

Zur Darstellung und Struktur von Tetrakis(phenylethynyl)ethen

Henning Hopf^{*a}, Martin Kreutzer^a und Peter G. Jones^bInstitut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^a,
Hagenring 30, W-3300 BraunschweigInstitut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig^b,
Hagenring 30, W-3300 Braunschweig

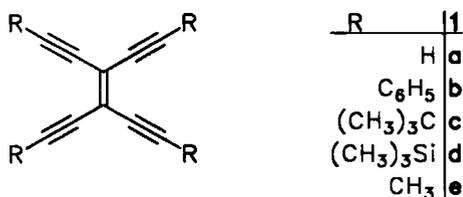
Eingegangen am 7. Februar 1991

Key Words: Polyacetylenes / Cross conjugation / Alkenes, tetraethynyl / π -Systems, planar**New Planar π -Systems, II¹⁾. – On the Preparation and Structure of Tetrakis(phenylethynyl)ethene**

The preparation of tetrakis(phenylethynyl)ethene (**1b**) has been repeated. Among various routes to this highly unsaturated cross-conjugated π -system, the dimerization of bromide

2 via the carbene **3** is the most simple one. Full spectroscopic data for **1b** are reported for the first time, as is its X-ray structural analysis at -95°C .

Unter den hochungesättigten Kohlenwasserstoffen stellen Tetraethynylethen (TEE, **1a**) und seine Derivate eine bislang kaum bearbeitete Substanzklasse dar. Einzelne Vertreter wie Tetrakis(phenylethynyl)- (**1b**)²⁾, Tetrakis(*tert*-butylethynyl)- (**1c**)^{3,4)}, Tetrakis(trimethylsilylethynyl)- (**1d**)^{3,4)} und Tetrakis(1-propinyl)ethen (**1e**)³⁾ sind zwar bekannt, doch steht die Synthese des Stammsystems **1a**, des formalen Allkohlenstoff-Analogons von Tetracyanethen, ebenso aus¹²⁾ wie die Darstellung von Derivaten mit reaktiven funktionellen Gruppen oder auch nur eines Vertreters mit einer „freien“ und damit substituier- und funktionalisierbaren Ethinyl-Funktion.



Wegen der großen Häufung von π -Elektronen auf kleinstem Raum bieten sich die doppelt kreuzkonjugierten Moleküle **1** zum einen als neuartige Liganden für charge-transfer- und metallorganische Komplexverbindungen an. Andererseits könnte die große Elektronendichte dieser Moleküle auch durch Additions- und Isomerisierungsreaktionen „abgebaut“ werden. So enthalten die Derivate **1** beispielsweise die in jüngster Zeit in mehreren Naturstoffen⁵⁾ aufgefundene 3-Hexen-1,5-diin-Untereinheit, die durch die sogenannte Bergman-Cyclisierung zu aromatisieren vermag⁶⁾. Durch ihre besondere π -Elektronenstruktur bieten die Tetraethynylethene die Voraussetzung für eine „doppelte Bergman-Cyclisierung“, mit deren Hilfe kondensierte aromatische Ringsysteme erhältlich sein sollten. Tetraethynylethene mit nicht substituierter Dreifachbindung sollten sich durch die in der Acetylen-Chemie ja überaus häufig genutz-

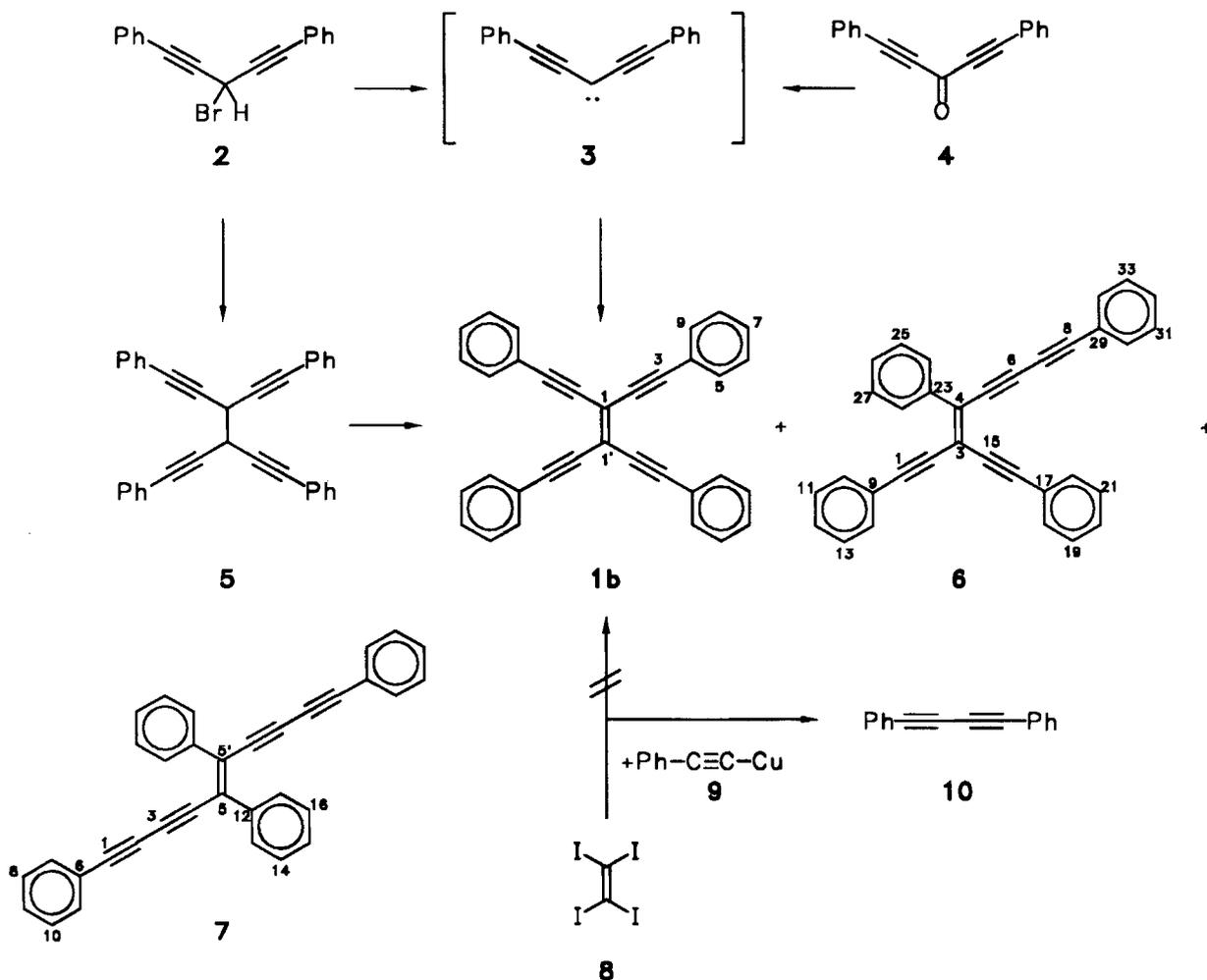
ten oxidativen C–C-Verknüpfungen in komplexere Molekülstrukturen einbauen lassen.

Es ist anzunehmen, daß es sich bei **1a** um eine hochreaktive und schwer handhabbare Verbindung handeln wird¹²⁾. Aus diesem Grunde haben auch wir uns entschlossen, zunächst Derivate dieses Stammkörpers herzustellen und zu untersuchen. Da insbesondere keine Strukturparameter von Tetraethynylethenen bekannt und die spektroskopischen Daten lückenhaft sind, wurde zunächst die Synthese von **1b** wiederholt. Über gleichzeitig Ethinyl- und Cyan-Gruppen-tragende „Hybridtypen“ aus **1a** und Tetracyanethen haben wir vor kurzem an anderer Stelle berichtet¹⁾.

Darstellung von Tetrakis(phenylethynyl)ethen (1b)

Der Kohlenwasserstoff **1b** wurde erstmalig im Jahre 1969 durch Hori und Mitarbeiter hergestellt, denen damit auch die erste Synthese eines Tetraethynylethens überhaupt gelang²⁾. Die japanischen Autoren erzeugten hierzu durch α -Eliminierung von 3-Brom-1,5-diphenyl-1,4-pentadiin (**2**) mit Kalium-*tert*-butylat in THF/1-Methyl-2-pyrrolidon das Carben **3**, das unter den Versuchsbedingungen zu den drei kristallinen C₃₄H₂₀-Kohlenwasserstoffen **1b**, **6** und **7** dimerisiert. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte im wesentlichen durch ¹H-NMR-Spektroskopie bei 60 MHz und Hydrier-Experimente sowie Vergleich der erhaltenen Produkte mit den authentischen Verbindungen.

In einer später von Hauptmann gefundenen Methode zur Darstellung von Tetraethynylethenen^{3,4)}, die die Bildung von Isomergemischen vermeidet, wird **2** durch Reaktion mit Kaliumiodid in Aceton zunächst zu der Dihydro-Verbindung **5** dimerisiert⁷⁾, die sich anschließend durch sukzessive Behandlung mit *n*-Butyllithium und überschüssigem *tert*-Butylhypochlorit zu dem gewünschten **1b** oxidieren läßt. Ein zweites, gleichfalls von Hauptmann stammendes Verfahren unterwirft die Lithium-Salze der Tosylhydrazone von Diethynylketonen der Bamford-Stevens-Reaktion und

Schema 1. Methoden zur Darstellung von Tetrakis(phenylethynyl)ethen (**1b**)

ist im Falle der *tert*-Butyl- (Darstellung von **1c**) und Trimethylsilyl-Derivate (**1d**) erfolgreich, versagt jedoch überraschenderweise bei der Darstellung von **1b** aus **4**⁴. Da sich seit der Erstbeschreibung der obigen Methoden die McMurry-Kupplung zu einem leistungsfähigen und universellen Verfahren gerade von persubstituierten Alkenen entwickelt hat⁸, haben wir **4** dieser reduktiven Dimerisierung unterworfen. Das Resultat war enttäuschend: Zwar wurde **1b** isomerenrein erhalten, aber die Aufarbeitung war langwierig und die Ausbeute mit nur ca. 2% so schlecht, daß auf Optimierungsversuche verzichtet wurde. Völlig erfolglos verlief in unseren Händen die Verknüpfung von Tetraiodethen (**8**) mit überschüssigem Phenylethynylkupfer (**9**), eine Reaktion, die bereits vor den erwähnten Horischen Experimenten durchgeführt worden war und **2b** angeblich in akzeptablen Ausbeuten (40%) geliefert hatte⁹. Dieses Resultat war bereits früher angezweifelt und vorgeschlagen worden², daß im Verlaufe dieser Kupplungsreaktion tatsächlich Diphenylbutadien (**10**) gebildet wird. Unsere Experimente bestätigen diese Vermutung; einziges isolierbares Produkt war **10**, das durch Vergleich seiner Spektren mit den Angaben der Literatur² identifiziert wurde. Trotz der gleichzeitigen Bil-

dung der isomeren Kohlenwasserstoffe **6** und **7** halten wir deshalb die von **2** ausgehende, über das Carben **3** verlaufende Dimerisierung für den derzeit besten Weg zu **1b**, zumal die Gesamtausbeute der Reaktion auf 73% gesteigert werden konnte (bei einer Isomerenverteilung von **1b**:**6**:**7** = 17:60:23). Durch Säulenchromatographie und Umkristallisation lassen sich die drei Kohlenwasserstoffe in analysenreiner Form erhalten. Ihre ergänzten und auf den heutigen Stand gebrachten spektroskopischen Daten findet man im Versuchsteil.

Röntgenstrukturanalyse von Tetrakis(phenylethynyl)ethen (**1b**)

Ein für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall von **1b** wurde durch Kristallisation aus Cyclohexan erhalten. Wie Abb. 1 zeigt, besteht die asymmetrische Einheit aus zwei halben Molekülen, die jeweils über ein Symmetriezentrum ergänzt werden.

In beiden Molekülen ist die zentrale, aus zehn Kohlenstoff Atomen bestehende Tetraethynylethen-Einheit planar; die mittleren Abweichungen sind < 1 pm. Die relative Anordnung der Phenyl-Substituenten ist jedoch unterschiedlich.

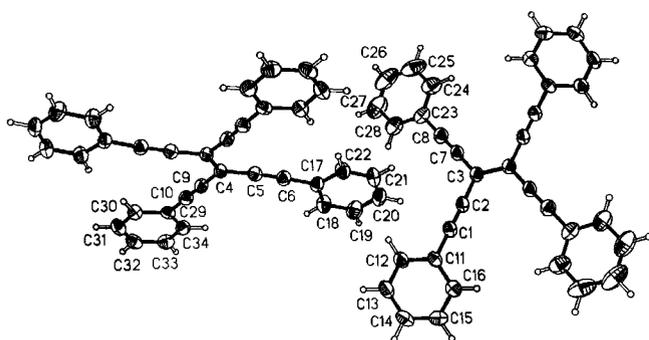


Abb. 1. Das Molekül von **1b** im Kristall; Ellipsoide entsprechen 50proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit; nur die asymmetrische Einheit ist numeriert

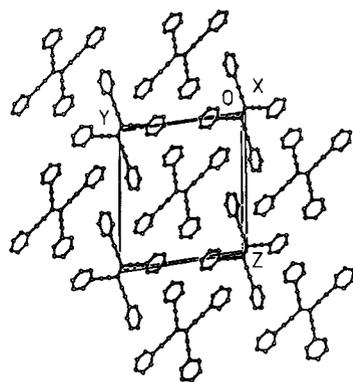
In Molekül **2** (zentrale Bindung an C4) ist das gesamte Molekül nahezu planar, die Diederwinkel der Phenyl-Ringe bezüglich der Zentraleinheit betragen 3 und 6°. In Molekül **1** (zentrale Bindung an C3) betragen die entsprechenden Winkel hingegen 31 bzw. 167°.

Chemisch äquivalente Bindungslängen und -winkel weisen sehr kleine Streuungen auf. Die Mittelwerte der Bindungslängen entsprechen in den meisten Fällen den Standardwerten [in eckigen Klammern] von Allen et al.¹⁰: Ph—C 143.4 [Ar—C(sp) 143.4], C≡C 119.8 [118.9 für ArC≡C], C(sp)—C(sp²) 142.6 [143.1, 142.7 in TCNQ] pm. Lediglich die zentralen C=C-Bindungen sind mit 137.3, 137.6 pm ein wenig verlängert, jedoch vergleichbar mit den entsprechenden Werten in TCNQ [endocyclisch 137.2, semicyclisch 139.2 pm].

Abb. 2 zeigt die Molekülpackung. Der kürzeste nichtbindende Abstand zwischen Kohlenstoff-Atomen beträgt 343 pm für C6(1 - x, 1 - y, 1 - z)···C30. Die Bindungslängen und -winkel von **1b** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Über das chemische Verhalten von **1b** und weiteren Tetraethynylethenen sowie von Aza-Derivaten dieser Substanzen (Ersatz von Ethinyl-Funktionen durch Nitril-Gruppen, s.o.) werden wir demnächst berichten.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit, der *BASF Aktiengesellschaft* für Chemikalienspenden und Herrn Prof. Dr. L. Ernst für die Hilfe bei der Interpretation einiger Kernresonanzspektren.



Tab. 1. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **1b**

C(1)-C(2)	119.9 (3)	C(1)-C(11)	143.4 (2)
C(2)-C(3)	142.4 (2)	C(3)-C(7)	142.6 (2)
C(3)-C(3i)	137.8 (3)	C(7)-C(8)	120.2 (2)
C(8)-C(23)	143.6 (2)	C(11)-C(12)	140.1 (2)
C(11)-C(16)	139.1 (2)	C(12)-C(13)	138.0 (3)
C(13)-C(14)	137.6 (2)	C(14)-C(15)	137.5 (3)
C(15)-C(16)	138.2 (3)	C(23)-C(24)	138.5 (3)
C(23)-C(28)	138.7 (3)	C(24)-C(25)	139.6 (3)
C(25)-C(26)	137.8 (4)	C(26)-C(27)	135.7 (4)
C(27)-C(28)	137.9 (3)	C(4)-C(5)	142.8 (2)
C(4)-C(9)	142.5 (2)	C(4)-C(4i)	137.3 (3)
C(5)-C(6)	119.8 (2)	C(6)-C(17)	143.4 (2)
C(9)-C(10)	119.5 (2)	C(10)-C(29)	143.2 (2)
C(17)-C(18)	138.6 (2)	C(17)-C(22)	138.8 (3)
C(18)-C(19)	138.2 (3)	C(19)-C(20)	137.3 (3)
C(20)-C(21)	137.3 (3)	C(21)-C(22)	137.9 (3)
C(29)-C(30)	139.6 (2)	C(29)-C(34)	139.3 (2)
C(30)-C(31)	137.9 (3)	C(31)-C(32)	137.8 (2)
C(32)-C(33)	137.9 (3)	C(33)-C(34)	138.0 (3)
C(2)-C(1)-C(11)	178.1(2)	C(1)-C(2)-C(3)	177.7(2)
C(2)-C(3)-C(7)	118.2(2)	C(2)-C(3)-C(3i)	121.0(2)
C(7)-C(3)-C(3i)	120.7(2)	C(3)-C(7)-C(8)	179.0(2)
C(7)-C(8)-C(23)	179.6(2)	C(1)-C(11)-C(12)	120.2(1)
C(1)-C(11)-C(16)	121.1(2)	C(12)-C(11)-C(16)	118.7(2)
C(11)-C(12)-C(13)	120.0(2)	C(12)-C(13)-C(14)	120.5(2)
C(13)-C(14)-C(15)	120.1(2)	C(14)-C(15)-C(16)	120.1(2)
C(11)-C(16)-C(15)	120.5(2)	C(8)-C(23)-C(24)	120.6(2)
C(8)-C(23)-C(28)	120.3(2)	C(24)-C(23)-C(28)	119.1(2)
C(23)-C(24)-C(25)	119.8(2)	C(24)-C(25)-C(26)	119.7(2)
C(25)-C(26)-C(27)	120.5(2)	C(26)-C(27)-C(28)	120.3(2)
C(23)-C(28)-C(27)	120.5(2)	C(5)-C(4)-C(9)	116.8(1)
C(5)-C(4)-C(4i)	121.7(2)	C(9)-C(4)-C(4i)	121.5(2)
C(4)-C(5)-C(6)	176.0(2)	C(5)-C(6)-C(17)	177.1(2)
C(4)-C(9)-C(10)	178.3(2)	C(9)-C(10)-C(29)	178.5(2)
C(6)-C(17)-C(18)	119.4(2)	C(6)-C(17)-C(22)	121.8(1)
C(18)-C(17)-C(22)	118.8(2)	C(17)-C(18)-C(19)	120.1(2)
C(18)-C(19)-C(20)	120.6(2)	C(19)-C(20)-C(21)	119.7(2)
C(20)-C(21)-C(22)	120.3(2)	C(17)-C(22)-C(21)	120.5(2)
C(10)-C(29)-C(30)	120.5(1)	C(10)-C(29)-C(34)	120.6(2)
C(30)-C(29)-C(34)	118.9(2)	C(29)-C(30)-C(31)	120.1(1)
C(30)-C(31)-C(32)	120.7(2)	C(31)-C(32)-C(33)	119.6(2)
C(32)-C(33)-C(34)	120.6(2)	C(29)-C(34)-C(33)	120.2(2)

Symmetrieoperatoren (i): 1 - x, -y, -z; (ii): -x, 1 - y, 1 - z.

Experimenteller Teil

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop. — IR: Perkin-Elmer 1420. — UV: Beckman UV 5230. — ¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AM 400 bei 400.1 und 100.6 MHz in CDCl₃; int. Standards: TMS bzw. CDCl₃ (δ¹³C = 77.05). Die mit einem * versehenen ¹³C-NMR-Signale sind austauschbar. — MS: Finnigan 8430.

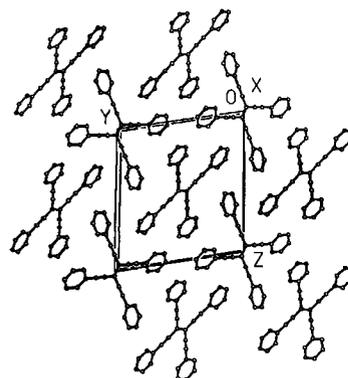


Abb. 2. Stereographisches Packungsdiagramm von **1b** mit Blickrichtung entlang der a-Achse

Tetrakis(phenylethynyl)ethen (1b) aus 3-Brom-1,5-diphenyl-1,4-pentadiin (2): 2.10 g (9.0 mmol) 1,5-Diphenyl-1,4-pentadiin-3-ol⁽¹¹⁾ werden in 10 ml absol. Ether gelöst und unter Eiskühlung mit 0.91 g (7.5 mmol) Phosphortribromid versetzt. Nach 6stdg. Rühren bei 0°C wird mit 40 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung hydrolysiert, mehrfach mit Ether extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (hierbei sollte die Badtemperatur 30°C nicht überschreiten) werden 2.40 g (90%) **2** erhalten, das ungereinigt weiterverarbeitet werden kann. Hierzu wird das Bromid in ca. 20 ml einer 4:1-Mischung aus THF und 1-Methyl-2-pyrrolidon gelöst und bei 0°C mit einer Lösung von 1.00 g (8.9 mmol) Kalium-*tert*-butylat in dem gleichen Lösungsmittel versetzt (sofortige Dunkel-färbung). Man rührt ca. 12 h, zersetzt mit verd. HCl und extrahiert mit Ether. Die getrocknete Ether-Phase (MgSO₄) wird vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und das Reaktionsgemisch durch Filtrieren über eine kurze Kieselgelsäule vorgereinigt: 1.38 g (73%) Isomergemisch, das durch Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe III) mit CCl₄/Cyclohexan (1:1) getrennt werden kann. Abgesehen von Mischfraktionen wurden erhalten:

Fraktion 1: 253 mg (15%) (*E*)-1,5,6,10-Tetraphenyl-5-decen-1,3,7,9-tetraen (**7**). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹ (w), 2203 (m), 1600 (w), 1490 (m), 1442 (m), 756 (vs), 690 (vs). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 201 nm (4.92), 237 (4.67, sh), 252 (4.73), 256 (4.74), 268 (4.56, sh), 281 (4.47, sh), 377 (4.62), 391 (4.58, sh). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.26–7.52 (m, 16H, arom. H), 7.82–7.88 (m, 4H, 13-H, 17-H). — ¹³C-NMR (100 MHz): δ = 74.18, 81.80 (s, C-2*, C-3*), 84.95, 86.27 (s, C-1*, C-4*), 121.62 (s, C-6), 128.29, 128.46, 128.96, 129.44, 132.49 (d, arom. C), 130.65 (s, C-5), 137.94 (s, C-12). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 428 (100) [M⁺], 350 (43), 326 (10), 212 (20).

Fraktion 2: 639 mg (38%) 1,4,8-Triphenyl-3-(phenylethynyl)-3-oceten-1,5,7-triin (**6**). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3056 cm⁻¹ (w), 2925 (w), 2187 (m), 1596 (w), 1492 (m), 1439 (m), 1156 (w), 919 (w), 757 (vs), 690 (vs). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 199 nm (4.92), 231 (4.56), 249 (4.59), 258 (4.58), 274 (4.52), 288 (4.55), 295 (4.52, sh), 325 (4.23), 391 (4.52), 400 (4.52). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.30–7.46 (m, 14H, arom. H), 7.52–7.56 (m, 2H, arom. H), 7.63–7.68 (m, 2H, arom. H). — ¹³C-NMR (100 MHz): δ = 74.32, 82.09, 85.48, 86.53, 87.47, 88.83, 95.56, 98.31, 112.22, 121.79, 122.61, 122.83 (alle s), 128.07, 128.42, 128.44, 128.54, 128.95, 129.05, 129.23, 129.50, 131.67, 132.15, 132.56 (d, arom. C), 134.65 (s), 136.05 (s). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 428 (100) [M⁺], 350 (15), 226 (11), 213 (9), 202 (8).

Fraktion 3: 198 mg (11%) Tetrakis(phenylethynyl)ethen (**1b**). — IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2201 cm⁻¹ (m), 2176 (m), 1490 (s), 1440 (m), 756 (vs), 689 (s). — UV (CH₃CN): λ_{\max} (lg ϵ) = 199 nm (4.90), 232 (4.50), 247 (4.37, sh), 336 (4.27, sh), 351 (4.31, sh), 363 (4.38), 404 (4.55). — ¹H-NMR (400 MHz): δ = 7.32–7.39 (m, 12H, 6-H, 7-H, 8-H), 7.54–7.60 (m, 8H, 5-H, 9-H). — ¹³C-NMR (100 MHz): δ = 87.52 (s, C-3*), 99.01 (s, C-2*), 117.30 (s, C-1), 122.70 (s, C-4), 128.48 (d, C-6, C-8), 129.22 (d, C-7), 131.84 (d, C-5, C-9). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 428 (100) [M⁺], 350 (8), 226 (12), 213 (10), 202 (9).

Tetrakis(phenylethynyl)ethen (1b) durch McMurry-Kupplung: Eine Probe von 0.50 g (2.17 mmol) 1,5-Diphenyl-1,4-pentadiin-3-ol⁽¹³⁾ wird während 5 d in Gegenwart von 0.81 g (2.40 mmol) TiCl₄ und 0.31 g (4.80 mmol) Zink⁽⁸⁾ in THF zum Rückfluß erhitzt. Nach Hydrolyse und Isolierung der organischen Reaktionsprodukte durch Ether-Extraktion werden aus dem Rückstand durch zweifache Säulenchromatographie an Kieselgel und dann an Aluminiumoxid 0.01 g (2.2%) **1b** isoliert und durch seine spektroskopischen Daten charakterisiert.

Röntgenstrukturanalyse von 1b: Kristalldaten: C₃₄H₂₆; *M_r* = 428.7; triklin; *P* $\bar{1}$; *a* = 546.5(2), *b* = 1450.0(5), *c* = 1605.7(6) pm; α = 79.74(3), β = 80.74(2), γ = 80.21(3)°; *V* = 1.2225 nm³; *Z* = 2; *D_x* = 1.164 Mg m⁻³; *F*(000) = 448; λ (Mo-*K α*) = 71.069 pm; μ = 0.06 mm⁻¹; *T* = -95°C. — Datensammlung und -verfeinerung: Ein gelbes Prisma (ca. 0.65 × 0.4 × 0.25 mm) wurde auf einen Glasfaden mit Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tiefemperaturzusatz) gebracht. Mit monochromatisierter Mo-*K α* -Strahlung wurden bis 2 Θ_{\max} = 50° 7793 Intensitäten gemessen, von denen 4298 unabhängig waren (*R_{int}* = 0.020), und 2986 mit *F* > 4 σ (*F*) für alle Berechnungen verwendet wurden (Programmsystem „Siemens SHELXTL PLUS“). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im 2 Θ -Bereich 20–23° verfeinert. — Strukturlösung und -verfeinerung: Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop verfeinert; *R* = 0.038, *wR* = 0.041 [*w* = $\sigma^{-2}(F) + 0.0002 \cdot F^2$]. Eine Extinktionskorrektur wurde durchgeführt, wobei *F_{corr.}* = *F*[1 + 0.002 · *xF*²/sin²2 Θ]^{-0.25}; der verfeinerte Wert von *x* betrug 0.0049(4), 308 Parameter; *S* = 1.6; max. Δ/σ = 0.001; max $\Delta\rho$ = 0.19 × 10⁻⁶ e pm⁻³. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Thermalparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt⁽¹¹⁾.

Tab. 2. Atomkoordinaten (× 10⁴) und äquivalente isotrope Thermalparameter [pm²] von **1b**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8112(3)	1457(1)	239(1)	371(6)
C(2)	6816(3)	855(1)	292(1)	364(6)
C(3)	5191(3)	167(1)	357(1)	345(6)
C(7)	3943(3)	-160(1)	1180(1)	381(6)
C(8)	2924(3)	-438(1)	1878(1)	410(6)
C(11)	9610(3)	2199(1)	157(1)	348(6)
C(12)	9001(3)	2874(1)	711(1)	437(6)
C(13)	10427(4)	3593(1)	623(1)	492(7)
C(14)	12452(3)	3654(1)	-5(1)	474(7)
C(15)	13070(3)	2997(1)	-554(1)	462(7)
C(16)	11662(3)	2272(1)	-475(1)	417(6)
C(23)	1705(3)	-776(1)	2711(1)	441(6)
C(24)	-225(4)	-1308(1)	2801(1)	620(8)
C(25)	-1356(4)	-1648(2)	3616(2)	814(11)
C(26)	-562(5)	-1439(2)	4325(2)	869(11)
C(27)	1307(5)	-907(2)	4237(1)	786(10)
C(28)	2466(4)	-580(1)	3436(1)	566(8)
C(4)	1017(3)	4658(1)	5065(1)	330(6)
C(5)	1874(3)	3972(1)	4506(1)	355(6)
C(6)	2735(3)	3393(1)	4051(1)	381(6)
C(9)	2383(3)	4605(1)	5760(1)	355(6)
C(10)	3569(3)	4540(1)	6337(1)	376(6)
C(17)	3882(3)	2693(1)	3524(1)	357(6)
C(18)	6132(3)	2145(1)	3698(1)	497(7)
C(19)	7259(3)	1464(1)	3200(1)	544(7)
C(20)	6179(4)	1328(1)	2524(1)	493(7)
C(21)	3962(4)	1874(1)	2342(1)	509(7)
C(22)	2812(3)	2551(1)	2838(1)	452(7)
C(29)	5001(3)	4487(1)	7021(1)	349(6)
C(30)	4365(3)	5143(1)	7589(1)	393(6)
C(31)	5804(3)	5106(1)	8228(1)	443(7)
C(32)	7864(3)	4421(1)	8320(1)	451(7)
C(33)	8501(3)	3770(1)	7764(1)	463(7)
C(34)	7086(3)	3796(1)	7119(1)	419(6)

CAS-Registry-Nummern

1b: 17531-26-9 / **2:** 27871-98-3 / **2** (OH statt Br): 15814-32-1 / **4:** 15814-30-9 / **6:** 133399-93-6 / **7:** 26391-61-7

¹⁾ H. Hopf, M. Kreutzer, *Angew. Chem.* **102** (1990) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 393.

²⁾ Y. Hori, K. Noda, S. Kobayashi, H. Taniguchi, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3563.

³⁾ H. Hauptmann, *Angew. Chem.* **87** (1975) 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 498.

⁴⁾ H. Hauptmann, *Tetrahedron* **32** (1976) 1293.

- ⁵⁾ ^{5a)} J. Golik, G. Dubay, G. Gronewold, H. Kawaguchi, M. Konishi, B. Krishnan, H. Ohkuma, K. Saitoh, T. W. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3462. — ^{5b)} M. D. Lee, T. S. Dunne, C. C. Chang, G. A. Ellestad, M. M. Siegel, G. O. Morton, W. J. McGahren, D. B. Borders, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3466.
- ⁶⁾ R. R. Jones, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 660.
- ⁷⁾ H. Hauptmann, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3587.
- ⁸⁾ D. Lenoir, *Synthesis* **1977**, 553.
- ⁹⁾ J. Burdon, P. L. Coe, C. R. Marsch, J. C. Tatlow, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1967**, 1259.
- ¹⁰⁾ F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1987**, S1.
- ¹¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Röntgenstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55303, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- ¹²⁾ *Anmerkung während der Korrektur* (7. April 1991): Wie wir durch Privatmitteilung von Herrn Prof. Dr. F. Diederich (UCLA) erfahren haben, ist die Synthese von **1a** in seinem Arbeitskreis vor kurzem gelungen: Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *Angew. Chem.*, im Druck; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, im Druck.

[76/91]