.89 (AA', 5-, 6-H), 3.25 (d, 2(9)-H), 3.28 (BB', 4-, 7-H), 3.32 (d, 9(2)-H), 3.66 (d, 1(10)-H), 3.69 (AB, 12-, 14-H), 3.78 (d, 10(1)-H), 6.85 (d, 17-H), 8.59 (s, *t*-Bu), 8.80 (s, *t*-Bu), 10.15 (d, 17-H);  $J_{1,2} = J_{9,10} = 12.0$ ,  $J_{17,17} = 11.0$  Hz; ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) ( $\rightarrow$ **22**):  $\tau$  = 1.25 (d, 1-, 10-H), 1.53 (d, 2-, 9-H), 1.70 (s, 4-, 5-, 6-, 7-H), 3.23 (s, 12-H), 6.08 (s, 14-, 14-H), 8.63 (s, *t*-Bu), 8.70 (s, *t*-Bu), 10.08 (d, 17-H), 10.58 (d, 17-H);  $J_{1,2} = J_{9,10} = 11$ ,  $J_{17,17} = 10$  Hz. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 154.2 (C-13), 146.8, 146.6 (C-11, -16), 138.9 (C-15), 130.9, 130.0 (C-5, -6), 129.6, 129.6 (C-2, -9), 128.9 (C-12), 125.2, 124.8 (C-4, -7), 120.4, 119.6 (C-3, -8), 120.1, 114.7 (C-1, -10), 117.6 (C-14), 32.8, 32.2 (2  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 31.3 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) 30.8 (C-17), 29.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ). Die Zuordnung wurde mit Hilfe der residuellen Kopplungen in einem „off-resonance“-Spektrum getroffen. – MS (70 eV):  $m/e$  = 330 (100%), 315 (84).

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}$  (330.5) Ber. C 90.85 H 9.15 Gef. C 90.55 H 9.43

6-Cyclopentadienylobicyclo[5.4.1]dodeca-2,4,7,9,11-pentaen (Isomerengemisch aus **24'** und **24''**): Zur Lösung von 9.3 mmol *n*-Butyllithium in 50 ml Ether wird bei  $20^{\circ}\text{C}$  eine Lösung von 0.61 g (9.3 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien in 50 ml Ether getropft. Dabei fällt sofort ein dicker weißer Niederschlag aus. Nach 10 min Rühren werden 50 ml THF zugegeben, worauf sich der Niederschlag wieder löst. Es wird 20 min auf 45–50 $^{\circ}\text{C}$  erwärmt, dann auf  $-25^{\circ}\text{C}$  gekühlt, und unter starkem Rühren werden portionsweise innerhalb von 45 min 1.4 g (5.8 mmol) **5**<sup>12)</sup> zugegeben. Anschließend wird noch 1 h bei  $-25^{\circ}\text{C}$  gehalten, langsam auf  $0^{\circ}\text{C}$  erwärmt und 1 h gerührt. Nach Zugabe von eisgekühlter Hydrogencarbonatlösung und 100 ml Ether werden die Phasen getrennt, die org. Phase wird 15mal mit 50 ml Wasser extrahiert und getrocknet. Das Rohprodukt wird durch PSC auf Kieselgel (Merck GF 254, 1 mm Schicht) mit Cyclohexan gereinigt. Es ergeben sich teilweise ineinander verlaufende Zonen, eine vordere gelbe und eine hintere braungelbe. Aus der vorderen Zone eluiert man mit  $\text{CCl}_4$  **24'/24''**, welche eventuell ein zweites Mal auf diese Weise gereinigt werden.

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 333 (4400), 252 nm (18 700). Der Gehalt der Stammlösung für die Aufnahme des UV/VIS-Spektrums wurde dampfdruckosmometrisch bestimmt. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): **24'**:  $\tau$  = 3.5 (m, 9-, 10-H), 3.55–4.8 (m, 8-, 11-, 2-, 3-, 4-, 5-, 2'-, 3'-, 4'-H), 5.5 (d, 12-

H), 5.75–6.0 (m, 6-H), 6.95–7.2 (m, 5'-H), 8.95 (12-H);  $J_{12,12} = 10.5$  Hz;  $24'$ :  $\tau = 3.5$  (m, 9-, 10-H), 3.55–4.8 (m, 8-, 11-, 2-, 3-, 4-, 5-, 1'-, 3'-, 4'-H), 5.6 (d, 12-H), 5.75–6.0 (m, 6-H), 6.95–7.2 (m, 5'-H), 8.92 (12-H);  $J_{12,12} = 10.5$  Hz.

*6-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)bicyclo[5.4.1]dodeca-2,4,7,9,11-pentaen (1,6-Methanofidecen) (25)*: 38 mg (0.17 mmol) des Gemisches  $24'$ / $24''$  werden in 25 ml  $\text{CCl}_4$  mit 1.0 g Chloranil (4.1 mmol) 75 min auf 40 °C erwärmt. Die Lösung wird auf –20 °C gekühlt und durch ein Faltenfilter auf eine trocken gefüllte Säule (30 × 2 cm) aus desaktiviertem bas. Aluminiumoxid (6% Wasser) aufgetragen, nachdem vorher 10 ml reines Lösungsmittel auf die Säule gegeben wurden. Die einzige farbige absteigende Zone wird nochmals über desaktiviertem bas. Aluminiumoxid (6% Wasser) mit  $\text{CCl}_4$  chromatographiert. Die Reinheit der einzelnen Fraktionen an **25** wird UV-spektroskopisch festgestellt ( $\epsilon_{442}/\epsilon_{357} = 5.12$ ). Die UV-reine Lösung von **25** enthält laut  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kein weiteres Produkt. Ausb. 16 mg (42%, dampfdruckosmometrisch bestimmt). Bei der Konzentrierung der  $\text{CCl}_4$ -Lösung i. Vak. fällt ein rotes Öl aus, welches rasch polymerisiert. Versuche zur Kristallisation bei tiefer Temperatur blieben ohne Erfolg.

UV (Isooctan)<sup>34</sup>:  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 438 (16900), 308 (13200), 249 (29200); (Cyclohexan): 440 (17200), 310 (13400), 251 (29000); (Ethanol)<sup>34</sup>: 442 (16300), 310 (12800), 250 (25200); (Acetonitril)<sup>34</sup>: 448 (16400), 311 (13000), 250 (27200); (Nitromethan): 451; (Formamid): 459, 315; ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) ( $\rightarrow 26$ ): 553 (16300), 462 (3800, sh), 356 (9500), 306 (27800), 272 (20500, sh), 268 (21500), 264 nm (19000, sh). – IR ( $\text{CCl}_4$ ): 2995, 2910, 2840, 1510, 1450, 1420  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ , 220 MHz):  $\tau = 3.20$  (d, 10-H), 3.21, 3.39 (AB, 3-, 4-H), 3.53 (d, 2-H), 3.57–3.84 (5-, 7-, 11-, 12-, 13-, 14-H), 4.00 (dd, 9-H), 4.33 (dd, 8-H); 6.0 (d, 17-H), 8.15 (d, 17-H);  $J_{2,3} = 6$ ,  $J_{3,4} = 11$ ,  $J_{4,5} = 5.5$ ,  $J_{7,8} = 12$ ,  $J_{8,9} = 9.5$ ,  $J_{9,10} = 14.5$ ,  $J_{17,17} = 12$  Hz.

*4-(2,4-Cyclopentadien-1-yliden)bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen (3,8-Methanofidecen) (3)*: Umsetzung von Lithiumcyclopentadienyld mit  $5^{12}$  sowie Aufarbeitung erfolgen wie bei **25**; Reaktionstemp. ist +40 °C. Nach Chromatographie über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bas., desaktiviert mit 6%  $\text{H}_2\text{O}$ , Säule 30 × 2 cm) mit  $\text{CCl}_4$  erhält man ein Gemisch aus 50%  $24'$ , 31%  $24''$  und 19%  $27/27'/27''$  (NMR-spektroskopisch bestimmt). Letzteres wird in 25 ml  $\text{CCl}_4$  mit 1.0 g (4.1 mmol) Chloranil 2.5 h auf 50 °C und nach Filtrieren nochmals mit 1.0 g (4.1 mmol) Chloranil 1 h auf 80 °C erwärmt. Anschließend wird die Lösung über bas.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (desaktiviert mit 6%  $\text{H}_2\text{O}$ , Säule 30 × 2 cm) einmal mit  $\text{CCl}_4$  und einmal mit Cyclohexan chromatographiert. Ausb. (laut Rückstand „reiner“ Lösungen) ca. 10 mg.

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\text{max}}$  = 415, 328; (Perchlorsäure/Ethanol/ $\text{H}_2\text{O}$  28:60:12) ( $\rightarrow 28$ ): 523, 379, 315, 270, 267 nm. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ )  $\tau = 3.00$  (m, 5-, 6-H), 3.30 (d, 2-, 9-H), 3.45 (m, 4-, 7-H), 3.59 (d, 1-, 10-H), 3.60 (s, 11-, 12-, 13-, 14-H), 6.54 (d, 17-H), 9.49 (d, 17-H);  $J_{1,2} = J_{9,10} = 12$ ,  $J_{17,17} = 11.5$  Hz.

*5-Fluorenylidetetracyclo[7.2.2.1<sup>2,8</sup>.0<sup>2,8</sup>]tetradeca-3,6,12-trien-10,11-dicarbonsäureanhydrid (32)*: 27 mg (0.085 mmol) **10** und 120 mg (1.22 mmol) frisch sublimiertes Maleinsäureanhydrid werden in 1 ml über bas. Aluminiumoxid absolutiertem Brombenzol ca. 20 h auf 140 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt. Beim Abkühlen kristallisiert **32**, restliches **32** fällt beim Verdünnen mit Benzol aus. 22 mg (62%) gelbe Kristalle, Schmp. 284 °C (Aceton). Neben polymerem Material wurde kein weiteres monomeres Produkt identifiziert.

UV (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  = 372 (19100, sh), 349 (25700), 301 (9800), 293 (9500, sh), 265 (24800), 257 (25000), 238 nm (37300). – IR (KBr): 1782, 1620, 1438, 1265, 1195  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ , 250 MHz):  $\tau = 2.04$  (AA', 1'-, 4'-, 5'-, 8'-H), 2.57 (BB', 2'-, 3'-, 6'-, 7'-H), 2.85 (d, 3-, 7-H), 3.58 (d, 4-, 6-H), 3.78 („dd“, 12-, 13-H), 6.41 („t“, 10-, 11-H), 6.49 (m, 1-, 9-H), 8.57, 8.99 (AB, 14-, 14-H);  $J_{1,11} = J_{9,10} = 2$ ,  $J_{3,4} = J_{6,7} = 12$ ,  $J_{14,14} = 5$  Hz. – MS (70 eV):  $m/e = 416$  (55%), 417 (19), 319 (28), 318 (100), 317 (42), 303 (29), 302 (24), 289 (15), 266 (19), 265 (17), 263 (12), 239 (14), 202 (10), 191 (16), 190 (79), 189 (27).

*syn,anti-7-(Bicyclo[5.4.1]dodeca-2,5,7,9,11-pentaen-4-yliden)-1,5-di-tert-butylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (33/34)*: 41 mg (0.125 mmol) **21** werden mit 1.0 g (70 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 5 ml Benzol 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Durch wiederholte Chromatographie des Reaktionsproduktes mit Benzol/CCl<sub>4</sub> (1:1) an desaktiviertem bas. Aluminiumoxid (6% Wasser, 30 × 2 cm) werden die beiden Addukte **33** und **34** rein in Lösung isoliert. Die nicht kristallisierenden Addukte wurden nur in Lösung charakterisiert. 18 mg (30%) **33** und 12 mg (20%) **34** (dampfdruckosmometrisch bestimmt).

UV (Cyclohexan) **33**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 313 (4000, sh), 277 (41600), 236 nm (27800); **34**:  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 315 (4300, sh), 276 (40400), 237 nm (30000). – Der Gehalt der Stammlösungen für die Aufnahme der UV-Spektren ist dampfdruckosmometrisch bestimmt. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): **33**:  $\tau$  = 3.0 (m, 9'-, 10'-H), 3.35–3.7 (m, 2'-, 6'-, 8'-, 11'-H), 3.65 (d, 6-H), 4.45 (d), 4.75 (d) (3'-, 5'-H), 5.4 (d, 4-H), 6.29 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.31 (s, OCH<sub>3</sub>), 6.7 (d, 12'-H), 8.7 (bs, t-Bu), 8.8 (s, t-Bu), 10.1 (d, 12'-H);  $J_{2',3'} = J_{5',6'} = 11.5$ ,  $J_{12',12''} = 11.5$ ,  $J_{4,6} = 1.5$  Hz. – **34**:  $\tau$  = 3.1 (m, 9'-, 10'-H), 3.4–3.8 (m, 2'-, 6'-, 8'-, 11'-H), 3.85 (d, 6-H), 4.45 (d), 4.6 (d) (3'-, 5'-H), 5.4 (d, 4-H), 6.25 (s, 2 OCH<sub>3</sub>), 6.75 (d, 12'-H), 8.8 (bs, t-Bu), 9.0 (s, t-Bu), 10.25 (d, 12'-H);  $J_{2',3'} = J_{5',6'} = 11$ ,  $J_{12',12''} = 11$ ,  $J_{4,6} = 1.5$  Hz. – MS (70 eV): **33**:  $m/e$  = 472 (100%), 415 (16), 413 (13), 317 (10), 235 (29). – **34**: 472 (100%), 415 (19), 413 (15), 317 (13), 235 (33).

*7,9-Di-tert-butyltetracyclo[12.4.1.0<sup>3,11</sup>.0<sup>6,10</sup>]nonadeca-1(18),2,7,9,11,14,16-heptaen-4,4,5,5-tetracarbonitril (37)*: Die Lösung von 33 mg (0.10 mmol) **21** in 0.3 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> wird bei 20°C mit einer Lösung von 13 mg (0.10 mmol) Tetracyanethylen in 0.5 ml C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> versetzt. Momentan tritt Farbaufhellung von tiefrot nach gelb auf. Ein nach ca. 1 min gemessenes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt im wesentlichen nur die Signale von **37**. Beim Einengen fällt **37** in gelben Kristallen an: 29 mg (63%), Schmp. 196°C (Benzol).

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 314 (14000), 231 nm (18800). – IR (KBr): 2976, 2262, 1613, 1570, 1560, 1480 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau$  = 3.1–3.35 (m, 2-, 16-, 17-H), 3.40 (d, 8-H), 3.60 (m, 18-H), 3.92 (dd, 12-H), 5.05 (d, 19-H), 6.40 (d, 6-H), 6.70 (dd, 13a-H), 7.20 (dd, 13b-H), 8.6 (s, 2 t-Bu), 9.2 (d, 19-H);  $J_{13a,13b} = 18.8$ ,  $J_{12,13a} = 9.0$ ,  $J_{12,13b} = 7.6$ ,  $J_{13a,15} = 1.6$ ,  $J_{6,8} = 0.8$ ,  $J_{19,19} = 11.0$  Hz; (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\tau$  = 3.24 (s, 2-H), 3.38 (A, 17(16)-H), 3.52 (s, 8-H), 3.56 (A', 16(17)-H), 4.04 (B', 15(18)-H), 4.25 (B, 18(15)-H), 4.45 („t“, 12-H), 5.2 (d, 19-H), 6.3 (s, 6-H), 7.35 (dd, 13a-H), 7.6 (dd, 13b-H), 8.82 (s, t-Bu), 8.86 (s, t-Bu), 9.36 (d, 19-H);  $J_{16,17} = 10.5$ ,  $J_{17,18(15,16)} = 6$ ,  $J_{15,16(17,18)} = 5$ ,  $J_{13a,13b} = 18.5$ ,  $J_{12,13a} = 9$ ,  $J_{12,13b} = 7.5$ ,  $J_{19,19} = 11.0$  Hz. – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 153.8, 152.7 (C-3, -9), 136.4, 132.4, 129.4 (C-7, -10, C-11), 136.3 (C-2), 136.2 (C-8), 134.9 (C-12), 131.4 (C-16(17)), 128.2 (C-15(18)), 127.6 (C-17(16)), 121.4 (C-18(15)), 120.4, 113.8 (C-1, -14), 113.6, 111.0, 110.5, 107.8 (C≡N), 55.0 (C-6), 52.5, 47.7 (C-4, -5), 34.4, 33.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.9 (C-19), 31.5 (C-13), 31.4, 31.3 (CH<sub>3</sub>). Die Zuordnung wurde mit Hilfe der residuellen Kopplungen in einem „off resonance“-Spektrum getroffen. – MS (70 eV):  $m/e$  = 458 (100%), 459 (37), 443 (17), 402 (23), 401 (23), 387 (23), 375 (34), 360 (16), 346 (18), 345 (24), 319 (13).

#### Röntgenstrukturanalyse von **37**

Kristall-Abmessungen 0.5 mm × 0.2 mm × 0.3 mm. Photographische Aufnahmen deuteten auf die monokline Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*, für die die Reflexe  $h0l: l = 2n + 1$  und  $0k0: k = 2n + 1$  systematisch ausgelöscht sind. Alle weiteren Messungen wurden mit einem Syntex P<sub>21</sub>-Diffraktometer durchgeführt. Die Gitterkonstanten wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate über die genauen Winkelwerte von 25 Reflexen bestimmt:

$a = 1839.8(13)$  pm,  $b = 959.4(6)$  pm,  $c = 1485.6(9)$  pm,  $\beta = 95.29(6)^\circ$ ,  $V = 2.611 \times 10^9$  pm<sup>3</sup>; die Dichte wurde zu  $1.164 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  für  $Z = 4$  berechnet.

Die Intensitäten von 3309 unabhängigen Reflexen ( $2\Theta_{\max} = 115^\circ$ ) wurden mit Cu-K $\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator) mit  $\Theta/2\Theta$ -Abtastungen (Abtastbreite  $3.2^\circ$ , Abtastge-

Tab. 4. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und isotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^7$ )

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c	U
C(1)	1029(1)	3569(3)	594(2)	H(2)	1541	5235	50	65(2)
C(2)	1486(1)	4786(3)	617(2)	H(6)	2802	7353	2879	65(2)
C(3)	1829(1)	5454(3)	1335(2)	H(8)	4019	4635	4082	65(2)
C(4)	2255(1)	6786(3)	1162(2)	H(12)	1320	4853	3496	65(2)
C(5)	3066(1)	6763(3)	1647(2)	H(15)	-731	3418	1712	65(2)
C(6)	3034(1)	6528(2)	2678(2)	H(16)	-908	1740	544	65(2)
C(7)	3745(1)	6274(3)	3254(2)	H(17)	-216	1951	-684	65(2)
C(8)	3655(1)	5070(3)	3671(2)	H(18)	620	3757	-698	65(2)
C(9)	2960(1)	4381(3)	3400(2)	H(131)	160	4723	2803	65(2)
C(10)	2576(1)	5237(2)	2813(2)	H(132)	366	5537	1948	65(2)
C(11)	1840(1)	5136(2)	2327(2)	H(191)	1393	2788	1836	65(2)
C(12)	1247(1)	4893(3)	2748(2)	H(192)	860	1766	1280	65(2)
C(13)	478(1)	4740(3)	2326(2)	H(251)	4639	7497	2095	108(3)
C(14)	335(1)	3445(3)	1760(2)	H(252)	5059	6250	2587	108(3)
C(15)	-336(2)	3044(3)	1408(2)	H(253)	5303	7787	2810	108(3)
C(16)	-461(2)	2262(3)	592(3)	H(261)	4574	6807	4800	108(3)
C(17)	-49(2)	2367(3)	-114(3)	H(262)	5255	7431	4381	108(3)
C(18)	567(2)	3241(3)	-154(2)	H(263)	5031	5874	4194	108(3)
C(19)	964(2)	2727(3)	1419(2)	H(271)	3854	9072	3032	108(3)
C(20)	1866(2)	7990(3)	1517(2)	H(272)	4552	9332	3699	108(3)
C(21)	2315(1)	7031(3)	194(2)	H(273)	3844	8726	4063	108(3)
C(22)	3467(1)	5614(3)	1265(2)	H(291)	3419	1207	4144	108(3)
C(23)	3396(2)	8104(3)	1420(2)	H(292)	3940	2503	4211	108(3)
C(24)	4395(1)	7243(3)	3422(2)	H(293)	3576	2021	3267	108(3)
C(25)	4892(2)	7189(3)	2654(2)	H(301)	3009	3750	5111	108(3)
C(26)	4851(2)	6799(4)	4203(2)	H(302)	2555	2365	5088	108(3)
C(27)	4138(2)	8734(3)	3562(2)	H(303)	2170	3778	4807	108(3)
C(28)	2816(2)	2973(3)	3826(2)	H(311)	2173	1220	3625	108(3)
C(29)	3509(2)	2109(3)	3898(3)	H(312)	1731	2534	3264	108(3)
C(30)	2612(2)	3247(4)	4797(2)	H(313)	2406	2027	2780	108(3)
C(31)	2208(2)	2122(3)	3353(2)					
N(1)	1553(2)	8900(3)	1793(2)					
N(2)	2373(2)	7207(3)	-552(2)					
N(3)	3778(1)	4725(3)	973(2)					
N(4)	3605(2)	9158(3)	1212(2)					

Tab. 5. Anisotrope Temperaturfaktoren ( $\text{pm}^2 \times 10^7$ )

	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
C(1)	41(1)	60(2)	53(2)	-7(1)	-3(1)	4(1)
C(2)	42(1)	64(2)	42(2)	1(1)	2(1)	5(1)
C(3)	38(1)	51(1)	39(1)	3(1)	3(1)	5(1)
C(4)	43(1)	54(1)	36(1)	7(1)	4(1)	3(1)
C(5)	38(1)	51(1)	33(1)	2(1)	1(1)	-1(1)
C(6)	44(1)	41(1)	33(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(7)	49(1)	46(1)	38(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(8)	51(2)	54(2)	51(2)	9(1)	-12(1)	1(1)
C(9)	53(2)	46(1)	44(1)	4(1)	-2(1)	-4(1)
C(10)	45(1)	40(1)	33(1)	0(1)	4(1)	0(1)
C(11)	47(2)	40(1)	36(1)	3(1)	5(1)	1(1)
C(12)	53(2)	53(2)	45(2)	5(1)	9(1)	1(1)
C(13)	43(2)	71(2)	63(2)	7(1)	9(1)	1(1)
C(14)	46(2)	61(2)	61(2)	10(1)	3(1)	-6(1)
C(15)	47(2)	81(2)	83(2)	11(2)	6(2)	-6(2)
C(16)	52(2)	75(2)	97(3)	7(2)	-15(2)	-11(2)
C(17)	61(2)	79(2)	82(2)	-9(2)	-24(2)	-4(2)
C(18)	51(2)	77(2)	60(2)	-4(2)	-12(2)	-3(2)
C(19)	50(2)	49(2)	70(2)	1(1)	-13(2)	-3(1)
C(20)	48(2)	54(2)	52(2)	10(1)	-2(1)	0(1)
C(21)	45(2)	78(2)	47(2)	12(1)	3(1)	-4(1)
C(22)	41(2)	70(2)	37(1)	-5(1)	0(1)	1(1)
C(23)	48(2)	67(2)	44(2)	14(1)	-5(1)	-6(1)
C(24)	47(2)	52(2)	49(2)	-1(1)	-2(1)	-6(1)
C(25)	50(2)	81(2)	70(2)	-2(2)	10(2)	-6(2)
C(26)	68(2)	89(2)	65(2)	13(2)	-25(2)	-23(2)
C(27)	73(2)	56(2)	70(2)	-10(2)	6(2)	-12(2)
C(28)	68(2)	51(2)	69(2)	15(1)	-10(2)	-9(1)
C(29)	83(2)	58(2)	121(3)	29(2)	-19(2)	4(2)
C(30)	131(3)	95(3)	65(2)	16(2)	6(2)	-33(2)
C(31)	87(2)	54(2)	102(3)	27(2)	-23(2)	-16(2)
N(1)	74(2)	66(2)	91(2)	0(1)	4(2)	16(1)
N(2)	72(2)	133(3)	51(2)	23(2)	6(1)	-16(2)
N(3)	68(2)	108(2)	63(2)	-29(2)	-5(1)	25(2)
N(4)	86(2)	91(2)	85(2)	36(2)	-13(2)	-31(2)

Der Exponent des Temperaturfaktors hat die Form:  
 $-2\pi^2(U_{11}h^2a^2 + \dots + 2U_{12}h_1h_2ab)$

schwindigkeit  $2-30^\circ \text{ min}^{-1}$ ) vermessen. Das Reflexprofil wurde nach dem *Lehman-Larson*-Algorithmus<sup>35)</sup> mit einem Programm von *D. Schwarzenbach* analysiert. Eine Lorentz-Polarisationskorrektur wurde durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur ( $\mu = 0.47 \text{ mm}^{-1}$ ) verzichteten wir.

Alle Auswertungen wurden mit einem ECLIPSE S/200 Kleinrechner mit dem Programmsystem SHELXTL<sup>36)</sup> ausgeführt. Die Nichtwasserstoffatome wurde über direkte Methoden, die Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert.

Bei der Kleinsten-Quadrate-Verfeinerung wurden 732 sehr schwache Reflexe ( $I \leq 2\sigma$ ) nicht berücksichtigt. Die Methylgruppen wurden als starre Gruppen mit einem C-H-Abstand von 96 pm und mit Winkeln von  $109.5^\circ$  verfeinert, ihre Wasserstoffatome bekamen einen gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor. Die anderen Wasserstoffatome (wieder mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor) wurden nach einer normalen Verfeinerung an die entsprechenden Kohlenstoffatome in einem C-H-Abstand von 96 pm fixiert und mit ihnen verschoben. Alle anderen Atome erhielten anisotrope Temperaturfaktoren. Die Verfeinerung konvergierte und wurde bei einer maximalen Verschiebung/Standardabweichung von 0.1 beendet. Eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte nur Maxima  $\leq 0.4 \times 10^6 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3}$ . Der gewichtete *R*-Faktor ( $R_w = \Sigma w^{1/2} \Delta / \Sigma w^{1/2} |F_o|$ ) ist 0.061 mit  $w = 1/(\sigma_{F_o}^2 + 0.0008 F_o^2)$ ; der ungewichtete *R*-Faktor ist 0.058.  $\sigma_{F_o}$  wurde aus der Zählstatistik berechnet. Durch die Gewichtung ließen sich gleichverteilte Varianzen bezüglich  $\sin \Theta$  und den Beträgen von  $F_o$  erreichen.

Die Streufaktoren stammen von *Cromer* und *Mann*<sup>37)</sup>. Eine Liste der beobachteten und berechneten Streufaktoren wird auf Wunsch zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 2–5 zusammengefaßt. Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

- 1) 35. Mitteil.: *H. Bingmann, L. Knothe, D. Hunkler* und *H. Prinzbach*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4053.
- 2) *H. Prinzbach* und *L. Knothe*, *Angew. Chem.* **79**, 620 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 632 (1967); *H. Prinzbach* und *L. Knothe*, *Angew. Chem.* **80**, 698 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 729 (1968); *H. Prinzbach, L. Knothe* und *A. Dieffenbacher*, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2093; *L. Knothe*, Dissertation, Univ. Freiburg 1969.
- 3) *H. Prinzbach*, *Pure Appl. Chem.* **28**, 281 (1971), und dort zit. Lit.
- 4) *H. Prinzbach* und *U. Fischer*, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1669, 1692 (1967).
- 5) *W. M. Jones* und *R. S. Pyron*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1608 (1965); *A. S. Kende* und *P. T. Izzo*, ebenda **87**, 1609, 4162 (1965); *A. S. Kende, P. T. Izzo* und *P. T. McGregor*, ebenda **88**, 3359 (1966); *A. S. Kende, P. T. Izzo* und *W. Fulmor*, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3697.
- 6) *H. Prinzbach* und *W. Rosswog*, *Angew. Chem.* **73**, 543 (1961); *M. Neuenschwander* und *W. K. Schenk*, *Chimia* **26**, 194 (1972); *J. D. White* und *T. Furuta*, *Synth. Commun.* **3**, 459 (1973); *W. K. Schenk, R. Kyburz* und *M. Neuenschwander*, *Helv. Chim. Acta* **58**, 1099 (1975).
- 7) *L. Knothe, H. Prinzbach* und *H. Fritz*, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 687; und dort zit. Lit.
- 8) *W. v. E. Doering* und *G. Schröder*, zit. in *R. B. Woodward* in *Aromaticity*, S. 246, *Chem. Soc. Spec. Publ. Nr. 21*, London 1967.
- 9) *H. Sauter* und *H. Prinzbach*, *Angew. Chem.* **84**, 297 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 296 (1972).
- 10) *H. Prinzbach, L. Knothe* und *H.-W. Schneider*, *Angew. Chem.* **85**, 1113 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 1009 (1973).
- 11) *R. B. Woodward* und *R. Hoffmann*, *Angew. Chem.* **81**, 797 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 781 (1969); *I. Fleming*, *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, London 1976; *K. N. Houk*, *Top. Curr. Chem.* **79**, 1 (1979).
- 12) *W. Grimme, H. Hoffmann* und *E. Vogel*, *Angew. Chem.* **77**, 348 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 354 (1965); vgl. auch *R. H. A. M. Brounts, P. Schipper* und *H. M. Buck*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 522.
- 13) *W. Grimme, J. Reisdorff, W. Jünemann* und *E. Vogel*, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 6335 (1970).

- 14) L. Knothe, D. Forster, H. Achenbach, H. Friebohn und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3075.
- 15) M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher und C. C. Thompson jr., *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 1349 (1966).
- 16) Vgl. das UV-Spektrum von **5** (60proz. Schwefelsäure):  $\lambda_{\max}(\epsilon) = 423 (4000), 385 (2300), 320 (14100), 302 (51800), 272 \text{ nm} (31600)$ .
- 17) N. F. Hall und J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3047 (1927); R. G. Bates, *Determination of pH*, Wiley, New York 1973.
- 18) H. Prinzbach, D. Seip, L. Knothe und W. Faisst, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 34 (1966).
- 19) M. Rabinovitz, I. Agranat und E. D. Bergmann, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 1265.
- 20) W. Brügel, *Kernresonanz-Spektrum und Chemische Konstitution*, S. 136, Steinkopff, Darmstadt 1967.
- 21) R. Riemschneider, *Z. Naturforsch. Teil B* **18**, 643 (1963).
- 22) H. Prinzbach und H. Knöfel, *Angew. Chem.* **81**, 900 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 881 (1969).
- 23) H. Prinzbach, H. Knöfel und E. Woischnik, *Proceedings of the Third Jerusalem Symposium on Aromaticity, Pseudoaromaticity, Antiaromaticity*, p. 269, The Israel Academy of Sciences and Humanities, Jerusalem 1971.
- 24) A. V. Kemp-Jones, A. J. Jones, M. Sakai, C. P. Beemann und S. Masamune, *Can. J. Chem.* **51**, 767 (1973).
- 25) E. Vogel, R. Feldmann und H. Düwel, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1941.
- 26) E. Vogel und J. Reisdorff, *Privatmitteilung*.
- 27) P. H. Gebert, R. W. King, R. A. LaBar und W. M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 2357 (1973); R. A. LaBar und W. M. Jones, *ebenda* **95**, 2359 (1973).
- 28) R. E. Davis, W. Henslee, A. Garza, H. Knöfel und H. Prinzbach, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2823; W. Henslee und R. E. Davis, *Acta Crystallogr. Ser. B* **31**, 1511 (1975).
- 29) E. Vogel, XXIII rd Int. Congress of Pure and Appl. Chemistry, Vol. I, Special lectures, presented at Boston, USA 26–30 July 1971; M. Schäfer-Ridder, A. Wagner, M. Schwamborn, H. Schreiner, E. Devroux und E. Vogel, *Angew. Chem.* **90**, 894 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 853 (1978).
- 30) H. Prinzbach, H. Bingmann, A. Beck, D. Hunkler, H. Sauter und E. Hädicke, *Chem. Ber.* **114**, 1697 (1981).
- 31) H. Sauter, *Dissertation*, Univ. Freiburg 1973; V. Blumenstock, *Dissertation*, Univ. Freiburg, in Vorbereitung.
- 32) A. Cornelis und P. Laszlo, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 244 (1975).
- 33) R. Destro, T. Pilati und M. Simonetta, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 1999 (1976); D. W. Hudson und O. S. Mills, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 153.
- 34) Jeweils 10% (v:v) Cyclohexan enthaltend.
- 35) R. H. Blessing, P. Coppens und P. Becker, *J. Appl. Crystallogr.* **7**, 488 (1972).
- 36) G. M. Sheldrick, *SHELXTL Revision 2.4* (Februar 1979).
- 37) D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr., Sect. A* **24**, 321 (1968).

[274/80]