

Synthese heterocyclischer Dialkine und deren Umsetzung mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

Rolf Gleiter*, Stefan Rittinger und Heinrich Langer

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

Eingegangen am 13. Juni 1990

Key Words: Heterodiyenes, medium-sized / [2.2](2,5)-Thiophenophanes

Synthesis of Heterocyclic Diynes and their Reaction with $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

The preparation of the heterocyclic diynes 1,6-dithia-3,8-cyclodecadiyne (**1b**), thia-3,8-cyclodecadiyne (**11**), 1-thia-6-selena-3,8-cyclodecadiyne (**12**), oxa-3,8-cyclodecadiyne (**13**), 1,6-dioxa-3,8-cyclodecadiyne (**14**), 1-oxa-6-thia-3,8-cyclodecadiyne (**15**), 1,6-diselena-3,8-cyclodecadiyne (**26**), thia-3,9-cyclodecadiyne (**22a**), thia-3,13-cyclopentadecadiyne (**22b**) and its selena analogues **23a**, **23b** is described. The thia and monoselena

compounds are obtained by a thia- or selenacyclization of the corresponding dibromides. Compound **26** has been obtained by a Misumi coupling reaction. The thiacycloalkadiynes of medium-sized rings (10, 11) react with $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ to yield [2.2](2,5)thiophenophane derivatives. Acyclic thiadialkynes or thiacycloalkadiynes of larger ring size (**22b**) with $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ by [2 + 2 + 2] cycloaddition.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Beobachtung, daß 1,6-Cyclodecadiin (**1a**) und 1,6-Dithia-3,8-cyclodecadiin (**1b**) mit Dicarboxyl(η^5 -cyclopentadien)cobalt [$\text{CpCo}(\text{CO})_2$] oder (1,5-Cyclooctadien)(η^5 -cyclopentadien)cobalt [$\text{CpCo}(\text{COD})$] zu neuartigen Cyclophanen (**2**, **3**, **5**) dimerisieren^{1,2}. Dies stimulierte zu weiteren Untersuchungen an cyclischen Dialkinen mittlerer Ringgröße. Im Rahmen dieser Arbeit berichten wir über die Synthese weiterer heterocyclischer Vertreter des Typs **1** mit den Heteroatomen O, S und Se sowie über erste Untersuchungen ihres Reaktionsverhaltens gegenüber $\text{CpCo}(\text{CO})_2$.

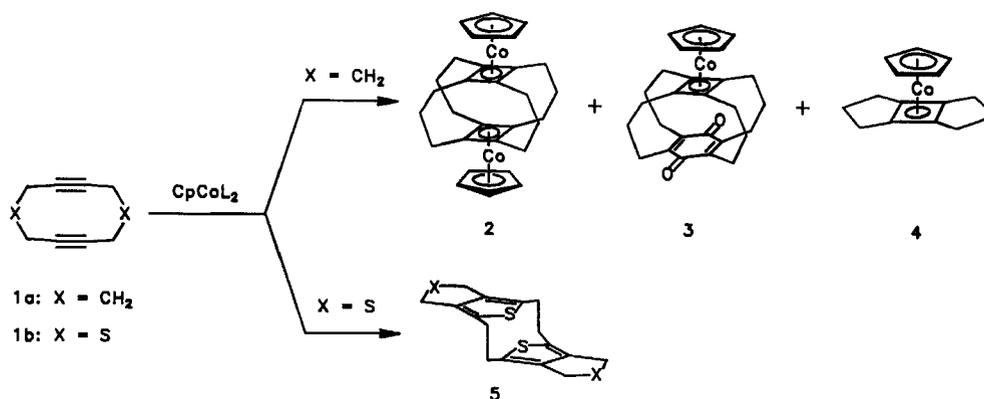
Synthese heterocyclischer Dialkine durch Cyclisierung von α,ω -Diinen

Wie wir bereits kürzlich mitteilten³, erwies sich der in Schema 2 skizzierte mehrstufige Cyclisierungsweg als Schlüssel für die Darstellung der Cyclodecadiine **1b** und **11–15**. Die Verbindungen **1b** und **14** wurden bereits früher nach einem Eintopfverfahren in geringer Ausbeute hergestellt^{4,5}. Bei unserer Synthese sind wir von den Heptadiinen

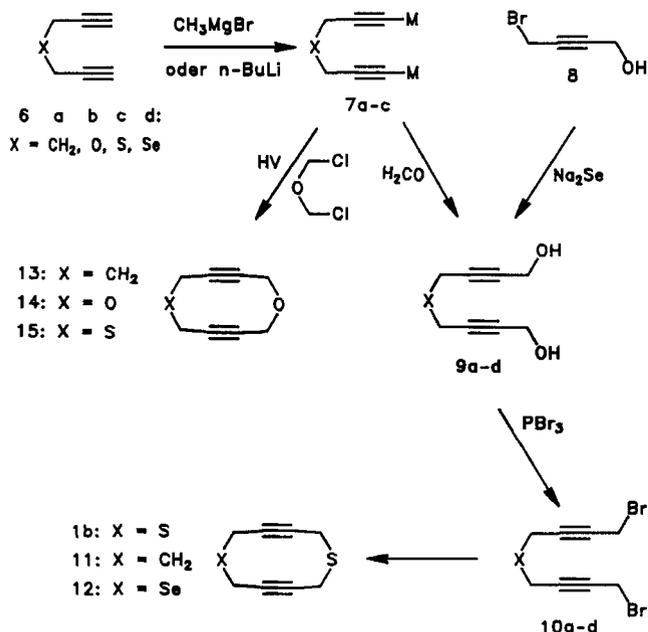
6a–c, deren Darstellung bereits beschrieben ist⁶, ausgegangen. Diese Verbindungen lassen sich in 1- und 7-Stellung selektiv metallieren (**7a–c**). (Aus der Selenverbindung **6d** erhält man unter gleichen Bedingungen neben der Metallierung in 1,7-Stellung auch eine Metallierung in der α -Position zum Selen.) Zur Einführung der Dimethylensauerstoffbrücke dient die Reaktion von **7a–c** mit α,α' -Dichlordimethylether (DCDME) unter Hochverdünnungsbedingungen (HV). Dadurch sind **13–15** erhältlich.

Charakteristisch für die NMR-Spektren der Cyclooxadiine **13–15** ist die Tieffeldverschiebung der Signale der propargylischen Gruppen in Nachbarstellung zum Sauerstoff; die Verschiebung beträgt im ^1H -Experiment ca. 4.3 und im ^{13}C -Fall ca. 60.5 ppm. Die Ausbeuten bei Cyclooxadiinen sind immer noch unbefriedigend. Neben den prinzipiellen Problemen bei der Synthese mittlerer Ringe⁷ ist dies auch auf die Bildung von Umlagerungs- und Folgeprodukten zurückzuführen. So wurde bei den in Schema 2 beschriebenen Reaktionen von **6b** und **6c** stets noch **16**⁸, **17**⁸ und **18** isoliert. Auf dem Weg zu den Thiacyclodecadiinen **1b**, **11**

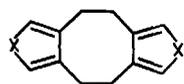
Schema 1



Schema 2



und 12 werden die metallierten Heptadiene **7a–c** zunächst zu den Dialkoholen **9a–c** hydroxymethyliert. Der entsprechende Selenadiol **9d** ist durch Selenaveretherung von Brombutinol **8** zugänglich. Die Bromierung zur Dibromidstufe (**10a–d**) wurde mit PBr_3 durchgeführt. Dabei erwies sich die Selenverbindung **10d** als sehr instabil, so daß sie nicht rein isoliert wurde. Für die Thiacyclisierung der Bromide bewährte sich das Verfahren von Harpp et al.⁹ in Kombination mit der Zweikomponenten-Verdünnungstechnik¹⁰. Die Verbindungen **1b** und **11** können auf diese Weise in Gramm-Mengen hergestellt werden. Für die Thiacyclisierung von **10d** wurde eine kürzlich von Nicolaou vorgestellte Methode¹¹ benutzt; dabei wird Na_2S auf Al_2O_3 verwendet. Dieses vor allem wegen der kürzeren Reaktionszeit schonendere Verfahren liefert bei der Darstellung von **12** wesentlich bessere Ausbeuten als die oben erwähnten Methoden.



16: X = O
17: X = S

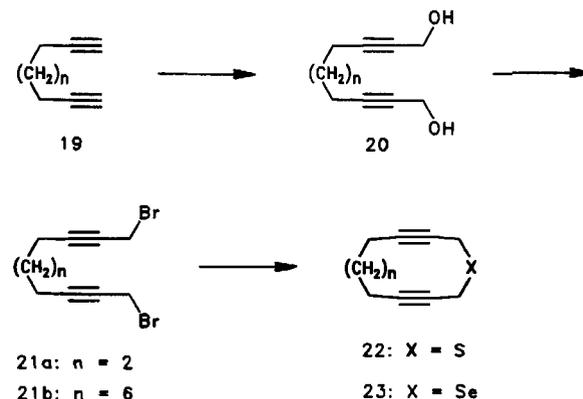


18

Analog wie **1b**, **11** und **12** wurden die Thia- und Selenaverbindungen **22** und **23** hergestellt (vgl. Schema 3). Für die Thiacyclisierung zu Thia-3,9-cycloundecadiin (**22a**) und Thia-3,13-cyclopentadecadiin (**22b**) wurde das Verfahren nach Harpp⁹ angewendet. Für Selen-3,9-cycloundecadiin (**23a**) und Selen-3,13-cyclopentadecadiin (**23b**) wurde Na_2Se auf Al_2O_3 benutzt. Für die Thia- und Selen-Verbindungen beobachtet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum für die propargylischen Protonen in α -Position zum Schwefel bzw. Selen Signale bei $\delta = 3.5\text{--}3.4$. Für die Cyclodecadiene **1b**, **11**,

14 und **15** konnte die Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden¹².

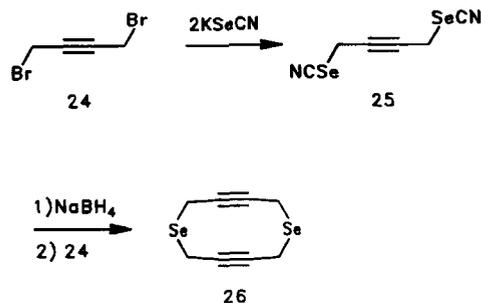
Schema 3



Synthese von 1,6-Diselen-3,8-cyclodecadiin (**26**)

Ein ausschließlich Selen als Heteroatom enthaltendes Cyclodecadiin ist über die Misumi-Kupplung¹³ zugänglich. Das als Ausgangspunkt der Cyclisierung benötigte Diselenacyanat **25** (vgl. Schema 4) wird aus dem bekannten Dibromid **24**¹⁴ dargestellt. Reduktive Kupplung der beiden Komponenten **24** und **25** unter Hochverdünnungsbedingungen liefert **26** in außergewöhnlich hoher Ausbeute (46%). Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **26** zeigt nur zwei Resonanzsignale bei $\delta = 80.58$ (quartäre Alkylkohlenstoffe) und 11.12 (sekundäre Kohlenstoffe).

Schema 4

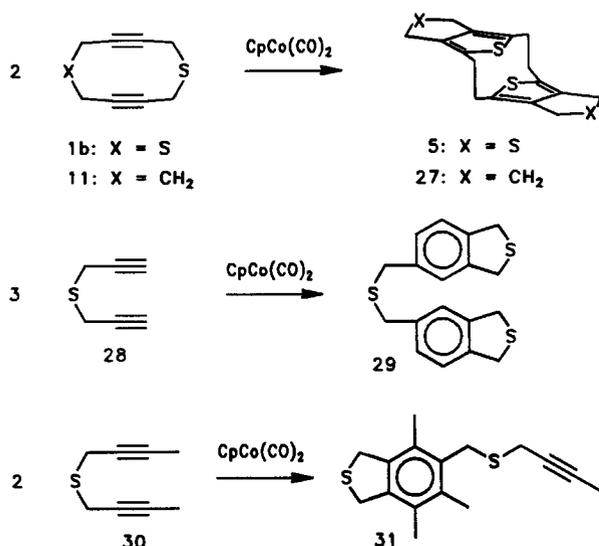


Umsetzung von Thiadialkinen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$

Die bei der Umsetzung von **1b** mit katalytischen Mengen $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ beobachtete Bildung von **5**² ließ sich auf die Monothiaverbindung **11** übertragen (vgl. Schema 5). Für das Dimerisierungsprodukt **27** findet sich im Massenspektrum außer dem Molekülpeak ($m/z = 300$) noch das dominierende Signal bei $m/z = 150$. Das Zerbrechen in zwei symmetrische Hälften unter EI-Bedingungen stellt das spektroskopische Charakteristikum von zentrosymmetrischen [2.2]Cyclophanen dar¹⁵.

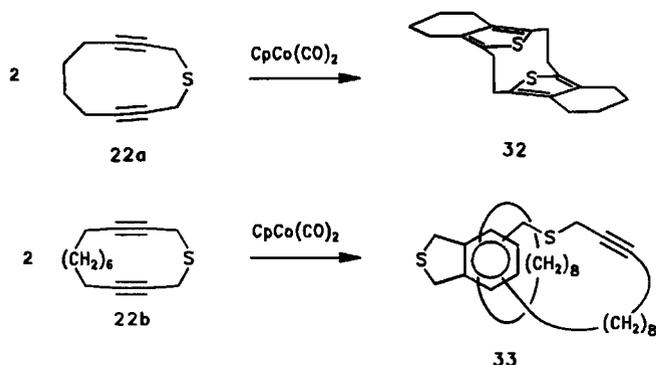
Um die Grenzen der metallkatalysierten Thiophenophanbildung abzustecken, führten wir Experimente mit weiteren Verbindungen durch, die die 4-Thia-1,6-heptadiin-Struktureinheit enthalten. Dabei zeigte sich, daß eine zweite Brücke

Schema 5



notwendig ist. Die acyclischen Thiadialkine **28** und **30** bilden ausschließlich $[2 + 2 + 2]$ Cycloadditionsprodukte. Im Falle von **28** finden wir eine Trimerisierung zu **29**, bei dem sterisch anspruchsvolleren **30** tritt Dimerisierung zu **31** ein. Die Thiophenophanbildung scheint zudem auf mittlere Ringsysteme beschränkt zu sein. Während der Elfring **22a** (vgl. Schema 6) noch mit geringer Ausbeute (7.6%) zum Thiophenophanderivat **32** reagiert, beobachtet man beim Fünfzehnringsystem **22b** keine Thiophenophanbildung mehr. Dies ergibt sich aus einer massenspektroskopischen Untersuchung des nicht auftrennbaren Teils des Reaktionsgemisches. In geringer Ausbeute entsteht bei dieser Reaktion das $[2 + 2 + 2]$ Cycloadditions-Dimere **33**, das durch mehrfaches Umkristallisieren aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt werden konnte. Die vorliegenden spektroskopischen Daten lassen für **33** keine Aussage über das exakte Substitutionsmuster am Benzolring zu.

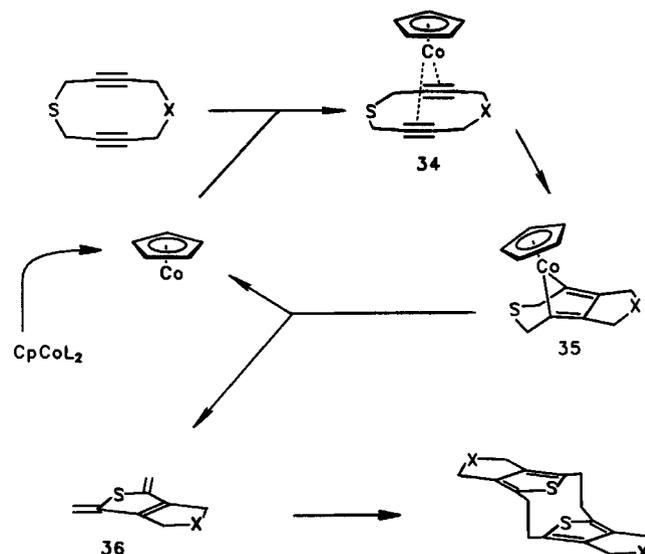
Schema 6



Die $[2.2](2,5)$ Thiophenophanbildung aus **1b**, **11** und **22a** führt zur Frage nach dem Mechanismus dieser Reaktion. Wir nehmen an, daß zunächst aus $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ bzw. Cp -

$\text{Co}(\text{COD})$ das cyclische Diacetylen die Liganden verdrängt und **34** entsteht (vgl. Schema 7), in dem beide Acetylenfragmente η^2 an das Cobalt gebunden sind. Als nächster Schritt wird die oxidative Addition zu **35** postuliert. Analoge Metallacyclopentadiene wurden von Yamazaki et al. nachgewiesen¹⁶⁾.

Schema 7



Um zum Thiophenring zu gelangen, muß in **35** der Schwefel den Platz des Cobalts einnehmen. Dies ist entweder durch eine doppelte dyotrope Umlagerung¹⁷⁾ denkbar oder über eine Koordination des Schwefels am Metall. Das entstehende Produkt **36** sollte sich zum $[2.2](2,5)$ Thiophenophan dimerisieren. Analoge Reaktionen werden bei der Darstellung von $[2.2]$ Cyclophanen formuliert¹⁸⁾. Das bei der Reaktion **35** \rightarrow **36** frei werdende „CoCp“-Fragment kann mit weiterem Diacetylen wieder **34** bilden. Der in Schema 7 aufgestellte Ablauf würde erklären, warum nur katalytische Mengen CpCoL_2 notwendig sind. Auch der Befund, daß nur Zehn- und Elfringe zu $[2.2](2,5)$ Thiophenophanen führen, wäre hiermit vereinbar, denn bei größeren Ringen sollte die intermolekulare $[2 + 2 + 2]$ Cycloaddition¹⁹⁾ dominieren.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

NMR: 90 MHz: Varian EM 390, 200 MHz: Bruker AS 200 (¹³C: 50.32 MHz); 300 MHz Bruker WH 300 (¹³C: 75.46 MHz). Bei den ¹³C-NMR- sowie den 200-MHz-¹H-NMR-Spektren diente das Lösungsmittelsignal als interner Standard, sonst Tetramethylsilan. Die Multiplizitäten der ¹³C-NMR-Spektren wurden in Off-Resonanz-Verfahren oder aus DEPT-Spektren ermittelt. — MS: Finnigan 3200 GC/MS. — Hochaufgelöstes MS: Gerät ZAB der Fa. Vacuum Generators (IE jeweils 70 eV). — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium der Chemischen Institute der Universität Heidelberg. — Säulenchromatographie: Aluminiumoxid der Fa.

Woelm (neutral), Kieselgel 60 (40–63 mesh) der Fa. Merck; HPLC: P400-Pumpenstand der Fa. Latek, Nucleosil-50-7-Säule; L-3000-Multi-Channel-Photodetektor der Fa. Merck-Hitachi. — Die Synthese der luftempfindlichen Substanzen wurde mit der Schlenk-Technik unter Schutzgas (Ar) ausgeführt²⁰.

Oxa-3,8-cyclodecadiin (13): 20 g (0.22 mol) 1,6-Heptadiin (**6a**) werden in 100 ml THF (absol.) gelöst und durch Zutropfen von 293 ml CH₃MgBr (1.6 M Lösung in Toluol/THF 3:1, 0.44 mol) metalliert. Das Lösungsmittelvolumen wird auf 1.5 l erhöht (Toluol/THF 3:1, absol.), und unter Rückflußerhitzen werden 20 ml Bis-(chloromethyl)ether (DCDME) (25.3 g, 0.22 mol) — mit 90 ml Toluol verdünnt — innerhalb von 10 h zugetropft. Nach Abkühlen wird die Reaktionslösung auf Eis gegossen, das Gemisch mit HCl/H₂O angesäuert und mit Ether extrahiert. Die gesammelten organischen Fraktionen werden neutral gewaschen (H₂O), getrocknet (MgSO₄) und eingedampft. Nach Säulenchromatographie an SiO₂ (Laufmittelgradient Pentan/Petrolether 50:1) ist aus der zweiten Fraktion (DC) **13** in farblosen, stark luftempfindlichen Kristallen erhältlich. Ausb. 560 mg (1.9%), Schmp. 59.5°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.15 (4H, t), 2.4 (4H, tt), 1.8 (2H, q). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.46 MHz): δ = 90.09 (s), 80.44 (s), 60.61 (t), 24.42 (t), 19.78 (t). — MS: *m/z* (%) = 134 (7.0) [M⁺], 133 (5.9), 105 (59.4), 91 (100), 79 (52), 77 (71.2).

C₉H₁₀O (134.2) Ber. C 80.56 H 7.51 Gef. C 80.41 H 7.66

1,6-Dioxa-3,8-cyclodecadiin (14): Ansatz: 9.4 g (0.1 mol) **6b**, 125 ml CH₃MgBr (1.6 M Lösung in THF, 0.2 mol); Durchführung und Aufarbeitung analog zu **13**. Bei der Säulenchromatographie fällt als am wenigsten polarer Bestandteil der Reaktionsmischung **16**⁸⁾ in 9proz. Ausb. an. Aus der zweiten Fraktion ist **14** auskristallisierbar, Ausb. 730 mg (5.1%), farblose, luftempfindliche Kristalle, Schmp. 165°C (Zers.) (Lit.⁹⁾ 170°C). — ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 4.3 (s). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 22.63 MHz): δ = 87.1 (s), 60.8 (t). — MS: *m/z* (%) = 135 (4.8) [M⁺ - 1], 107 (16), 94 (24), 93 (30), 79 (91), 77 (75), 66 (43), 52 (100).

1-Oxa-6-thia-3,8-cyclodecadiin (15): Ansatz: 15 g (138.5 mmol) **6c**, 94 ml CH₃MgBr (3.0 M Lösung in THF, 282 mmol), 12.13 DCDME (141 mmol), 2.5 l Benzol (absol.); Durchführung und Aufarbeitung analog zu **13**. Die säulenchromatographische Auftrennung des Reaktionsgemisches liefert **15** und **18**. **18** ist deutlich schlechter löslich und durch fraktionierende Kristallisation abtrennbar. Ausb. 126 mg (0.6%) **15**, farblose Nadeln, Schmp. 128–129°C (aus *n*-Hexan). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 4.27 (4H, t), 3.53 (4H, t). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.46 MHz): δ = 84.4 (s), 82.7 (s), 60.5 (t), 22.6 (t). — MS: *m/z* (%) = 152 (15) [M⁺], 124 (15), 123 (45), 97 (13), 91 (100), 69 (20).

C₈H₈OS (152.2) Ber. C 63.13 H 5.30 S 21.06
Gef. C 62.90 H 5.22 S 21.21

5-Oxa-2,7-nonadiin-1,9-diol (9b): Zur Lösung von 30 g (0.315 mol) **6b** in 500 ml THF (absol.) werden bei -16°C in 1.5 h 394 ml (0.63 mol) Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) getropft. Anschließend werden 18.62 g (0.63 mol) Paraformaldehyd in einer Portion zugefügt, und die Suspension wird langsam zum Sieden erhitzt. Nach 4 h wird mit ca. 100 ml verd. Salzsäure angesäuert und mit Ether extrahiert. Von den vereinigten organischen Fraktionen wird das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel chromatographiert (Laufmittelgradient CHCl₃ bis CHCl₃/Essigester 5:1). Ausb. 31 g (60%) **9b**, farblose flaumige Kristalle, Schmp. 68°C. — ¹H-NMR (CD₃OD, 300 MHz): δ = 4.9 (s, CD₃OH), 4.28 (4H, t), 4.21 (4H, t). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 75.46 MHz): δ = 86.7 (s), 80.4 (s), 56.8 (t), 50.3 (t). — MS: *m/z* (%) = 136 (0.2), 123 (3), 107 (10), 95 (14), 78 (60), 69 (33), 67 (44), 41 (100).

C₈H₁₀O₃ (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54 Gef. C 62.24 H 6.44

5-Thia-2,7-nonadiin-1,9-diol (9c): Ansatz: 16.5 g (0.15 mol) **6c**, 185 ml (0.3 mol) Butyllithiumlösung (Aldrich, 1.6 M in *n*-Hexan), 10.3 g (0.33 mol) Paraformaldehyd; Reaktionsführung und Aufarbeitung analog zu **9b**. Bei der Säulenchromatographie wird zuerst das Nebenprodukt **17** eluiert. Aus der zweiten Fraktion ist **9c** in flaumigen, farblosen Schuppen erhältlich. Ausb. 14 g (55%) **9c**, Schmp. 62°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 4.2 (4H, t), 3.5 (4H, t), 2.1 (2H), nach Zugabe von D₂O: δ = 4.2 (4H, t), 3.5 (4H, t).

C₈H₁₀O₂S (170.2) Ber. C 56.45 H 5.92 S 18.83
Gef. C 56.48 H 5.99 S 18.67

5-Selena-2,7-nonadiin-1,9-diol (9d): 2.65 g (33.5 mmol) Selen (grauschwarze Modifikation) werden in 30 ml Wasser suspendiert, und unter Argon sowie externer Eiskühlung wird eine Lösung von 2.8 g NaBH₄ (74 mmol) in 30 ml Wasser zugetropft. Die resultierende Suspension wird zu **8**, das in 22 ml MeOH gelöst ist, getropft. Die Reaktionslösung wird noch 12 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Nach Chromatographie an Kieselgel (CHCl₃/Essigester 5:1) Ausb. 3.1 g (28%) **9d**, farblose Kristalle, Schmp. 54°C. — ¹H-NMR ([D₆]Aceton, 300 MHz): δ = 4.2 (4H, m), 3.45 (4H, t), 2.9 (2H, s, austauschbar). — ¹³C-NMR ([D₆]Aceton, 75.46 MHz): δ = 83.4, 81.3, 50.7, 8.8. — MS: *m/z* (%) = 218 (1.7) [M⁺], 216 (0.8), 171 (5.7), 119 (14), 106 (10), 94 (22), 93 (34), 91 (90), 80 (12), 79 (26), 78 (22.5), 68 (26), 51 (52), 41 (100), 39 (100).

C₈H₁₀O₂Se (217.1) Ber. C 44.25 H 4.64 Gef. C 43.91 H 4.66

1,9-Dibrom-2,7-nonadiin (10a): Zu **9a** (7.0 g, 45 mmol) in 30 ml absol. Diethylether werden bei -16°C nach Zusatz von 0.4 ml Pyridin 3 ml PBr₃ (30 mmol) in 20 ml Ether getropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemp. erwärmt und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Zur Hydrolyse wird auf 50 ml ges. NaCl-Lösung gegossen, und die organischen Produkte werden mit Ether extrahiert. Nach fraktionierender Destillation Ausb. 7.5 g (38%) **10a**, Sdp. 60°C/0.02 Torr, blaßgelbes Öl, erstarrt bei 4°C. — ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 3.9 (4H, t), 2.34 (4H, tt), 1.69 (2H, q). — ¹³C-NMR (50.32 MHz, CDCl₃): δ = 86.73 (s), 76.04 (s), 27.06 (t), 25.40 (t), 18.03 (t). — MS: *m/z* (%) = 280 (4.7), 278 (10.4) [M⁺], 276 (5.1), 118 (100), 117 (75.1), 115 (41.8).

C₉H₁₀Br₂ (280.0) Ber. C 38.89 H 3.63 Br 57.49
Gef. C 38.70 H 3.67 Br 57.51

1,9-Dibrom-5-oxa-2,7-nonadiin (10b): Die Bromierung des Diols erfolgt analog zu **10a**. Ansatz: 15.14 g (98.3 mmol) **9b**, 0.6 ml Pyridin, 100 ml Ether (absol.), 18.94 g (65 mmol) PBr₃. Ausb. 18 g (70%) **10b**, farbloses Öl, Sdp. 110°C/0.1 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 4.27 (4H, t), 3.97 (4H, t).

C₈H₈Br₂O Ber. 277.8942 Gef. 277.8938 (MS)

1,9-Dibrom-5-thia-2,7-nonadiin (10c): Die Bromierung von Diol **9c** erfolgt analog zur Synthese von **10a**. Ansatz: 6.3 g (37 mmol) **9c**, 0.3 ml Pyridin, 50 ml THF (absol.), 6.7 g (24.7 mmol) PBr₃. Ausb. 7.8 g (72%) **10c**, farbloses Öl, Sdp. 115°C/0.1 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 3.95 (4H, t), 3.45 (4H, t).

C₈H₈Br₂S Ber. 295.8692 Gef. 295.8692 (MS)

1,9-Dibrom-5-selena-2,7-nonadiin (10d): Die Bromierung von **9d** erfolgt analog zur Synthese von **10a**. Ansatz: 3.5 g (16 mmol) **9d**, 1.2 ml PBr₃ (11 mmol), 0.5 ml Pyridin, 50 ml Ether (absol.). Die Reaktionsmischung wird 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Hydrolyse erfolgt mit 20 ml ges. NaHCO₃-Lösung. Der Ether wird entfernt und der Dialkohol mit Benzol extrahiert. Die benzolische Lösung wird nach Trocknen (MgSO₄) roh zur Thiacyclisierung ein-

gesetzt. **10d** ist bei Raumtemp. nicht isolierbar, das ¹H-NMR-Spektrum stammt vom Rohprodukt. — ¹H-NMR (Benzol, 60 MHz): δ = 3.95 (4H, t), 3.45 (4H, t).

1,6-Dithia-3,8-cyclodecadiin (1b): 11.44 g (75.8 mmol) CsF (2 d bei 110°C/1 Torr getrocknet) und 1.97 g 18-Krone-6 (7.5 mmol) werden in 1.3 l CH₃CN (absol.) vorgelegt. Unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß werden die Lösungen von 5.6 g **10c** (18.9 mmol in 250 ml CH₃CN) und 11.7 g (18.9 mmol) (Bu₃Sn)₂S in 250 ml Benzol/CH₃CN (2:1) während 25 h synchron zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung ockergelb verfärbt. Nach Zugabe von 100 ml Florisil wird zur Trockne eingedampft und durch Filtration über Kieselgel mit CHCl₃ als Eluens von polymerem Material abgetrennt. Das durch Eindampfen des Eluats erhaltene Rohprodukt wird durch Flashchromatographie gereinigt (Petrolether/Ether 5:1). Ausb. 1.36 g (43%) **1b**, farblose Kristalle, Schmp. 200°C (Lit.⁴⁾ 200°C). — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 3.46 (s). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 80.55, 22.68.

Thia-3,8-cyclodecadiin (11): In einem Gemisch aus 1.4 l Toluol und 1.2 l Ethanol (EtOH) werden 6.0 g (18.4 mmol) Cs₂CO₃ suspendiert. Lösungen von 2.8 g (10 mmol) **10a** in 250 ml Toluol und 4.02 g Na₂S · 9 H₂O (19.2 mmol) in 250 ml EtOH werden in 25 h simultan zugetropft, während die Reaktionslösung leicht siedet. Die Aufarbeitung geschieht analog zur Synthese von **1b**. Ausb. 690 mg (46%) **11**, farblose luftempfindliche Kristalle, Schmp. 94°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 3.48 (4H, t), 2.37 (4H, tt), 1.75 (2H, m). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 85.5 (s), 77.9 (s), 25.4 (t), 22.6 (t), 19.7 (t). — MS: *m/z* (%) = 152 (7.5), 151 (11.7), 150 (45.8) [M⁺], 149 (100), 135 (44), 117 (64), 115 (84), 91 (50).

C₉H₁₀S (150.2) Ber. C 71.95 H 6.71 S 21.34
Gef. C 71.96 H 6.84 S 21.23

1-Thia-6-selena-3,8-cyclodecadiin (12): 51 g (0.5 mol) Na₂S · 9 H₂O werden aus wäßriger Lösung auf 49 g (0.5 mol) basisches Al₂O₃ aufgezogen¹¹. Ein Aliquot von 16.5 g (48 mmol) Na₂S · Al₂O₃ wird in 120 ml THF suspendiert. Die benzolische Lösung des Dibromids **10d** wird mit 25 ml THF verdünnt und dann in 1 h zugetropft. Ansatz: 15.2 mmol **10d** in 10 ml Benzol. Es wird 18 h gerührt, dann von Al₂O₃ und restlichem Na₂S abgefrittet. Nach Entfernen des Lösungsmittels läßt sich **12** durch Flaschtrennung an Kieselgel (Petrolether/Ether 10:1) in feinen farblosen Nadeln erhalten. Ausb. 340 mg (10%), Schmp. 180°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.49 (4H, t), 3.44 (4H, t). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.46 MHz): δ = 80.7 (s), 80.4 (s), 22.7 (t), 11.1 (t). — MS: *m/z* (%) = 216 (0.3) [M⁺], 215 (1), 212 (0.8), 183 (15), 182 (6), 160 (10), 158 (12), 135 (17), 104 (25), 91 (20.5), 78 (18), 52 (81), 51 (100), 50 (40).

C₈H₈SSe (216.0) Ber. C 44.66 H 3.74 Gef. C 44.53 H 3.81

Thia-3,9-cycloundecadiin (22a). In 2 l absol. Acetonitril werden 2.7 g 18-Krone-6 (0.01 mol) gelöst und 15.2 g (0.10 mol) CsF unter Rühren suspendiert. Unter gelindem Sieden werden simultan die Lösungen von 7.5 g (26 mmol) Dibromid **21a**²¹ in 400 ml absol. Acetonitril und 15.6 g (26 mmol) Bis(tributylzinn)sulfid in 400 ml Acetonitril/Benzol (1:1) kontinuierlich innerhalb von 55 h zugetropft. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird das zurückbleibende braune Öl mit CHCl₃ aufgenommen und die Lösung mit Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO₄) und durch Flashchromatographie an Kieselgel (Petrolether/CHCl₃ 5:2) gereinigt. Ausb. 2.5 g (59%) **22a**, farblose Kristalle, Schmp. 102°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.4 (4H, t), 2.17 (4H, m), 1.7 (4H, q). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.46 MHz): δ = 83.3 (s), 76.0 (s), 26.8 (t), 21.9 (t), 19.6 (t). — MS: *m/z* (%) = 146 (8)

[M⁺], 163 (100), 149 (100), 135 (80), 131 (40), 115 (58), 91 (100), 77 (43), 51 (52).

C₁₀H₁₂S (164.3) Ber. C 73.13 H 7.36 S 19.52
Gef. C 73.15 H 7.17 S 19.68

2,12-Tetradecadiin-1,14-diol (20b): Die doppelte Hydroxymethylierung von 1,11-Dodecadiin (**19b**)²² wird analog zur Synthese von **9b** durchgeführt. Ansatz: 28.1 g (0.17 mol) **19b**, 212 ml (0.34 mol) Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan), 700 ml THF, 11.2 g (0.37 mol) Paraformaldehyd. Ausb. 24 g (66%) **20b**, farblose Kristalle aus *n*-Hexan, Schmp. 77°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 4.2 (4H, bs), 2.6 (2H, bs, austauschbar), 2.2 (4H, tt), 1.4 (12H, m).

C₁₄H₂₂O₂ (222.3) Ber. C 75.63 H 9.97 Gef. C 75.67 H 10.14

1,14-Dibrom-2,12-tetradecadiin (21b): Die Bromierung des Diols **20b** erfolgt analog zur Darstellung von **10a**. Ansatz: 15 g (70 mmol) **20b**, 18.8 g (70 mmol, 6.5 ml) PBr₃, 130 ml THF, 5 ml Pyridin. Die Reinigung des Produkts geschieht durch Flashchromatographie an Kieselgel mit Petrolether. Aus der unpolaren Fraktion bleibt nach Entfernen des Lösungsmittels das Dibromid als farbloses Öl zurück. Ausb. 18 g (78%) **21b**, farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.95 (4H, t), 2.2 (4H, m), 1.2–1.5 (12H, m). — MS: *m/z* (%) = 269 (3) [M⁺ – Br], 267 (3), 187 (16), 185 (17), 159 (18), 145 (48), 131 (42), 119 (44), 105 (87), 95 (100), 81 (100), 80 (30), 79 (100), 77 (93), 69 (100), 67 (100).

C₁₄H₂₀Br (M⁺ – Br) Ber. 267.0749 Gef. 267.0748 (MS)

Thia-3,13-cyclopentadecadiin (22b): Die Cyclisierung wird wie bei **22a** durchgeführt. Ansatz: 2.5 l Acetonitril, 31 g (0.2 mol) CsF, 5.3 g (0.020 mol) 18-Krone-6; Zutropfkompone 1: 18 g (52 mmol) **21b** in 400 ml Acetonitril; Zutropfkompone 2: 31.8 g (52 mmol) Bis(tributylzinn)sulfid in 400 ml Benzol/Acetonitril (1:1); Zutropfdauer 50 h. Ausb. 7.5 g (71%) **22b**, farblose Kristalle, Schmp. 47°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.4 (4H, t), 2.2 (4H, tt), 1.3–1.6 (12H, m). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.46 MHz): δ = 83.7, 74.9, 28.9, 28.5, 28.4, 19.3, 18.7. — MS: *m/z* (%) = 220 (2) [M⁺], 219 (3), 163 (11), 149 (17), 131 (27), 110 (43), 97 (45), 91 (62), 79 (49), 77 (43), 53 (48), 39 (100).

C₁₄H₂₀S (220.4) Ber. C 76.30 H 9.15 S 14.55
Gef. C 75.83 H 8.92 S 14.11

Selena-3,9-cycloundecadiin (23a): Zunächst wird wie bei der Darstellung von **9d** eine Suspension von 61 mmol Na₂Se in 80 ml H₂O hergestellt. Nach Zugabe von 21.7 g (0.21 mol) basischem Al₂O₃ wird das Wasser verdampft und das „aufgezogene“ Selenid bei 80°C im Ölpumpenvak. getrocknet. Im trockenen Zustand des Selenids muß wegen seiner Oxidationsempfindlichkeit jeder Sauerstoffkontakt vermieden werden. Das erhaltene Na₂Se · 3.5 Al₂O₃ wird nun in 100 ml THF (absol.) suspendiert. Eine Lösung von 2.74 g (9.3 mmol) Dibromid **21a** in 5 ml THF (absol.) wird in 1 h zugetropft. Danach ändert sich die Farbe der Reaktionsmischung im Verlauf der nächsten Stunden von fliederfarben nach beige. Es wird 4 d gerührt, dann der anorganische Rückstand abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das Rohprodukt wird durch Flashchromatographie (SiO₂, CCl₄) gereinigt. Man erhält ein rötliches Öl, das im Kühlschrank zu einem bräunlichgelben Feststoff erstarrt. Ausb. 44 mg (2.3%) **23a**, Schmp. 46°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.42 (4H, t), 2.19 (4H, m), 1.70 (4H, m). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.46 MHz): δ = 84.5 (s), 77.9 (s), 27.0 (t), 19.8 (t), 10.7 (t). — MS: *m/z* (%) = 212 (10.4), 211 (19.4) [M⁺ – 1], 197 (23.0), 131 (88.1), 129 (36.5), 116 (59.8), 115 (48.9), 91 (100).

C₁₀H₁₁Se (M⁺ – 1) Ber. 211.0026 Gef. 211.0026 (MS)

Selena-3,13-cyclopentadecadiin (23b): Sowohl die Darstellung der Selenid-Al₂O₃-Mischung wie auch die Selenacyclisierung erfolgen

analog zu **23a**. 25.0 g Na₂Se · 5 Al₂O₃ (37.5 mmol Na₂Se) werden in 70 ml THF (absol.) vorgelegt. Eine Lösung von 3.3 g (9.4 mmol) Dibromid **21b** in 5 ml THF wird in 30 min zugetropft. Danach ist ein Farbwechsel von kirschrot zu caramelfarben festzustellen. Es wird 4 d gerührt, dann abfiltriert, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt an Kieselgel (Petrolether/CCl₄ 4:1) gereinigt. Ausb. 48 mg (2.0%) **23b**, bei Raumtemp. rötliche Flüssigkeit. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.43 (4H, t), 2.23 (4H, m), 1.36–1.51 (12H, m). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.46 MHz): δ = 84.5 (s), 76.6 (s), 27.2 (t), 26.3 (t), 25.5 (t), 18.8 (t), 8.7 (t). — MS: *m/z* (%) = 268 (18.2) [M⁺], 266 (10.5), 197 (26.8), 158 (33.3), 145 (43.4), 131 (51.0), 117 (40.6), 105 (64.8), 91 (100), 79 (71.9), 77 (55.2).

C₁₄H₂₀Se Ber. 268.0730 Gef. 268.0738 (MS)

2-Butin-1,4-diyldiselenacyanat (25): Eine Lösung von 2.88 g (20 mmol) KSeCN in 30 ml Ethanol (absol.) wird zu einer Lösung von 2.12 g (10 mmol) **24** in 15 ml Ethanol getropft. Es wird 12 h gerührt, dann das Lösungsvolumen durch THF-Zugabe verdoppelt und der anorganische Niederschlag durch Filtration abgetrennt. Aus dem Filtrat ist **20** nach Einengen der Lösung ausfällbar. Ausb. 1.57 g (67%) **25**, gelblichrote Kristalle (aus Benzol), Schmp. 78°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.88 (s). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 75.46 MHz): δ = 100.5, 80.9, 14.2. — MS: *m/z* (%) = 264 (0.2) [M⁺], 262 (0.2), 160 (9.7), 158 (22.9), 156 (12.6), 108 (16.7), 106 (14.5), 80 (7.9), 78 (17), 52 (100).

C₆H₄N₂Se₂ (262.0) Ber. C 27.50 H 1.54 N 10.69
Gef. C 27.47 H 1.69 N 10.44

1,6-Diselena-3,8-cyclodecadiin (26): Zu einer Suspension von 2.0 g (56 mmol) NaBH₄ in 1 l THF/EtOH (95:5) werden bei 40°C die beiden folgenden Komponenten während 20 h synchron zugetropft: Komponente 1: 1.28 g (4.88 mmol) **25** in 100 ml THF/EtOH (10:1); Komponente 2: 1.05 g (4.88 mmol) **24**¹⁹ in 100 ml THF/EtOH (10:1). Anschließend wird mit verd. Salzsäure neutralisiert und zur Trockene eingedampft. Man nimmt in 100 ml Wasser auf und extrahiert mit CHCl₃. Die gesammelten organischen Phasen werden mit NaHCO₃-Lösung und mit Wasser gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach Einengen kristallisieren 300 mg **26** aus. Die Mutterlauge wird mit CHCl₃ über eine Kieselgelsäule filtriert. Aus dem Eluat lassen sich weitere 250 mg **26** erhalten. Ausb. 550 mg (46%), farblose Kristalle (luft- und lichtempfindlich), Schmp. 190°C (Verpuffung). — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 3.46. — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 80.6, 11.1. — MS: *m/z* (%) = 266 (12), 264 (38) [M⁺], 262 (10), 214 (11), 212 (37), 210 (34), 183 (19), 181 (10), 179 (4), 160 (14), 158 (11), 104 (28), 102 (12), 78 (17), 52 (83), 51 (100).

C₈H₈Se₂ (262.1) Ber. C 36.66 H 3.08 Gef. C 36.43 H 3.17

[2.2](2,5)(3,4-Trimethylen)thiophenophan (27): Eine Lösung von 300 mg (2.0 mmol) **11** in 70 ml *n*-Octan wird entgast²⁰. Nach Zugabe von 40 mg (0.20 mmol) CpCo(CO)₂ wird 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung wird zur Trockene eingedampft und **27** durch Flashchromatographie mit Petrolether an Kieselgel abgetrennt. Ausb. 100 mg (34%) **27**, farbloses, feinkristallines Pulver, Schmp. >230°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 3.1–2.65 (8H, m, AA'BB'), 2.6–2.2 (12H, m). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 149.0 (s), 137.8 (s), 31.0 (t), 27.07 (t), 27.03 (t). — UV (Pentan): λ_{max} (lg ε) = 253 nm (3.26), 287 (3.15). — MS: *m/z* (%) = 301 (1.9), 300 (9.0), 151 (19), 150 (100), 149 (15), 115 (20).

C₁₈H₂₀S₂ (300.5) Ber. C 71.95 H 6.71 S 21.34
Gef. C 71.66 H 6.65 S 21.31

[2.2](4,6)-1H,3H-Thieno[3,4-c]thiophenophan (5): Die Umsetzung von **1b** mit CpCo(CO)₂ erfolgt analog zur Synthese von **27**. **Ansatz A**: 1.0 g (5.95 mmol) **1b**, 1.07 g (5.95 mmol) CpCo(CO)₂,

60 ml *n*-Octan, 20 h Rückfluß. Ausb. 120 mg (12%) **5**, farblose Kristalle aus CH₂Cl₂, Schmp. >350°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.94, 3.78 (J_{AB} = 12.8 Hz, 8H), 2.97–3.07, 2.73–2.84 (AA'BB', 8H). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz, T = 323 K): δ = 146.18 (s), 138.82 (s), 30.32 (t), 27.77 (t) (vgl. auch Lit.²⁰).

C₁₆H₁₆S₄ (336.5) Ber. C 57.10 H 4.79 S 38.11
Gef. C 56.89 H 4.76 S 37.95

Ansatz B: 336 mg (2.0 mmol) **1b**, 46.4 mg (0.2 mmol) CpCoCOD, 50 ml Cyclooctan. Ausb. 3.5 mg (10%) **5**.

α,α'-Bis[1,3-dihydrobenzo[c]thiophen-5-yl]dimethylthioether (29): 2.0 g (18.15 mmol) **28**^{6c} werden analog zu **27** mit 360 mg (1.8 mmol) CpCo(CO)₂ umgesetzt. Die Flashchromatographie mit Petrolether an Kieselgel liefert nach Abtrennung zweier stark gefärbter Banden die Produktfraktion. Ausb. 390 mg (20%) **29**, silbrig glänzende Kristalle, Schmp. 144°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 7.12 (6H, m), 4.21 (8H, s), 3.57 (4H, s). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 140.8 (s), 139.3 (s), 136.8 (s), 127.6 (s), 125.1 (s), 124.5 (s), 37.8 (t), 37.7 (t), 35.4 (t).

C₁₈H₁₈S₃ Ber. 330.0570 Gef. 330.0563 (MS)

5-Thia-2,7-nonadiin (30): 2.0 g (15 mmol) 1-Brom-2-butin werden in 20 ml MeOH/H₂O (1:1) emulgiert und dazu portionsweise 3.6 g (15 mmol) Na₂S · 9 H₂O gegeben, so daß die Innentemperatur unter 50°C bleibt. Nach Ende der Reaktion wird 20 ml ges. NaCl-Lösung hinzugefügt und mit Ether extrahiert. Von der ungewaschenen, mit MgSO₄ getrockneten organischen Phase wird der Ether entfernt und das zurückbleibende Öl mittels Kugelrohrdestillation gereinigt. Ausb. 940 mg (51%) **30**, farbloses Öl, Sdp. 130°C/30 Torr. — ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 3.35 (4H, q), 1.8 (6H, t).

C₈H₁₀S Ber. 138.0503 Gef. 138.0495 (MS)

1,3-Dihydro-4,6,7-trimethyl-5-(2-thia-4-hexinyl)benzo[c]thiophen (31): 1.7 g (12.3 mmol) **30** werden analog zu **27** mit 240 mg (1.2 mmol) CpCo(CO)₂ umgesetzt. Die Aufarbeitung geschieht analog zur Synthese von **29**. Ausb. 330 mg (20%) **31**, farblose Kristalle, Schmp. 134°C. — ¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ = 4.24 (4H, s), 3.93 (2H, s), 3.23 (2H, q), 2.35 (6H, s), 2.2 (3H, s), 1.85 (3H, t). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 138.4 (s), 137.0 (s), 134.0 (s), 132.5 (s), 130.4 (s), 130.2 (s), 78.9 (s), 75.2 (s), 38.5 (t), 38.3 (t), 31.3 (t), 20.9 (t), 17.02 (q), 16.4 (q), 15.6 (q), 3.6 (q).

C₁₆H₂₀S₂ (170.3) Ber. C 69.51 H 7.29 S 23.19
Gef. C 69.35 H 7.37 S 23.28

[2.2](2,5)(3,4-Tetramethylen)thiophenophan (32): 250 mg (1.52 mmol) **22a** werden analog zu **27** mit 0.075 ml (0.50 mmol) CpCo(CO)₂ umgesetzt. Die Abtrennung von **32** geschieht durch Eluierung von einer Kieselgelsäure mit Petrolether/CCl₄. Ausb. 19 mg (7.6%) **32**, farbloses Pulver, Schmp. >250°C (Zers.). — ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ = 3.1 (4H) und 2.8 (4H) in AA'BB'-Form, 2.65 (8H, m), 1.8 (8H, m). — ¹³C-NMR (CDCl₃, 50.32 MHz): δ = 140.7, 137.6, 26.7, 25.6, 23.2.

C₂₀H₂₄S₂ Ber. 328.13196 Gef. 328.1323 (MS)

Reaktion von 22b mit CpCo(CO)₂: 240 mg (1.1 mmol) **22b** werden analog zu **27** mit 0.05 ml CpCo(CO)₂ umgesetzt. **22b** reagiert innerhalb von 2 h quantitativ (GC/MS). Nach Aufarbeitung wie bei **27** bleibt ein farbloses Öl zurück; HPLC an Nucleosil (50-7, CH₂Cl₂, 1.5 ml/min) ergibt zwei kaum aufgelöste Banden bei 11.96 und 12.23 mm im Verhältnis 11:89. Durch dreimaliges Umkristallisieren aus Benzol und zuletzt aus CH₂Cl₂ bleiben 8 mg eines farblosen Pulvers (**33**) zurück. — ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 4.24 (2H, s), 4.22 (2H, s), 3.96 (2H, s), 3.38 (2H, s), 2.96 (2H, t), 2.82 (2H, br), 2.72 (2H, br), 2.32 (2H, m), 1.85 (2H, br), 1.74 (2H, br), 1.52 (14H, m), 1.4 (6H, br). — MS: *m/z* (%) = 442 (15), 441 (32), 440 (100).

438 (25), 408 (29), 407 (90), 285 (11), 257 (14), 187 (14), 175 (15), 161 (11), 67 (16), 55 (31).

CAS-Registry-Nummern

1b: 53690-50-9 / **5**: 109719-24-6 / **6a**: 2396-63-6 / **6b**: 6921-27-3 / **6c**: 13702-09-5 / **8**: 13280-08-5 / **9a**: 81077-35-2 / **9b**: 51580-43-9 / **9c**: 120319-31-5 / **9d**: 129265-65-2 / **10a**: 115227-67-3 / **10b**: 129265-66-3 / **10c**: 120319-30-4 / **10d**: 129265-67-4 / **11**: 115227-74-2 / **12**: 127793-17-3 / **13**: 120319-29-1 / **14**: 6573-64-4 / **15**: 127793-16-2 / **17**: 56146-99-7 / **18**: 291-21-4 / **19b**: 20521-44-2 / **20b**: 72312-51-7 / **21b**: 115227-72-0 / **21a**: 115227-68-4 / **22a**: 115227-75-3 / **22b**: 115227-79-7 / **23a**: 129265-69-6 / **23b**: 129265-70-9 / **24**: 2219-66-1 / **25**: 129265-71-0 / **26**: 127793-18-4 / **27**: 120319-25-7 / **28**: 13702-09-5 / **29**: 120319-27-9 / **30**: 120319-26-8 / **31**: 120319-28-0 / **32**: 129265-72-1 / DCDME: 542-88-1 / (Bu₃Sn)₂S: 4808-30-4 / CpCo(CO)₂: 12078-25-0 / 1-Brom-2-butin: 3355-28-0

- ¹⁾ R. Gleiter, M. Karcher, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 195; R. Gleiter, D. Kratz, *Tetrahedron Lett.* **31** (1990) 5893.
²⁾ R. Gleiter, M. Karcher, B. Nuber, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* **99** (1987) 805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 763.
³⁾ R. Gleiter, S. Rittinger, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 4529.
⁴⁾ G. Eglinton, I. A. Lardy, R. A. Raphael, G. A. Sim, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1154.
⁵⁾ M. Lespiau, *C. R. Acad. Sci.* **188** (1929) 502; F. Sondheimer, Y. Gaoni, J. Bergman, *Tetrahedron Lett.* **1960**, 25.

- ⁶⁾ ^{6a)} W. Parker, R. A. Raphael, D. I. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2433. — ^{6b)} L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1988. — ^{6c)} Sato, *J. Chem. Soc. Jpn., Pure Chem. Sect.* **76** (1955) 1404.
⁷⁾ L. Rossa, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **113** (1983) 1.
⁸⁾ P. J. Garratt, S. B. Neoh, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 2667.
⁹⁾ D. N. Harpp, M. Gingras, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7737.
¹⁰⁾ F. Vögtle, *Chem.-Ztg.* **96** (1972) 396.
¹¹⁾ K. C. Nicolaou, G. Skokotas, P. Maligres, G. Zuccarello, E. J. Schweiger, K. Toshima, S. Wendeborn, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1272.
¹²⁾ R. Gleiter, S. Rittinger, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **123** (1990) 365, nachstehend.
¹³⁾ H. Higuchi, K. Tani, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 4027.
¹⁴⁾ A. W. Johnson, *J. Chem. Soc.* **1946**, 1009.
¹⁵⁾ Privatmitteilung H. Hopf.
¹⁶⁾ K. Yasufuku, A. Hamada, K. Aoki, H. Yamazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4363, und dort zitierte Literatur.
¹⁷⁾ M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **84** (1972) 161, 163; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11** (1972) 129, 130; *Adv. Organomet. Chem.* **16** (1977) 33; G. Erker, K. Kropp, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2437.
¹⁸⁾ W. W. Paudler, M. D. Bezoari in P. M. Kechn, S. M. Rosenfeld (Eds.), *Cyclophanes*, p. 359, Academic Press, New York, 1983.
¹⁹⁾ K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 1; *Angew. Chem.* **96** (1984) 525; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 539; N. E. Schore, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1081, und dort zitierte Literatur.
²⁰⁾ D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, 2nd Ed., Wiley, New York 1986.
²¹⁾ N. M. Libman, S. G. Kusnetsov, *Zh. Org. Khim.* **6** (1970) 2404.
²²⁾ A. W. Nineham, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2601.

[206/90]