

Reduktive Umwandlungen, 18<sup>[2]</sup>Cycloanellierung und Überbrückung von Cyclooctatetraen<sup>[1]</sup>Petra Auchter-Krummel<sup>a</sup>, Günter Krummel<sup>a</sup>, Johann Lex<sup>b</sup> und Klaus Müllen<sup>\*a</sup>Max-Planck-Institut für Polymerforschung<sup>a</sup>,  
Ackermannweg 10, W-6500 MainzInstitut für Organische Chemie, Universität Köln<sup>b</sup>,  
Greinstraße 4, W-5000 Köln 41

Eingegangen am 14. Juni 1991

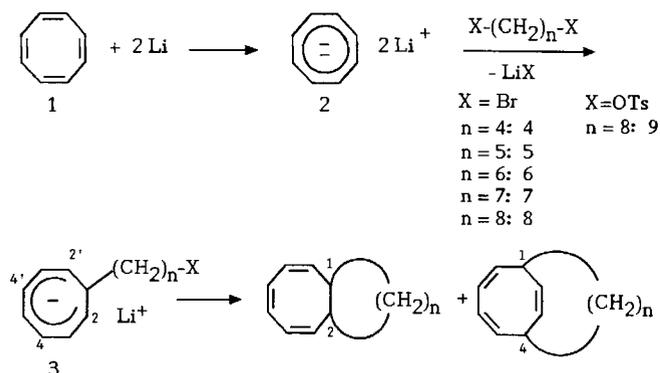
**Key Words:** Alkylation, reductive / Cycloannulation, regio- and stereoselective / Calculations, MMPMI /  
Valence isomerizations**Reductive Transformations, 18<sup>[2]</sup>. – Cycloannulation and Bridging of Cyclooctatetraene<sup>[1]</sup>**

Reductive alkylations of cyclooctatetraene (**1**) with biselectrophiles have hitherto been described as proceeding solely under 1,2-cycloannulation. Using different alkylating agents with varying chain lengths, conformational mobility, and leaving groups we succeeded in achieving regio- and stereoselective reactions of the intermediate monoalkyl monoanion **3**. By systematic variation of the biselectrophiles the subtle competition of 1,2- versus 1,4- and of 1,*n*-*cis*- versus 1,*n*-*trans*-cyclization is elucidated. It is shown that the regio- and stereoselec-

tivity are controlled mainly by the structure of the alkylating reagents while other parameters such as solvent or leaving group do not play an important role. Reductive alkylation of **1** provides an easy access to a large number of compounds which may be oxidized to new cyclooctatetraene systems or serve as substrates for further skeletal rearrangements. – X-ray structure analyses are performed for compounds **15**, **27a**, **28**, and **29**.

Cyclooctatetraen (**1**, COT) läßt sich in einem Gemisch aus flüssigem Ammoniak und Tetrahydrofuran (THF) mit Alkalimetall zum planaren Dianionsalz **2** reduzieren, das mit geeigneten Elektrophilen abgefangen werden kann. Beim Einsatz von bifunktionellen Elektrophilen wie z. B. 1,*n*-Dihalogenalkanen entsteht zunächst ein Monoalkylmonoanion **3**, welches sowohl elektrophile als auch nucleophile Eigenschaften besitzt. Konstitution und Konfiguration des Endproduktes werden im zweiten, intramolekular verlaufenden Alkylierungsschritt festgelegt: neben der Bildung von linearen Oligomeren sind eine 1,2-Anellierung und eine 1,4-Überbrückung zu erwarten, und beide Cyclisierungsprodukte können sowohl in einer *cis*- als auch in einer *trans*-Konfiguration auftreten (Schema 1).

Schema 1



X=Br, Cl, OTs, OMe

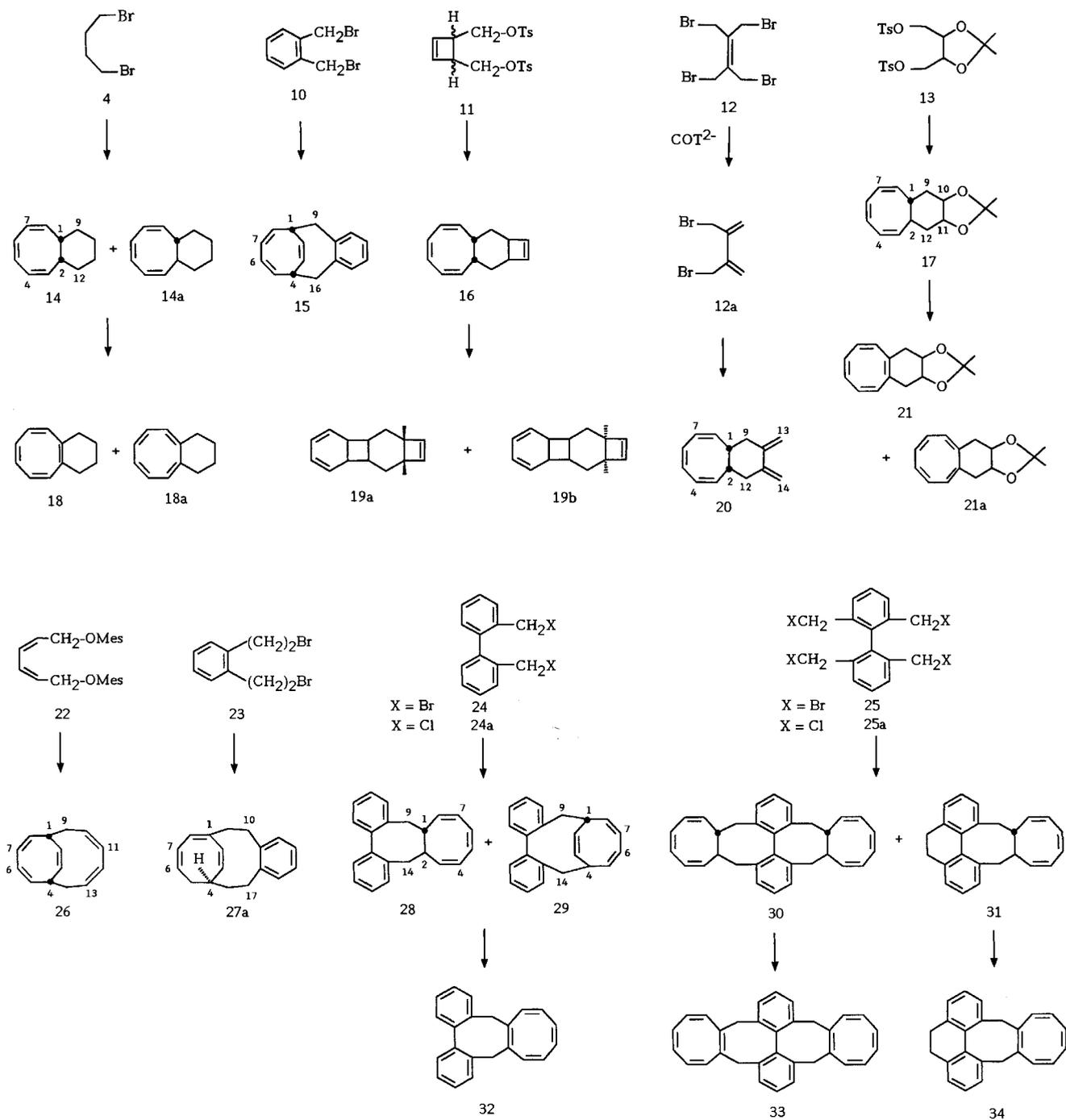
Für die reduktive Alkylierung von Cyclooctatetraen mit 1,*n*-Dihalogenalkanen ist bisher ausschließlich die Bildung 1,2-anellierter Cyclooctatriene beschrieben<sup>[3–7]</sup>. Zur regio-selektiven Synthese 1,4-überbrückter Produkte<sup>[8,9]</sup> sowie zur Stereochemie des elektrophilen Angriffs am Carbanion liegen nur wenige Arbeiten vor<sup>[10–12]</sup>. Durch Einsatz verschiedener Alkylierungsreagenzien (Schema 2), die sich in der Länge und konformativen Beweglichkeit der Ketten sowie in der Austrittsgruppe unterscheiden, gelingt es nun, eine regio- und stereoselektive Reaktion des Monoalkylmonoanions **3** zu erzielen. Es ist auf diesem Wege möglich, in einer Eintopfreaktion eine Vielzahl ungewöhnlicher bi- und polycyclischer Kohlenwasserstoffe zu erzeugen. Einige dieser Produkte unterliegen weiteren Valenzisomerisierungen<sup>[7,13]</sup> oder können durch Oxidation in neue Cyclooctatetraenspezies übergeführt werden.

Orientierenden Versuchen zufolge dominiert in der Kontrolle von Regio- und Stereoselektivität der Einfluß der Biselectrophil-Struktur und nicht derjenige von Faktoren wie Temperatur, Lösungsmittel und Gegenion. Deshalb beschränkt sich die vorliegende Arbeit auf die systematische Variation des bifunktionellen Alkylierungsmittels.

**1. Resultate**

Die Reaktionen der bis- und tetrafunktionellen Elektrophile **4–13** und **22–25** mit dem Dianionsalz **2** von Cyclooctatetraen werden unter weitgehend identischen Bedingungen ausgeführt. Zu einer 10<sup>-3</sup> M Lösung aus Dilithiumcyclooctatetraendiid (**2**), die bei –78°C in flüssigem Ammoniak aus Cyclooctatetraen (COT) und Lithium herge-

Schema 2



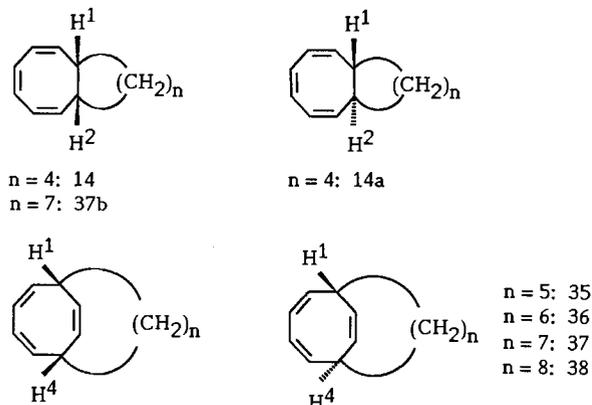
stellt wird, gibt man bei  $-50^\circ\text{C}$  über einen Zeitraum von 2–3 h das in Tetrahydrofuran gelöste Elektrophil und rührt 1–5 h nach. Anschließend versetzt man mit Ammoniumchlorid, läßt das Ammoniak verdampfen und arbeitet wäßrig auf.

Bisher beschriebene Versuche mit 1,*n*-Dibromalkanen<sup>[5,6,12]</sup> ( $n \leq 4$ ) ergaben ausschließlich *cis*-1,2-Anellierung. Im Fall des 1,4-Dibrombutans läßt sich aber anhand des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums des Rohprodukts, in dem drei Sätze von Signalen vergleichbarer Intensität auftreten, ne-

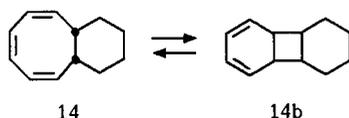
ben dem 1,2-*cis*-anellierten Produkt **14** und dessen Valenzisomerem **14b** das Auftreten einer dritten Spezies feststellen. Es handelt sich hierbei um das *trans*-1,2-anellierte Produkt **14a**, das im Verhältnis von 1:6 zur *cis*-Verbindung **14** entsteht. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Rohprodukts bestätigt die Bildung eines 1,2-substituierten Cyclooctatriens durch das Auftreten der Brückenkopf-Protonenresonanzen (1-H, 2-H) im Bereich von  $\delta = 2.2 - 2.8$ <sup>[15]</sup>.

Beim Einsatz von 1,*n*-Dibromalkanen mit Kettenlängen von  $n = 5 - 8$  (**5–8**) entstehen die *trans*-1,4-überbrückten

Schema 3



Produkte **35–38**. Im Fall von 1,7-Dibromheptan (**7**) wird jedoch auch das 1,2-anellierte Produkt **37b** im Verhältnis von 1:4 zum 1,4-überbrückten Produkt **37** gebildet.



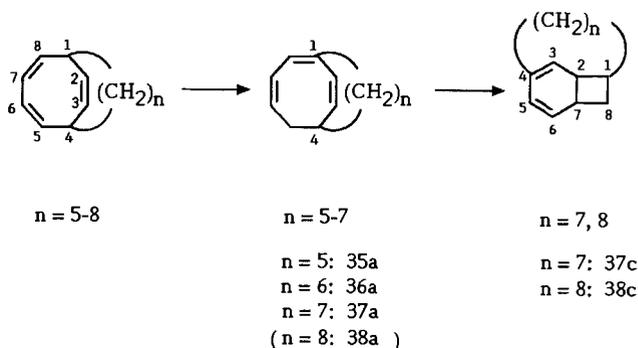
Das Entstehen der *trans*-konfigurierten Produkte bei der regioselektiven 1,4-Anellierung mit den Dibromalkanen **5**, **6** und **8** wird durch NMR-spektroskopische Daten belegt. Das 1,4-substituierte Molekül besitzt zwei chemisch inäquivalente Brückenkopfprotonen 1-H und 4-H. Charakteristische <sup>1</sup>H-NMR-Absorptionen für das *exo*-ständige Proton 1-H (Schema 3) liegen zwischen  $\delta = 2.8$  und  $3.2$ , während die Absorptionen des *endo*-ständigen Protons 4-H zwischen  $\delta = 4.0$  und  $4.3$  zu finden sind. Der Austausch des Broms in **8** gegen eine Tosylat-Austrittsgruppe im Elektrophil **9** ergibt die *trans*-1,4-anellierte Verbindung **38** in vergleichbarer Ausbeute.

Die resultierenden Cyclisierungsprodukte **35**, **36** und **37** unterliegen bei Erwärmen auf  $60-80^\circ\text{C}$  einer schon 1964 von Roth et al.<sup>[13]</sup> am unsubstituierten 1,3,6-Cyclooctatrien und von Bak et al.<sup>[7]</sup> an 1,4-Dimethylcyclooctatrien untersuchten 1,5-Wasserstoffverschiebung. Man erhält die Produkte **35a**, **36a** sowie **37a** mit konjugierten Doppelbindungen in den 1,3,5-Positionen. Weiteres Erwärmen der Proben führt nur bei **37a** zum Auftreten eines neuen Produkts (**37c**), das sich mit Hilfe von <sup>13</sup>C-NMR-Spin-Echo-Experimenten als das Resultat eines bereits in der Literatur<sup>[7,14]</sup> für unsubstituierte und methylsubstituierte Cyclooctatriene beschriebenen 6- $\pi$ -electrocyclischen Ringschlusses darstellt (vgl. Schema 4).

Unterwirft man jedoch **38** den für **35–37** beschriebenen Bedingungen, erhält man den Tricyclus **38c**, ohne den als Zwischenprodukt vermutlich entstandenen Bicyclus **38a** NMR-spektroskopisch nachweisen zu können.

Der Übergang zu den C<sub>4</sub>-Elektrophilen (**10–12**), in denen die konformative Beweglichkeit durch eine im Molekül enthaltene Doppelbindung (**10**, **12**) oder durch das Vorhandensein eines anellierten Rings in 2,3-Position (**11**) herabgesetzt und der mittlere Abstand der funktionellen Gruppen ver-

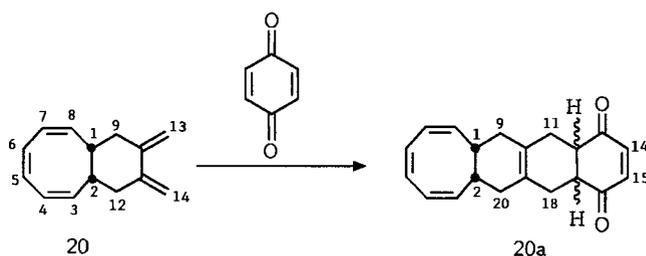
Schema 4



kleinert ist, sollte die Möglichkeit eines *trans*-Angriffs des Elektrophils an **2** erschweren.

Die erwartete Verknüpfung von zwei Äquivalenten COT-Dianion mit Tetrakis(brommethyl)ethylen (**12**) wird durch eine vorgelagerte Redoxreaktion, in der ein Äquivalent von **2** mit **12** zu 2,3-Bis(brommethyl)-1,3-butadien (**12a**) und **1** reagiert, verhindert. Das so entstandene neue Biselektrophil **12a** fungiert nun als Reaktionspartner in der reduktiven Alkylierung, und man erhält **20**. Dessen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum belegt die in Schema 5 dargestellte Butadienstruktur sowie die *cis*-1,2-Anellierung des Elektrophils **12a** an **2**. Einen weiteren Strukturbeweis liefert die vollständige Umsetzung von **20** mit Benzochinon zum Diels-Alder-Addukt **20a**. Die zehn <sup>13</sup>C-NMR-Signale von **20a** (für 20 Kohlenstoffatome) weisen auf seine C<sub>2</sub>-Symmetrie hin, die im Falle eines *trans*-Adduktes bei der Diels-Alder-Reaktion mit Benzochinon aufgehoben würde. Es wird selektiv nur ein Diels-Alder-Produkt gebildet. Die Zuweisung, ob es sich um das *exo*- oder *endo*-Produkt der Cycloaddition handelt, kann hier nicht getroffen werden.

Schema 5



Die Umsetzung von **2** mit *cis*-3,4-Bis[*p*-tolylsulfonyloxy)methyl]-1-cyclobuten (**11**), das durch die Tosylatreste in seiner Redoxempfindlichkeit im Vergleich zur entsprechenden Dibromverbindung abgeschwächt wird, ergibt das *cis*-1,2-anellierte Cyclooctatrien **16**<sup>[15,16]</sup>. Das Primärprodukt **16** ist bei Raumtemperatur nicht stabil und unterliegt einer sofortigen Gerüstumlagerung zum Bicyclo[4.2.0]octadien **19**. Es werden die Diastereomere **19a** und **19b** gebildet, die sich durch die *syn*- bzw. *anti*-Konfiguration des am Cyclohexanring *cis*-anellierten Vierrings unterscheiden.

Ein Produkt mit C<sub>2</sub>-Symmetrie erhält man auch aus der Reaktion von 1,2-Bis(brommethyl)benzol (**10**) mit **2**, wie im

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum deutlich wird. Somit kann die *trans*-1,4-Verknüpfung, die ein Molekül niedriger Symmetrie ergibt, ausgeschlossen werden. Rückschlüsse auf den Ort der Verknüpfung können aus dem  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum erhalten werden. Die chemische Verschiebung der beiden Brückenkopfprotonen von  $\delta = 3.25$  läßt auf eine doppelt allylische Stellung dieser Zentren und damit auf eine 1,4-Überbrückung des Cyclooctatrienringes schließen. Die Kristallstrukturanalyse beweist die Entstehung des *cis*-1,4-überbrückten Produkts **15** (Abb. 1).

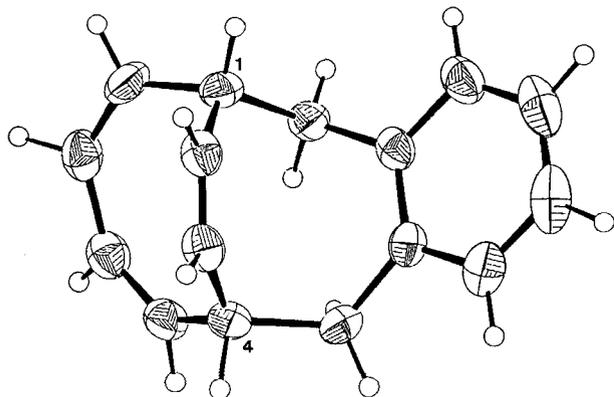


Abb. 1. Kristallstruktur von **15**, ORTEP-Plot

Die flexiblere Kette und der größere  $-\text{O}-\text{C}1-\text{C}4-\text{O}$ -Winkel (ca.  $95^\circ$ ) zwischen den Austrittsgruppen im  $\text{C}_4$ -Elektrophil (–)-2,3-*O*-Isopropyliden-1,4-di-*O*-tosyl-L-threitol (**13**) resultieren in einer veränderten Stereoselektivität. Man erhält bei der Umsetzung mit dem COT-Dianion **2** das 1,2-substituierte Produkt. Sowohl die Stereo- als auch Regiochemie der Reaktion werden durch die Röntgenstrukturanalyse von **17** dokumentiert. Der Torsionswinkel  $\text{C}9-\text{C}8-\text{C}1-\text{C}12$  beträgt  $-50.3^\circ$  und ist nur mit der *trans*-Verknüpfung vereinbar.

Deprotoniert man **17** mit Kaliumamid und reoxidiert das entstehende Dianion mit Cadmiumchlorid ( $\text{CdCl}_2$ ), so erhält man Verbindung **21** mit einem vollständig ungesättigten Achtring.

Beim Übergang von den  $\text{C}_4$ - zu den  $\text{C}_6$ -Biselektrophilen beobachtet man eine Veränderung der Regioselektivität. Es werden bei den meisten Reaktionen die 1,4-überbrückten Produkte gebildet. Die konformative Beweglichkeit der langkettigen Dielektrophile und damit der mittlere Abstand der elektrophilen Gruppen haben einen deutlichen Einfluß auf die konkurrierende Bildung von 1,2- und 1,4-substituierten Produkten.

Die Reaktionen von **22** und **23** mit **2** resultieren in der ausschließlichen Bildung der 1,4-überbrückten Produkte **26** und **27**, gleichgültig ob das COT-Dianion mit dem Dimesylat **22** oder 1,2-Bis(2-bromomethyl)benzol (**23**) reagiert.

Eine besondere Rolle unter den  $\text{C}_6$ -Biselektrophilen spielt 2,2'-Bis(halogenmethyl)biphenyl (**24**). Man erhält bei der Umsetzung der Dichlorverbindung mit **2** neben 9,10-Dihydrophenanthren (7%) zwei weitere Produkte, das 1,2-Addukt **28** (27%) und das 1,4-Addukt **29** (16%). Durch Analyse

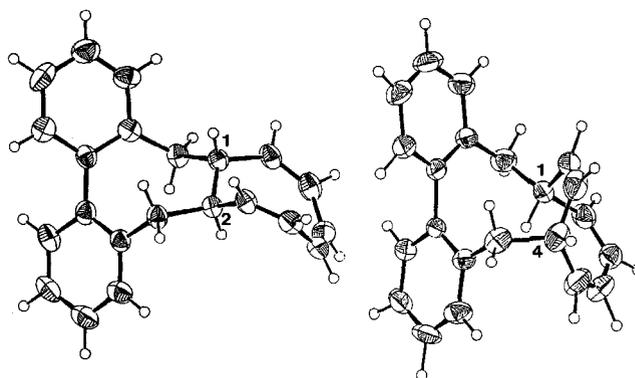


Abb. 2. Kristallstrukturen von **28** und **29**, ORTEP-Plots

der Kristallstruktur konnten beide Cyclooctatriene als *trans*-anellierte Verbindungen identifiziert werden (Abb. 2).

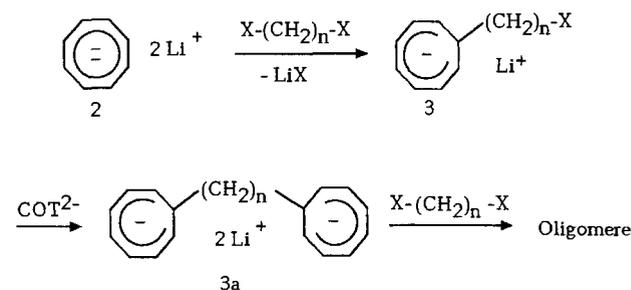
Die sukzessive 1,2-Cycloanellierung von zwei Cyclooctatetraen-Einheiten wird durch den Einsatz des tetrafunktionellen Elektrophils 2,2',6,6'-Tetrakis(bromomethyl)biphenyl (**25**) erreicht. Man erhält in bemerkenswert einfacher Weise Verbindung **30** mit vier kondensierten Achtringen. Über eine Deprotonierungs-Oxidations-Sequenz werden **28** in die Dihydrooctalenverbindung **32** sowie **30** in Verbindung **33** übergeführt, welche zwei separate Cyclooctatetraen-Einheiten enthält.

## 2. Diskussion

### 2.1. Regio- und Stereoselektivität der Alkylierung als Funktion des Biselektrophils

Die Tendenz des primären Abfangprodukts, des Monoalkylmonoanions **3**, zu einer *intramolekularen* Alkylierung ist ausreichend groß, so daß die Ringbildung mit der über *intermolekulare*  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Prozesse<sup>[10]</sup> verlaufenden Polymerbildung konkurrieren kann. Der letztere Prozeß ist in Schema 6 skizziert.

Schema 6



$\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}, \text{OTs}, \text{OMes}$

Das durch den Erstangriff des Elektrophils auf das COT-Dianion **2** entstehende Monoalkylmonoanion **3** wird dabei von einem weiteren Molekül **2** an seiner verbliebenen elektrophilen Position angegriffen; die entstehende anionische Spezies **3a** kann mit weiterem **3** oder dem Alkylierungsmittel zu oligomeren Produkten reagieren.

Zur Zurückdrängung der Polymerreaktion muß in Konzentrationen von weniger als  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  gearbeitet werden.

Trotz der erwähnten Maßnahmen erhält man jedoch in einigen Fällen bis zu 80% höhermolekulare Produkte.

Für die intramolekulare Ringschlußreaktion ist die Bevorzugung des 1,4-Angriffs der Biselektrophile auf das COT-Dianion **2** ab einer Kettenlänge von  $n \geq 5$  charakteristisch, während bis zu einer Kettenlänge von  $n = 4$  der 1,2-Angriff begünstigt ist.

Die Alkylierung des Carbanions **3** erfolgt kinetisch kontrolliert ( $-50^\circ\text{C}$ ) und ist ein ladungskontrollierter Prozeß<sup>[17]</sup>. Einer einfachen MO-Betrachtung zufolge liegt im Monoalkylmonoanion **3** eine inhomogene Ladungsverteilung vor mit den höchsten Ladungsdichten an den Zentren **2** und **4**. In der Tat erfolgt dort die zum Ringschluß bzw. zur Überbrückung führende C–C-Bindungsbildung. Andererseits erhöhen die zunehmende konformative Beweglichkeit der langkettigen Biselektrophile sowie der wachsende mittlere Abstand der reaktiven Enden die Wahrscheinlichkeit eines 1,4-Angriffs.

Eine weitere Erklärung für diesen Befund liegt in der durch Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkung bedingten geringeren Bildungstendenz von aliphatischen Acht- und Zehnringen. Bei annähernd gleichen Ladungsdichten in der 2- und 4-Position des im ersten Alkylierungsschritt gebildeten Monoalkylmonoanions **3** wird daher die aus Spannungsgründen weniger gehinderte 1,4-Überbrückung wahrscheinlicher.

Tab. 1. Durch MMPMI-Berechnungen bestimmte Spannungsenergien [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] einiger cycloanellierter Triene. Hochgestellte Zahlen bezeichnen die experimentell nachgewiesenen Produkte  
b: keine Aussage über *cis*- oder *trans*-Konfiguration des erhaltenen Produkts möglich

Spannungsenergie kcal/mol	n				
	4	5	6	7	8
	23.0 <sup>14</sup>	32.8	37.7	42.2 <sup>37, b</sup>	43.7
	26.2 <sup>14a</sup>	33.0	35.5	41.3 <sup>37, b</sup>	38.3
	37.7	42.2	40.6	37.0	35.8
	42.4	37.6 <sup>35</sup>	34.5 <sup>36</sup>	38.8 <sup>37</sup>	31.7 <sup>38</sup>
		31.2	31.3	31.4	29.4
		30.1 <sup>35a</sup>	31.3 <sup>36a</sup>	31.7 <sup>37a</sup>	
				41.4 <sup>37c</sup>	39.3 <sup>38c</sup>

Berechnet man die Spannungsenergien für die mit Alkan-diyllketten überbrückten Cyclooctatriene anhand des MMPMI-Verfahrens<sup>[18]</sup> (Tab. 1), so ergibt sich, daß ab einer Kettenlänge von  $n = 6$  im Produkt der 1,4-Überbrückung bis zu  $7 \text{ kcal mol}^{-1}$  weniger Ringspannung auftritt als im Produkt der 1,2-Anellierung; andererseits weist bei einer Kettenlänge von  $n = 4$  die 1,2-anellierte Form eine um  $14 \text{ kcal mol}^{-1}$  geringere Spannungsenergie auf als die 1,4-anellierte Form. Bei  $n = 5$  beträgt die Differenz der Spannungsenergien zwischen den möglichen alternativen Verknüpfungsformen nur noch  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , wobei die Bildung des Siebenrings begünstigt erscheint. Daß bei  $n = 5$  trotzdem die „ungünstigere“ 1,4-anellierte Verbindung **35** gebildet wird, deutet auf eine Beeinflussung der Reaktion bzw. der Regioselektivität durch zusätzliche, z. B. entropische Faktoren hin.

Tab. 2. Durch MMPMI-Berechnungen bestimmte Energien  $\Delta H_f$  [ $\text{kcal mol}^{-1}$ ] einiger cycloanellierter Triene. Hochgestellte Zahlen bezeichnen die experimentell nachgewiesenen Produkte  
b: keine Aussage über *cis*- oder *trans*-Konfiguration des erhaltenen Produkts möglich

$\Delta H_f$ kcal/mol	n				
	4	5	6	7	8
	41.6 <sup>14</sup>	40.4	35.8	43.0 <sup>37, b</sup>	34.2
	45.3 <sup>14a</sup>	46.2	38.2	42.9 <sup>37, b</sup>	47.9
	60.8	62.8	53.8	37.2	31.7
	62.7	55.6 <sup>35</sup>	43.4 <sup>36</sup>	39.4 <sup>37</sup>	30.7 <sup>38</sup>
		39.9	35.6	24.8	23.7
		39.0 <sup>35a</sup>	31.1 <sup>36a</sup>	25.4 <sup>37a</sup>	
				21.3 <sup>37c</sup>	13.3 <sup>38c</sup>

Vergleicht man die aus der Kraftfeldrechnung<sup>[18]</sup> (MMPMI) erhaltenen und in den Tabellen 2 und 3 aufgelisteten Daten für den Energieinhalt der alternativen stereoisomeren Produkte mit denen der tatsächlich isolierten Verbindungen, so folgt, daß die unter kinetischer Kontrolle durchgeführten Abfangreaktionen nicht in allen Fällen die stabileren Produkte liefern.

Daß die Regioselektivität (Ort des Zweitangriffs) und die Stereoselektivität der Reaktion weitgehend von der Austrittsgruppe unabhängig sind, kann durch den Vergleich der

Tab. 3. Durch MMPMI-Berechnungen bestimmte Energien [kcal mol<sup>-1</sup>] einiger polycyclischer Triene. Hochgestellte Zahlen bezeichnen die experimentell nachgewiesenen Produkte

	$\Delta H_f$	Strain
	kcal/mol	Energy kcal/mol
	71.1	31.7
	71.7	28.2
<sup>15</sup>	106.5	49.9
	75.3	44.7
	69.8	42.1
	106.9	66.7
<sup>27</sup>	80.7	83.1
<sup>27a</sup>	67.5	35.3
	71.5	40.2

Alkylierung mit 1,8-Dibromoctan (**8**) und 1,8-Bis[*p*-tolylsulfonyloxy)methyl]octan (**9**) gezeigt werden. Beide ergeben bei der Umsetzung mit dem COT-Dianion das identische Produkt **38**. In entsprechender Weise führen bei den C<sub>4</sub>-Elektrophilen sowohl das Ditosylat **11** als auch das Dibromid **12** zum 1,2-Angriff und bei den C<sub>6</sub>-Elektrophilen **22** und **23** jeweils zum 1,4-Angriff am COT-Dianion.

Ausnahmen von dieser Regioselektivitätsregel bilden die Reaktionen des C<sub>4</sub>-Elektrophils 1,2-Bis(brommethyl)benzol (**10**) mit dem COT-Dianion, die zu einer 1,4-Überbrückung führt, und die Reaktion des C<sub>6</sub>-Elektrophils **24**, die sowohl ein 1,2-anelliertes als auch ein 1,4-überbrücktes Produkt ergibt. Im Fall der Verbindung **10** sind die funktionellen Gruppen des Moleküls offensichtlich so weit voneinander entfernt, daß ein 1,2-Angriff nicht möglich ist.

Man erkennt klar, daß die Länge und die Beweglichkeit der Ketten des Elektrophils, nicht jedoch die Art der Austrittsgruppe, entscheidende Faktoren für den Ablauf der Cyclisierungsreaktion sind.

Die Ringbildung in **3** kann zu *cis*- oder *trans*-Konfiguration im 1,2-anellierten Produkt führen ebenso wie der 1,4-Angriff zur *cis*- („outward, outward“-) bzw. *trans*- („outward, inward“-)Pyramidalisierung der Brückenkopf-CH-Gruppen führen kann. Kraftfeldrechnungen von v. R. Schleyer et al.<sup>[19]</sup> zeigen die Bevorzugung der *in, out*-Konfiguration bei größeren Bicycloalkanen. Diese Aussage wird durch die von uns durchgeführten MMPMI-Rechnungen für die Produkte **35**–**38** (Tab. 2) bestätigt, denn bei den durch 1,4-Anellierung entstehenden Ringen ist ab einer Kettenlänge von  $n = 5$

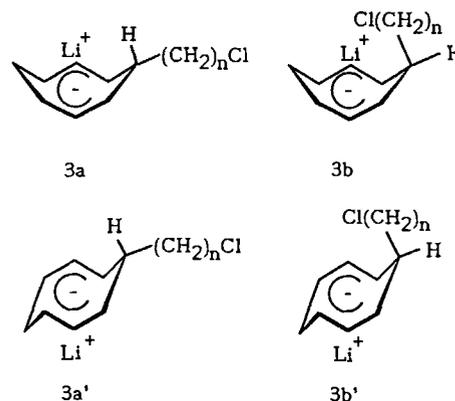
das Produkt mit der *in, out*-Konfiguration energetisch begünstigt.

## 2.2. Reaktivität des bifunktionellen Intermediats **3**

Arbeiten zur Alkylierung von Carbanionen beschäftigen sich zumeist mit solchen Substraten, in denen die Überschubladung durch induktive oder konjugative Effekte stabilisiert ist<sup>[20–24]</sup>. Die Alkylierung von Ionenpaaren mit carbanionischem sp<sup>2</sup>-Zentrum läuft im allgemeinen unter Inversion ab. Retention wird vor allem dann beobachtet, wenn die Abgangsgruppe des Elektrophils eine chelatisierende Wirkung auf das Kation hat<sup>[20,21,25]</sup>.

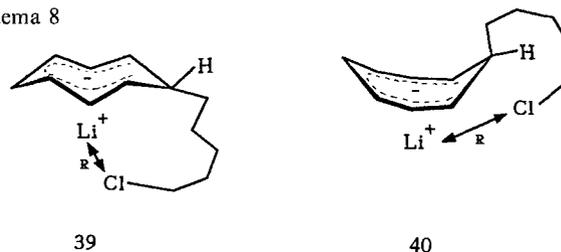
MNDO-Berechnungen<sup>[26a,b]</sup> unter Berücksichtigung des Li-Gegenions liefern für das Monoalkyl-Monoanion **3** mit Halogen-C<sub>1</sub>- bzw. -C<sub>3</sub>-alkylkette zwei Strukturen. Ist das Li-Ion *syn*-ständig zum sp<sup>3</sup>-Zentrum angeordnet, liegt **3** in der Wannenkonformation vor, bei *anti*-ständigem Gegenion erhält man die Sesselkonformation. Unter Einbeziehung der Stellung des Alkylchloridrestes sind vier unterschiedliche Strukturen für **3** denkbar (**3a**, **3a'**, **3b**, **3b'**).

Schema 7



Berechnungen für das C<sub>5</sub>-substituierte Monoanion **3** ( $n = 5$ ) ergeben eine Abweichung der Molekülstruktur von der C<sub>s</sub>-Symmetrie, da die Alkylkette stark aus der ursprünglichen Spiegelebene herausgedreht ist. Von den vier möglichen Isomeren sollten **39** und **40** aufgrund ihrer berechneten Energieinhalte bevorzugt vorliegen<sup>[27]</sup>. Sie sind mit den Isomeren **3b** und **3b'** in Schema 7 vergleichbar.

Schema 8



Die energetischen Unterschiede zwischen den Konformeren **3a** und **3a'** sowie **3b** und **3b'**, die sich jeweils in der Anordnung des Li-Ions unterscheiden, werden mit zunehmender Kettenlänge geringer<sup>[27]</sup>; **39** und **40** unterscheiden sich in ihrer Gesamtenergie um weniger als 1 kcal mol<sup>-1</sup>.

Die geringe Auswirkung des Li–Cl-Abstandes  $R$  auf die Energiebilanz – in **40** ist der Abstand etwa doppelt so groß wie in **39** – läßt keine Stabilisierung aufgrund von Li–Cl-Wechselwirkungen erwarten. Aus den beschriebenen Beobachtungen wird der geringe Einfluß des Aufenthaltsorts des Gegenions auf den Energieinhalt des Intermediats **3** deutlich.

Die in den Abfangreaktionen beobachtete *trans*-Anellierung der Reaktionsprodukte bei Verwendung von 1,*n*-Bis-halogenalkanen ( $n \geq 5$ ) ist offensichtlich nur aus der Konfiguration **40** heraus zu erwarten, die Reaktion von **39** sollte ein *cis*-Produkt ergeben. Aussagen bezüglich Inversion oder Retention am carbanionischen Zentrum im Verlauf der C–C-Bindungsbildung können jedoch nicht getroffen werden, da die Berechnungen keine Energieeffekte, die durch Ionenpaarstruktur und Reorganisation des Ionenpaares bedingt sind, berücksichtigen.

Der geringe Einfluß der Abgangsgruppe auf die Produktverteilung zeigt sich beim Einsatz des Ditosylats **9** im Vergleich zum Dibromid **8** ebenso wie bei der Verwendung der Elektrophile **11** und **12a**, die trotz unterschiedlicher Austrittsgruppen die 1,2-*cis*-anellierte Produkte **19a** und **20** ergeben.

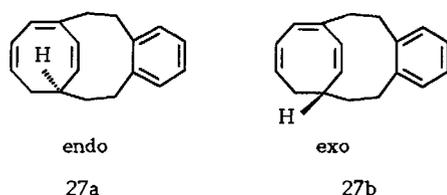
In entsprechender Weise entsteht bei Verwendung des  $C_4$ -Elektrophils **11** das *cis*-anellierte Produkt **19a** und des  $C_4$ -Elektrophils **13** das *trans*-anellierte Produkt **17**. Beide Agenzien unterscheiden sich weder in der Kettenlänge noch in der Austrittsgruppe, wohl aber im mittleren Abstand zwischen den reaktiven Enden. In Übereinstimmung damit führen die vergleichbaren  $C_6$ -Elektrophile **22** und **23** einmal zum *cis*-konfigurierten Produkt **26** und einmal zum *trans*-konfigurierten Produkt **27** bzw. **27a**.

Der geringe Einfluß des Li–Cl-Abstands und des Aufenthaltsorts des Kations auf die Gesamtenergie von **39** und **40** sowie die Unabhängigkeit der Produktverteilung von der Abgangsgruppe (des Elektrophils) lassen den Schluß zu, daß die Stereoselektivität vor allem von der Natur der Kohlenstoffkette und dabei von deren konformativem Verhalten beeinflusst wird.

### 2.3. Folgereaktionen

Betrachtet man anhand der Bildungsenthalpien von Ausgangs- und End-Produkten (Tab. 2, 3; MMPMI-Rechnung) die Isomerisierung der Moleküle **27** und **35–38** zu **27a** und **35a–38a** durch 1,5-Wasserstoffverschiebung sowie zu **37c** und **38c** durch elektrocyclischen Ringschluß, so wird die treibende Kraft der Reaktionen unmittelbar deutlich. Es tritt ein Energiegewinn von bis zu 17 kcal/mol auf (**38a** zu **38c**).

Schema 9



Bei der 1,5-Wasserstoffverschiebung besteht prinzipiell die Möglichkeit, ein nach innen gerichtetes Proton (*endo*-Form) am  $sp^3$ -Zentrum des Produkts oder ein nach außen gerichtetes Proton (*exo*-Form) zu erhalten (Schema 9).

Die Stereochemie der Produkte kann anhand der Kristallstrukturanalyse von **27a** geklärt werden (Abb. 3), derzufolge das Molekül ein *endo*-ständiges Proton aufweist.

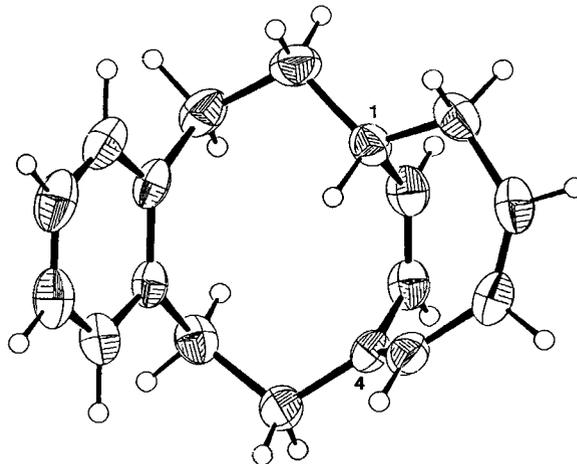


Abb. 3. Kristallstruktur von **27a**, ORTEP-Plot

Vergleicht man die Spannungsenergien der beiden möglichen Konfigurationsisomeren von **27a**, so ist die *endo*-Form um etwa 5 kcal/mol günstiger als die entsprechende *exo*-Form.

Durch einen Vergleich der  $^1H$ -NMR-Spektren von **27a** mit denen von **35a–37a**, in denen ebenfalls nur fünf olefinische Protonen nachweisbar sind, und unter Zugrundelegung des gleichen Mechanismus der Isomerisierung kann man die für **27a** erarbeitete Strukturzuordnung auf die Moleküle **35a–37a** übertragen.

Die sich anschließende Isomerisierung zum Tricyclus (Schema 4) ist nur bei den mit einer  $C_7$ - und  $C_8$ -Einheit überbrückten Substanzen **37c** und **38c** möglich. Sie führt hier zu einer weiteren Absenkung der Bildungsenthalpie und ist Modellbetrachtungen zufolge auf Grund zu hoher Spannung im Übergangszustand der Reaktion bei kleineren Ringen ( $n \leq 6$ ) nicht möglich.

Diese Befunde sind auch für die Bevorzugung der *trans*-gegenüber der *cis*-Konfiguration bei der Bildung der Produkte **35–38** bedeutsam. Man könnte argumentieren, daß die thermodynamisch begünstigten „*trans*-Produkte“ unter den experimentellen Bedingungen erst durch nachträgliche Wasserstoffverschiebung aus dem u. U. kinetisch begünstigten „*cis*-Produkten“ entstehen. Diese Möglichkeit erscheint jedoch wenig plausibel, weil dann unmittelbar die Produkte der 1,5-Wasserstoffverschiebung und nicht die primären Cycloanisierungsprodukte zu erwarten wären.

### 2.4. Zusammenfassung

Für die reduktive Alkylierung von Cyclooctatetraen mit bifunktionellen Elektrophilen war bisher nur der 1,2-Angriff unter Cycloanisierung beschrieben. Eine systematische Va-

Tab. 4. Experimentelle Durchführung der reduktiven Alkylierung von COT. Erklärung der Abkürzungen siehe Allgemeine Arbeitsvorschrift

Produkt	<b>2</b> (mmol)	A	B	C	D	Ausb. g (%)	Eigenschaft
<b>15</b>	30.0	30.0 mmol <b>10</b> in 80 ml THF	2 h −50°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>n</i> -Hexan: HCCl <sub>3</sub> (10:1)	1.5 (24)	farblose Kristalle Schmp. 86–87°C aus Ethanol
<b>17</b>	20.0	20.0 mmol <b>13</b> in 50 ml THF	7 h −33°C	Ether	<i>n</i> -Hexan: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (4:1) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.6 (13)	hellgelbe Kristalle Schmp. 82–83°C aus Ethanol
<b>19a</b> <b>19b</b>	27.5	24.0 mmol <b>11</b> in 80 ml THF	2 h −50°C	<i>n</i> -Hexan	<i>n</i> -Hexan	1.6 (34)	farbloses Öl
<b>20</b>	57.6	28.8 mmol <b>12</b> in 100 ml THF	1 h −50°C	Ether	<i>n</i> -Hexan	4.7 (88)	farbloses Öl
<b>26</b>	23.0	23.0 mmol <b>22</b> in 100 ml THF	2 h −50°C	<i>n</i> -Pentan <i>T</i> < 20°C O <sub>2</sub> -frei	<i>n</i> -Pentan	1.6 (38)	hellgelbes Öl, das an der Luft polymerisiert
<b>27a</b>	28.8	23.0 mmol <b>23</b> in 80 ml THF	3 h −50°C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>n</i> -Hexan	4.0 (59)	farblose Kristalle Schmp. 58–59°C aus Ethanol
<b>28</b> <b>29</b>	33.0	33.0 mmol <b>24</b> in 100 ml THF	2 h −50°C	Ether	<i>n</i> -Hexan: CHCl <sub>3</sub> (8:1)	<b>28:</b> 2.5 (27) <b>29:</b> 1.5 (16)	<b>28:</b> farbl. Kristalle Schmp. 102°C <b>29:</b> farbl. Kristalle Temp.- und O <sub>2</sub> -empfindlich
<b>30</b> <b>31</b>	56.0	28.0 mmol <b>25</b> in 100 ml THF	12 h −50°C	Ether	<i>n</i> -Hexan: CHCl <sub>3</sub> (8:1)	<b>30:</b> 2.6 g (23) <b>31:</b> 0.6 g (7)	<b>30:</b> farbl. Kristalle Schmp. 105°C aus Ethanol
<b>35</b>	28.8	28.8 mmol <b>5</b> in 60 ml THF	5 h −50°C	Ether	<i>n</i> -Hexan	0.45 (9)	hellgelbes Öl
<b>36</b>	28.8	28.8 mmol <b>6</b> in 60 ml THF	5 h −50°C	Ether	<i>n</i> -Hexan	2.4 (44)	hellgelbes Öl
<b>37</b> <b>37b</b>	29.8	29.8 mmol <b>7</b> in 60 ml THF	5 h −50°C	Ether	<i>n</i> -Hexan	0.45 (7.5) <b>37:37b</b> 4:1	hellgelbes Öl
<b>38</b>	28.8	28.8 mmol <b>8</b> in 60 ml THF	5 h −50°C	Ether	<i>n</i> -Hexan	1.1 (18)	hellgelbes Öl

Tab. 5. Experimentelle Durchführung der oxidativen Darstellung von Cyclooctatetraenen. Erklärung der Abkürzungen siehe Allgemeine Arbeitsvorschrift. PE = Petrolether

Produkt	A Kaliumamid (mmol)	B THF (ml)	C NH <sub>3</sub> (ml)	D Substrat	E CdCl <sub>2</sub>	F Laufmittel	Ausb. (%)	Eigenschaften
<b>18/18a</b>	63		80	6.5 mmol (1.05 g) <b>14</b> in 10 ml THF	10.8 mmol (2 g)	Petrolether	53	hellgelbes Öl
<b>21/21a</b>	43		50	0.43 mmol (100 mg) <b>17</b> in 10 ml THF	0.5 mmol (0.09 g)	PE:HCCl <sub>3</sub> (1:1) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	farblose rhombische Kristalle Schmp. 114°C ( <i>n</i> -Hexan)
<b>32</b>	154	200	350	15.4 mmol (4.37 g) <b>28</b> in 25 ml THF	16.9 mmol (3.11 g)	Petrolether	58	umkristallisiert Schmp. 141°C ( <i>n</i> -Hexan)
<b>33</b>	84		60	1 mmol (414 mg) <b>30</b> in 15 ml THF	8.15 mmol (1.5 g)	PE:HCCl <sub>3</sub> (8:1)	92	farblose rhombische Kristalle Schmp. 135°C ( <i>n</i> -Hexan)

riation der 1,*n*-bifunktionalisierten Alkylierungsreagenzien fördert die subtile Konkurrenz von 1,2- und 1,4-Angriff sowie von 1,*n*-*cis*- und 1,*n*-*trans*-Ringschluß zu Tage. Die reduktive Alkylierung von Cyclooctatetraen eröffnet somit in einfacher Weise einen Zugang zu einer Fülle von Produkten, die ihrerseits reizvolle Substrate für weitere Gerüstumlagerungen sind. Wenn auch die Ausbeuten der Alkylierung in den meisten Fällen nur mäßig sind, so ist doch zu bedenken, daß etwa unter Verwendung des Elektrophils **25** in einem einzigen Syntheseschritt vier kondensierte Achtringe entstehen.

Eine zusätzliche Problematik eröffnet sich bei der reduktiven Alkylierung cyclisch konjugierter  $\pi$ -Systeme dann, wenn die Ladungsverteilung im ionischen Intermediat, anders als bei Cyclooctatetraen, nicht mehr homogen ist. In diesen Fällen zeigt sich jedoch, daß sich die Regioselektivität der Alkylierung steuern läßt, da der kinetisch kontrollierte Erstangriff des Elektrophils bevorzugt an der Stelle höchster Ladungsdichte erfolgt. Auch für diesen Fall haben wir eine Reihe nützlicher synthetischer Anwendungen dokumentieren können<sup>[28]</sup>.

In den hier betrachteten Fällen der reduktiven Alkylierung von Cyclooctatetraen unter Cycloanellierung oder

Tab. 6. Bestimmung der Elementarzusammensetzungen der Produkte

<b>15:</b>	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> (208.1)	Ber. C 92.26 H 7.69	Gef. C 91.88 H 7.65
<b>18:</b>	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub>	Ber. 158.1097	Gef. 158.1091 (HR-MS)
<b>19 a/b:</b>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> (184.12), MS: <i>m/z</i> (%) = 184.1 (14) [M <sup>+</sup> ], 158.1 (23), 145.1 (15), 106.1 (58), 78.1 (100)		
<b>20:</b>	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> (184.12), MS: <i>m/z</i> (%) = 184.1 (14) [M <sup>+</sup> ], 132.1 (37), 115.1 (69), 104.1 (45) [COT], 91.1 (100) [C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> ], 78.1 (41) [C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ]		
<b>21:</b>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> (230.1)	Ber. C 78.26 H 7.83	Gef. C 77.91 H 7.89
<b>27 a:</b>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub>	Ber. 236.1580	Gef. 236.1569 (HR-MS)
<b>28:</b>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> (308.1)	Ber. C 92.91 H 7.09	Gef. C 92.15 H 7.08
<b>29:</b>	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> (308.1)	Ber. C 92.91 H 7.09	Gef. C 92.62 H 7.14
<b>30:</b>	C <sub>38</sub> H <sub>30</sub> (486.1)	Ber. C 92.71 H 7.29	Gef. C 92.26 H 7.42
<b>33:</b>	C <sub>38</sub> H <sub>28</sub> (484.1)	Ber. C 93.62 H 6.38	Gef. C 93.33 H 6.49
<b>35:</b>	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub>	Ber. 174.1410	Gef. 174.1407 (HR-MS)
<b>36:</b>	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub>	Ber. 188.1567	Gef. 188.1565 (HR-MS)
<b>37:</b>	C <sub>15</sub> H <sub>22</sub>	Ber. 202.1724	Gef. 202.1720 (HR-MS)
<b>38:</b>	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub>	Ber. 216.1880	Gef. 216.1878 (HR-MS)

Tab. 7. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen der durch Alkylierung von **2** in 1,2-Position anellierten Cyclooctatriene

Product	1,2-H	3-...8-H	<sup>1</sup> H-NMR	9-H...	C-1,2	<sup>13</sup> C-NMR	C-9...
						C-3...-8	
<b>14</b> <sup>a,b)</sup>	2.86 m	5.88 m	1.51 m (9-...12-H)		40.2	137.7, 127.1, 125.7	31.2, 23.9
<b>14a</b> <sup>a,b)</sup>	2.45 m	5.78 m	1.52 m (9-...12-H)		41.8	140.4, 127.2, 124.2	34.5, 25.8
<b>17</b> <sup>a,b)</sup>	2.63 m	5.52–5.90 m	3.37 m (10,11-H) 2.12 m (9-H <sub>A</sub> , 12-H <sub>B</sub> , 9-H <sub>B</sub> , 12-H <sub>A</sub> ) 1.38 m (9-H <sub>B</sub> , 12-H <sub>A</sub> , 9-H <sub>A</sub> , 12-H <sub>B</sub> )		40.0	137.9, 127.2, 125.6	109.8 (C-11), 79.3 (C-10,12) 35.8 (C-9,13) 26.9 (C-14,15)
<b>20</b> <sup>a,b)</sup>	3.03 m	5.94–5.77 m	5.07 d (13-H <sub>B</sub> , 14-H <sub>B</sub> ) 4.72 d (13-H <sub>A</sub> , 14-H <sub>A</sub> ) 2.40 dd (9-H <sub>B</sub> , 12-H <sub>B</sub> ) 2.22 (9-H <sub>A</sub> , 12-H <sub>A</sub> )		40.4, 40.1	136.1, 127.0, 126.3 (C-1,8; C-9,12) <sup>0</sup>	147.1 (C-10,11) 109.7
<b>20a</b> <sup>a,b)</sup>	2.94 m	5.91–5.62 m	6.66 s (14,15H) 3.23 m (12,17-H) 2.37 m, (20-H <sub>B</sub> , 9-H <sub>B</sub> ) 2.08 m (20-H <sub>A</sub> , 9-H <sub>A</sub> ) 1.77 m (11-H <sub>A</sub> , 18-H <sub>A</sub> ) 11-H <sub>B</sub> , 18-H <sub>B</sub> ) 1.40 s (6H)		199.8 (C-13,16), 125.8, 123.9, 46.9, 37.9, 29.9, 25.9 <sup>0</sup>	139.3, 136.7, 126.7	
<b>28</b> <sup>c,d)</sup>	2.83 m	5.93–5.71 m	7.25–7.41 m 2.56 m (9,14-H) 2.27 m		44.9	141.6, 140.8, 140.5 127.4, 126.1, 123.9	129.4, 128.6, 127.8 39.9 (C-9,14)
<b>30</b> <sup>c,d)</sup>	2.73 m (1,2-H, 1',2'-H)	5.64–5.58 m (3-...3-H, 3'-...8'-H)	7.21 AB $\delta_A = 7.27$ q $\delta_B = 7.16$ d 2.74 (9,14-H; 9',14'-H) 2.28 (9',14'-H; 9,14-H)		45.3 (C-1,2, C-1',2')	141.7, 140.7, 137.3 127.3, 127.1, 123.7, 40.0 (C-9,9',14,14') <sup>0</sup>	(C-11,12), 128.1, 127.8 127.1, 123.7, 40.0 (C-9,9',14,14') <sup>0</sup>
<b>31</b> <sup>e)</sup>	2.9 m	6.71–6.93 m	7.01–7.25 m 2.6 s 2.32–2.51 m (9,14-H)				
<b>37</b> <sup>a,b)</sup>	3.10 m	5.35–5.81 m	1.02–2.42 (9-...15-H)		40.0	135.6, 133.1, 126.5	34.2, 28.6, 25.02, 25.0

Alle Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> bei 25°C gemessen.

<sup>a)</sup> 200 MHz, <sup>1</sup>H-NMR. — <sup>b)</sup> 50 MHz, <sup>13</sup>C-NMR. — <sup>c)</sup> 400 MHz, <sup>1</sup>H-NMR. — <sup>d)</sup> 100 MHz, <sup>13</sup>C-NMR. — <sup>e)</sup> 60 MHz, <sup>1</sup>H-NMR. — <sup>0)</sup> Keine Zuordnung möglich.

-überbrückung erschien die *intermolekulare* Reaktion des bifunktionellen Intermediats als unerwünschte Nebenreaktion. Wir haben andererseits gezeigt, daß die Polyreaktion der aus Dianionen mit bifunktionellen Elektrophilen gebildeten Intermediate – unter Vermeidung der *intramolekularen* Ringschlußreaktion – nützliche Polymerstrukturen zu erzeugen vermag<sup>[29]</sup>.

Diese Arbeit wurde durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der chemischen Industrie* gefördert.

## Experimenteller Teil

**Alkylierungsreaktionen:** Stets unter Argon als Schutzgas bei striktem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. Alle Glasgeräte und Lösungsmittel waren entsprechend vorbehandelt. – *Cyclooctatetraen (1, COT)* stammte von der Firma BASF und wurde vor dem Einsatz durch Destillation von dem zur Stabilisierung zugesetzten Hydrochinon befreit. – *Chromatographische Reinigungen:* Kieselgel von Merck (Korngröße 0.063–0.2 mm), Aluminiumoxid von Woelm TSC.

<sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 200, Bruker AM 400. Diese Geräte arbeiteten mit der PFT-Technik und Deuterium-Lock. – MS: Varian MAT CH 7A (EI-MS), Finnigan MAT 8230 (Massenfeinbestimmungen). – *Schmelzpunkte:* Büchi-Gerät. – *Elementaranalysen:* Abteilung Analytik des Fachbereichs Chemie und Pharmazie der Universität Mainz. Die Daten sind in Tab. 6 aufgeführt.

Das MMPM1-Kraftfeldprogramm<sup>[18]</sup> wurde eingesetzt zur Optimierung aller Strukturen und zur Berechnung der Bildungs- und Spannungsenergien. Die berechneten Werte sind in den Tabellen 1–3 dargestellt.

Relevante NMR-spektroskopische Daten sind in den Tabellen 7–11 wiedergegeben.

*Nach Literaturvorschrift hergestellte Verbindungen:* Tetrakis(brommethyl)ethylen (**12**)<sup>[30]</sup>, 1,2-Bis(brommethyl)benzol (**10**)<sup>[31]</sup>, 1,2-Bis(2-brommethyl)benzol (**23**)<sup>[32]</sup>, 2,2'-Bis(chlormethyl)biphenyl (**24a**)<sup>[33]</sup>, 2,2'-Bis(brommethyl)biphenyl (**24**)<sup>[33]</sup>, 2,2',6,6'-Tetrakis(brommethyl)biphenyl (**25**)<sup>[34]</sup>, 3,4-Bis(hydroxymethyl)-1-cyclobuten-ditosylat (**11**)<sup>[35]</sup>, 1,6-Bis(methylsulfonyloxy)-*cis,cis*-2,4-hexadien (**22**)<sup>[36]</sup>, (–)-2,3-Di-*O*-isopropyliden-1,4-di-*O*-tosylthreitol (**13**)<sup>[37]</sup>.

**Umsetzung von 20 mit Benzochinon zu 20a:** Bicyclus **20** (736 mg, 4 mmol) wurde mit Benzochinon (432 mg, 4 mmol) in 5 ml HCCl<sub>3</sub>, 5 h bei Raumtemp. und danach 1 h bei 40°C gerührt. Man engte auf 2 ml ein und reinigte über Kieselgel mit *n*-Hexan/HCCl<sub>3</sub> (3:1). Man erhielt 1.12 g (96%) des farblosen, feinkristallinen Produkts **20a**. NMR-Daten siehe Tab. 7.

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung einer Suspension von Dilithium-cyclooctatetraendiid (2):** In einen inertisierten 500-ml-Dreihals-Kolben wurden 300 ml von über Alkalimetall getrocknetem Ammoniak kondensiert. Man löste darin Lithium (0.4 g, 58 mmol) bei –78°C und gab frisch destilliertes Cyclooctatetraen (3.0 g, 28.8 mmol), gelöst in 10 ml THF, über eine Kanüle zu. Es entstand eine hellgelbe Suspension, die sich bei höheren Temperaturen orange bis rotbraun verfärbte.

**Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 15–17, 19b, 20, 26, 27a, 28–31, 35–38 und 37b:** Die Bedingungen für die jeweilige Reaktion sind Tab. 4 zu entnehmen. Die einzelnen Kolonnen haben dabei folgende Bedeutung; **2:** eingesetzte Menge Dilithium-cyclooctatetraendiid (**2**); **A:** eingesetzte Menge und Art des Elektrophils;

Tab. 8. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen der durch Alkylierung von **2** in 1,4-Position anellierten 2,5,7-Cyclooctatriene

Produkt	<sup>1</sup> H-NMR			<sup>13</sup> C-NMR			
	1-H <i>exo</i>	4-H <i>endo</i>	2,3-H 5-... 8-H	9-H...	C-1,4	C-2,3,5-... 8	C-9...
<b>15</b> <sup>c,d)</sup>		3.25 m (2H)	5.46 m (2H) 5.77 m (2H)	2.88 dd (2H) 3.51 dd (2H)	39.6	123.8	35.8, 140.7 q
<b>26</b> <sup>c,d)</sup>		3.55 (m) (2H)	5.97 t (2H) 5.20 d (6H) 5.44 m (2H) 5.62 m (4H) 6.24 m (2H)	7.2–7.0 m (4H) 2.50–2.13 m	38.3		126.1, 129.0, 129.6, 129.4 <sup>e)</sup> 32.9 (C-9,14) 124.4, 125.0, 127.7, 129.5, 138.9 <sup>e)</sup>
<b>29</b> <sup>a,b)</sup>	3.37 m	4.33 m	5.85–5.20 m, 7.42–7.25 m (8H) 3.22–2.91 m (3H) 2.42 t (1H)			36.5, 38.9, 40.3, 41.6, 124.5, 125.4, 125.8, 126.3, 126.7, 126.9, 127.8, 129.4, 130.1, 130.4, 133.2, 137.6, 138.1, 138.6, 139.6, 140.4, 142.5, 142.9 <sup>e)</sup>	
<b>35</b> <sup>a,b)</sup>	2.95 m	4.93	5.25 t (1H) 5.52–6.10 m (5H)	0.82–2.61 m 9-... 13-H	39.0, 38.6	121.4, 125.5 (2C) 137.7, 139.3, 141.6	39.7, 31.3, 31.1 28.6, 26.3
<b>36</b> <sup>a,b)</sup>	3.07 m	4.22 m	5.35 t (1H) 5.61–5.90 m (5H)	1.12–2.00 m 9-... 14-H	41.1, 38.0	124.1, 124.5, 126.0 140.2, 140.4, 140.8	33.1, 32.6, 28.1 25.3, 24.8, 24.1 22.9, 22.3
<b>37</b> <sup>a,b)</sup>	3.25 m	4.45 m	5.35–5.82 m	1.03–2.42 m	44.0, 37.0	125.1, 125.0, 131.0, 139.0, 140.0, 140.1	44.3, 35.0, 32.8 28.0, 26.2, 24.3, 22.8
<b>(37b)</b> <sup>a,b)</sup>		3.1 m (2H)(1,2-H)			40.7 (C-1,8)	(C2-...-7) 135.6, 133.1, 126.5	(C-9-...) 34.2 26.6, 25.02, 25.0
<b>38</b> <sup>a,b)</sup>	3.05 m	4.02 m	5.21 t (1H) 5.52–5.80 m (5H)	1.10–2.03 m 9-... 16-H	42.4, 27.5	124.8, 125.4, 126.3 140.1, 140.5, 140.6	35.0, 31.5, 26.6 25.5, 25.4, 23.9

Alle Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> bei 25°C gemessen.

<sup>a)</sup> 200 MHz, <sup>1</sup>H-NMR. – <sup>b)</sup> 50 MHz, <sup>13</sup>C-NMR. – <sup>c)</sup> 400 MHz, <sup>1</sup>H-NMR. – <sup>d)</sup> 100 MHz, <sup>13</sup>C-NMR. – <sup>e)</sup> Keine Zuordnung möglich.

Tab. 9. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen der durch 1,5-Wasserstoff-Verschiebung entstandenen 1,4-anellierten 2,6,8-Cyclo-octatriene

Produkt	<sup>1</sup> H-NMR			<sup>13</sup> C-NMR			
	4-H	2,3,6,7,8-H	5-H, 9-H...	C-1 (q)	C-4	C-2,3,6,7,8	C-5, C-9...
<b>35a</b> <sup>a,b)</sup>		5.53–6.10 m (5H)	0.81–2.74 m (13H)	142.3	38.7	136.6, 131.9, 129.7, 124.5, 124.1	37.9, 35.2, 31.0, 30.9, 28.8, 26.2
<b>36a</b> <sup>a,b)</sup>	3.45 m (1H)	5.23 m (1H) 5.51–5.85 m (4H)	1.10–2.78 m (11H) 2.99 m (1H)	1.41.3	37.4	135.7, 130.7, 130.1, 126.1, 124.5	38.4, 35.1, 27.0, 26.1, 23.8, 22.7
<b>37a</b> <sup>a,b)</sup> <b>37b</b> (1,2-Add.)	1.13–2.50 m	3.05–3.20 m	5.54–6.00 m	14.08	38.9	137.1, 134.0, 130.0, 127.7, 122.9	37.9, 34.4, 33.2, 31.0, 27.5, 23.6, 25.0, 22.1
<b>27a</b> <sup>c,d)</sup>		5.37 s (1H), 5.56 s (2H) 5.76 t (1H), 6.09 d (1H) 1.51 t (1H), 1.68 t (1H), 1.94 d (1H), 2.14 t (1H), 2.82–2.42 m (5H), 2.97 t (1H), 3.27 m (1H) <sup>e)</sup>	7.31–7.10 m (4H)	141.7, 141.1, 140.9, 126.2, 125.9, 125.6, 30.5, 30.0 <sup>e)</sup>	138.8, 131.6, 130.1, 130.0, 129.5, 38.9, 35.9, 35.8, 33.8,		

Alle Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> bei 25°C gemessen.<sup>a)</sup> 200 MHz, <sup>1</sup>H-NMR. — <sup>b)</sup> 50 MHz, <sup>13</sup>C-NMR. — <sup>c)</sup> 400 MHz, <sup>1</sup>H-NMR. — <sup>d)</sup> 100 MHz, <sup>13</sup>C-NMR. — <sup>e)</sup> Keine Zuordnung möglich.Tab. 10. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen der durch 6-π-electrocyclischen Ringschluß entstandenen Bicyclensysteme

Produkt	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR			
		C-4(q)	C-2,7	C-1	C-3,5,8...
<b>14b</b> <sup>a,b)</sup>	1.53 m, 2.66 m (1,8-H), 2.72 m (2,7-H), 5.78 m (5-... 6-H)			41.8 (C-1,8) 140.6, 127.2, 124.2 34.5, 25.8 <sup>e)</sup>	
<b>37c</b> <sup>a,b)</sup>	1.05–2.53 m (16H), 2.72 m (1H), 3.02 m (1H), 3.25 m (1H), 5.22 d (1H), 5.70 m (2H)	133.3	35.1, 44.3	31.7	130.5, 124.9, 121.7, 37.5, 37.0, 32.7, 27.4, 26.8, 26.6, 25.6, 23.8
<b>38c</b> <sup>a,b)</sup>	1.02–1.73 m (14H), 1.91–2.00 m (1H), 2.05–2.22 m (2H) 2.33–2.42 m (1H), 2.65–2.78 m (1H), 2.90–3.02 m (1H) 3.22–3.32 m (1H), 5.13–5.15 d (1H), 5.60–5.72 m (2H)	135.9	34.5, 44.0	31.3	131.7, 124.3, 119.2, 37.0, 35.0, 33.2, 29.0, 27.4, 26.8, 23.2, 22.0
<b>19a</b> <sup>b,a,b)</sup>	1.29–1.52 m (1H), 1.78–2.02 m (3H), 2.40–2.83 m (5H), 2.94 m (1H), 5.53–5.73 m (4H), 6.07 s (1H), 6.15 s (1H)	140.7, 40.1,	139.8, 37.6,	127.7, 37.5,	127.6, 120.2 (2C), 45.4, 43.6, 40.5, 30.8, 30.0 <sup>e)</sup>

Alle Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> bei 25°C gemessen.<sup>a)</sup> 200 MHz, <sup>1</sup>H-NMR. — <sup>b)</sup> 50 MHz, <sup>13</sup>C-NMR. — <sup>c)</sup> Keine Zuordnung möglich.Tab. 11. <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen der durch Oxidation entstandenen Cyclooctatetraen-Systeme

Produkt	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR			
		C-1,2			
<b>21/21a</b> <sup>a,d)</sup>	1.46 s (6H), 2.10–2.45 m (4H), 3.42–3.57 m (1H), 3.72–3.90 m (1H), 5.71–5.92 m (6H)	132.5 131.4	135.2, 110.2, 77.1, 77.0, 35.3, 34.6, 27.1	131.9, 131.2, 129.9, 129.1	
<b>32</b> <sup>a,d)</sup>	3.14 AB (δA = 3.49, δB = 2.80, <sup>3</sup> J = 12.5 Hz), 5.81 m (4H), 5.92 m (2H), 7.22–7.40 m (8H)	144.0, 126.5, 41.5 <sup>e)</sup>	140.3, 139.8, 131.9, 129.0, 128.7, 127.9, 127.2,		
<b>33</b> <sup>c,d)</sup>	3.05 AB (δA = 2.68, δB = 3.42, <sup>3</sup> J = 16.4 Hz), (8H), 5.70–5.95 m (12H), 7.24 m (6H)	144.4, 126.9, 41.8 <sup>e)</sup>	139.8, 136.7, 132.0, 131.1, 128.2, 127.2,		
<b>18</b> <sup>a,b)</sup> <b>18a</b>	2.17–1.97 m (6H), 2.34–2.84 m (1H), 5.49–5.84 m (6H)	146.8 133.8	131.8, 136.7, 128.2, 131.6, 30.1, 22.6	122.5, 130.2, 37.8, 27.9,	

Alle Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub> bei 25°C gemessen.<sup>a)</sup> 200 MHz, <sup>1</sup>H-NMR. — <sup>b)</sup> 50 MHz, <sup>13</sup>C-NMR. — <sup>c)</sup> 400 MHz, <sup>1</sup>H-NMR. — <sup>d)</sup> 100 MHz, <sup>13</sup>C-NMR. — <sup>e)</sup> Keine Zuordnung möglich.

B: Reaktionsdauer und -temperatur; C: Lösungsmittel zur Aufarbeitung; D: Eluens für die Säulenchromatographie.

Zu einer Lösung von **2** tropfte man bei  $-60^{\circ}\text{C}$  während 2 h eine Lösung des Elektrophils A in THF. Man rührte B Stunden bei  $-50^{\circ}\text{C}$  nach und ließ den Ammoniak verdampfen. Den Rückstand versetzte man nacheinander mit 100 ml eiskalter, gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und 200 ml C. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige Phase dreimal mit je 80 ml eiskaltem C extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit eiskaltem Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemp. i. Vak. wurde sofort über eine mit Kieselgel beschickte Säule mit kaltem Lösungsmittel D chromatographiert. — NMR Daten sind in den Tabellen

7, 8 und 9 zu finden. Elementaranalytische Daten sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Oxidation von 14, 14a, 17, 28 und 30 zu den Cyclooctatrienen 18, 18a, 21, 21a, 32 und 33:* Die Bedingungen für die jeweilige Reaktion sind Tab. 5 zu entnehmen. Die einzelnen Kolonnen haben dabei folgende Bedeutung; A: eingesetzte Menge Kaliumamid; B: verwendete Menge THF; C: verwendete Menge flüssiges Ammoniak; D: eingesetzte Menge und Art des Elektrophils; E: verwendete Menge Cadmiumchlorid; F: Eluens für die Säulenchromatographie.

Zu einer auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlten Mischung von A mmol Kaliumamid, B ml THF und C ml flüssiges Ammoniak injizierte man

Tab. 12. Angaben zu den Kristallstrukturanalysen (Gerät: CAD4-Diffraktometer der Fa. Enraf-Nonius. — Strahlung: Mo- $K_{\alpha}$  ( $^{60}\text{Co}$ )). — SDP-Programmsystem der Fa. Enraf-Nonius; PDP-11/23-Computer)

Produkt	15	17 <sup>a)</sup>	27a	28	29
<b>Kristallparameter</b>					
Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}$	$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{20}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}$	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}$
Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ]	208.31	232.14	236.36	284.41	284.41
Kristall-Gr. [mm]	0.2x0.2x0.1	0.2x0.15x0.45	0.25x0.15x0.15	0.2x0.2x0.15	0.3x0.2x0.2
Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]	21±1	21±1	21±1	21±1	21±1
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	Pbca	$\bar{P}1$	$P2_1/c$	$\bar{P}1$	$P2_1/c$
Zellparameter	a= 8.214(2)	a=9.360	a=12.986	a=10.015(3)	a=20.462(5)
[ $\text{Å}$ ] und [ $^{\circ}$ ]	b=11.879(3)	b=8.684	b= 9.750(2)	b=11.384(3)	b=9.777(2)
	c=24.020(5)	c=8.164	c=11.440(2)	c=14.491(4)	c=16.244(3)
		$\alpha=90.64$		$\alpha=81.29(2)$	
		$\beta=88.06$	$\beta=107.98(2)$	$\beta=89.88(2)$	$\beta=99.39(2)$
		$\gamma=91.14$		$\gamma=77.61(2)$	
Zellvolumen [ $\text{Å}^3$ ]	2343.75	663.0	1377.69	1594.12	3206.04
Z	8	2	4	4	8
$\mu$ (Mo $K_{\alpha}$ ) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.62	5.615 <sup>a)</sup>	0.59	0.62	0.62
$\rho$ (ber.) [ $\text{g cm}^{-3}$ ]	1.181	1.16	1.179	1.185	1.179
F(000)	896	252	512	608	1216
<b>Meßparameter</b>					
Scan-Zeit [s]	max. 60	max. 45	max. 60	max. 60	max. 60
Scan-Breite [ $^{\circ}$ ]	(1.2+0.35tg $\Theta$ )	(0.48+0.14tg $\Theta$ )	(0.7+0.35tg $\Theta$ )	(1.0+0.35tg $\Theta$ )	(1.0+0.35tg $\Theta$ )
Reflexe gemessen	3684	2069	3010	6330	7101
unabhängig	2895	1867	2727	6330	6542
mit $I > 2\sigma(I)$	1643	1871	1417	2873	3108
<b>Verfeinerung</b>					
$2\Theta_{\text{max}}$ [ $^{\circ}$ ]	54	60	54	50	54
verfein. Parameter	209	154	243	557	557
R	0.044	0.058	0.041	0.076	0.043
$R_w$	0.051	0.054	0.039	0.079	0.046
shift/error	0.02	0.02	0.03	0.34	0.29
Restelektronendichte [ $\text{e}/\text{Å}^3$ ]	0.15	0.35	0.12	0.28	0.18

mittels einer Kanüle eine Lösung D der zu oxidierenden Verbindung in absol. THF. Nach einer Reaktionszeit von 2 h fügte man im Argongegenstrom E frisch sublimiertes Cadmiumchlorid zu und rührte 16 h bei  $-50^{\circ}\text{C}$ . Das Ammoniak wurde anschließend abgedampft und sukzessive durch Ether ersetzt. Überschüssiges Kaliumamid wurde durch Zugabe von gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat verdampfte man das Lösungsmittel i. Vak. und reinigte über eine mit Kieselgel bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschickte Säule, Laufmittel F. — NMR-Daten sind in Tab. 11 zu finden.

**Vorschrift zur Isomerisierung von 35–38 zu 35a, 36a, 37a, 37c, 38c:** Alle Substanzen wurden in  $\text{CDCl}_3$  (über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet und frisch destilliert) in einem unter Schutzgas zugeschmolzenen NMR-Röhrchen erhitzt. Erwärmt man die Substanzen **35** und **36** 50 min auf  $60^{\circ}\text{C}$ , so erhält man die Produkte **23a** und **24a**.

Bei Erwärmen von **37** und **37b** auf  $70^{\circ}\text{C}$  (50 min) kommt man zu einem Produktgemisch aus **37a**, **37b** und **37c**, bei dem die Substanzen **37a** und **37c** im Verhältnis 1:1 vorliegen; **38c** erhält man durch 3stdg. Erwärmen von **38** auf  $80^{\circ}\text{C}$ . — NMR-Daten siehe Tabellen 9 und 10.

**Kristallstrukturanalysen von 15, 27a, 28 und 29:** Angaben zu den Strukturanalysen enthält Tab. 12. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-55786 und CSD-55801, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

#### CAS-Registry-Nummern

**1:** 629-20-9 / **2:** 37609-69-1 / **5:** 111-24-0 / **6:** 629-03-8 / **7:** 4549-31-9 / **8:** 4549-32-0 / **10:** 91-13-4 / **11:** 97921-53-4 / **12:** 30432-16-7 / **13:** 136881-55-5 / **14:** 87532-96-5 / **14a:** 136881-54-4 / **14b:** 36093-19-3 / **15:** 117417-02-4 / **17:** 136881-57-7 / **18:** 31318-57-7 / **19a:** 136881-56-6 / **19b:** 136982-58-6 / **20:** 117416-99-6 / **20a:** 117417-00-2 / **21:** 136881-58-8 / **22:** 63622-00-4 / **23:** 17379-00-9 / **24:** 38274-14-5 / **25:** 69551-56-0 / **26:** 117416-91-8 / **27:** 117416-92-9 / **27a:** 136982-59-7 / **27b:** 136982-72-4 / **28:** 117416-95-2 / **29:** 117416-94-1 / **30:** 136982-60-0 / **31:** 136881-59-9 / **32:** 117416-96-3 / **33:** 117416-98-5 / **35:** 136983-72-7 / **35a:** 136982-69-9 / **36:** 117416-87-2 / **36a:** 136982-70-2 / **37:** 136881-61-3 / **37a:** 136982-71-3 / **37b** (Isomer 1): 136881-60-2 / **37b** (Isomer 2): 136982-62-2 / **37c:** 136910-91-3 / **38:** 136982-61-1 / **38c:** 136910-92-4 / **Tab. 1, Reihe 1, n = 5:** 136881-62-4 / **Tab. 1, Reihe 1, n = 6:** 136881-63-5 / **Tab. 1, Reihe 1, n = 8:** 136881-64-6 / **Tab. 1, Reihe 2, n = 5:** 136881-65-7 / **Tab. 1, Reihe 2, n = 6:** 136881-66-8 / **Tab. 1, Reihe 2, n = 8:** 136982-63-3 / **Tab. 1, Reihe 3, n = 4:** 136881-67-9 / **Tab. 1, Reihe 3, n = 5:** 136881-68-0 / **Tab. 1, Reihe 3, n = 6:** 136982-64-4 / **Tab. 1, Reihe 3, n = 7:** 136982-65-5 / **Tab. 1, Reihe 3, n = 8:** 136982-66-6 / **Tab. 1, Reihe 4, n = 4:** 136982-67-7 / **Tab. 1, Reihe 5, n = 5:** 136881-69-1 / **Tab. 1, Reihe 5, n = 6:** 136982-68-8 / **Tab. 1, Reihe 5, n = 7:** 136881-70-4 / **Tab. 1, Reihe 5, n = 8:** 136881-71-5 / **Tab. 3, Reihe 1:** 136881-72-6 / **Tab. 3, Reihe 2:** 136881-73-7 / **Tab. 3, Reihe 4:** 136881-74-8 / **Tab. 3, Reihe 5:** 136881-75-9 / **Tab. 3, Reihe 6:** 136983-73-8 / Benzochinon: 106-51-4

<sup>[1]</sup> Herrn Professor Jürgen Sauer zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>[2]</sup> Teil 17: K. Müllen, A. Böhm, J. Heinze, K. Meerholz, eingereicht zur Publikation in *J. Am. Chem. Soc.*

<sup>[3]</sup> G. I. Fray, R. G. Saxton, *The Chemistry of Cyclooctatetraene and its Derivatives*, Cambridge University Press, London 1978.

<sup>[4]</sup> F. A. Cotton, G. Deganello, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, 95, 369–402.

<sup>[5]</sup> S. W. Staley, G. M. Cramer, A. W. Orvedal, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 7433–7437.

<sup>[6]</sup> T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 5194–5202.

<sup>[7]</sup> D. A. Bak, K. Conrow, *J. Org. Chem.* 1966, 31, 3958–3965.

<sup>[8]</sup> Königstein, W. Tochtermann, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Tetrahedron Lett.* 1987, 28, 3483–3488.

<sup>[9]</sup> L. A. Paquette, M. P. Trova, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 1895–1898; 1987, 28, 2795–2798; T.-Z. Wang, L. A. Paquette, *ibid.* 1988, 29, 41–44; L. A. Paquette, T.-Z. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 8192–8197; L. A. Paquette, M. P. Trova, *ibid.* 1988, 110, 8197–8201.

<sup>[10]</sup> K. Müllen, *Angew. Chem.* 1987, 99, 192–205; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 204–217.

<sup>[11]</sup> G. Krummel, K. Müllen, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 2809–2812.

<sup>[12]</sup> G. Krummel, W. Huber, K. Müllen, *Angew. Chem.* 1987, 99, 1305–1306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 1290–1291.

<sup>[13]</sup> W. R. Roth, *Justus Liebig's Ann. Chem.* 1964, 671, 25–31.

<sup>[14]</sup> A. C. Cope, A. C. Haven, F. L. Ramp, E. R. Trumbull, *J. Am. Chem. Soc.* 1952, 74, 4867–4871.

<sup>[15]</sup> G. Krummel, Dissertation, Universität Mainz, 1988.

<sup>[16]</sup> J. Fiedler, Dissertation, Universität Mainz, 1988.

<sup>[17]</sup> B. C. Becker, W. Huber, C. Schnieders, K. Müllen, *Chem. Ber.* 1983, 116, 1573–1594.

<sup>[18]</sup> N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* 1976, 13, 1–82.

<sup>[19]</sup> A. B. McEwen, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3951–3960.

<sup>[20]</sup> J. F. Biellmann, J. J. Vicens, *Tetrahedron Lett.* 1978, 5, 467–470.

<sup>[21]</sup> G. Chassaing, R. Lett, A. Marquet, *Tetrahedron Lett.* 1978, 5, 471–474.

<sup>[22]</sup> H. E. Zieger, L. T. Gelbaum, *J. Org. Chem.* 1972, 37, 1012–1015.

<sup>[23]</sup> E. J. Panek, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 7959–7964.

<sup>[24]</sup> M. Daney, R. Lapouyade, *J. Organomet. Chem.* 1979, 172, 385–390.

<sup>[25]</sup> D. Hoppe, A. Carstens, T. Krämer, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1455–1456; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1424–1425.

<sup>[26]</sup> <sup>[26a]</sup> N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 8127–8134. —

<sup>[26b]</sup> M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 4899–4907. — <sup>[26c]</sup> M. J. S. Dewar, H. S. Rzepa, M. L. McKee, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3607–3607.

<sup>[27]</sup>  $E_{\text{tot}}$  (eV) (Abhängig von der Konformation der Halogenalkylkette)

	—CH <sub>2</sub> —Cl	—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —Cl
<b>3a:</b>	—1653.5790; —1653.6750	—1962.879; —1962.979
<b>3a':</b>	—1653.8622; —1653.9367	—1963.013; —1963.039
<b>3b:</b>	—1653.6942; —1653.8180	—1962.089; —1963.062
<b>3b':</b>	—1653.9402; —1653.9917	—1663.128; —1663.134

**39:**  $E_{\text{tot}}$  = —2279.8717 eV; R: Li—Cl: 4.84 Å

**40:**  $E_{\text{tot}}$  = —2279.8560 eV; R: Li—Cl: 9.99 Å.

Wir danken Herrn Priv.-Doz. Ivo Kanev, Universität Sofia, Bulgarien, für die Durchführung der MNDO-Rechnungen.

<sup>[28]</sup> <sup>[28a]</sup> W. Irmen, W. Huber, J. Lex, K. Müllen, *Angew. Chem.* 1984, 96, 800–802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1984, 23, 818–820. —

<sup>[28b]</sup> K. Müllen, W. Huber, G. Neumann, C. Schnieders, H. Unterberg, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 801–807.

<sup>[29]</sup> <sup>[29a]</sup> D. Bender, H. Unterberg, K. Müllen, *Angew. Chem.* 1986, 98, 446–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 444–446. —

<sup>[29b]</sup> D. Bender, K. Müllen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1988, 9, 247–253. — <sup>[29c]</sup> D. Bender, K. Müllen, *Chem. Ber.* 1988, 121, 1187–1197. — <sup>[29d]</sup> J. Alexander, M. Ehrenfreund, J. Fiedler, W. Huber, H.-J. Räder, *Angew. Chem.* 1989, 101, 1530–1532; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 1531–1533.

<sup>[30]</sup> H. Stetter, E. Tresper, *Chem. Ber.* 1971, 104, 71.

<sup>[31]</sup> *Organikum* 15. Aufl., VEB Verlag der Wissenschaften Berlin, 1977, S 212.

<sup>[32]</sup> C. W. Muth, D. O. Steininger, Z. B. Papanastassian, *J. Am. Chem. Soc.* 1955, 77, 1006–1009.

<sup>[33]</sup> <sup>[33a]</sup> R. B. Hill, R. L. Soblett, H. G. Ashburn, *J. Chem. Eng. Data* 1963, 8, 233–236. — <sup>[33b]</sup> D. M. Hall, M. S. Lesslie, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* 1950, 711–713.

<sup>[34]</sup> M. Rabinovitz, I. Agranat, W. Shaw, *J. Org. Chem.* 1979, 44, 1936–1941.

<sup>[35]</sup> J. I. Brauman, W. C. Archie, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 4262–4265.

<sup>[36]</sup> G. Schneider, T. Horvath, P. Sohar, *Carbohydr. Res.* 1977, 56, 48–52.

<sup>[37]</sup> <sup>[37a]</sup> U. Carmack, Ch. J. Kelley, *J. Org. Chem.* 1968, 33, 2171–2173. — <sup>[37b]</sup> B. A. Murrer, *Synth. Commun.* 1979, 350–352.