

1,2,3-Trimethylenecyclopentane: Synthese und Reaktionen

Gerd Kaupp*, Herbert Frey und Gabriele Behmann

Fachbereich Chemie – Organische Chemie I – der Universität Oldenburg,
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

Eingegangen am 19. Mai 1988

Die ersten 1,2,3-Trimethylenecyclopentane **3** werden aus Bismethylenecyclopentanonen **1** durch Wittig-Reaktion in Gegenwart von Natrium-bis(trimethylsilyl)amid synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert. Neben- und Folgereaktionen führen zu Cyclopropan-Derivaten **4**, Produkten mehrfachen Phosphorylid-Angriffs (**10** sowie die Polyspirocyclopropane **12** und **14**) und Diels-Alder-Dimeren **5** sowie -Abfangprodukten **7**. Die Titelverbindungen **3** sind nur isolierbar, wenn geeignete Substituenten die Folge- und Nebenreaktionen erschweren. Die hohen Reaktivitäten des Systems **3** (z. B. **3o** → **5o**) werden verglichen mit denen der Ringhomologen (Dimeres **15**, Monomere **16**, **17**).

Obwohl die Chemie der $[n]$ Radialene gut erschlossen scheint, bereitet die Darstellung von 1,2,3-Trimethylenecycloalkanen größere Schwierigkeiten, und es gibt nur vereinzelte Beispiele¹⁾. Die Hauptschwierigkeiten scheinen beim Fünfringsystem zu bestehen. So gelang es bisher nicht, 1,2,3-Tribenzylidencyclopentan zu gewinnen^{1b)} und auch theoretische Bemühungen²⁾ halfen nicht weiter. Unsere Erfahrungen mit der Chemie der 2,5-Dimethylenecyclopentanone^{3,4)} legten einen neuen Anlauf nahe auch mit dem Ziel, die gefundenen Reaktionsweisen möglichst an den Heteroatomfreien Grundgerüsten zu erproben. Als Methode der Wahl für die Olefinierungen erweisen sich Wittig-Reaktionen unter Verwendung der Base Natrium-bis(trimethylsilyl)amid⁵⁾, während Syntheserversuche mit Li- oder Mg-Organylen oder nach der $\text{CH}_2\text{Br}_2/\text{Zn}/\text{TiCl}_4$ -Methode⁶⁾ bisher nicht erfolgreich waren.

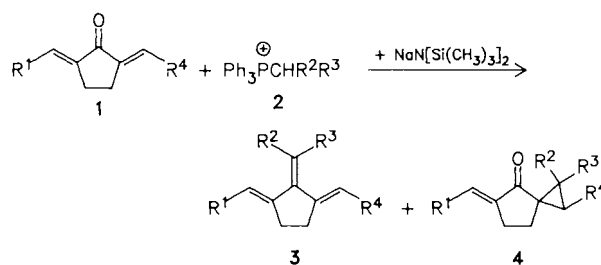
Synthese der 1,2,3-Trimethylenecyclopentanone **3**

Verschiedene Vorversuche der Olefinierung von 2,5-Dibenzylidencyclopentanon (**1e**) unter Einsatz von Grignard/LiR- sowie Titan(II)-Reagenzien oder unter den üblichen Bedingungen der Wittig-Olefinierung scheiterten an der erkennbaren Labilität der erwarteten 1,2,3-Trimethylenecyclopentane und Ausweichreaktionen. Es galt daher, möglichst schonende selektive Bedingungen zu entwickeln, um Folgereaktionen zu unterdrücken. Dies ließ sich bei der Wittig-Synthese für aliphatisch, aliphatisch/aromatisch und aromatisch substituierte Edukte verwirklichen, wenn das Phosphorylid mit der Base Natrium-bis(trimethylsilyl)amid⁵⁾ hergestellt wurde. Aber selbst dann mußte noch durch geeignete Substitution die Ausweichreaktion der Cyclopropanierung einer C=C-Bindung verhindert werden und dies zeigt sehr deutlich, daß die gekreuzt-konjugierte Carbonylgruppe in **1** nur eine geringe Carbonylreaktivität aufweist.

1,2,3-Trimethylenecyclopentanes: Synthesis and Reactions

The first 1,2,3-trimethylenecyclopentanes **3** are synthesized from bismethylenecyclopentanones **1** by a Wittig reaction in the presence of sodium bis(trimethylsilyl)amide. Several side and succeeding reactions occur. These yield cyclopropane derivatives **4**, products of repeated reactions with phosphorus ylides (**10** or the polyspirocyclopropanes **12** and **14**), Diels-Alder dimers **5** and Diels-Alder adducts **7**. All products are characterized spectroscopically. The title compounds **3** can be isolated only if suitable substituents impede the succeeding and competing reaction modes. The high reactivities of the system **3** (e. g. **3o** → **5o**) are compared with those of the ring homologs (dimer **15**, monomers **16**, **17**).

Aus der Tab. ist erkennbar, daß sterisch anspruchsvolle Ylide (aus **2a** und **2k**) zur Cyclopropanierung (**4**) führen, wenn nicht wie im Falle **a** die beiden Methylen-Gruppen des Edukts **1** durch *tert*-Butyl-Reste besonders stark abgeschirmt sind. Diese Selektivität wird überwiegend sterisch gesteuert. Hierfür spricht auch die selektive Bildung des Regioisomeren **4i**. Die Ergebnisse der Tab. geben im Rahmen der Variationen von **1** keinen Hinweis auf eine elektronische Beeinflussung der Selektivität. Allerdings können die Daten



Tab. Ausbeuten an 1,2,3-Trimethylenecyclopentanen **3** und Methylen Spiro[2.4]heptanonem **4**

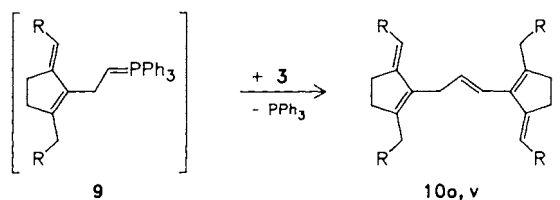
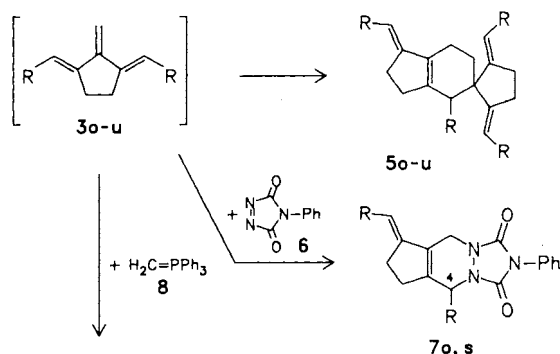
	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	3 (%)	4 (%)
a	<i>t</i> -Bu	Me	Me	<i>t</i> -Bu	48	
b	Mesit	Me	H	Mesit	38	
c	Mesit	Et	H	Mesit	50	
d	<i>t</i> -Bu	H	4-Tol	Ph	35	
e	Ph	Ph	H	Ph	28	
f	Ph	4-Tol	H	Ph	63	
g	4-ClPh	H	Ph	4-ClPh	92	
h	4-Anis	H	Ph	4-Anis	20	
i	<i>t</i> -Bu	Me	Me	Ph		39
j	Ph	Me	Me	Ph		58
k	Ph	H	Mesit	Ph		43
l	4-ClPh	Me	Me	4-ClPh		10
m	4-Tol	Me	Me	4-Tol		32
n	4-Anis	Me	Me	4-Anis		28

der Tab. wegen der notorischen Instabilität des 1,2,3-Trimethylen-cyclopentan-Systems nichts über mögliche Primärausbeuten ggf. instabiler Verbindungen **3i–n** aussagen.

Die Konstitution der Produkte **3** und **4** wird durch die analytischen und spektroskopischen Daten (s. Exp. Teil) belegt. Die Konfiguration der beiden äußeren Doppelbindungen in **3** sollte aus sterischen Gründen wie bei den Derivaten **1** (die sich photochemisch in *Z*-Isomere überführen lassen⁷⁾) immer *E* sein. Bei **3d** dürfte die mittlere Doppelbindung aus sterischen Gründen *Z*-konfiguriert sein, die Aryl-Reste am Dreiring von **4k** sollten wegen der verhältnismäßig großen vicinalen Kopplungskonstante im ¹H-NMR-Spektrum (³*J* = 8.8 Hz) *cis*-ständig sein⁸⁾ und eine *E*-Konfiguration der beiden Aryl-Reste in allen Derivaten **4** erscheint aus sterischen Erwägungen (Molekülmodelle) zwingend. Die UV-Spektren liegen im Rahmen des Erwarteten (s. Exp. Teil), und nicht zuletzt sichern die IR-, ¹³C-NMR- und MS-Daten (s. Exp. Teil) die Konstitutionen ab.

Reaktionen von **3** und **4**

Die bemerkenswerte Labilität der 1,2,3-Trimethylen-cyclopentane erfordert stabilisierende Substituenten, wenn diese wie **3a–h** isolierbar sein sollen. Alle Versuche, eine zentrale, unsubstituierte Methylen-Gruppe in **3** zu erzeugen, führten nur zu labilen Vertretern, die spontan zu **5** dimerisieren, wenn sie nicht bei tiefen Temperaturen abgefangen werden.



	R
o	Ph
p	4-ClC ₆ H ₄
q	4-CH ₃ C ₆ H ₄
r	4-CH ₃ OC ₆ H ₄

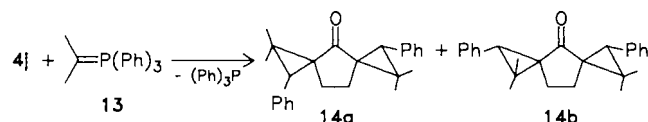
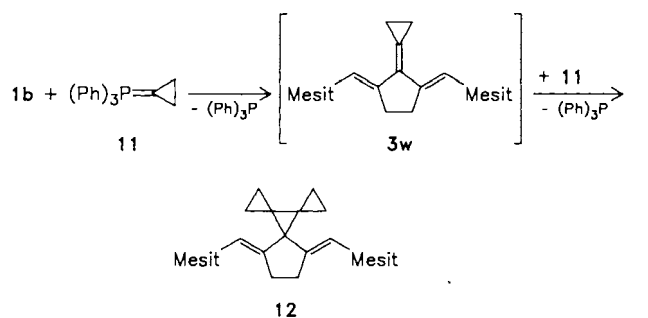
	R
s	Mesit
t	<i>t</i> -Bu
u	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁
v	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃

Die Diels-Alder-Dimerisierungen verlaufen regio-spezifisch. Es bilden sich die sterisch besonders stark gehinderten *K*(opf)/*K*(opf)-Produkte **5**. In diesen sind jeweils zwei sterisch möglichst wenig und zwei besonders stark belastete Zentren miteinander vereint⁹⁾. Als Abfangreagenz eignet sich

4-Phenyl-3*H*-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (PTAD, **6**), das bei –60°C zugesetzt wird und nach dem Auftauen die Gewinnung der Derivate **7** gestattet.

Auch die Bildung von **10** ist als Abfangreaktion von **3**, jetzt durch das Phosphorylid **8** zum vermuteten Zwischenprodukt **9** mit nachfolgendem Angriff eines weiteren Moleküls **3**, zu werten¹⁰⁾. Mit der Base Natrium-bis(trimethylsilyl)amid gelingen diese Reaktionen bei 20°C. Zur Synthese von **9** kann aber auch Kalium-*tert*-butanolat bei 65°C eingesetzt werden. An der intermediären Bildung von **3** kann in allen aufgeführten Fällen kein Zweifel bestehen.

Ein Sonderfall ist schließlich die Umsetzung von **1b** mit Cyclopropylidetriphenylphosphoran (**11**). Hierbei wird das vermutlich zunächst entstehende 1,2,3-Trimethylen-cyclopentan **3w** von **11** unter Bildung der Trispiro-Verbindung **12** abgefangen.



Die Neigung von **11** für derartige Abfangreaktionen ist bekannt¹¹⁾. Hier bildet sich das Trispirocyclopropan **12** dank der besonders hohen Reaktivität des 1,2,3-Trimethylen-cyclopentan-Systems.

Die Derivate **4** lassen sich erwartungsgemäß auch zum Aufbau von Dispirocyclopropanonen nutzen. Durch Einwirkung von überschüssigem Isopropylidetriphenylphosphoran (**13**) auf **1e** werden die Stereoisomeren **14a** (Schmp. 92.5–94.0°C; zweizählige Achse) und **14b** (Schmp. 126 bis 128°C; Spiegelebene) im Verhältnis 3:2 gewonnen. Deren Unterscheidung gelingt mit Hilfe der van-der-Waals-Tiefenverschiebung der ¹H-NMR-Methyl-Signale des sterisch stärker gehinderten **14b** (s. Exp. Teil).

Die Konstitutionen der Produkte **5**, **7** und **9** sind durch die analytischen und spektroskopischen Daten (IR, UV, NMR, MS; s. Exp. Teil) belegt.

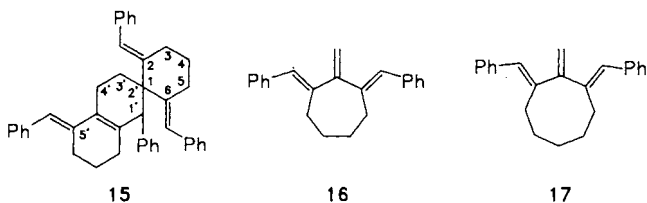
Die Regiochemie (*K*/*K*-Orientierung) der Diels-Alder-Dimeren **5** ergibt sich dabei aus der fehlenden Signal-Aufspaltung des an C-4' (neben Arylresten) befindlichen Protons in den ¹H-NMR-Spektren, während bei einer *K*(opf)/*S*(chwanz)-Vereinigung die beträchtlichen Kopplungen mit zwei benachbarten Protonen im Cyclohexen-Ring erwartet werden müssten. Dieses Argument wird überzeugend abgesichert durch Vergleich mit den Spektren von **7**. Für die Dimeren **5t,u** ergibt sich dieselbe *K*/*K*-Orientierung aus

dem ^{13}C -NMR-Hochfeldsignal bei $\delta = 20.2$ bzw. 19.8 im Vergleich mit den J -modulierten Spektren von **5**, s. Alle Dimeren **5** zeigen in den Massenspektren prominente Fragmente bei halber Massenzahl entsprechend Retro-Diels-Alder-Spaltungen.

Anmerkungen

Die Synthese der 1,2,3-Trimethylencyclopentane¹²⁾ gelingt auch nach Ausarbeitung geeigneter Bedingungen nur, wenn durch die Anwesenheit von Substituenten Folgereaktionen wie Diels-Alder-Dimerisierungen erschwert werden. Außerdem muß offenbar die Michael-Addition des mehr oder weniger nucleophilen Phosphorans an das Enon-System von **1** (die letztlich zu **4** führt) sterisch ausreichend unterdrückt werden, um die wenig reaktive Carbonyl-Gruppe zur Reaktion zu zwingen. Andererseits wird die Bildung von **3** aber durch sperrige Substituenten im Phosphorylid verhindert. Daher gelang bisher nur die Isolierung eines einzigen rein aliphatisch substituierten Systems **3a**, während die weiteren Beispiele einen oder mehrere Aryl-Reste besitzen. Dennoch erlauben die gewonnenen spektroskopischen Daten eine Charakterisierung des spezifischen Konjugationssystems von **3**, dessen Grundkörper (ohne Substituenten) nach den hier berichteten Erfahrungen bestenfalls mittels Matrixisolationstechnik aus geeigneten Vorstufen studiert werden könnte. Die UV-Absorption von **3a** bei $\lambda = 254$ nm ist intensiv und ohne Strukturierung.

Die hohe Instabilität des 1,2,3-Trimethylencyclopentan-Systems wird (vermutlich abgeschwächt) auch noch bei 1,2,3-Trimethylencyclohexanen gefunden. So bildet sich das Dimere **15** (vgl. **5o**) spontan beim Versuch, das entsprechende Monomere herzustellen. Schon beim Sieben- und Achtring sind die 1,3-Dibenzyliden-2-methylen-Derivate **16** sowie **17** ohne weiteres isolierbar und haltbar (s. Exp. Teil).



Die Beschäftigung mit den hochreaktiven Systemen **3** hat neben der Bereitstellung erster typischer Derivate auch präparativ interessante Abfangprodukte wie **5**, **7**, **10** und **12** zugänglich gemacht. Sie sollten sich trotz hoher sterischer Abschirmung für weitere Cycloadditionen nutzen lassen. In der Tat zeigen vorläufige Versuche, daß **3e** bereitwillig mit Addenden wie Nitrosobenzol, Benzonitril-oxid und N,α -Diphenylnitron reagiert. Die sehr sperrigen Verbindungen **1b** oder **3c** zeigen interessante Ergebnisse bei der Festkörperphotolyse, über die getrennt berichtet wird⁷⁾. Die Verfügbarkeit der Systeme **4**, **12** und **14** erscheint vor allem attraktiv im Hinblick auf geplante Pyrolysestudien, die der Dimeren **5** für Gas-Festkörperadditionen¹³⁾.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Experimentiertechnik und präp. Schichtchromatographie s. Lit.⁴⁾. — IR-Spektren: Acculab 4 (Beckman). — UV-Spektren: 551 S-Spektrometer (Perkin-Elmer). — NMR-Spektren: WP 80, 250 und 300 (Bruker). — Massenspektren: MAT-212-Gerät (Finnigan). — Elementaranalysen: Elemental Analyzer, Modell 1104 (Carlo Erba).

2,5-Bis[(E)-2,2-dimethylpropyliden]cyclopentanon (1a): Darstellung entsprechend Lit.⁴⁾ (6 h Rückfluß). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer und Destillation bei 0.01 Torr geht die Verbindung zwischen 95 und 100°C über. Sie erstarrt langsam beim Stehen bei ca. 4°C. — Ausb. (0.5-mol-Ansatz) 36 g (30%), Schmp. 53–56°C. — IR (KBr): $\nu = 1703$ cm^{-1} (C=O), 1635, 1625 (C=C). — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 279 nm (4.25). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.65$ (2H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 4.0$ Hz), 2.76 (4H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 3.5$ Hz), 1.15 (18H, s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 196.1$ (CO), 146.1 (2C), 134.0 (2C), 33.0 (2C), 29.0 (6C), 23.5 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 220 (67) [M^+], 206 (21), 205 (100), 177 (13), 163 (26), 151 (16), 149 (16), 135 (17), 123 (12), 121 (22), 109 (19), 107 (27), 105 (13), 95 (30).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.4) Ber. C 81.76 H 10.98
Gef. C 81.88 H 10.76

2,5-Bis[(E)-(2,4,6-trimethylphenyl)methylen]cyclopentanon (1b): Darstellung entsprechend Lit.⁴⁾. — Ausb. 12.5 g (36%), Schmp. 206°C (Methanol). — IR (KBr): $\nu = 1695$ cm^{-1} (C=O). — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 323 nm (4.19). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5$ (2 Olefin-H, s), 6.9 (4 Aromaten-H, s), 2.4 (4H, s), 2.3 (6H, s), 2.2 (12H, s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 194.5$ (CO), 141.1 (2C), 137.3 (2C), 135.7 (4C), 133.8 (2C), 132.0 (2C), 128.0 (4C), 25.3 (2C), 20.8 (2C), 20.1 (4C). — MS (70 eV): m/z (%) = 345 (18), 344 (61) [M^+], 330 (27), 329 (100), 211 (17), 159 (11), 158 (22), 157 (44), 143 (17), 142 (17), 141 (16), 133 (56).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}$ (344.5) Ber. C 87.16 H 8.19
Gef. C 87.27 H 8.26

2,5-Bis[(E)-cyclohexylmethylen]cyclopentanon (1u): Darstellung nach Lit.⁴⁾ aus 8.41 g (0.1 mol) Cyclopentanon und 22.40 g (0.2 mol) Cyclohexancarbaldehyd. — Ausb. 20.5 g (75%), Schmp. 127°C (Methanol). — IR (KBr): $\nu = 2930$ cm^{-1} , 2860, 1703 (C=O), 1640, 1448, 1249, 1208, 934. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 283 nm (4.32). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.5$ (2H, d, $J = 9.5$ Hz), 2.63 (4H, s), 2.25–0.85 (22H, m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 195.6$ (CO), 142.1 (2C), 137.1 (2C), 38.4 (2C), 31.3 (4C), 25.6 (2C), 25.3 (4C), 22.9 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 272 (94) [M^+], 229 (24), 215 (26), 190 (58), 178 (69), 177 (100), 159 (32), 133 (36), 109 (87), 96 (88), 95 (90).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}$ (272.4) Ber. C 83.77 H 10.36
Gef. C 83.22 H 10.87

Allgemeine Methode zur Darstellung von 3, 4 und 5: Unter Argon gibt man 50 mmol des Phosphonium-Salzes und 9.15 g (50 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 100 ml absol. THF (Destillation über Natrium/Benzophenon) zusammen, läßt 1 h bei Raumtemp. rühren, gibt anschließend die Bis-2,5-alkyl- bzw. -aryl- oder Alkyl-aryl-cyclopentanone hinzu und läßt ca. 12 h bzw. bei **3d** 3 d weiter-rühren (DC-Kontrolle). Nach dem Filtrieren wird das THF im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand über eine kurze Kieselgel-Säule mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel filtriert und umkristallisiert.

1,3-Bis[(E)-2,2-dimethylpropyliden]-2-isopropylidencyclopentanon (3a): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 8.64 g (20 mmol) Isopropyltriphenylphosphoniumiodid, 3.66 g (20 mmol) Na-

trium-bis(trimethylsilyl)amid und 4.40 g (20 mmol) **1a** sowie anschließender Chromatographie mit Cyclohexan. – Ausb. 2.36 g (48%), Schmp. 52–53 °C (Sublimation). – IR (KBr): $\nu = 2950 \text{ cm}^{-1}$ (Alkyl-H), 1365 (CH₃). – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 254 nm (3.94) [(Cyclohexan): 259 nm (4.21)]. – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.35$ (2 Olefin-H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 4$ Hz), 2.45 (4H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 3$ Hz), 1.98 (6H, s), 1.38 (18H, s). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 139.3, 137.4$ (2C), 135.5 (2C), 126.5, 33.2 (2C), 30.9 (6C), 27.0 (2C), 23.9 (2C). – MS (70 eV): m/z (%) = 246 (38) [M⁺], 231 (18), 205 (34), 189 (85), 175 (31), 161 (11.5), 147 (25), 133 (100), 57 (84), 41 (78).

C₁₈H₃₀ (246.2) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.17 H 12.66
Ber. 246.2348 Gef. 246.2343 (MS)

2-Ethyliden-1,3-bis[(E)-2,4,6-trimethylphenyl]methylencyclopentan (3b): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.71 g (10 mmol) Ethyltriphenylphosphoniumbromid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 3.44 g (10 mmol) **1b**. – Ausb. 1.37 g (38%), Schmp. 85–88 °C (Methanol). – IR (KBr): $\nu = 2905 \text{ cm}^{-1}$, 1612, 1480, 1442, 1378, 858. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 273 nm (sh), 252 (4.26). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.83$ (4H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 5.0$ Hz), 6.59 (2H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 7.5$ Hz), 6.33 (1H, q, $J = 7.5$ Hz), 2.30–1.87 (25H, m). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 144.6, 143.9, 139.5, 136.3$ (2C), 135.9 (2C), 135.3, 134.6, 128.0 (8C), 124.5, 116.8, 116.0, 29.8, 29.1, 20.9 (2C), 20.2 (2C), 16.1. – MS (70 eV): m/z (%) = 356 (39) [M⁺], 341 (94), 327 (26), 296 (4), 221 (44), 207 (26), 206 (17), 183 (20), 147 (22), 133 (100).

C₂₇H₃₂ (356.5) Ber. C 90.95 H 9.05 Gef. C 90.29 H 9.45
Ber. 356.2504 Gef. 356.2504 (MS)

2-Propyliden-1,3-bis[(E)-(2,4,6-trimethylphenyl)methylencyclopentan (3c): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.85 g (10 mmol) Triphenyl(*n*-propyl)phosphoniumbromid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 3.44 g (10 mmol) **1b**. – Ausb. 1.85 g (50%), Schmp. 104–106 °C (Isopropylalkohol). – IR (KBr): $\nu = 2910 \text{ cm}^{-1}$, 853. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 287 nm (sh, 3.92), 247 (4.30). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.79$ (4 Ar-H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 3.5$ Hz), 6.54 (2 Olefin-H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 4.0$ Hz), 6.1 (1 Olefin-H, t, $J = 7.0$ Hz), 2.81–2.35 (2H, m), 2.24 (6H, s), 2.15 (12H, s), 2.00 (4H, s), 1.2 (3H, t, $J = 7.5$ Hz). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 144.5, 143.8, 137.9, 136.3, 135.9, 135.8$ (4C), 134.7, 134.6, 128.0 (4C), 124.8, 124.1, 116.0, 29.7, 29.1, 23.5, 20.9 (2C), 20.3 (2C), 20.2 (2C), 14.6. – MS (70 eV): m/z (%) = 370 (11) [M⁺], 355 (18), 341 (10), 327 (16), 237 (5), 221 (5), 207 (14), 193 (8), 147 (100), 133 (55), 119 (20).

C₂₈H₃₄ (370.6) Ber. C 90.75 H 9.25
Gef. C 90.66 H 9.45

3-[(E)-2,2-Dimethylpropyliden]-2-[(Z)-(4-methylphenyl)methyl]-1-[(E)-phenylmethyl]cyclopentan (3d): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 2.02 g (5 mmol) [(4-Methylphenyl)methyl]triphenylphosphoniumchlorid, 0.915 g (5 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 1.20 g (5 mmol) **1d**⁴⁾. – Ausb. 0.57 g (35%), Schmp. 93–95 °C (Methanol). – IR (KBr): $\nu = 2940 \text{ cm}^{-1}$, 1365, 755, 692. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 355 nm (4.03), 316 (4.10), 278 (4.16). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.7$ –6.8 (11H, m), 6.1 (1 Olefin-H, t, $J = 1$ Hz), 2.9–2.6 (4H, m), 2.36 (3H, s), 1.03 (9H, s). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): $\delta = 143.9, 147.8, 138.4, 136.7, 136.3, 135.5, 135.3, 129.5, 129.1$ (2C), 128.9 (2C), 128.4 (2C), 126.4 (2C), 119.0, 118.9, 33.3, 30.7, 30.4 (3C), 28.6, 21.3. – MS (70 eV): m/z (%) = 328 (100) [M⁺], 313 (68), 285 (13), 271 (77), 257 (19), 221 (10), 193 (20), 179 (26), 165 (14), 155 (15), 129 (12), 115 (10), 105 (22), 91 (70).

C₂₅H₂₈ (328.5) Ber. C 91.41 H 8.59 Gef. C 91.60 H 8.52
Ber. 328.2192 Gef. 328.2188 (MS)

1,2,3-Tris[(E)-phenylmethyl]cyclopentan (3e): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.89 g (10 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 2.60 g (10 mmol) **1e**⁴⁾. – Ausb. 0.94 g (28%), Schmp. 91–94 °C (Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$, 1490, 1443, 700. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 370 nm (sh), 297 (4.48). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.75$ –6.9 (18H, m), 2.88 (4H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 3.5$ Hz). – ¹³C-NMR (20 MHz, C₆D₆): $\delta = 143.7, 142.6, 140.7, 138.6, 129.5$ (4C), 128.8 (2C), 128.7 (2C), 128.5 (2C), 128.0 (2C), 127.3 (2C), 126.9 (4C), 120.8, 120.4, 30.9, 30.8. – MS (70 eV): m/z (%) = 334 (75) [M⁺], 257 (13), 255 (16), 243 (65), 227 (24), 217 (79), 215 (23), 202 (17), 165 (25), 128 (16), 105 (23), 91 (100).

C₂₆H₂₂ Ber. 334.1722 Gef. 334.1718 (MS)

2-[(4-Methylphenyl)methyl]-1,3-bis[(E)-phenylmethyl]cyclopentan (3f): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 4.04 g (10 mmol) [(4-Methylphenyl)methyl]triphenylphosphoniumchlorid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 2.60 g (10 mmol) **1e**⁴⁾. – Ausb. 2.20 g (63%), Schmp. 96–98 °C (Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$, 1490, 1443, 1260, 805, 698. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 367 nm (3.85), 298 (4.29). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.7$ –6.8 (17H, m), 2.78 (4H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 3.5$ Hz), 2.25 (3H, s). – ¹³C-NMR (20 MHz, C₆D₆): $\delta = 143.9, 142.1, 141.0, 139.1, 137.9, 134.8, 130.6, 129.5$ (4C), 128.6 (2C), 128.4 (2C), 128.0 (2C), 126.8 (4C), 126.6, 121.0, 120.1, 31.0, 30.6, 21.1. – MS (70 eV): m/z (%) = 348 (28) [M⁺], 260 (79), 259 (100), 257 (25), 231 (27), 215 (17), 199 (19), 135 (21), 133 (19), 115 (42), 105 (65), 91 (76), 77 (72).

C₂₄H₂₇ Ber. 348.1878 Gef. 348.1875 (MS)

1,3-Bis[(E)-(4-chlorphenyl)methyl]-2-(phenylmethyl)cyclopentan (3g): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.89 g (10 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 3.29 g (10 mmol) **1g**⁴⁾. – Ausb. 3.71 g (92%), Schmp. 123–125 °C (Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1620 \text{ cm}^{-1}$, 1550, 1490, 1448, 1405, 1092, 1013, 820, 798. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 323 nm (sh), 307 (4.38), 297 (4.39). – ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.6$ –6.8 (16H, m), 2.76 (4H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 3.5$ Hz). – ¹³C-NMR (75 MHz, C₆D₆): $\delta = 144.0, 142.1, 141.0, 138.3, 136.5, 132.8, 132.6, 130.2$ (2C), 129.6 (2C), 129.3 (4C), 128.9 (4C), 128.6 (2C), 125.6, 121.4, 119.2, 30.8, 30.7. – MS (70 eV): m/z (%) = 404 (< 1), 402 (1) [M⁺ bez. auf ³⁵Cl], 348 (1), 327 (4), 308 (2), 293 (4), 214 (10), 156 (32), 142 (48), 140 (97), 139 (100).

C₂₆H₂₀Cl₂ (403.3) Ber. C 77.42 H 5.00 Gef. C 76.68 H 4.65
Ber. 402.0942 Gef. 402.0921 (MS)

1,3-Bis[(E)-4-methoxyphenyl)methyl]-2-(phenylmethyl)cyclopentan (3h): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.89 g (10 mmol) Benzyltriphenylphosphoniumchlorid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 3.31 g (10 mmol) **1h**⁴⁾. – Ausb. 0.80 g (20%), Schmp. 112–114 °C (Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1605 \text{ cm}^{-1}$, 1512, 1460, 1302, 1253, 1180, 1042. – UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 400 nm (sh, 3.70), 375 (3.85), 325 (sh, 4.15), 319 (sh, 4.21), 310 (4.27), 300 (4.29), 283 (4.32). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.63$ –6.70 (16H, m), 3.78 (3H, s), 3.74 (3H, s), 2.76 (4H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 3$ Hz). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 158.4, 158.3, 142.3, 141.4, 138.4, 138.3, 130.9, 130.7, 130.3$ (3C), 129.0 (2C), 128.3 (2C), 126.6 (2C), 125.7, 119.3, 118.7, 113.8 (2C), 113.6 (2C), 55.2 (2C), 30.8, 30.6. – MS (70 eV): m/z (%) = 394 (93) [M⁺], 363 (7), 317 (6), 286 (14), 273 (20), 255 (39), 247 (32), 179 (16), 165 (16), 147 (20), 135 (36), 121 (100), 91 (14), 77 (20).

C₂₈H₂₆O₂ (394.5) Ber. C 85.24 H 6.64 Gef. C 85.42 H 6.79
Ber. 394.1933 Gef. 394.1934 (MS)

5-[(E)-2,2-Dimethylpropyliden]-1,1-dimethyl-2-phenylspiro[2.4]heptan-4-on (4i): Darstellung nach der allgemeinen Methode

1,2,3-Trimethylencyclopentane

aus 2.16 g (5 mmol) Isopropyltriphenylphosphoniumiodid, 0.92 g (5 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 1.20 g (5 mmol) **1d**. – Ausb. 0.55 g (39%) Öl, $n_D^{20} = 1.533$. – IR (Film): $\nu = 2955 \text{ cm}^{-1}$, 1705 (C=O), 1640 (C=C). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 253 nm (4.14). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.36\text{--}7.00$ (5H, m), 6.60 (1H, t, $J = 3$ Hz), 2.98–2.86 (3H, m), 1.85 (2H, t, $J = 7$ Hz), 1.43 (3H, s), 1.20 (9H, s), 1.10 (3H, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 205.6$ (CO), 143.5, 136.1, 135.0, 129.9 (2C), 127.9 (2C), 126.1, 42.6, 41.6, 33.0, 32.8, 29.3 (3C), 25.1, 22.7, 20.3, 19.4. – MS (70 eV): m/z (%) = 282 (50) [M^+], 267 (46), 239 (15), 225 (60), 205 (22), 197 (30), 183 (16), 169 (20), 155 (26), 129 (36), 115 (35), 105 (55), 91 (69), 77 (40), 57 (57), 55 (59), 43 (100).

$\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}$ Ber. 282.1984 Gef. 282.1981 (MS)

1,1-Dimethyl-2-phenyl-5-[(E)-phenylmethyl]spiro[2.4]heptan-4-on (4j): Zu einer Lösung von 13.0 g (50 mmol) 2,5-Bis[(E)-phenylmethyl]cyclopentan-4-on in 100 ml absol. THF tropft man unter Argon innerhalb 1 h eine Ylid-Lösung [bereitet aus 21.6 g (50 mmol) Isopropyltriphenylphosphoniumiodid und 9.15 g (50 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 100 ml absol. THF]. Nach 1stdg. Rühren und Filtrieren gibt man 14.2 g (100 mmol) Methyljodid hinzu und läßt ca. 12 h weiterrühren. Nach dem Abfiltrieren des ausgefallenen Methyltriphenylphosphoniumiodids wird das THF im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch eine kurze Kieselgel-Säule (100 g SiO_2) mit CH_2Cl_2 als Laufmittel filtriert. – Ausb. 8.74 g (58%), Schmp. 73.5–74.5 °C (Isopropylalkohol). – IR (KBr): $\nu = 1695 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1625 (C=C). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 303 nm (4.47), 317 (sh). – $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.63\text{--}7.07$ (11H, m), 3.14–2.85 (2H, m), 2.91 (1H, s), 2.06–1.83 (2H, m), 1.48 (3H, s), 1.15 (3H, s). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 205.5$ (CO), 137.8, 136.1, 135.7, 130.4, 130.1 (4C), 128.8, 128.5 (2C), 128.1 (2C), 126.3, 43.6, 42.1, 33.8, 27.3, 23.0, 20.5, 19.7. – MS (70 eV): m/z (%) = 302 (100) [M^+], 301 (8), 287 (12), 274 (20), 261 (9), 259 (11), 211 (3), 183 (5), 155 (5), 143 (6), 129 (9), 115 (12), 91 (20).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}$ (302.4) Ber. C 87.83 H 7.33
Gef. C 87.36 H 7.69

1-Phenyl-5-[(E)-phenylmethyl]-2-(2,4,6-trimethylphenyl)spiro[2.4]heptan-4-on (4k): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 4.31 g (10 mmol) Triphenyl[(2,4,6-trimethylphenyl)methyl]phosphoniumchlorid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 2.60 g (10 mmol) **1e**. – Ausb. 1.70 g (43%), Schmp. 175–177 °C (Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1691 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1620 (C=C). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 311 nm (4.44). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.53\text{--}6.95$ (11H, m), 6.80 (2H, s), 3.49 (1H, AB, $J = 8.75$ Hz), 2.93 (1H, BA, $J = 8.75$ Hz), 2.71 (2H, dt, $J = 7.50, 2.50$ Hz), 2.17 (s, 9H), 1.93–1.26 (2H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 202.9$ (CO), 137.9, 137.1, 136.1, 135.9, 135.4, 131.3, 130.6, 130.3 (2C), 129.2 (2C), 128.9 (4C), 128.4 (2C), 127.9 (2C), 126.7, 47.6, 44.4, 33.9, 27.4, 26.9, 20.6, 20.3 (2C). – MS (70 eV): m/z (%) = 392 (100) [M^+], 377 (5), 364 (6), 349 (2), 301 (11), 273 (15), 233 (16), 220 (17), 172 (19), 133 (45), 115 (42), 91 (76).

$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}$ (392.5) Ber. C 88.73 H 7.19
Gef. C 88.34 H 7.33

2-(4-Chlorphenyl)-5-[(E)-(4-chlorphenyl)methyl]-1,1-dimethylspiro[2.4]heptan-4-on (4l): Darstellung entsprechend der Vorschrift für **4j** aus 4.32 g (10 mmol) Isopropyltriphenylphosphoniumiodid und 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid sowie 3.29 g (10 mmol) **1g**. – Ausb. 0.38 g (10%), Schmp. 106–108 °C (Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1698 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1627, 1493, 1190, 1097, 1018. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 308 nm (4.41). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6\text{--}6.9$ (9H, m), 3.0 (2H, br. t, $\Delta\nu_{1,2} = 6$ Hz, $J = 7$ Hz), 2.86 (1H, s), 1.95 (2H, t, $J = 7$ Hz), 1.46 (3H, s),

1.14 (3H, s). – MS (70 eV): m/z (%) = 374 (10), 373 (15), 372 (52), 371 (25), 370 (77) [M^+ bez. auf ^{35}Cl], 369 (7), 357 (15), 355 (23), 344 (15), 342 (22), 329 (24), 327 (22), 302 (19), 156 (100).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}$ (371.3) Ber. C 71.17 H 5.43 Gef. C 71.32 H 5.22
Ber. 370.0891 Gef. 370.0893 (MS)

1,1-Dimethyl-2-(4-methylphenyl)-5-[(E)-(4-methylphenyl)methyl]spiro[2.4]heptan-4-on (4m): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 4.32 g (10 mmol) Isopropyltriphenylphosphoniumiodid und 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid sowie 2.88 g (10 mmol) **1m**. – Ausb. 1.06 g (32%), Schmp. 79–83 °C (Methanol). – IR (Film): $\nu = 1690 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 313 nm (3.95), 258 (3.82), 239 (3.85). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6\text{--}6.9$ (9H, m), 3.00 (2H, t, $J = 7$ Hz), 2.86 (1H, s), 2.39 (3H, s), 2.31 (3H, s), 1.94 (2H, t, $J = 7$ Hz), 1.47 (3H, s), 1.13 (3H, s). – MS (70 eV): m/z (%) = 330 (100) [M^+], 315 (33), 302 (24), 287 (37), 278 (25), 261 (18), 169 (11), 145 (30), 129 (15), 119 (32), 105 (34), 91 (22).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}$ Ber. 330.1984 Gef. 330.1992

2-(4-Methoxyphenyl)-5-[(E)-(4-methoxyphenyl)methyl]-1,1-dimethylspiro[2.4]heptan-4-on (4n): Darstellung entsprechend der allgemeinen Methode aus 4.32 g (10 mmol) Isopropyltriphenylphosphoniumiodid und 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid sowie 3.20 g (10 mmol) **1n**. – Ausb. 1.01 g (28%), Schmp. 130–132 °C. – IR (KBr): $\nu = 1688 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1620, 1598, 1510, 1302, 1258, 1170. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 325 nm (4.39), 284 (sh, 3.85). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.6\text{--}6.7$ (9H, m), 3.85 (3H, s), 3.79 (3H, s), 2.99 (2H, dt, $J = 7, 3$ Hz), 2.84 (1H, s), 1.94 (2H, t, $J = 7$ Hz), 1.46 (3H, s), 1.14 (3H, s). – MS (70 eV): m/z (%) = 362 (100) [M^+], 347 (16), 334 (19), 319 (26), 265 (7), 253 (5), 173 (11), 161 (23).

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_3$ Ber. 362.1882 Gef. 362.1882 (MS)

2',3',6',7'-Tetrahydro-4'-phenyl-1',2,5-tris[(E)-phenylmethyl]spiro[cyclopentan-1,5'(4'H)-inden] (5o): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 2.60 g (10 mmol) **1e**, welches, in 50 ml THF gelöst, innerhalb 35 min bei –65 °C zugetropft wird. – Ausb. 1.00 g (39%), Schmp. 102–104 °C (Methanol). – IR (KBr): $\nu = 3005 \text{ cm}^{-1}$, 2915, 2845, 1617, 1592, 1489, 1433, 745, 692. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 307 nm (4.56), 300 (4.54), 265 (4.61). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.80\text{--}6.90$ (20H, m), 6.58 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 4.0$ Hz), 6.24 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 5.0$ Hz), 6.09 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 4.0$ Hz), 3.91 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1,2} = 5.5$ Hz), 2.96 (2H, dt, $J = 2.5, 6.0$ Hz), 2.77–2.24 (8H, m), 2.10 (2H, t, $J = 6.0$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3 , J -moduliert mit $J_{\text{C,H}} = 125$ Hz): $\delta = 153.4$ (–), 149.3 (–), 148.0 (3C) (–), 140.2 (–), 139.2 (–), 139.0 (–), 138.9 (–), 130.7 (2C) (+), 128.7 (4C) (+), 128.5 (2C) (+), 128.3 (3C) (+), 128.1 (4C) (+), 127.5 (2C) (+), 126.5 (+), 126.2 (+), 126.1 (+), 125.6 (+), 124.0 (+), 121.5 (+), 55.3 (+), 54.6 (–), 33.9 (–), 33.0 (–), 31.0 (–), 30.8 (–), 29.6 (–), 20.7 (–). – MS (70 eV): m/z (%) = 516 (38) [M^+], 425 (9), 412 (4), 336 (26), 259 (23), 258 (97), 229 (7), 180 (15), 179 (20), 167 (100).

$\text{C}_{40}\text{H}_{36}$ Ber. 516.2817 Gef. 516.2813 (MS)

4'-(4-Chlorphenyl)-1',2,5-tris[(E)-(4-chlorphenyl)methyl]-2',3',6',7'-tetrahydrospiro[cyclopentan-1,5'(4'H)-inden] (5p): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1.87 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 3.29 g (10 mmol) **1g**. – Ausb. 0.65 g (20%), Schmp. 105–107 °C (Methanol). – IR (KBr): $\nu = 1625 \text{ cm}^{-1}$, 1495, 1407, 1260, 1096. – UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 330 nm (sh), 316 (4.50), 307 (4.51), 278 (4.58). – $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz,

CDCl₃): δ = 7.50–6.80 (16H, m), 6.50 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4.0 Hz), 6.13 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 5.0 Hz), 6.04 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4.0 Hz), 3.88 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 5.5 Hz), 3.03–1.95 (12H, m). – MS (70 eV): m/z (%) = 656 (11), 654 (21), 652 (17) [M^+ bez. auf ³⁵Cl], 529 (22), 527 (23), 405 (13), 328 (12), 326 (16), 291 (18), 165 (31), 125 (100).

C₄₀H₃₂Cl₄ (654.5) Ber. C 73.40 H 4.93
Gef. C 73.11 H 4.87

2',3',6',7'-Tetrahydro-4'-(4-methylphenyl)-1',2,5-tris[(E)-(4-methylphenyl)methylen]spiro[cyclopentan-1,5'(4'H)-inden] (5q): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1.82 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 2.88 g (10 mmol) **1m**. – Ausb. 0.60 g (21%), Schmp. 170–172°C (Isopropylalkohol). – IR (KBr): ν = 2910 cm⁻¹, 1478, 1375, 853. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 323 nm (4.67), 309 (4.56), 299 (4.57), 268 (4.41). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 7.43–6.93 (16H, m), 6.53 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4.5 Hz), 6.20 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 6.0 Hz), 6.16 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4.5 Hz), 3.90 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 6.0 Hz), 2.90 (2H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 12.0 Hz), 2.75–2.40 (6H, m), 2.34 (3H, s), 2.33 (3H, s), 2.31 (3H, s), 2.24 (3H, s), 2.20–2.00 (4H, m). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃): δ = 152.8, 148.5, 147.8, 147.3, 139.0, 137.1, 136.2, 135.7 (2C), 135.0, 130.6 (2C), 129.1 (3C), 128.9 (3C), 128.6 (6C), 128.1 (2C), 127.9 (4C), 123.7, 121.0, 115.6, 55.1, 54.6, 33.7, 33.3, 31.0, 30.8, 21.0 (3C), 20.9, 20.6. – MS (70 eV): m/z (%) = 572 (52) [M^+], 467 (23), 365 (18), 364 (61), 287 (19), 286 (64), 271 (62), 194 (20), 193 (11), 181 (62), 179 (62), 166 (20), 165 (28), 155 (54), 141 (22), 131 (24), 103 (100).

C₄₄H₄₄ Ber. 572.3443 Gef. 572.3442 (MS)

2',3',6',7'-Tetrahydro-4'-(4-methoxyphenyl)-1',2,5-tris[(E)-(4-methoxyphenyl)methylen]spiro[cyclopentan-1,5'(4'H)-inden] (5r): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 3.20 g (10 mmol) **1n**. – Ausb. 1.59 g (25%), Schmp. 81–83°C (Methanol). – IR (KBr): ν = 2945 cm⁻¹, 2920, 1590, 1486, 1430, 1230, 1165, 1025. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 324 nm (4.43), 308 (4.62), 296 (4.64), 275 (4.73). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.50–6.58 (16H, m), 6.46 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4 Hz), 6.15 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 5 Hz), 6.08 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4 Hz), 3.86 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ ≈ 5 Hz), 3.80 (6H, s), 3.77 (3H, s), 3.72 (3H, s), 3.03–1.90 (12H, m). – MS (70 eV): m/z (%) = 636 (35) [M^+], 515 (6), 396 (26), 319 (21), 318 (91), 287 (45), 210 (47), 197 (46), 179 (36), 171 (46), 165 (21), 148 (32), 121 (100).

C₄₄H₄₄O₄ (636.8) Ber. C 82.99 H 6.96
Gef. C 82.84 H 7.18

2',3',6',7'-Tetrahydro-4'-(2,4,6-trimethylphenyl)-1',2,5-tris[(E)-(2,4,6-trimethylphenyl)methylen]spiro[cyclopentan-1,5'(4'H)-inden] (5s): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 3.44 g (10 mmol) **1c**. – Ausb. 1.72 g (50%), Schmp. 127–129°C (Isopropylalkohol). – IR (KBr): ν = 2910 cm⁻¹, 1617 (C=C), 1610 (C=C), 1478, 1445, 1375, 852. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 259 nm (4.44). – ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 6.88 (2H, s), 6.85 (2H, s), 6.79 (1H, s), 6.74 (1H, s), 6.71 (1H, s), 6.68 (1H, s), 6.16 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4.5 Hz), 6.06 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 6.0 Hz), 5.49 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4.5 Hz), 4.32 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 6.0 Hz), 2.67–1.78 (48H, m). – ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃, *J*-moduliert mit $J_{C,H}$ = 125 Hz): δ = 154.2 (–), 150.0 (–), 149.6 (–), 147.9 (–), 138.9 (2C) (–), 137.1 (–), 136.5 (2C) (–), 136.0 (4C) (–), 135.4 (8C) (–), 131.0 (+), 129.9 (+), 128.0 (6C) (+), 123.6 (+), 118.9 (+), 113.0 (+), 52.9 (–), 49.4 (+), 34.6 (–), 33.3 (–), 30.7 (–), 28.2 (–), 27.7 (–), 23.3 (+), 21.7 (+), 20.7 (6C) (+), 20.4 (3C) (+), 20.0 (–), 19.5 (+). – MS (70 eV): m/z

(%) = 684 (8) [M^+], 552 (7), 551 (14), 342 (6), 328 (13), 327 (47), 207 (34), 193 (9), 192 (17), 169 (18), 157 (9), 133 (100).

C₅₂H₆₀ (685.0) Ber. C 91.17 H 8.83
Gef. C 90.72 H 9.25

4'-(1,1-Dimethylethyl)-1',2,5-tris[(E)-2,2-dimethylpropyliden]-2',3',6',7'-tetrahydrospiro[cyclopentan-1,5'(4'H)-inden] (5t): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 7.14 g (20 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 3.66 g (20 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 4.40 g (20 mmol) **1a**. – Ausb. 2.30 g (53%), Schmp. 113–115°C (Isopropylalkohol). – IR (KBr): ν = 2940 cm⁻¹, 1467, 1455, 1382, 1354. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 252 nm (4.23). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 5.25 (1H, t, *J* = 2 Hz), 5.10 (1H, t, *J* = 2 Hz), 4.68 (1H, t, *J* = 2 Hz), 2.75–2.39 (8H, m), 2.25–1.90 (5H, m), 1.13 (9H, s), 1.10 (s, 9H), 1.00 (9H, s), 0.97 (9H, s). – ¹³C-NMR [20 MHz, C₆D₆, *J*-moduliert mit $J_{C,H}$ = 125 Hz für C, CH₂ (–) und CH, CH₃ (+)]: δ = 148.0 (–), 145.8 (–), 144.8 (–), 143.7 (–), 139.3 (–), 130.9 (+), 130.1 (+), 125.4 (+), 55.9 (–), 55.6 (+), 39.2 (–), 37.8 (–), 32.7 (4C) (–), 31.0 (12C) (+), 27.3 (2C) (–), 26.4 (–), 20.2 (–). – MS (70 eV): m/z (%) = 436 (17) [M^+], 379 (42), 365 (4), 323 (26), 309 (5), 267 (14), 253 (5), 239 (6), 218 (16), 203 (100), 161 (18), 147 (13).

C₃₂H₅₂ (436.7) Ber. C 88.00 H 12.00
Gef. C 87.75 H 12.26

4'-Cyclohexyl-1',2,5-tris[(E)-cyclohexylmethylen]-2',3',6',7'-tetrahydrospiro[cyclopentan-1,5'(4'H)-inden] (5u): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 2.72 g (10 mmol) **1u**. – Ausb. 1.60 g (60%), Schmp. 70–72°C (Methanol). – IR (KBr): ν = 2920 cm⁻¹, 2850, 1448. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 293 nm (sh, 3.42), 240 (3.83). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 5.20–4.65 (3H, m), 2.8–0.7 (57H, m). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 146.0, 142.1, 140.0, 136.8, 136.7, 133.7, 128.7 (2C), 57.1, 43.5, 38.6 (2C), 38.1, 37.0, 36.9, 34.3, 33.6 (2C), 33.5 (2C), 33.2 (2C), 31.4 (2C), 28.1 (2C), 27.6, 27.5 (2C), 26.6 (2C), 26.5 (3C), 26.2 (6C), 19.8. – MS (70 eV): m/z (%) = 540 (91) [M^+], 458 (34), 457 (85), 445 (34), 444 (54), 443 (100), 350 (67), 348 (44), 281 (81), 270 (84), 268 (60), 227 (56).

C₄₀H₆₀ Ber. 540.4695 Gef. 540.4781 (MS)

1,3,4,5,6,7-Hexahydro-N,4-diphenyl-7-[(E)-phenylmethylen]-2H-cyclopenta[d]pyridazin-2,3-dicarboximid (7o): Aus 1.79 g (5 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 0.92 g (5 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 50 ml absol. THF stellt man sich eine Methylentriphenylphosphoran-Lösung her, kühlt auf –60°C, fügt unter Rühren 1.30 g (5 mmol) **1e** hinzu und hält 1 h bei dieser Temp. Zu dieser Lösung gibt man 0.875 g (5 mmol) **6** und erwärmt auf Raumtemp. Nach Filtration und Eindampfen des Filtrats wird aus Aceton umkristallisiert. – Ausb. 0.10 g (5%), Schmp. > 260°C. – IR (KBr): ν = 1772 cm⁻¹, 1709, 1490, 1425. – UV (CH₂Cl₂): λ_{\max} (lg ϵ) = 314 nm (4.35), 300 (4.53), 290 (4.51), 229 (4.28). – ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 8.60–7.00 (15H, m), 6.30 (1H, t, *J* = 2.0 Hz), 5.64 (1H, br. s, $\Delta v_{1/2}$ = 4.5 Hz), 4.84 (1H, AB, *J* = 15.5 Hz), 4.28 (1H, BA, *J* = 15.5 Hz), 3.07 (2H, dt, *J* = 5.5, 2.0 Hz), 2.68–2.36 (2H, m). – ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 153.9, 150.4, 144.3, 141.5, 137.5, 135.5, 134.2, 131.2, 129.1 (4C), 128.9 (2C), 128.6 (2C), 128.2 (4C), 128.1, 126.6, 125.3, 118.7, 59.6, 42.8, 32.0, 29.6. – MS (70 eV): m/z (%) = 433 (100) [M^+], 356 (30), 329 (7), 313 (12), 312 (24), 286 (47), 258 (12), 256 (11), 211 (10), 167 (54), 141 (39), 91 (67).

C₂₈H₂₃N₃O₂ (433.5) Ber. C 77.58 H 5.35 N 9.69
Gef. C 77.74 H 5.03 N 9.54

1,3,4,5,6,7-Hexahydro-N-phenyl-4-(2,4,6-trimethylphenyl)-7-[(E)-(2,4,6-trimethylphenyl)methylen]-2H-cyclopenta[d]pyrida-

1,2,3-Trimethylencyclopentane

zin-2,3-dicarboximid (7s): Man stellt sich aus 1.79 g (5 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 0.92 g (5 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 50 ml absol. THF eine Methyltriphenylphosphoran-Lösung her, kühlt auf -78°C , fügt unter Rühren 1.72 g (5 mmol) **1b** hinzu und hält 1 h zwischen -78 und -75°C . Zu dieser Lösung gibt man 0.875 g (5 mmol) **6** und läßt ab Raumtemp. kommen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer filtriert man mit CH_2Cl_2 durch eine kurze Kieselgel-Säule und erhält 0.142 g Dimeres **5s**. Das Produkt wird mit Essigsäure-ethylester eluiert. — Ausb. 0.655 g (25%), Schmp. $206-208^{\circ}\text{C}$ (Methanol). — IR (KBr): $\nu = 2910\text{ cm}^{-1}$, 1778 (C=O), 1710 (C=O), 1422. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 257 nm (4.30). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.73-7.30$ (5H, m), 6.90 (4H, s), 6.16 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 5.5$ Hz), 6.00 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 6.0$ Hz), 4.79 (1H, AB, $J = 15.0$ Hz), 4.39 (1H, BA, $J = 15.0$ Hz), 2.6–2.0 (22H, m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 151.9, 151.2, 145.4, 141.2, 138.4, 136.3, 135.9$ (2C), 133.8, 131.6, 131.2, 130.0, 129.0 (4C), 128.1 (3C), 127.9, 125.9 (3C), 116.4, 56.8, 41.0, 30.2, 27.9, 21.0 (2C), 19.8 (4C). — MS (70 eV): m/z (%) = 517 (100) [M^+], 398 (8), 385 (9), 383 (15), 370 (30), 342 (7), 327 (10), 265 (20), 207 (21), 169 (17), 133 (50).

$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{N}_3\text{O}_2$ (517.6) Ber. C 78.88 H 6.82 N 8.12
Gef. C 78.18 H 6.73 N 8.10
Ber. 517.2729 Gef. 517.2692 (MS)

(*E*)-1,3-Bis(2-phenylmethyl-5-phenylmethylen-1-cyclopentenyl)propen (**10o**): Unter Ar werden 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid mit 1.12 g (10 mmol) Kalium-*tert*-butanolat in ca. 100 ml absol. THF 1 h zum Rückfluß erhitzt. Dann fügt man 2.60 g (10 mmol) **1e**⁹⁾ hinzu und erhitzt eine weitere Stunde zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird das THF im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit CH_2Cl_2 an basischem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe I) chromatographiert. — Ausb. 0.265 g (5%), Schmp. $147.5-148.0^{\circ}\text{C}$ (Isopropylalkohol). — IR (KBr): $\nu = 1590\text{ cm}^{-1}$, 1488, 1438, 1076, 1026, 958, 900, 858, 747, 693. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 320 nm (4.02), 297 (4.14). — $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50-6.85$ (20H, m), 6.39 (1H, t, $J = 2$ Hz), 6.30 (1H, t, $J = 2$ Hz), 6.26 (1H, AB, $J = 16$ Hz), 5.91 (1H, t, BA, $J = 16, 5$ Hz), 3.65 (4H, s), 3.39 (2H, d, $J = 5$ Hz), 3.10–2.70 (4H, m), 2.60–2.30 (4H, m). — MS (70 eV): m/z (%) = 530 (54) [M^+], 440 (19), 439 (52), 359 (7), 350 (15), 348 (18), 347 (11), 285 (21), 284 (19), 272 (39), 271 (45), 258 (29), 257 (21), 245 (11), 193 (13), 181 (53), 179 (24), 167 (45), 91 (100).

$\text{C}_{41}\text{H}_{38}$ Ber. 530.2974 Gef. 530.2972 (MS)

(*E*)-1,3-Bis[2-(3,4-dimethoxyphenyl)methyl-5-(3,4-dimethoxyphenyl)methylen-1-cyclopentenyl]propen (**10v**): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 3.81 g (10 mmol) **1v**. — Ausb. 1.93 g (25%), Schmp. $145-147^{\circ}\text{C}$ (Isopropylalkohol). — IR (KBr): $\nu = 2920\text{ cm}^{-1}$, 2840, 1590, 1513, 1461, 1260, 1238, 1140, 1030, 880, 810, 770. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 330 nm (4.60), 314 (4.72), 303 (4.74), 290 (4.70). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.00-6.57$ (12H, m), 6.34 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 6.0$ Hz), 6.30 (1H, br. s, $\Delta\nu_{1/2} = 6.0$ Hz), 6.25 (1H, AB, $J = 16$ Hz), 6.00 (1H, t BA, $J = 16.0, 5.5$ Hz), 3.88 (3H, s), 3.86 (3H, s), 3.81 (12H, s), 3.78 (6H, s), 3.60 (2H, s), 3.58 (2H, s), 3.40 (2H, d, $J = 5.5$ Hz), 3.07–2.74 (4H, m), 2.50–2.37 (4H, m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 148.8, 148.7, 148.6, 148.5, 147.9, 147.5, 147.3$ (2C), 147.0, 146.5, 146.1, 138.5, 137.2, 132.7 (2C), 132.1 (2C), 132.0, 131.8, 123.4, 120.6 (2C), 120.5 (2C), 117.7, 116.8, 111.9 (2C), 111.3 (2C), 111.2, 111.1 (2C), 111.0, 55.7 (8C), 35.7, 35.4, 34.3, 34.0, 29.2, 29.0, 28.9. — MS (70 eV): m/z (%) = 770 (39) [M^+], 619 (20), 481 (7), 467 (9), 405 (13), 392 (15), 391 (2), 378 (17), 365 (12), 347

(28), 253 (15), 241 (25), 227 (23), 209 (25), 201 (13), 189 (11), 177 (13), 165 (54), 151 (100).

$\text{C}_{49}\text{H}_{54}\text{O}_8$ Ber. 770.3819 Gef. 770.3801 (MS)

2,5-Bis[(*E*)-(2,4,6-trimethylphenyl)methylen]trispiro[cyclopentan-1,1'-cyclopropan-2,1''-3',1'''-bis(cyclopropan)] (**12**): Darstellung nach der allgemeinen Vorschrift aus 3.83 g (10 mmol) Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid und 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid sowie 3.44 g (10 mmol) **1b**. — Ausb. 0.50 g (12%), Schmp. $176-177^{\circ}\text{C}$ (Isopropylalkohol). — IR (KBr): $\nu = 2900\text{ cm}^{-1}$, 1610, 1475, 1438, 1380, 851. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 243 nm (4.37). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.86$ (4H, s), 6.00 (2H, s), 2.26 (6H, s), 2.18 (12H, s), 2.00 (4H, s), 1.15–0.85 (8H, AA'BB'). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.2$ (2C), 135.7 (2C), 135.3 (2C), 127.8 (6C), 116.4 (4C), 38.0, 31.7 (2C), 29.8 (2C), 20.9 (2C), 20.6 (4C), 6.8 (4C). — MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 410 (34), 409 (100) [$\text{M}^+ + 1$], 407 (18), 393 (4), 353 (4), 329 (6), 290 (6), 289 (24), 263 (4), 133 (16).

$\text{C}_{31}\text{H}_{36}$ (408.6) Ber. C 91.12 H 8.88 Gef. C 90.23 H 9.15
Ber. 408.2817 Gef. 408.2812 (MS)

anti- und syn-2,2,7,7-Tetramethyl-1,6-diphenyldispiro[2.1.2.2]nonan-4-on (**14a** und **14b**): Zu einer Ylid-Lösung, die man aus 11.23 g (26 mmol) Isopropyltriphenylphosphoniumiodid und 4.75 g (26 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid in 100 ml absol. THF dargestellt hat, läßt man während 90 min eine Lösung von 2.60 g (10 mmol) **1e** in 100 ml absol. THF tropfen. Man rührt ca. 12 h, fügt 7.10 g (50 mmol) Methyljodid hinzu und rührt weitere 3 h bei Raumtemp. Nach Abfiltrieren des ausgefallenen Niederschlags wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand durch präp. DC an 200 g SiO_2 mit CH_2Cl_2 getrennt. — Ausb. 1.65 g (48%) **14a**, Schmp. $92.5-94.0^{\circ}\text{C}$ (Isopropylalkohol); 1.10 g (32%) **14b**, Schmp. $126-128^{\circ}\text{C}$ (Methanol). — **14a**: IR (KBr): $\nu = 1703\text{ cm}^{-1}$ (C=O). — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 229 nm (4.28). — $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.38-7.00$ (10H, m), 2.83 (2H, s), 2.1–1.8 (4H, AA'BB'), 1.37 (6H, s), 1.07 (6H, s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): $\delta = 214.2$ (CO), 136.5 (2C), 130.2 (4C), 128.1 (4C), 126.2 (2C), 43.7 (2C), 40.3 (2C), 32.3 (2C), 24.1 (2C), 20.7 (2C), 19.3 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 344 (100) [M^+], 329 (69), 302 (8), 301 (10), 273 (7), 253 (8), 226 (10), 197 (9), 185 (10), 171 (10), 157 (18), 143 (22), 129 (22), 117 (20), 105 (38), 91 (45).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}$ (344.5) Ber. C 87.17 H 8.19
Gef. C 87.06 H 8.42

14b: IR (KBr): $\nu = 1700\text{ cm}^{-1}$ (C=O). — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 300 nm (3.20), 234 (4.19). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35-7.00$ (10H, m), 2.79 (2H, s), 2.05–1.78 (4H, AA'BB'), 1.51 (6H, s), 1.16 (6H, s). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 214.2$ (CO), 136.6 (2C), 130.1 (4C), 128.1 (4C), 126.2 (2C), 43.9 (2C), 40.6 (2C), 32.5 (2C), 24.9 (2C), 20.9 (2C), 19.6 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 344 (84) [M^+], 330 (25), 329 (96), 302 (13), 301 (18), 274 (10), 273 (11), 185 (28), 171 (28), 157 (38), 143 (50), 129 (57), 105 (92), 91 (100).

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}$ (344.5) Ber. C 87.17 H 8.19 Gef. C 87.27 H 8.41
Ber. 344.2140 Gef. 344.2139 (MS)

3',4',5',6',7',8'-Hexahydro-1'-phenyl-2,5',6'-tris[(*E*)-phenylmethylen]spiro[cyclohexan-1,2'(1'H)-naphthalin] (**15**): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 2.74 g (10 mmol) 2,6-Bis[(*E*)-phenylmethylen]cyclohexanon¹⁴⁾. — Ausb. 1.42 g (56%), Schmp. $236-238^{\circ}\text{C}$ (Methanol). — IR (KBr): $\nu = 2905\text{ cm}^{-1}$, 1595, 1489, 1444. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 284 nm (4.52), 266 (4.58), 259 (4.58), 254 (4.57), 248 (4.50). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.5-7.0$ (20H, m), 6.67 (1H, s), 6.66 (1H, s), 6.58 (1H, s), 3.74 (1H, br. s),

2.80–2.50 (4H, m), 2.50–2.35 (1H, m), 2.34–2.20 (1H, m), 2.19–2.00 (4H, m), 1.99–1.83 (1H, m), 1.81–1.64 (3H, m), 1.62–1.50 (2H, m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 146.8, 146.4, 142.8, 139.2, 138.7, 138.5, 137.7, 129.7 (4C), 129.4 (2C), 128.7 (2C), 128.4 (2C), 128.1 (2C), 128.0 (2C), 127.7 (4C), 126.3, 126.0, 125.8, 125.6, 125.4, 123.9, 121.3, 55.1, 51.8, 32.0, 28.0, 27.2, 25.5, 24.7, 24.2, 24.0, 23.6. — MS (70 eV): m/z (%) = 544 (12) [M^+], 453 (42), 364 (39), 272 (41), 229 (13), 194 (10), 181 (100), 166 (27), 142 (41), 115 (18), 91 (67).

$\text{C}_{42}\text{H}_{40}$ (544.7) Ber. C 92.60 H 7.40
Gef. C 92.40 H 7.50

2-Methylen-1,3-bis(phenylmethylen)cycloheptan (16): Darstellung nach allgemeiner Methode aus 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilylamid und 2.88 g (10 mmol) 2,7-Bis[(E)-phenylmethylen]cycloheptanon¹⁴. — Ausb. 0.78 g (4%), Schmp. 72–74°C (Methanol). — IR (KBr): ν = 2910 cm^{-1} , 1595, 1491, 1460, 1442. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 269 nm (4.48). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.50–7.10 (10H, m), 6.80 (s, 2H), 5.16 (s, 2H), 2.55–2.40 (4H, m), 1.85–1.75 (4H, m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 157.1, 143.9 (2C), 137.9, 128.7 (4C), 128.2 (4C), 126.8 (2C), 126.4 (2C), 107.7 (2C), 30.4 (2C), 30.3 (2C). — MS (70 eV): m/z (%) = 286 (89) [M^+], 243 (18), 229 (39), 217 (29), 195 (100), 167 (52), 165 (45), 153 (28), 141 (67), 115 (44), 91 (68).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}$ (286.4) Ber. C 92.25 H 7.75
Gef. C 91.81 H 7.89

2-Methylen-1,3-bis(phenylmethylen)cyclooctan (17): Darstellung nach der allgemeinen Methode aus 3.57 g (10 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid, 1.83 g (10 mmol) Natrium-bis(trimethylsilylamid und 3.02 g (10 mmol) 2,8-Bis[(E)-phenylmethylen]cyclooctanon¹⁴. — Ausb. 0.33 g (11%), Schmp. 85–87°C (Methanol). — IR (KBr): ν = 2910 cm^{-1} , 1600, 1492, 1460, 1445, 1080. — UV (CH_2Cl_2): λ_{max} (lg ϵ) = 267 nm (4.45). — $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ = 7.50–7.00 (10H, m), 6.63 (s, 2H), 5.06 (s, 2H), 2.60–2.50 (4H, m), 1.75–1.50 (6H, m). — $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ = 157.9, 144.4 (2C), 138.0, 128.9 (2C), 128.1 (4C), 127.3 (2C), 126.4 (4C), 110.8 (2C), 30.6 (2C), 27.3 (2C), 26.9. — MS (70 eV): m/z (%) = 300 (77) [M^+], 257 (12), 243 (25), 229 (57), 217 (49), 209 (52), 167 (66), 153 (34), 141 (93), 115 (57), 91 (100).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}$ (300.4) Ber. C 91.95 H 8.08
Gef. C 91.56 H 8.28

CAS-Registry-Nummern

(E,E)-1a: 115592-12-6 / (E,E)-1b: 115592-13-7 / (E,E)-1d: 106115-50-8 / (E,E)-1e: 34611-43-3 / (E,E)-1g: 106115-45-1 / (E,E)-1h: 106115-46-2 / (E,E)-1m: 106115-47-3 / (E,E)-1u: 115592-14-8 / (E,E)-1v: 106115-49-5 / (E,E)-3a: 115591-84-9 / (E,E)-3b: 115591-85-0 / (E,E)-3c: 115591-86-1 / (E,E,Z)-3d: 115591-87-2 / (E,E)-3e: 115591-88-3 / (E,E)-3f: 115591-89-4 / (E,E)-3g: 115591-90-7 / (E,E)-

3h: 115591-91-8 / 4i: 115591-92-9 / 4j: 115591-93-0 / 4k: 115591-94-1 / 4l: 115591-95-2 / 4m: 115591-96-3 / 4n: 115591-97-4 / (E,E,E)-5o: 115591-98-5 / (E,E,E)-5p: 115591-99-6 / (E,E,E)-5q: 115603-79-7 / (E,E,E)-5r: 115592-00-2 / (E,E,E)-5s: 115592-01-3 / (E,E,E)-5t: 115592-02-4 / (E,E,E)-5u: 115592-03-5 / 6: 4233-33-4 / (E)-7o: 115592-04-6 / (E)-7s: 115592-05-7 / (E,E,E)-10o: 115592-15-9 / (E,E,E)-10v: 115592-06-8 / (E,E)-12: 115592-07-9 / 14a (Isomer 1): 115592-08-0 / 14b (Isomer 2): 115650-44-7 / (E,E,E)-15: 115592-09-1 / (E,E)-16: 115592-10-4 / (E,E)-17: 115592-11-5 / $\text{HN}[\text{Si}(\text{Me})_2]_2 \cdot \text{Na}$: 1070-89-9 / $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{iPr} \cdot \text{I}^-$: 24470-78-8 / $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Et} \cdot \text{Br}^-$: 1530-32-1 / $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Pr} \cdot \text{Br}^-$: 6228-47-3 / $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{Ph} \cdot \text{Cl}^-$: 1100-88-5 / $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{Me} \cdot \text{Br}^-$: 1779-49-3 / $t\text{BuOH} \cdot \text{K}$: 865-47-4 / $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-p-Me} \cdot \text{Cl}^-$: 1530-37-6 / Cyclopropyltriphenylphosphoniumbromid: 2822-81-0 / Triphenyl-[(2,4,6-trimethylphenyl)methyl]phosphoniumchlorid: 54757-04-9 / (E,E)-2,6-Bis(phenylmethylen)cyclohexanon: 42052-61-9 / (E,E)-2,7-Bis(phenylmethylen)cycloheptanon: 62085-48-7 / (E,E)-2,8-Bis(phenylmethylen)cyclooctanon: 60566-37-2

- ^{11a)} Übersicht zu Radialenen: z. B. B. S. Thyagarajan, *Intra-Sc. Chem. Rep.* **4** (1970) 42; vgl. L. Tabert, H. Hopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1796; L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* **100** (1988) 575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 571. — ^{1b)} G. Witschard, C. E. Griffin, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2335; 1,2,3-Tribenzylidencyclohexan. — ^{1c)} Y. L. Slominskii, I. D. Radchenko, A. I. Tolmachev, *Zh. Org. Khim.* **14** (1978) 2214; Cyaninfarbstoffe des 1,2,3-Trimethylencyclopentan-Typs. — ^{1d)} K. Tanaka, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2713; 1,2,3-Trimethylencyclobutan-Typ. — ^{1e)} K. Peseke, G. Heide, M. Michalik (Erf.), DDR-Pat. 227133 (11. Sept. 1985) [*Chem. Abstr.* **105** (1986) 133405u]; A. A. El-Barbary, S. M. Hussain, M. M. S. El-Morsy, *Croat. Chim. Acta* **58** (1985) 79; 1,2,3-Trimethylen(hetero)cyclohexan-Typ.
- ²⁾ W. Flitsch, F. Kappenberg, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2396.
³⁾ G. Kaupp, I. Zimmermann, *Angew. Chem.* **93** (1981) 1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 1018.
⁴⁾ H. Frey, G. Behmann, G. Kaupp, *Chem. Ber.* **120** (1987) 387.
⁵⁾ H. J. Bestmann, W. Stransky, O. Vostrowsky, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1694.
⁶⁾ K. Takai, Y. Hotta, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 2417.
⁷⁾ G. Kaupp, H. Frey, G. Behmann, *Chem. Ber.* **121** (1988) 2135, nachstehend.
⁸⁾ Vgl. das umfangreiche Material in D. J. Patel, M. E. H. Howden, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3218.
⁹⁾ Vgl. zweistufige Diels-Alder-Reaktionen: G. Kaupp, H. W. Grütter, E. Teufel, *Chem. Ber.* **116** (1983) 630 (u. dort zit. Lit.); *ibid.* **116** (1983) 618; *ibid.* **115** (1982) 3208; G. Kaupp, *The Woodward-Hoffmann Rules and Thereafter*, Univ. Freiburg, 1974/75.
¹⁰⁾ Vgl. H. J. Bestmann, F. Seng, *Angew. Chem.* **74** (1962) 154.
¹¹⁾ H. J. Bestmann, T. Denzel, R. Kunstmann, J. Lengyel, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2895.
¹²⁾ Eine Klassifizierung als sog. Cyclo[3]dendralene des *exo-exo*-Typs erscheint uns weniger sinnvoll, da diese nachhaltige propagierte Begriffsbildung [H. Hopf, *Angew. Chem.* **96** (1984) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 948] eindeutige topologische Definitionen und Abgrenzungen vermissen läßt.
¹³⁾ Vgl. G. Kaupp, D. Matthies, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1897.
¹⁴⁾ P. G. Farrell, B. A. Read, *Can. J. Chem.* **46** (1968) 3685.

[134/88]