

Cycloallene, 7¹⁾

Ein Siebenringallen-Dimer: Darstellung aus einem 7,7-Dibromnorcaran-Derivat und Thermolyse

Hans Jelinek-Fink^{2)a}, Manfred Christl^{*a}, Eva-Maria Peters^b, Karl Peters^b und Hans Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, W-8700 Würzburg

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 28. Mai 1991

Key Words: 7-Norcaranylidene carbenoid, substituted / Cycloallene dimerization / Tetrakis(arylmethylene)ethane diradical / 1,2-Bismethylenecyclobutanes / Bisbenzo[4,5]cyclohepta[1,2-*a*:2',1'-*c*]naphthalene, hexahydro-

Cycloallenes, 7¹⁾. – A Seven-Membered-Ring Allene Dimer: Preparation from a 7,7-Dibromonorcarane Derivative and Thermolysis

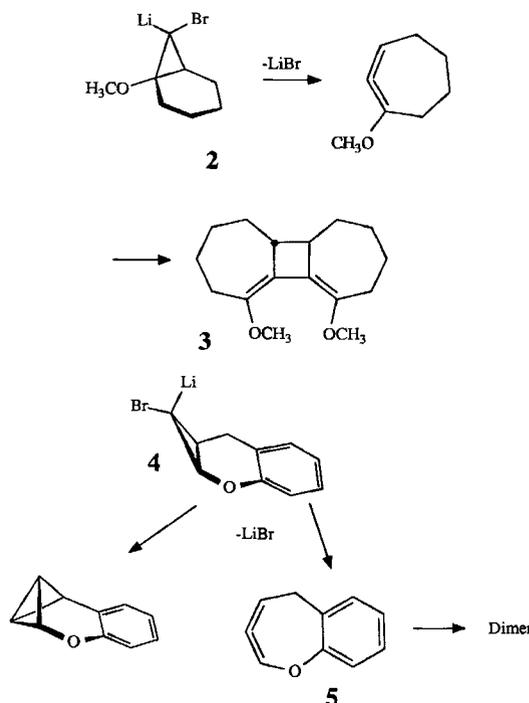
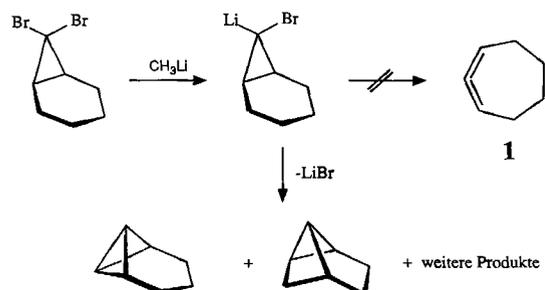
Prepared by addition of dibromocarbene to 1,2-dihydro-3-phenylnaphthalene, the 7,7-dibromonorcarane derivative **6** gave the tetra- and pentacyclic hydrocarbons **7** and **8**, respectively, on treatment with *n*-butyllithium. The formation of **8** is considered to proceed via the 1,2-cycloheptadiene derivative **15**, which undergoes a dimerisation with the tetramethyleneethane diradical **16** as intermediate. Diradical **16** is also

believed to be the intermediate in the thermal rearrangements of **8** to the penta- and hexacyclic hydrocarbons **12** and **13** and of **12** to **13**. The structures of **8** and **13** have been determined by X-ray structure analyses. Of special interest is the unusual length (165 pm) of the C-12a – C-12b bond (C-1 – C-22 in Figure 1) in **8**.

Unter den Verfahren zur Darstellung von Allenen ist das maßgeblich von Doering, Moore und Skattebøl entwickelte am allgemeinsten anwendbar^{3a)}. Es erfordert ein Olefin als Ausgangsverbindung, an das Dibromcarben addiert wird. Das resultierende Dibromcyclopropan ergibt mit einer lithiumorganischen Verbindung das Carbenoid, das unter α -Eliminierung von Lithiumbromid die rasche Öffnung des Dreirings zum Allen erleidet^{3a,4)}. Eine Limitierung dieser Methodik besteht bei 1,1-Dibromcyclopropanen mit mehr als einem Substituenten, wenn das Carbenoid die Möglichkeit zur Insertion in eine CH-Bindung hat⁴⁾.

Obwohl das sehr kurzlebige 1,2-Cyclohexadien⁵⁾, 1,2-Cyclooctadien⁵⁾ und eine Reihe von Cycloallenen mit größeren Ringen^{4a)} durch dieses Verfahren glatt aus Cyclopenten, Cyclohepten bzw. den entsprechenden höheren Cycloalkenen aufgebaut werden können, ist der analoge Weg zu 1,2-Cycloheptadien (**1**) nicht gangbar^{4a,5)}. Das aus 7,7-Dibromnorcaran und Methylolithium generierbare Carbenoid unterliegt nämlich der Insertion in die *endo*-2-CH-Bindung zu Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan und in geringem Maß auch der in die *endo*-3-CH-Bindung zu Tricyclo[3.2.0.0^{2,7}]heptan^{4a,6)}. Die Ringerweiterung zu **1** tritt nicht ein. Die bekannten Siebenringallene, die ebenfalls recht kurzlebig sind, wurden daher durchweg auf der β -Eliminierungsrouten freigesetzt⁵⁾.

Die zahlreichen substituierten Derivate von 7,7-Dibromnorcaran verhalten sich bei der Behandlung mit Lithiumorganylen wie die Stammsubstanz^{4a)}, wobei uns lediglich zwei Ausnahmen bekannt sind. Aus dem Carbenoid **2** von 7,7-Dibrom-1-methoxynorcaran bildet sich 1-Methoxy-1,2-cycloheptadien, das zum 1,2-Bismethylenecyclobutan **3** dimerisiert⁷⁾. Der Zerfall des Carbenoids **4** des Dibromcarben-Addukts von Benzo[*b*]pyran liefert neben dem Inser-

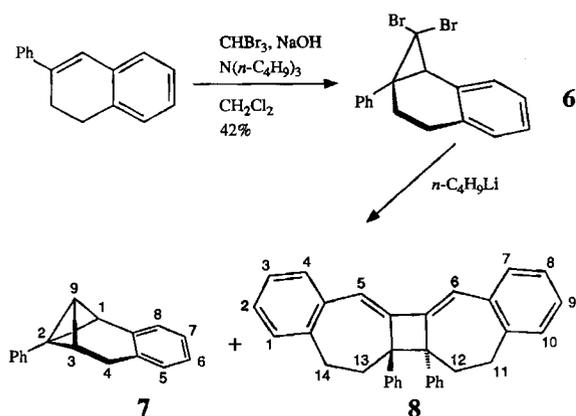


tionsprodukt eine Substanz, die die Autoren als Dimer des Siebenringallens **5** ansprachen, jedoch eine wenig wahrscheinliche Struktur vorschlugen⁸⁾.

Wir berichten hier über das 7,7-Dibromnorcaran-Derivat **6**, dessen Carbenoid **14** in nahezu gleichem Ausmaß in das Bicyclobutan-Derivat **7** und das Siebenringallen-Dimer **8** übergeht, sowie über die Konfiguration und die Thermolyse von **8**.

Ergebnisse

Im Rahmen einer kinetischen Studie zur Thermolyse von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan und einer Reihe seiner Derivate⁹⁾ strebten wir die Synthese der benzoellierten Phenylverbindung **7** an. Das als Vorstufe vorgesehene **6** erhielten wir aus 1,2-Dihydro-3-phenylnaphthalin und Dibromcarben mit 42% Ausbeute. Die Behandlung von **6** mit *n*-Butyllithium lieferte die Zielverbindung **7** und den unerwarteten Pentacyclus **8** mit 18 bzw. 20% Ausbeute. Aus den analogen Reaktionen von **6**-Isomeren ergaben sich nur die Insertionsprodukte (Isomere von **7**) und keine zu **8** verwandten Verbindungen⁹⁾.



Für die Struktur **7** ist das ^{13}C -NMR-Signal bei $\delta = 17.7$ mit einer $^{13}\text{C},\text{H}$ -Kopplung über eine Bindung von 207 Hz besonders charakteristisch. Der Basispeak im Massenspektrum liegt bei $m/z = 218$ und stammt somit vom Molekülion, während der von **8** mit 436 einen doppelt so hohen Wert aufweist. Aufgrund der Bandenzahl fordern die NMR-Spektren von **8** zwei gleiche Hälften. Eine Röntgenstrukturanalyse klärte schließlich die Konfiguration mit den Phenylgruppen *trans*-ständig am Vierring auf (Abb. 1). Drei Verbindungen mit dem Ringgerüst von **8**, allerdings mit unbekannter Konfiguration, sind beschrieben, nämlich **9**¹⁰⁾, **10**¹¹⁾ und **11**¹²⁾. Sie werden als Dimere der entsprechenden Siebenringallene betrachtet, die durch β -Eliminierung generierbar sind.

Zum Beweis der Struktur von **8** versuchten wir eine Umsetzung mit Tetracyanethylen, weil das Dimer von **1** in einer Folge von [4 + 2]-Cycloaddition, electrocyclischer Ringöffnung und einer zweiten [4 + 2]-Cycloaddition zwei Moleküle Tetracyanethylen aufnimmt¹³⁾. Zwar wurde **8** beim Erhitzen vollständig verbraucht, aber ein Addukt entstand nicht, sondern ein Gemisch der Isomeren **12** und **13** von **8**. Bei 99.1 und 119.0°C haben wir dann die Reaktionsgeschwindigkeiten dieser Umlagerungen in $[\text{D}_8]$ Tetra-

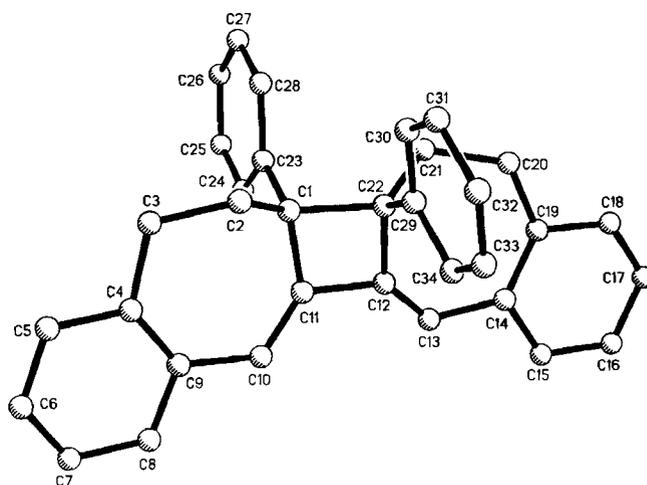
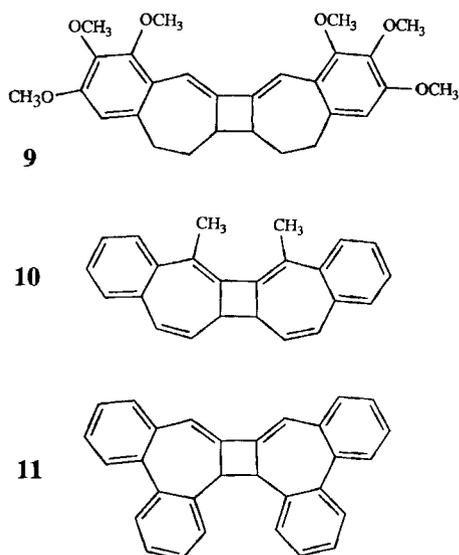


Abb. 1. Struktur von **8** im Kristall (ohne H-Atome) mit der Benennung der Atome wie in Tab. 1, aber abweichend vom systematischen Namen

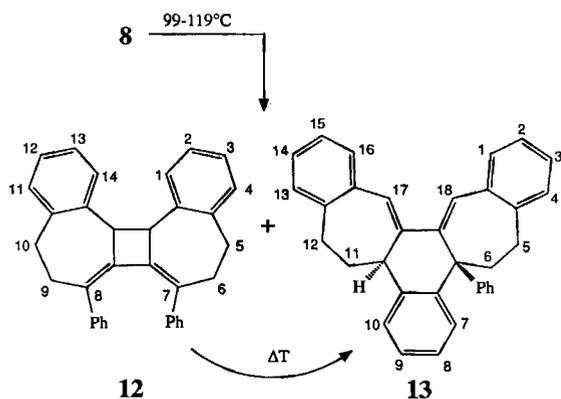


hydrofuran gemessen und die folgenden Aktivierungsparameter ermittelt. Die unterschiedlichen Aktivierungsentropien resultieren aus der Variation der Isomerenverhältnisse mit der Temperatur: **12**:**13** = 1.0:1.5 bei 99.1°C und 1.0:1.2 bei 119.1°C.

	ΔH^\ddagger [kcal mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]
8 → 12	32.7 ± 0.5	8.3 ± 1.2
8 → 13	29.3 ± 0.8	0.0 ± 2.1

Bei längerem Erhitzen auf 120°C wandelte sich auch **12** in **13** um. Nach 20 Stunden bei 120°C war dies zu 31% und nach vier Tagen zu 92% erfolgt. Für die Umlagerung von **8** in **12** und **13** ermittelten wir bei 119°C eine Halbwertszeit von 18 Minuten. Somit ist die Thermolyse von **8** viel schneller als der Übergang **12** → **13**, weshalb wir das Produkt-

verhältnis bei der ersten Reaktion näherungsweise als ungestört von der letzteren betrachtet.



Über die Struktur von **12** geben die NMR-Spektren Auskunft, besonders wenn man den Vergleich mit den Daten von **8** anstellt. Auch die Massenspektren von **8** und **12** sind einander recht ähnlich. Die Konfiguration von **12** ist nicht geklärt, jedoch sollten aufgrund des vorgeschlagenen Mechanismus (siehe unten) die Wasserstoffatome am Vierring *trans* zueinander stehen. Hinsichtlich der Natur des zweiten Umlagerungsprodukts von **8** vermuteten wir zunächst das Hybrid **17** aus **8** und **12**, zu dem ein offensichtlicher Weg führte. Eine Röntgenstrukturanalyse brachte aber dann Struktur **13** ans Licht, die zwanglos mit den NMR-Spektren vereinbar ist. Das Ringsystem von **13** scheint bisher nicht bekannt zu sein.

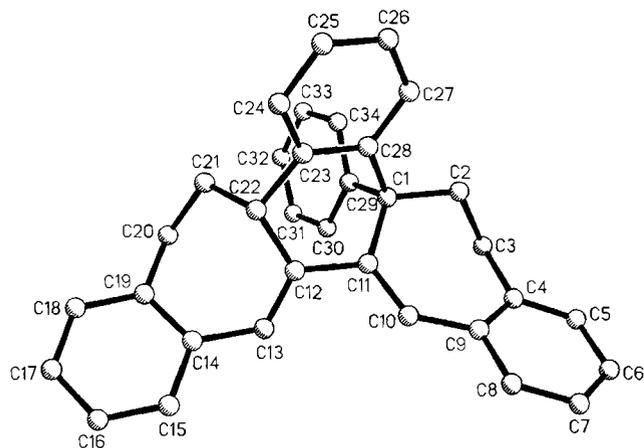


Abb. 2. Struktur von **13** im Kristall (ohne H-Atome) mit der Benennung der Atome wie in Tab. 2, aber abweichend vom systematischen Namen

Das UV-Spektrum von **8** ist dem von (*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien ($\lambda_{\max} = 330$ nm, $\Delta\lambda \approx 16$ nm, $\lg \epsilon = 4.778$)¹⁴⁾ bezüglich der Lage der längstwelligsten Bande ($\lambda_{\max} = 337$ nm), der Feinstruktur ($\Delta\lambda = 17$ nm) und des Extinktionskoeffizienten ($\lg \epsilon = 4.740$) recht ähnlich, obwohl die *cis*-Form bezüglich der zentralen σ -Bindung (C-5a–C-5b \equiv C-11–C-12 in Abb. 1) mit einer Abweichung von 34.9° von der Coplanarität der beiden Ethylen-Einheiten festliegt. Bei **12**, einem (*Z,Z*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien-Derivat, stimmen zwar Bandenlage und Feinstruktur ($\lambda_{\max} = 336$ nm, $\Delta\lambda = 17$

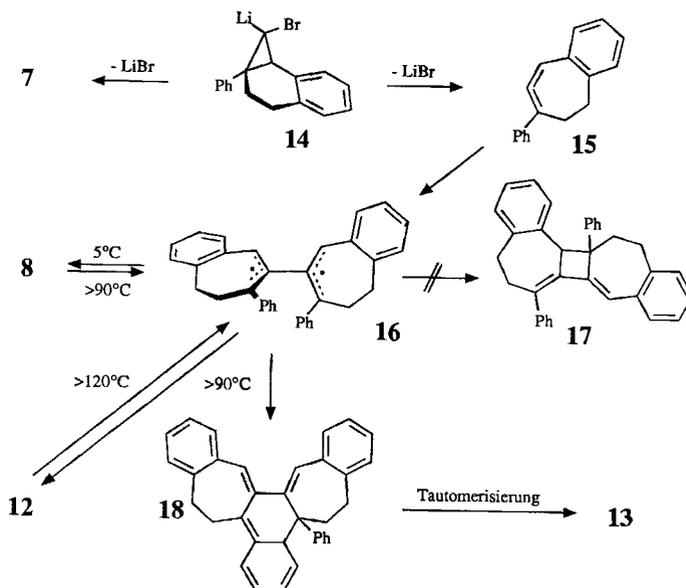
nm) weitgehend mit denen von **8** überein, jedoch mißt der Extinktionskoeffizient ($\lg \epsilon = 3.921$) nur noch etwa ein Siebtel. Im Falle von **13**, das wieder ein Abkömmling von (*E,E*)-1,4-Diphenyl-1,3-butadien mit *s-cis*-Konformation ist, sind keine Gemeinsamkeiten mehr mit **8** zu erkennen: die längstwellige Bande ist hypochrom verschoben ($\lambda_{\max} = 318$ nm), sie zeigt keine Feinstruktur und einen kleineren Extinktionskoeffizienten ($\lg \epsilon = 4.367$). Vermutlich manifestiert sich hier neben der starken Abweichung der Ethylen-Einheiten von der Coplanarität, die im Kristall (Abb. 2) 38.2° beträgt, die rasche Äquilibrierung zwischen den beiden unterschiedlichen Halbsesselformen des zentralen Sechsrings in Lösung.

Diskussion

Das aus **6** generierte Carbenoid **14** stabilisiert sich unter Abspaltung von Lithiumbromid etwa im gleichen Ausmaß durch Insertion zum Bicyclobutan-Derivat **7** und durch Ringerweiterung zum 1,2-Cycloheptadien-Abkömmling **15**. Aus der Stoffbilanz von 38% folgt, daß der Großteil von **14** ein unbekanntes Schicksal erleidet. Möglicherweise bilden sich neben dem Dimeren **8** von **15** auch höhere Oligomere, wie es von 1,2-Cyclohexadien bekannt ist¹⁵⁾.

Was unterscheidet nun **14** sowie **2** und **4** so stark von anderen 7-Carbenoiden des Norcaran-Typs, daß nur bei ersteren der Weg zum Siebenring-Allen bedeutsam ist? Einerseits könnte die intramolekulare Insertion durch konformative und elektronische Effekte benachteiligt sein. Zum anderen liegt die Stoffbilanz bei praktisch allen Synthesen von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]heptan-Derivaten weit unter 100%^{4a)}, d. h. es könnten durchaus die zugehörigen 1,2-Cycloheptadiene entstehen, nur würden sie nicht in Dimere übergehen, sondern uneinheitliche Oligomere und Polymere hervorbringen, deren Natur unaufgeklärt bliebe. Wie Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hepta-3,4-dien¹⁰⁾, 1-Oxa-2,3-cyclohexadien^{1a)}, und auch 1-Oxa-3,4-cyclohexadien^{1c)} belegen, liefern gespannte Cycloallene nicht zwangsläufig Dimere.

Bei der Dimerisierung von Allenen sind generell Diradikale als Zwischenstufen anzunehmen^{3b)}. Somit sollte aus **15** das Tetramethylenethan-Diradikal **16** hervorgehen, das die



Frage herausfordert, warum es unter kinetischer Kontrolle nur zu **8** cyclisiert und nicht zum thermodynamisch beträchtlich stabileren **12**, das ja aus **8** neben **13** beim Erhitzen entsteht, oder zum Hybrid **17** aus **8** und **12**.

Zum Ringschluß sollten Tetramethylenethan-Diradikale eine Barriere zu überwinden haben, denn die Mesomerie in den beiden Allylradikal-Einheiten geht auf dem Weg zum Produkt verloren und ist im Übergangszustand wegen der notwendigen geometrischen Veränderungen schon beeinträchtigt, was durch die Knüpfung der neuen σ -Bindung noch nicht aufgewogen wird¹⁶. Von den Möglichkeiten von **16**, in ein 1,2-Bismethylencyclobutan überzugehen, sollte die mit der bestmöglichen Restmesomerie im Übergangszustand bevorzugt sein. Dies ist der Weg zu **8**, wohl weil die Phenylgruppen aufgrund ihrer relativ ungehinderten Drehbarkeit die im Übergangszustand weitgehend lokalisierten und erst zum Teil die neue σ -Bindung bildenden Einzel-Elektronen stabilisieren können. Zum zweiten dürfte die Konjugation der Benzogruppen mit den Ethylen-Einheiten von **8** glatt aus den entsprechenden Wechselwirkungen in **16** hervorgehen. Dagegen herrschen auf dem Weg von **16** zu **12** ungünstigere Umstände, die auch die Bildung von **17** erschweren. Im Übergangszustand eignen sich wohl die Benzogruppen wegen der eingeschränkten konformativen Beweglichkeit aufgrund der Anellierung an die Siebenringe weniger zur Stabilisierung der Lokalisierung der Einzelelektronen zwecks Vierringschluß. Am anderen Ende der Allylsysteme dürfte die Konjugation der Ethylen-Einheiten mit den Phenylgruppen kaum eine Rolle spielen, weil in **12** eine coplanare Einstellung dieser Strukturelemente nicht möglich ist, was, wenn auch weniger streng, auch für den Übergangszustand gelten sollte.

Warum ist dann **12** thermodynamisch stabiler als **8**? Den maßgeblichen Grund sehen wir in der Gruppierung an der Bindung C-12a–C-12b von **8** (C-1–C-22 in Abb. 1), die zu der ungewöhnlich großen Bindungslänge von 165.2(5) pm führt. Die entsprechende Bindung in **12** (C-14b–C-14c) sollte einen näher bei der Norm liegenden Wert aufweisen, weil die Benzogruppen *trans* zueinander am Vierring stehen dürften. Dies folgern wir aus unserem Vorschlag für den Mechanismus zum Übergang **8** \rightarrow **12**. Die lange Bindung C-12a–C-12b ist wohl die schwächste in **8**. Sie sollte sich beim Erhitzen lösen, womit die Bildung von **8** aus dem Diradikal **16** bei höherer Temperatur reversibel wäre. Nun könnte von **16** aus auch die Barriere des Wegs zu **12** überwunden werden. Die denkbare Cope-Umlagerung **8** \rightarrow **12** halten wir aufgrund der geometrischen Gegebenheiten für unwahrscheinlich. Als stabilste Konformation von **16** nehmen wir wegen geringster Gruppierung die durch die Formel repräsentierte orthogonale an. Sie erweckt unmittelbar den Eindruck, daß Ringschlüsse zu Vierringen, d. h. zu **8**, **12** oder auch **17**, als Least-Motion-Prozesse zu 1,2-Bismethylencyclobutanen mit *trans*-ständigen Substituenten in den Positionen 3 und 4 ablaufen sollten.

Die Enthalpie des Übergangszustands der Umlagerung **8** \rightarrow **12** liegt 32.7 kcal/mol über der Enthalpie von **8** und gehört zur Barriere für den Ringschluß **16** \rightarrow **12**. Dieser Wert ist 13 kcal/mol niedriger als der der Automerisierung

von unsubstituiertem 1,2-Bismethylencyclobutan ($\Delta H^\ddagger = 45.7$ kcal/mol)¹⁷. Zwei Ursachen erscheinen für die Verkleinerung der Barriere als wesentlich: die Gruppierung in **8** destabilisiert den Grundzustand und die Arylsubstituenten begünstigen mit ihrer mesomeren Wirkung den Übergangszustand.

Warum das Hybrid **17** aus **8** und **12** nicht beobachtet wurde, könnte folgende Gründe haben. Entweder ist die Barriere für seine Bildung zu hoch, oder sie liegt zwischen den Barrieren der Wege zu **8** und **12**, wobei aber **17** thermodynamisch wesentlich weniger stabil als **12** sein müßte, so daß sich keine meßbare Konzentration aufbauen kann.

Die Bildung von **13** erfolgt entweder aus dem Diradikal **16** in Konkurrenz zum Übergang **16** \rightarrow **12** oder bei höherer Temperatur aus **12** über **16**. Sie belegt die Wechselwirkung der Phenylgruppen mit den Allyl-Radikal-Einheiten in **16**. Aufgrund der Spindichte in den Phenylgruppen wird eine davon durch den phenyltragenden Terminus der anderen Hälfte angegriffen, woraus das Methylene-1,3-cyclohexadien-Derivat **18** resultiert, das dann zu **13** tautomerisiert. Der Schritt **16** \rightarrow **18** erinnert an die Dimerisierung des Triphenylmethyl-Radikals¹⁸.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹³C-NMR: Bruker AC 200. — IR: Perkin-Elmer 1420 Ratio Recording Infrared Spektrophotometer. — UV: Hitachi U-3200 Spectrophotometer. — MS: Varian MAT CH7. — Elementaranalysen: Carlo Erba Strumentatione Elemental Analyzer 1106. — Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop der Fa. Reichert, Wien, und Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli, Glasapparatefabrik Flawil.

1,1-Dibrom-1 a,2,3,7 b-tetrahydro-1 a-phenyl-1H-cyclopropa[a]-naphthalin (**6**): Die Mischung aus 24.0 g (117 mmol) 1,2-Dihydro-3-phenylnaphthalin¹⁹ (seine Synthese verkürzten wir durch Verdoppelung der Reaktionszeit bei der Hydrolyse des α , γ -Diphenylbutyronitrils, so daß sich mit guter Ausbeute unmittelbar die Cyclisierung zu 2-Phenyl-1-tetralon anschloß), 35 ml Dichlormethan, 59.0 g (233 mmol) Bromoform, 47 ml 50proz. Natronlauge und 0.5 ml Tri-*n*-butylamin wurde bei 45°C 24 h intensiv gerührt, wobei man nach 12 h zum Teil verflüchtigtes Dichlormethan ersetzte. Man gab dann zum abgekühlten Gemisch Wasser und Dichlormethan, trennte die Phasen, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 70 ml Dichlormethan, die vereinigten organischen Phasen mit 50 ml 2 N HCl und schließlich mit Wasser bis zu neutralen Reaktion, trocknete sie mit Magnesiumsulfat und engte sie i. Vak. ein. Das zurückbleibende braune Öl behandelte man mit mehreren 200-ml-Portionen siedenden Petroleumbenzins (50–70°C) bis sich diese nicht mehr stark gelb färbten. Die vereinigten Extrakte wurden auf 600 ml eingeeengt, wonach sich innerhalb von 24 h ein Feststoff abschied, der abfiltriert wurde. Einengen des Filtrats i. Vak. lieferte ein braunes Öl, das bald erstarrte. Durch Umkristallisation aus 500 ml Methanol gewann man 18.6 g (42%) **6** als gelbes Pulver mit Schmp. 95–98°C. — MS (70 eV): m/z (%) = 380, 378, 376 (0.25, 0.54, 0.27) [M^+], 299 (44), 297 (43), 218 (42), 217 (44), 215 (22), 203 (16), 202 (26), 115 (17), 91 (100). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.45 (m, $J_{2,2} = -8.8$, $J_{2,3} = +4.9$, +10.0 Hz; Betrag und Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden durch Simulation²⁰ ermittelt) und 2.48 (m, $J_{2,3} = +3.8$, +6.0 Hz) (2-H₂), 2.64 (ddd, $J_{3,3} =$

–15.8, $J_{2,3} = +3.8, +4.9$ Hz) und 2.81 (ddd, $J_{2,3} = +6.0, +10.0$ Hz) (3-H₂), 3.08 (s; 7b-H), 7.10–7.52 (m; 9 arom. H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.0, 32.8 (jeweils t; C-2, -3), 36.2 (d; C-7b), 39.7 (s; C-1), 46.3 (s; C-1a), 126.6, 127.3, 127.5, 128.3, 130.3 (jeweils d; C-4, -5, -6, -7, *p*-C), 128.6 (d, vierfache Intensität; *m*-, *o*-C), 132.2, 137.7, 144.1 (jeweils s; C-3a, -7a, *ipso*-C).

C₁₇H₁₄Br₂ (378.1) Ber. C 54.00 H 3.73 Gef. C 53.71 H 3.86

1,2,3,4-Tetrahydro-2-phenyl-1,2,3-methanonaphthalin (7) und trans-11,12,12a,12b,13,14-Hexahydro-12a,12b-diphenyldibenzo[*d,d'*]cyclobuta[1,2-*a:4,3-a'*]dicyclohepten (8): Zu einer unter Stickstoff gerührten Lösung von 3.00 g (7.93 mmol) **6** in 270 ml *tert*-Butylmethyl ether tropfte man unter Kühlung 16.7 mmol *n*-Butyllithium (16.7 ml 1.0 M in Hexan) so, daß die Temperatur des Gemisches bei 0–5°C blieb (ca. 15 min). Man ließ weitere 45 min bei 0°C rühren, hydrolysierte, extrahierte die wäßrige Phase zweimal mit je 15 ml *tert*-Butylmethyl ether und die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 15 ml gesättigter Kochsalzlösung, trocknete sie mit Natriumsulfat und engte sie i. Vak. ein. Bei all diesen Operationen hielt man die Temperatur der organischen Phase unter 10°C. Das zurückbleibende braune Öl chromatographierte man bei 0°C an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) mit Pentan, wobei **7** zuerst eluiert wurde. Nach Einengen der betreffenden Fraktionen zeigte ein NMR-Spektrum, daß **7** noch verunreinigt war. Man setzte ihm 2 mg Phenothiazin zu und führte eine Destillation durch. Bei 80°C (Bad)/2 · 10⁻⁶ Torr ging ein farbloses Öl über, das in möglichst wenig Pentan aufgenommen wurde. Kühlung der Lösung auf –30°C lieferte 320 mg (18%) kristallines **7** mit Schmp. 52 bis 53°C. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 218 (100) [M⁺], 217 (93), 216 (23), 215 (47), 203 (43), 202 (63), 141 (25), 129 (68), 128 (26), 115 (52), 91 (25). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.88 (t, $J_{1,9} = J_{3,9} = 3.0$ Hz; 9-H), 2.62 (dd, $J_{3,4} = 2.4, J_{4,5} = 0.7$ Hz; 4-H₂), 2.84 (ddt, $J_{1,3} = 4.2$ Hz; 3-H), 3.28 (ddd, $J_{1,8} = 0.4$ Hz; 1-H), 6.82 (m; 1 arom. H), 7.00–7.20 (m; 8 arom. H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 17.7 (d, 207 Hz; C-9), 20.3 (s; C-2), 24.7 (t, 127 Hz; C-4), 38.9 (d, 154 Hz; C-3), 42.9 (d, 153 Hz; C-1), 125.6, 125.9, 126.3, 126.4, 126.7 (jeweils d; C-5, -6, -7, -8, *p*-C), 128.3 (d; *o*- oder *m*-C), 131.5, 137.8, 138.7 (jeweils s; C-4a, -8a, *ipso*-C); das *m*- oder *o*-C-Signal ist durch eine der Linien von C₆D₆ überlagert.

C₁₇H₁₄ (218.3) Ber. C 93.54 H 6.46 Gef. C 93.39 H 6.53

Bei der Chromatographie wurde **8** nach **7** eluiert. Einengen der betreffenden Fraktionen führte zu 344 mg (20%) farblosem, kristallinem **8**. Man löste diese Substanz in ca. 40 ml siedendem Methanol, ließ dann ca. 90% des Methanols innerhalb von 2 d verdunsten und erhielt sehr kleine Nadeln mit Schmp. 155–158°C. Diese Kristalle beließ man mehrere Monate in der Mutterlauge, wodurch sich große Platten mit Schmp. 162–164°C bildeten. Ein Bruchstück einer dieser Platten wurde für die Röntgenstrukturanalyse benutzt. – MS (70 eV): *m/z* (%) = 436 (100) [M⁺], 434 (22), 331 (23), 229 (24), 217 (24), 215 (33), 117 (21), 115 (22), 91 (60). – UV (CH₃CN): λ (lg ε) = 353 nm (sh, 4.647), 337 (4.740), 320 (sh, 4.604), 303 (sh, 4.304). – ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.37 (≈ td, $J_{12,12} = 13.3, J_{11,12} = 12.3, 2.8$ Hz), 2.09 (ddd, $J_{11,12} = 5.3, 3.1$ Hz) (12-H₂), 2.58 (br. ddd, $J_{11,11} = 17.6, J_{11,12} = 5.3, 2.8$ Hz), 2.71 (br. ddd, $J_{11,12} = 12.3, 3.1$ Hz) (11-H₂), 6.79 (br. d, $J = 7.6$ Hz; 1- oder 4-H), 6.91 (s; 5-H), 6.92 (td, $J = 7.6, 1.4$ Hz; 2- oder 3-H), 7.00–7.75 (m; 7 arom. H). – ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 33.5, 34.3 (jeweils t; C-11, -12), 61.5 (s; C-12a), 121.5, 126.0, 126.4, 126.7, 131.8, 132.5 (jeweils d; C-1, -2, -3, -4, -5, *p*-C), 128.8 (d; *o*- oder *m*-C), 135.5, 139.4, 143.5, 146.3 (jeweils s; C-4a, -5a, -6a, -10a, *ipso*-C); das *m*- oder *o*-C-Signal ist durch eine der Linien von C₆D₆ überlagert.

C₃₄H₂₈ (436.6) Ber. C 93.54 H 6.46 **8:** Gef. C 93.82 H 6.66

12: Gef. C 93.33 H 6.62

13: Gef. C 93.36 H 6.80

Röntgenstrukturanalyse von 8: C₃₄H₂₈; $M_r = 436.56$; $a = 1231.7(9)$, $b = 1136.9(9)$, $c = 1773.7(9)$ pm; $\beta = 99.08(5)^\circ$; $V = 2453(3) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $D_{\text{ber}} = 1.182$ g · cm⁻³; monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$. Diffraktometer: Nicolet R3m/V; Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Kristallgröße 0.4 × 0.8 × 0.15 mm, Wyckoff-scan, $2\theta_{\text{max}} = 55^\circ$. Unabhängige Reflexe 5673, davon 3055 beobachtet ($F > 3\sigma(F)$). – Lösungsmethode (SHELXTL PLUS): Direktes Verfahren, Verfeinerung nach „Full-Matrix Least-Squares“. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop bei den Verfeinerungen berücksichtigt. $F_o/\text{Parameter}$ Verhältnis: 9.95; $R = 0.101$, $R_w = 0.074$. Die Atomanordnung zeigt Abb. 1, die Atomkoordinaten Tab. 1²¹⁾.

Tab. 1. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten von **8**. $U(\text{eq})$ wurde berechnet als $1/3[\sum_i \sum_j U_i U_j a_i^* a_j^* (a_i a_j)]$ (pm² · 10⁻¹)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	7509(3)	2397(4)	5601(2)	62(1)
C(2)	7964(3)	1203(3)	5428(2)	69(2)
C(3)	8416(3)	1200(4)	4663(2)	79(2)
C(4)	9483(3)	1817(4)	4603(2)	68(2)
C(5)	10086(3)	1324(4)	4076(2)	86(2)
C(6)	11070(4)	1805(5)	3945(3)	103(2)
C(7)	11473(3)	2804(5)	4319(3)	93(2)
C(8)	10896(3)	3304(4)	4846(2)	77(2)
C(9)	9890(3)	2841(4)	4983(2)	66(2)
C(10)	9397(3)	3451(3)	5570(2)	68(2)
C(11)	8422(3)	3287(3)	5806(2)	63(1)
C(12)	7990(3)	3703(4)	6488(2)	60(1)
C(13)	8125(3)	4683(4)	6887(2)	69(2)
C(14)	7557(3)	5078(4)	7508(2)	69(2)
C(15)	7988(3)	6080(4)	7907(2)	84(2)
C(16)	7533(4)	6547(4)	8506(3)	101(2)
C(17)	6610(4)	6054(5)	8696(3)	101(2)
C(18)	6166(3)	5090(5)	8312(2)	87(2)
C(19)	6597(3)	4578(4)	7706(2)	69(2)
C(20)	6000(3)	3493(4)	7370(2)	81(2)
C(21)	6054(3)	3098(4)	6545(2)	73(2)
C(22)	7210(3)	2677(3)	6459(2)	61(1)
C(23)	6555(3)	2751(4)	4984(2)	69(2)
C(24)	6583(3)	3761(5)	4549(2)	92(2)
C(25)	5702(4)	4052(5)	3999(3)	115(3)
C(26)	4789(4)	3367(6)	3883(3)	119(3)
C(27)	4736(3)	2359(5)	4310(3)	103(2)
C(28)	5616(3)	2066(4)	4846(2)	83(2)
C(29)	7568(3)	1672(4)	7011(2)	61(1)
C(30)	6979(3)	635(4)	6954(2)	74(2)
C(31)	7261(3)	-303(4)	7438(2)	77(2)
C(32)	8171(4)	-197(4)	8000(2)	85(2)
C(33)	8754(3)	817(5)	8071(2)	85(2)
C(34)	8480(3)	1755(4)	7582(2)	75(2)

5,6,9,10,14b,14c-Hexahydro-7,8-diphenyldibenzo[*c,c'*]cyclobuta[1,2-*a:4,3-a'*]dicyclohepten (12) und (6 α ,10b β)-5,6,6a,10b,11,12-Hexahydro-6-*a*-phenylbisbenzo[4,5]cyclohepta[1,2-*a:2',1'-c'*]naphthalin (13): Die kinetischen Messungen zur Thermolyse von **8** wurden in [D₈]Tetrahydrofuran ausgeführt, weil das Produkt **12** in [D₆]Benzol, [D₆]Dimethylsulfoxid und [D₆]Aceton schon bei der Reaktion im NMR-Röhrchen auskristallisierte. Dem trockenen [D₈]Tetrahydrofuran (2.0 ml) mischten wir 0.5 ml trockenes Tetramethylethyldiamin und 0.06 ml Cyclohexen zu. Cyclohexen diente als interner Standard, und Tetramethylethyldiamin sollte die katalytische Wirkung von Schwermetall- und Säurespuren ausschalten. Dieses Gemisch wurde mit einer Spatelspitze LiAlH₄ 1 h unter Stickstoff gerührt, durch drei Einfrieren-Abpumpen-Auftauen-Zyklen entgast, i. Vak. verdampft und in einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten, trockenen NMR-Röhrchen kondensiert, in dem 15–20 mg trockenes **8** vorgelegt worden waren. Das NMR-Röhrchen wurde i. Vak. abgeschmolzen und zur Ausführung der Reaktion in einem LAUDA-NBS/S15/22-Thermostaten erhitzt. Zu

diesem Zweck steckte man das Röhrchen in eine Kupferdrahtwendel und tauchte es vollständig in die Badflüssigkeit (Siliconöl). Von Zeit zu Zeit entnahm man das Röhrchen, schreckte es mit kalter Badflüssigkeit ab und ermittelte durch Aufnahme des NMR-Spektrums die Konzentrationen von Ausgangs- und Endprodukten quantitativ. Um Sättigungseffekte zu vermeiden, die zu verfälschten Integralen führen, bestimmten wir die Relaxationszeiten der Protonen, die als Sonden dienten, und schalteten zwischen den Pulsen genügend lange Warteintervalle ein. Die Signale mit $\delta = 1.37$ (**8**, in C_6D_6), 4.92 (**12**, in C_6D_6) und 0.83 (**13**, in $CDCl_3$) wurden zur Analyse benutzt; ihre chemischen Verschiebungen im Thermolysegemisch waren wegen des anderen Lösungsmittels geringfügig verändert.

Die Konzentration von **8** nahm gemäß einer Reaktion 1. Ordnung ab. Folgende Geschwindigkeitskonstanten und Produktverhältnisse wurden ermittelt:

Temperatur [°C]	k [s ⁻¹]	Verhältnis 12 : 13
99.1	$7.51 (\pm 0.22) \times 10^{-5}$	40:60
99.1	$7.53 (\pm 0.26) \times 10^{-5}$	40:60
119.0	$6.60 (\pm 0.22) \times 10^{-4}$	46:54
119.0	$6.60 (\pm 0.17) \times 10^{-4}$	46:54

Die Ausbeuten bei den vier Versuchen lagen zwischen 82 und 94%. Wir nehmen an, daß die Produktverhältnisse während der Reaktionen konstant blieben, obwohl bis zu etwa einer Halbwertszeit die Konzentration von **13** wegen der großen Gesamtbreite des einzigen freiliegenden Signals nur mit großer Unsicherheit bestimmbar war. Ein Kontrollversuch lehrte, daß **12** unter den Thermolysebedingungen nicht in **13** umlagert. Mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten und der Produktverhältnisse errechneten wir nach dem Schema für Parallelreaktionen 1. Ordnung die im allgemeinen Teil angegebenen Aktivierungsparameter.

Die Lösungen der beiden kinetischen Messungen bei 119°C, bei denen man insgesamt 35.2 mg **8** eingesetzt hatte, wurden vereinigt und i. Vak. eingengt. Den Rückstand nahm man in ca. 0.5 ml Dichlormethan auf und führte damit eine Mitteldruckchromatographie (Kieselgel, Petrolcumbenzin/Essigester 95:5) durch, was zu einer Anreicherung von **12** in den ersten und von **13** in den letzten Fraktionen führte. Wiederholung der Chromatographie mit den angereicherten Fraktionen lieferte schließlich 12.2 mg (35%) reines **12** als farblose Kristalle mit Schmp. 264–266°C und 8.3 mg (24%) reines **13** als farblose Kristalle mit Schmp. 227–229°C. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse von **13** wurden durch Umlösen aus Pentan/Dichlormethan (2:1) gewonnen.

Eine Probe von reinem **12** wurde in dem bei den kinetischen Messungen verwendeten Lösungsmittelgemisch im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 120°C erhitzt. Die ¹H-NMR-Spektren nach 20 h und 4 d zeigten die Signale von **12** und **13** im Verhältnis 69:31 bzw. 8:92.

12: MS (70 eV): m/z (%) = 436 (73) [M^+], 331 (24), 230 (20), 229 (32), 228 (23), 217 (34), 216 (21), 215 (47), 202 (26), 117 (29), 115 (34), 91 (100). – UV (CH_3CN): λ (lg ϵ) = 353 nm (sh, 3.814), 336 (3.921), 318 (sh, 3.792), 302 (sh, 3.762), 291 (3.770). – ¹H-NMR (C_6D_6): δ = 2.19 (br. dd, $J_{6,6} = 17.5$, $J_{5,6} = 13.8$ Hz), 2.61 (br. d) (6-H₂), 2.45 (ddd, $J_{5,5} = 13.6$, $J_{5,6} = 4.9$, 2.5 Hz), 3.31 (td, $J_{5,6} = 13.8$, 2.7 Hz) (5-H₂), 4.92 (br. s; 14b-H), 6.83 (s; 5 arom. H), 6.95–7.25 (m; 4 arom. H). – ¹³C-NMR ($CDCl_3$): δ = 32.2, 34.5 (jeweils t; C-5, -6), 48.5 (d; C-14b), 125.3, 125.8, 126.3, 126.7, 128.1 (jeweils d; C-1, -2, -3, -4, p-C), 127.6, 128.0 (jeweils d, jeweils doppelte Intensität;

m-, o-C), 131.7, 135.0, 141.4, 142.2, 143.0 (jeweils s; C-4a, -7, -7a, -14a, ipso-C).

13: MS (70 eV): m/z (%) = 436 (100) [M^+], 331 (24), 306 (31), 229 (22), 215 (35), 117 (31), 115 (22), 91 (43). – UV (CH_3CN): λ (lg ϵ) = 318 nm (4.367). – ¹H-NMR ($CDCl_3$): δ = 0.83 (m; 1 H), 1.90–2.26 (m; 3 H), 3.44 (br. dd, Linienabstände 12.6, 7.8 Hz; 1 H) (aufgrund eines COSY-Spektrums sind diese fünf Signale durch Kopplungen verknüpft; 10b-H, 11-, 12-H₂), 2.59–2.79 (m; 3 H), 2.98 (dd, Linienabstände 12.3, 7.6 Hz; 1 H) (5-, 6-H₂), 6.97 (dd, $J = 7.3$, 1.6 Hz), 7.40 (br. d, $J = 7.3$ Hz), 7.66 (dd, $J = 7.7$, 1.3 Hz) (3 H des Typs 1-,4-,7-,10-,13-,16-H), 7.08–7.32 (m; 14 arom. H, 17-,18-H). – ¹³C-NMR ($CDCl_3$): δ = 30.5, 32.4, 41.5, 45.3 (jeweils t; C-5, -6, -11, -12), 42.0 (d; C-10b), 53.7 (s; C-6a), 124.9, 125.4, 125.8, 125.9, 126.0, 126.1, 126.5, 126.8, 127.0, 127.7 (dreifache Intensität), 127.8, 128.0, 128.3, 128.7, 132.7 (jeweils d, C-1, -2, -3, -4, -7, -8, -9, -10, -13, -14, -15, -16, -17, -18, p-C), 127.7 (dreifache Intensität), 129.3 (doppelte Intensität) (jeweils d; m-, o-C), 135.2, 139.0, 140.4, 140.9, 142.8, 143.6, 145.1, 146.1, 149.2 (jeweils s; C-4a, -6b, -10a, -12a, -16a, -17a, -17b, -18a, ipso-C).

Röntgenstrukturanalyse von **13**: $C_{34}H_{28}$; $M_r = 436.56$; $a = 1196.8(3)$, $b = 1751.5(7)$, $c = 1127.4(4)$ pm; $V = 2364(1) \cdot 10^6$ pm³; $Z = 4$; $D_{ber} = 1.226$ g · cm⁻³; orthorhombisch, Raumgruppe $Pna2_1$, Diffraktometer: Nicolet R3m/V; Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Kristallgröße 0.35 × 0.4 × 0.25 mm, Wyckoffscan, $2\theta_{max} = 55^\circ$ C. Unabhängige Reflexe 2876, davon 2150 beobachtet [$F > 3\sigma(F)$]. – Lösungsmethode (SHELXTL PLUS): Direktes Verfahren, Verfeinerung nach „Full-Matrix Least-Squares“. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und isotrop bei den Verfeinerungen berücksichtigt. $F_o/Parameter$ Verhältnis: 7.03; $R = 0.060$, $R_w = 0.046$. Die Atomanordnung zeigt Abb. 2, die Atomkoordinaten Tab. 2²¹).

Tab. 2. Ortsparameter ($\times 10^4$) und isotrope Temperaturkoeffizienten von **13**. $U(eq)$ wurde berechnet als $1/3[\sum_i \sum_j U_i U_j a_i^* a_j^* (a_i a_j)]$ (pm² · 10⁻¹)

	x	y	z	U(eq)
C(1)	1148(3)	6059(2)	8104	39(1)
C(2)	2046(3)	5590(2)	7425(5)	48(1)
C(3)	2368(3)	4833(2)	8045(6)	52(1)
C(4)	3363(3)	4942(2)	8833(5)	44(1)
C(5)	4328(3)	4497(2)	8698(6)	55(2)
C(6)	5262(4)	4617(3)	9399(6)	63(2)
C(7)	5255(4)	5181(3)	10255(6)	62(2)
C(8)	4297(3)	5626(2)	10430(5)	50(2)
C(9)	3345(3)	5517(2)	9718(5)	41(1)
C(10)	2353(3)	5974(2)	10012(5)	40(1)
C(11)	1401(3)	6160(2)	9426(5)	37(1)
C(12)	512(3)	6581(2)	10081(5)	36(1)
C(13)	279(3)	6426(2)	11222(5)	42(1)
C(14)	-539(3)	6849(2)	11948(5)	44(1)
C(15)	-261(3)	7035(2)	13133(5)	51(2)
C(16)	-986(4)	7460(3)	13835(6)	61(2)
C(17)	-2007(4)	7685(3)	13385(5)	59(2)
C(18)	-2320(3)	7470(3)	12240(5)	53(2)
C(19)	-1599(3)	7055(2)	11517(5)	44(1)
C(20)	-1964(3)	6768(2)	10312(5)	50(1)
C(21)	-1363(3)	7130(3)	9242(5)	48(1)
C(22)	-75(3)	7232(2)	9433(5)	42(1)
C(23)	480(3)	7436(2)	8271(5)	42(1)
C(24)	388(3)	8179(2)	7841(5)	52(2)
C(25)	862(4)	8383(3)	6754(5)	58(2)
C(26)	1442(4)	7850(3)	6111(5)	60(2)
C(27)	1560(3)	7110(3)	6526(6)	53(2)
C(28)	1083(3)	6887(2)	7607(5)	40(1)
C(29)	3(3)	5671(2)	7927(5)	41(1)
C(30)	-445(3)	5180(2)	8783(5)	46(1)
C(31)	-1515(4)	4871(3)	8634(6)	56(2)
C(32)	-2138(4)	5039(3)	7639(6)	61(2)
C(33)	-1686(3)	5498(3)	6752(6)	57(2)
C(34)	-621(3)	5805(2)	6887(5)	48(1)

CAS-Registry-Nummern

6: 135042-37-4 / 7: 135042-38-5 / 8: 135042-39-6 / 12: 135042-40-9 / 13: 135042-41-0 / 1,2-Dihydro-3-phenylnaphthalin: 20669-52-7

- ¹⁾ ^{1a)} 6. Mitteilung: M. Christl, M. Braun, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1939. — ^{1b)} 5. Mitteilung: M. Christl, M. Braun in *Strain and Its Implications in Organic Chemistry* (A. de Meijere, S. Blechert, Hrsg.), S. 121, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989. — ^{1c)} 4. Mitteilung: M. Schreck, M. Christl, *Angew. Chem.* **99** (1987) 720; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 690. — ^{1d)} 3. Mitteilung: M. Christl, M. Schreck, *Angew. Chem.* **99** (1987) 474; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 449. — ^{1e)} 2. Mitteilung: M. Christl, M. Schreck, *Chem. Ber.* **120** (1987) 915. — ¹⁾ 1. Mitteilung: M. Christl, R. Lang, M. Lechner, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 980.
- ²⁾ Aus: H. Jelinek-Fink, *Dissertation*, Univ. Würzburg, 1991.
- ³⁾ S. R. Landor, *The Chemistry of Allenes*, Academic Press, London 1982, ^{3a)} P. D. Landor, Bd. 1, S. 19. — ^{3b)} H. Hopf, Bd. 2, S. 525.
- ⁴⁾ ^{4a)} J. Backes, U. H. Brinker, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Bd. E19b, S. 391, Thieme, Stuttgart 1989. — ^{4b)} G. Boche, H. M. Walborsky, *Cyclopropane Derived Reactive Intermediates*, Wiley, Chichester 1990.
- ⁵⁾ R. P. Johnson, *Chem. Rev.* **89** (1989) 1111.
- ⁶⁾ W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.* **83** (1961) 2019.
- ⁷⁾ K. G. Taylor, W. E. Hobbs, M. S. Clark, J. Chaney, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 2436.
- ⁸⁾ M. Uyegaki, S. Io, Y. Sugihara, I. Murata, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 4473.
- ⁹⁾ M. Christl, R. Stangl, H. Jelinek-Fink, in Vorbereitung.
- ¹⁰⁾ W. Tochtermann, D. Schäfer, D. Pfaff, *Liebigs Ann. Chem.* **764** (1972) 1.
- ¹¹⁾ E. E. Waali, J. M. Lewis, D. E. Lee, E. W. Allen III, A. K. Chappell, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 3460.
- ¹²⁾ W. R. Winchester, W. M. Jones, *Organometallics* **4** (1985) 2228.
- ¹³⁾ G. Wittig, J. Meske-Schüller, *Liebigs Ann. Chem.* **711** (1968) 76.
- ¹⁴⁾ *UV-Atlas organischer Verbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim 1966, D 10/36.
- ¹⁵⁾ W. R. Moore, W. R. Moser, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 5469.
- ¹⁶⁾ W. v. E. Doering, W. R. Roth, R. Breuckmann, L. Figge, H.-W. Lennartz, W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1; W. R. Roth, F. Bauer, K. Braun, R. Offerhaus, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1092; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1056.
- ¹⁷⁾ W. v. E. Doering, W. R. Dolbier, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 4534.
- ¹⁸⁾ H. Lankamp, W. T. Nauta, C. MacLean, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 249; H. A. Staab, H. Brettschneider, H. Brunner, *Chem. Ber.* **103** (1970) 1101.
- ¹⁹⁾ N. Campbell, D. Kidd, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2154.
- ²⁰⁾ P. F. Schatz, *RACCOON, Programm zur Simulation von NMR-Spektren*, Univ. of Wisconsin, Madison, Wisconsin, USA 1983.
- ²¹⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55371, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[214/91]