

- [46] E. WOISCHNIK, Diplomarbeit (Freiburg i. Br. 1967).
 [47] J. RONAYNE & D. H. WILLIAMS, Chem. Commun. 1966, 712.
 [48] P. S. WHARTON & T. I. BAIR, J. org. Chemistry 30, 1681 (1964).
 [49] G. V. BOYD & N. SINGER, J. chem. Soc. B 1966, 1017.
 [50] H. GILMAN *et al.*, J. Amer. chem. Soc. 71, 1499 (1949).
 [51] H. GILMAN & A. H. HAUBEIN, J. Amer. chem. Soc. 66, 1515 (1944).
 [52] HOUBEN-WEYL, Methoden der Organischen Chemie, VIII, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1952, Sauerstoffverbindungen III, S. 68 ff.

176. Cyclische gekreuzt-konjugierte Bindungssysteme. XV.¹⁾ Cycloadditionen mit 5,6-Dimethyl-1,2;3,4-dibenzo- und 5,6-Dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-calicen

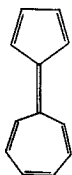
von H. Prinzbach²⁾ und U. Fischer³⁾

(24. VI. 67)

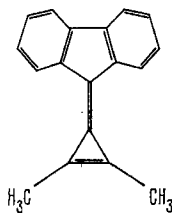
Einer der aktuellen Aspekte in der Chemie der cyclischen gekreuzt-konjugierten π -Bindungssysteme vom Typus **1** oder **2** ist deren Verhalten bei Cycloadditionen [2]. Wir berichten in dieser Arbeit über einige Umsetzungen, bei denen die substituierten Calicene **3** und **4** als dipolarophile, als dienophile oder als Dien-Komponenten fungieren.



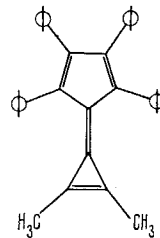
1



2



3



4

Es sei vorausgeschickt, dass der Grossteil der hier besprochenen Untersuchungen mit dem leichter zugänglichen Dibenzoderivat **3** durchgeführt wurde; dessen Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist jedoch durchweg gering, so dass wir zumeist in heterogener Phase arbeiten mussten. Eine vergleichende Abschätzung der jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten war deshalb nicht möglich. Nach sehr rasch ablaufenden Additionen haben wir vor allem deshalb gesucht, weil das immer noch hypothetische Grundsystem **1** nach unseren bisherigen Erfahrungen sehr instabil ist; und wenn überhaupt, so sollte es nur in hochverdünnter Lösung existenzfähig sein [3] und müsste deshalb über Folgereaktionen, z. B. Cycloadditionen, charakterisiert werden.

1. Umsetzung mit Diazomethan. – Diazomethan, das sich bekanntlich rasch an gespannte C=C-Doppelbindungen, z. B. der Cyclopropene [4], addiert, setzt sich bei 10° mit in Äther aufgeschlammtem **3** zu einem einheitlichen Produkt um, dem auf Grund

¹⁾ XIV. Mitteilung s. [1].

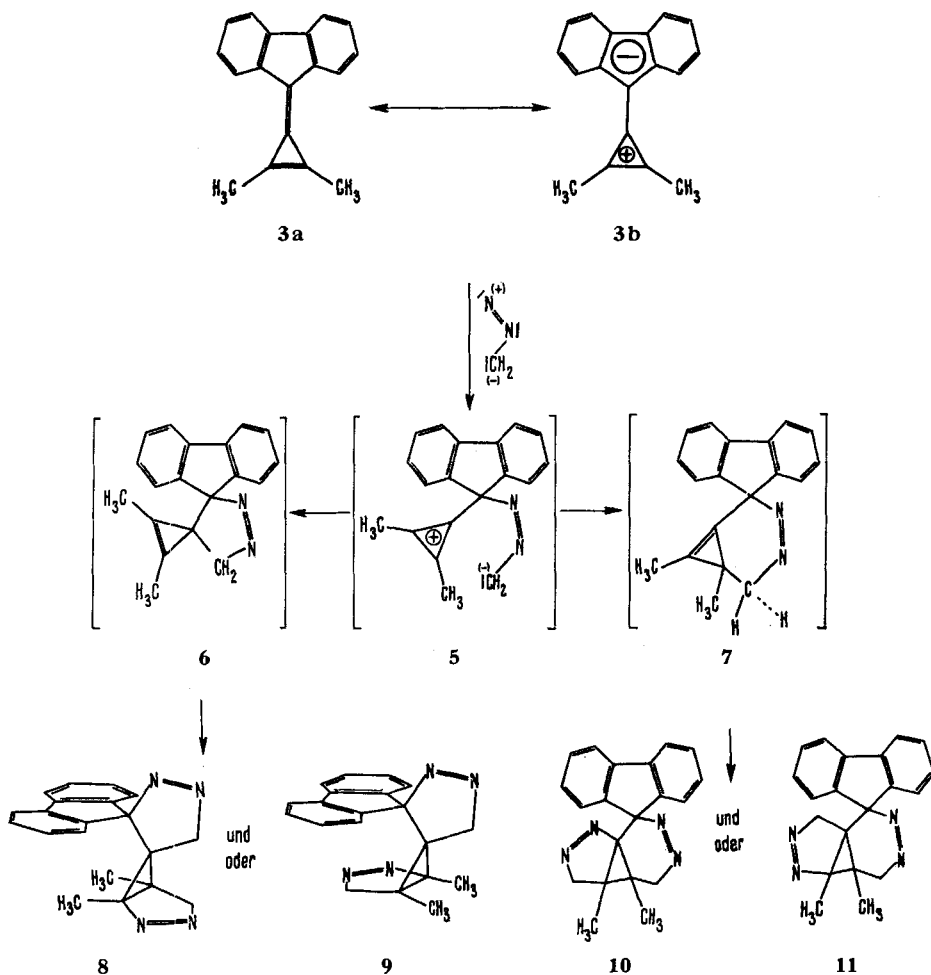
²⁾ Laboratoire de Chimie organique, Université de Lausanne.

³⁾ Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg i. Br., Deutschland.

von Elementaranalyse und Massenspektrum die Summenformel $C_{20}H_{18}N_4$ zukommt. Dieses Ergebnis ist unter den bisher angewandten Bedingungen unabhängig von dem Mengenverhältnis der beiden Komponenten; selbst bei einem Überschuss an **3** kann kein Monoadditionsprodukt isoliert werden.

Daraus scheint zu folgen, dass die Zwischenstufe die zweite Molekel Diazomethan sehr viel rascher addiert als **3**. Andererseits kann dieser Befund auch auf die unterschiedlichen Löslichkeitsverhältnisse zurückgehen. **3** ist in Äther oder in Tetrahydrofuran nur sehr wenig gelöst, setzt sich also nur langsam um; demgegenüber sollte sich das Monoadditionsprodukt in Äther viel besser lösen und daher sehr viel rascher mit CH_2N_2 weiterreagieren.

Mit einem Überschuss an Diazomethan beträgt die Ausbeute des aus der Reaktionslösung in langen Nadeln kristallisierenden Adduktes zwischen 75 und 80%. Es lässt sich aus siedendem Methanol oder Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren, zerfällt aber oberhalb 125° unter heftiger N_2 -Entwicklung. Die Struktur des *Bis- Δ^1 -Pyrazolins* **8** ist aus nachstehenden Daten abgeleitet:



Im IR.-Spektrum finden sich statt der für das Triafulven-System in **3** typischen C=C-Banden [1] zwei Pike mittlerer Intensität mit 1555 und 1520 cm^{-1} für zwei N=N-Bindungen [5]; dementsprechend erscheint im UV.-Spektrum an der langwelligen Seite der Fluorenabsorption ein Maximum bei 328 nm ($\epsilon = 320$), das durch Lage und Extinktion als $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung des N=N-Chromophors ausgewiesen ist [6]. Überzeugend sind die NMR.-Informationen (CDCl_3); ein breites Multipllett (1,95–3,0 τ), zwei sich überlagernde AB-Signalgruppen ($A^1 = 5,21 \tau$, $B^1 = 5,51 \tau$, $J^{A^1B^1} = 20,0 \text{ Hz}$; $A^2 = 5,42 \tau$, $B^2 = 5,61 \tau$, $J^{A^2B^2} = 20,0 \text{ Hz}$) sowie zwei Singulette (9,05 τ ; 9,70 τ) mit einem relativen Flächenverhältnis von 8:2:2:3:3. Sowohl die chemische Verschiebung als auch die sehr grossen Kopplungskonstanten der geminalen Methylenprotonen liegen in der für derartige Δ^1 -Pyrazoline bekannten Grössenordnung [7]. Im Massenspektrum⁴⁾ bildet das Fragment m/e 165 (Fluorenyl-Kation) eine starke Spitze (65%); daneben sind vor allem die Bruchstücke $M^+ - \text{N}_2$ (19%), $M^+ - 2 \text{N}_2$ (32%) und $M^+ - 2 \text{N}_2 - \text{CH}_3$ (73%) aufschlussreich.

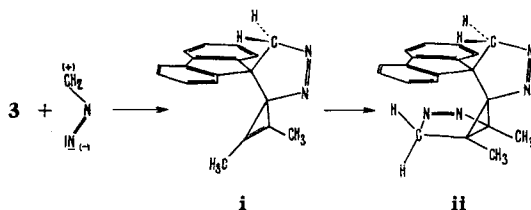
Unter der Voraussetzung, dass der Angriff von CH_2N_2 auf den polaren Kohlenwasserstoff **3** wie erwartet erfolgt – nämlich elektrophil an C-8 –, scheint uns die Summe dieser Informationen nur die Strukturen der Bis- Δ^1 -Pyrazoline **8** oder **9** zuzulassen. Wegen der vergleichsweise hohen Lage der CH_3 -Singulette im NMR.-Spektrum⁵⁾ geben wir **8** den Vorzug: in **8** liegen die Methylgruppen direkt über der Ebene des Fluorenkernes, fallen also in den Bereich der diamagnetischen Abschirmung des Fluoren-Kreisstromes [9]⁶⁾. Das Ergebnis der Umsetzung des Diazomethans mit dem Kohlenwasserstoff **3** wäre somit eine zweifache [2 + 3]-Addition an dessen Triafulven-Bindungssystem. Bemerkenswert daran ist, dass der Cyclopropanring erhalten bleibt.

Wie IZZO & KENDE vor einiger Zeit gefunden haben [11], setzt sich auch das dem Calicen **3** in der Polarität vergleichbare *Diphenylcyclopropenon* mit Diazomethan um. Es wird indes nur eine Molekel CH_2N_2 addiert, und das Primäraddukt **12** isomerisiert sich sehr rasch zum *Pyridazon* **13**. Dass nicht allein die Arylsubstituenten in den Brückenkopf-Stellungen für diese Ringöffnung verantwortlich sind, folgt schon daraus, dass sich auch die bei der Umsetzung von Cyclopropen mit

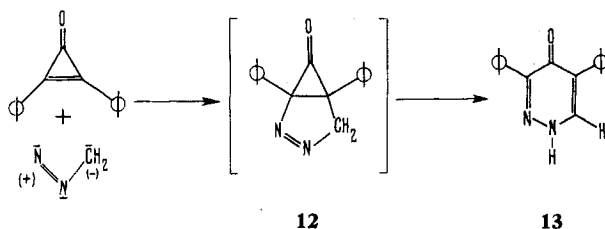
⁴⁾ Die Massenspektren dieser Arbeit verdanken wir Herrn Dr. H. ACHENBACH, Universität Freiburg i. Br.

⁵⁾ Für die CH_3 -Protonen in dem bicyclischen Pyrazolin **17**, die allerdings dem entschirmenden Einfluss der *cis*-ständigen Methoxycarbonylgruppe ausgesetzt sind (s. S. 1695), haben wir Singulettensignale (CCl_4) bei $\tau = 8,15$ und 8,67 gemessen [8].

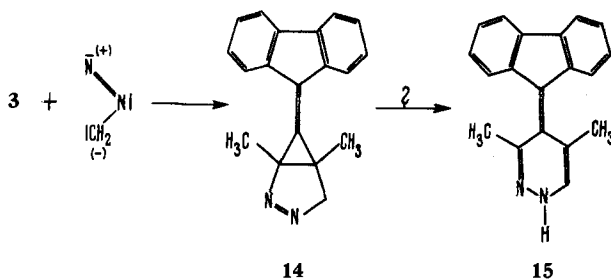
⁶⁾ Am Modell wird auch deutlich, dass bei einer – jeglicher Erfahrung widersprechenden [10] – inversen Addition von Diazomethan an die zentrale C=C-Doppelbindung von **3** zu **1** die Methylenprotonen dieses Pyrazolin-Ringes ebenfalls deutlich diamagnetisch beeinflusst sein sollten. Es ist jedoch mehr als fraglich, ob bei einer solchen Anordnung für die AB-Quartette der beiden Pyrazolin-Ringe in **11** praktisch gleich grosse chemische Verschiebungen erwartet werden dürfen.



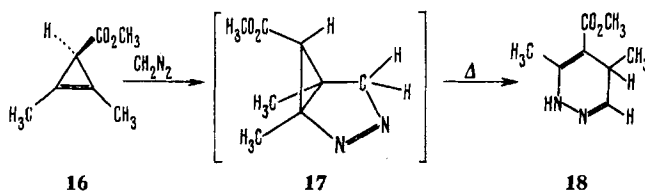
Diazoessigester oder Diphenyldiazomethan zu den Dihydropyridazinen erwarteten bicyclischen Pyrazolinderivate dem direkten Nachweis entzogen haben [4].



Es bietet sich an, aus dem Ausbleiben einer Ringöffnung bei **3** – es werden lediglich Δ^1 -Pyrazoline, keine Dihydropyridazine gebildet – auf einen Primärangriff des Diazomethans auf die intercyclische Doppelbindung (unter Bildung von **6**) zu schliessen. Bei einem Primäraddukt **14** sollte die Isomerisierung zum Dihydropyridazin **15** mit der Addition der zweiten Molekel CH_2N_2 konkurrieren.



Dieses Argument verliert jedoch an Wert durch die Beobachtung, dass der Bicyclus **17** (aus **16** und CH_2N_2) sehr wohl nachweisbar ist [8], wengleich bereits bei $\sim 30^\circ$ eine Umwandlung zu **18** erfolgt⁷⁾.



Wir nehmen deshalb an, dass das im Reaktionsmedium wahrscheinlich gut lösliche Monopyrazolin **6** sehr viel rascher Diazomethan an die hochgespannte, isolierte Cyclopropen-Doppelbindung zu **8** addiert als **3** zu **6**. Wenig wahrscheinlich sind die Strukturen **10** und **11**, die sich von einer primären Addition des [4 + 3]-Typs [2] zum «Anti-BREDT-Produkt» **7** ableiten und einem Teil der physikalischen Daten gerecht werden. Gegen **10** und **11** spricht vor allem das Elektronenspektrum des Bis-Adduktes (s. Fig. 1): Die Lage und Intensität des längstwelligen Maximums haben wir oben als typisch für Δ^1 -Pyrazoline angesprochen; nach Untersuchungen von COHEN *et al.* [13] sowie von OVERBERGER *et al.* [14] ist mit dem Einbau des N=N-Chromophors in

⁷⁾ Vgl. auch die Bildung von Pyronen und Methyleneponen bei der Umsetzung von Arylcyclopropanonen und Aryltriafulvenen mit Phenacylpyridinium-Kationen [12].

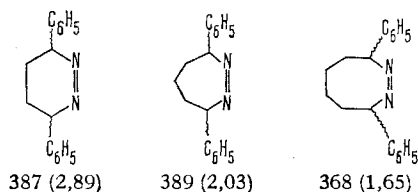
einen grösseren Ring eine beträchtliche Rotverschiebung des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges verbunden⁸⁾, die hier aber nicht beobachtet wird.

Noch nicht völlig aufgeklärt sind Ablauf und Ergebnis der *Einwirkung von Diazoessigestern auf 3*. Aus durchweg recht komplexen Gemischen wurden von uns bisher drei kristalline 1:1-Addukte ($C_{21}H_{18}O_2N_2$, Massenspektren, Elementaranalyse) gewonnen, die je nach den experimentellen Bedingungen in stark unterschiedlichen Verhältnissen und insgesamt in Ausbeuten von 40–60% anfallen [15]. Bis-Addukte liessen sich daneben nicht finden. Es erscheint möglich, dass dieses unterschiedliche Verhalten von CH_2N_2 und $ROCOHN_2$ auf die höhere Resonanzstabilisierung des letzteren und auf eine grössere Stabilität bzw. grössere Lebensdauer des Primäradduktes vom Typ **5** zurückzuführen ist. Da die Strukturen der drei Isomeren bisher nicht zweifelsfrei feststehen, möchten wir die Diskussion dieser Befunde noch zurückstellen.

2. Umsetzung mit 1-Diäthylaminobutadien [16]. – Gegenüber 1-Diäthylaminobutadien benutzt das Calicen **3** die Cyclopropen-C=C-Bindung zu einer typischen DIELS-ALDER-Addition; trotz der dem System eigenen hohen Spannung [17] ist die Reaktion selbst in siedendem Benzol sehr langsam; bei sorgfältigem O_2 -Ausschluss beträgt die Ausbeute an *Addukt 20*, das als Chlorid **21** ($X^- = Cl^-$) isoliert wird, 70–75%. Dass sich das elektronenreiche Dien in der skizzierten Weise addiert, geht u. a. aus den spektralen Daten der freien Base **20**, vor allem aber aus der Struktur des Pyrolyseproduktes des Salzes **21** ($X^- = CF_3CO_2^-$) (s. unten) hervor. Es hat den Anschein (Smp., NMR.), dass das Amin **20** als Epimerengemisch anfällt.

Im IR.-Spektrum fehlt die für Triafulvene charakteristische Kombinationschwingung mit 1850 cm^{-1} . Das UV.-Spektrum (Fig. 1) weist die in der vorstehenden Arbeit [1] schon ausführlich besprochenen Absorptionseigenschaften eines Dibenzofulvens auf [18]; das NMR.-Spektrum (Fig. 2) setzt sich zusammen aus einem Multiplett zwischen $\tau = 2,0$ und $2,85$, einem nur schwach strukturierten, breiten (Halbwertsbreite = 5 Hz) Signal mit $\tau = 4,24$, einer komplexen, mehrfach aufgespalteten Bande mit $\tau = 6,35$, einem breiten Multiplett zwischen $\tau = 7,18$ und $7,7$ zwei scharfen Singulettten mit $\tau = 8,42$ resp. $8,61$ sowie einem Triplett, zentriert um $\tau = 8,91$; die relative Intensität der Signale von 8:2:1:6:3:3:6 erlaubt eine zwanglose Zuordnung: das «tiefste Multiplett» kommt den Fluorenprotonen zu, das Signal mit $\tau = 4,24$ den beiden olefinischen Protonen H^3H^4 , das folgende 1-Proton-Signal dem mit mehreren Kernen koppelnden H^2 ; die nächste, breite Absorptionsbande geht auf die zwei Methylengruppen der am Stickstoff fixierten Äthylreste sowie auf die geminalen Protonen an C-5 zurück, die scharfen Singulette auf die magnetisch nicht äquivalenten Methylsubstituenten und das nicht sonderlich scharfe Triplett auf die Methylgruppen der beiden N-Äthylreste.

⁸⁾ Hier interessieren folgende $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge [nm ($\log \epsilon$)] [13] [14]:



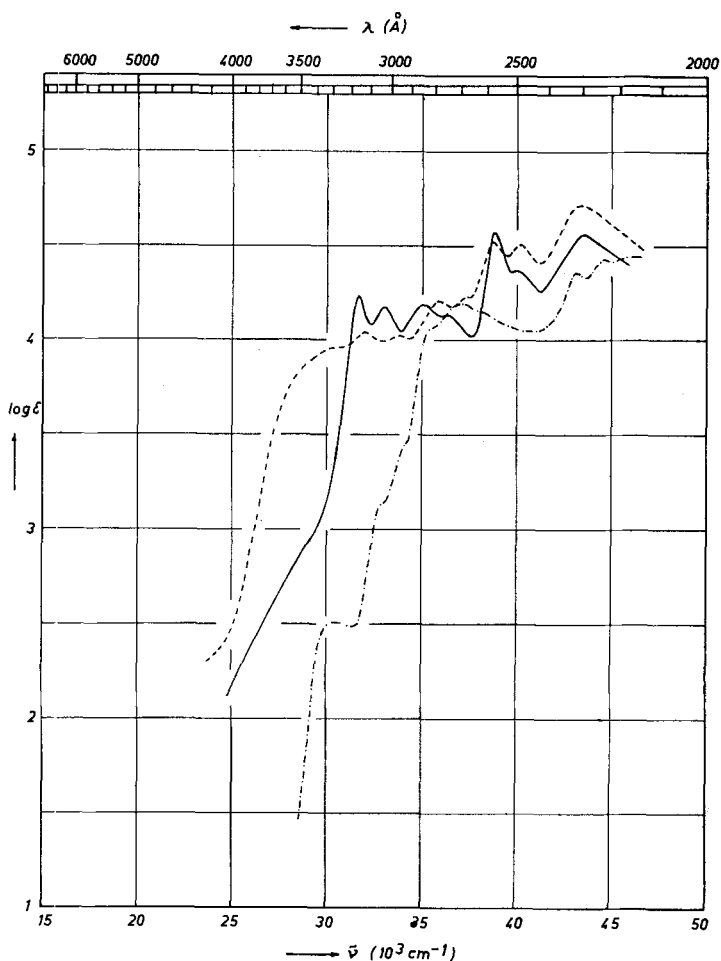
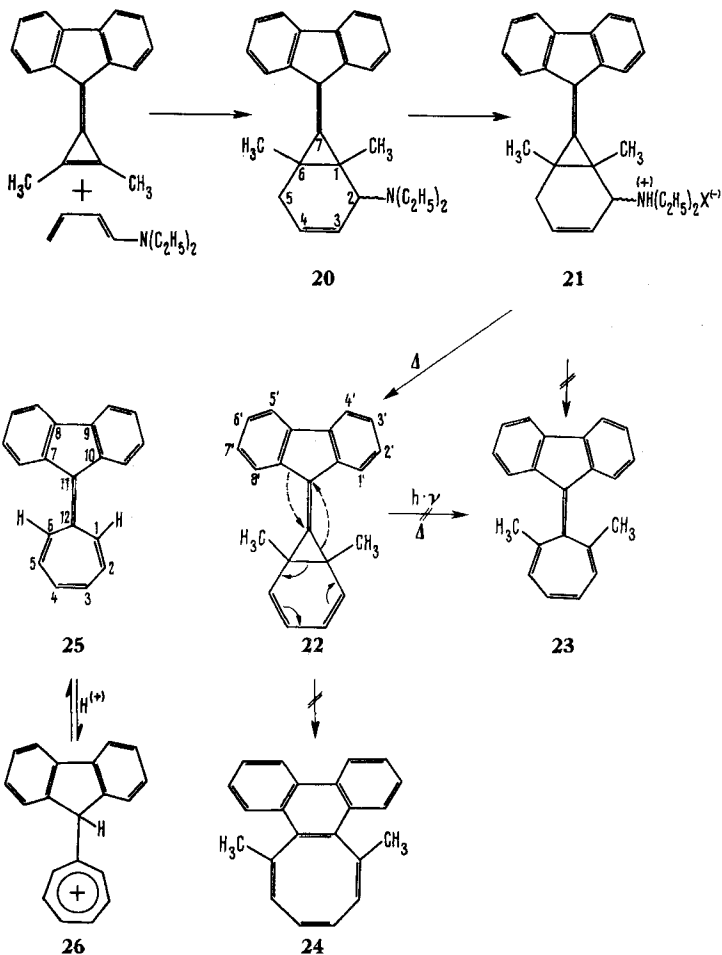


Fig. 1. Elektronenspektren der Verbindungen **8** (---) in Äthanol, **20** (—) und **22** (-·-·-) in CH_3CN

Für Struktur **20** spricht auch das Massenspektrum: Die wichtigsten Pike sind m/e 355 (M^+), 282 ($M^+ - \text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$), 267, 252, 239, 230. Unterhalb 230 (Molekelpik für **3**) gleicht der Zerfall weitgehend demjenigen von **3**.

Das Hydrochlorid **21** ($\text{X}^- = \text{Cl}^-$) sublimiert bei 160–180° (0,1 Torr) unzersetzt; unter den gleichen Bedingungen zerfällt das Trifluoracetat **21** ($\text{X}^- = \text{CF}_3\text{CO}_2^-$) in Diäthylamin, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ und einen farblosen Kohlenwasserstoff $\text{C}_{22}\text{H}_{18}$ (Smp. 208–209°).

A priori wurden für letzteren die drei Strukturen **22**, **23** und **24** diskutiert: **22** wäre das Ergebnis der üblichen 1,4-Eliminierung [19], **23** das Valenzisomere des Norcaradiens **22** und **24** schliesslich das Produkt einer mechanistisch recht plausiblen Gerüstumwandlung von **22**.



Wie wir bereits in einer Kurzmitteilung publiziert haben [16], lassen sich **23** und **24** ausschliessen. Das «Phenanthrenocyclooctatetraen» **24** schied aus, als nach Ozonolyse mit nachfolgender oxydativer Aufarbeitung in befriedigender Ausbeute (50–60%) Fluorenon isoliert wurde. Gegen **24** sprach auch die NMR.-Analyse (Fig. 2). Das bei 100 MHz aufgenommene Spektrum weist im «aromatischen» Bereich drei voneinander klar getrennte Absorptionsbereiche zwischen $\tau = 2,05$ – $2,22$, $2,25$ – $2,45$ und $2,62$ – $2,92$ auf (Verhältnis 2:2:4), daneben ein A_2B_2 -Multipllett um $\tau = 3,62^{8a)}$ und ein Singulett bei $\tau = 7,73$. Die Signale lassen sich in dieser Reihenfolge H^1, H^8 (H^4, H^5); H^4, H^5 (H^1, H^8); H^2, H^3, H^6, H^7 ; den vier olefinischen Protonen und den beiden Methylgruppen zuweisen. Es liegt genügend Vergleichsmaterial vor, um allein auf Grund der chemischen Verschiebung von H^4, H^5 die Phenanthrenstruktur **24** auszuschliessen: für H^4, H^5 in **24** wären die Signale um $\tau = 1,5$ zu erwarten [21].

^{8a)} Da $\Delta\nu_{AB}$ klein ist im Vergleich zu den diversen Kopplungskonstanten, konnten die für eine Unterscheidung Norcaradien-Cycloheptatrien notwendigen Kopplungsgrössen [20] nicht bestimmt werden.

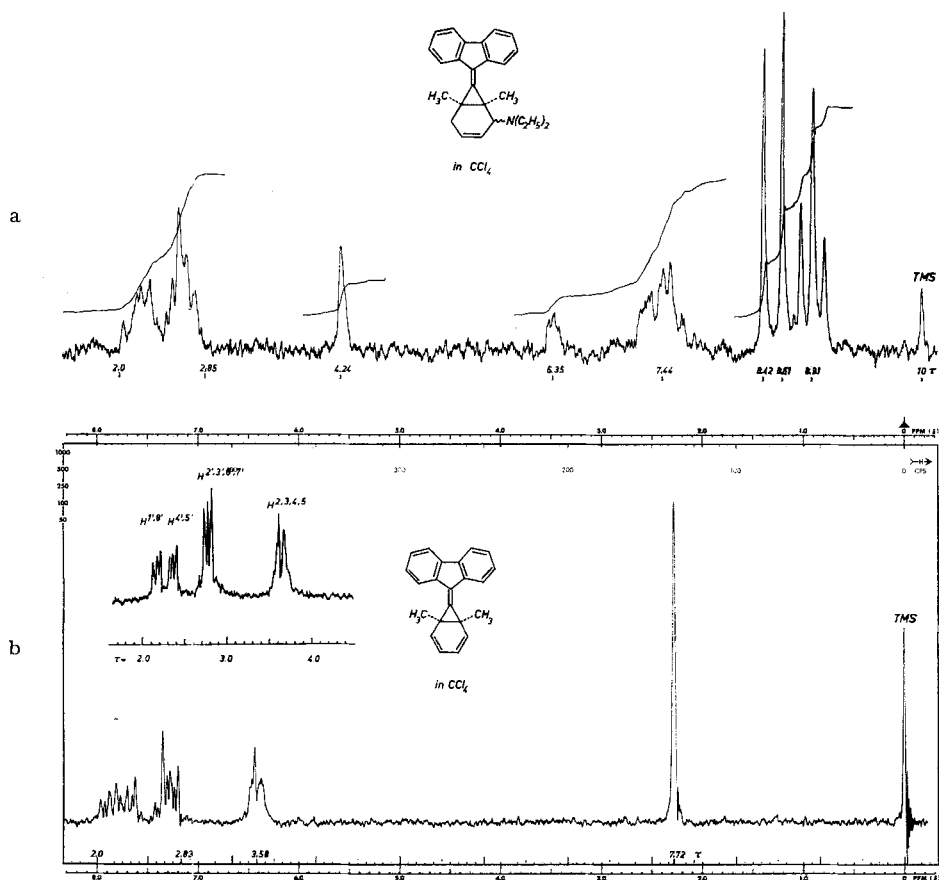


Fig. 2. NMR.-Spektren der Verbindungen **20** (60 MHz; CCl_4) und **22** (60, 100 MHz; CCl_4)

Für die Unterscheidung zwischen den Valenzisomeren **22** und **23** lieferten UV. und IR.-Spektren die notwendigen Informationen: Der UV.-Kurvenczug (Fig. 1) zeigt grosse Ähnlichkeit mit dem des Dibenzofulvens [18] bzw. der Ausgangsstufe **20**, weicht aber völlig ab von dem Spektrum, das wir schon früher für das Dibenzosesquifulvalen **25** gemessen hatten (λ_{max} 380 nm) [22]. Im IR.-Spektrum fehlen die für **25** typischen intensiven Banden zwischen 1560 und 1590 cm^{-1} . Es finden sich in diesem Bereich lediglich zwei C=C-Absorptionsbanden mittlerer Intensität bei 1597 und 1639 cm^{-1} .

Dass diese Abweichungen von den für die Sesquifulvalenstruktur erwarteten UV.- und IR.-Daten nicht auf eine durch die CH_3 -Gruppen ausgelöste partielle Verdrillung um die C(11)–C(12)-Achse zurückgeführt werden kann, lässt sich folgendermassen belegen: Ein partiell verdrilltes, also nicht optimal durchkonjugiertes Dimethylsesquifulvalen **23** sollte im Vergleich zu **25** eine noch höhere Basizität aufweisen. Während aber **25** in reiner Trifluoressigsäure oder 70-proz. HClO_4 praktisch vollständig als konjugate Säure **26** vorliegt, bleibt das Pyrolyseprodukt des Trifluoressigsäures **21** in diesen Medien unverändert. Gegenüber dem Vycor-gefilterten Licht einer Hg-Hoch-

drucklampe ist das «Cyclohexadien-(1,3)» (**22**) indifferent; die nach den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln [23] energetisch günstige konrotatorische Ringöffnung ist für Norcaradiene nicht möglich. **22** ist jedoch auch thermisch bis mindestens 275° stabil. NMR.-spektrometrisch kann in Perchlorbutadien-Lösung bis 200° keine Veränderung (Gleichgewicht mit **23**) festgestellt werden.

Der Fluorenyliden-Rest und die Methylgruppen schirmen das Diensystem in **22** so wirkungsvoll ab, dass mit Maleinsäureanhydrid oder Acetylendicarbonsäure-dimethylester bei Temperaturen bis 200° keine Umsetzung erfolgt⁹⁾. Mit Tetracyan-äthylen erhält man lediglich einen nur in Lösung beständigen π -Komplex (λ_{max} in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 = 380 \text{ nm}$).

3. Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester (ADM). – Mit ADM bildet **3** in siedendem Benzol in guten Ausbeuten (70–80%) das 1,2-Dimethyl-3,4-

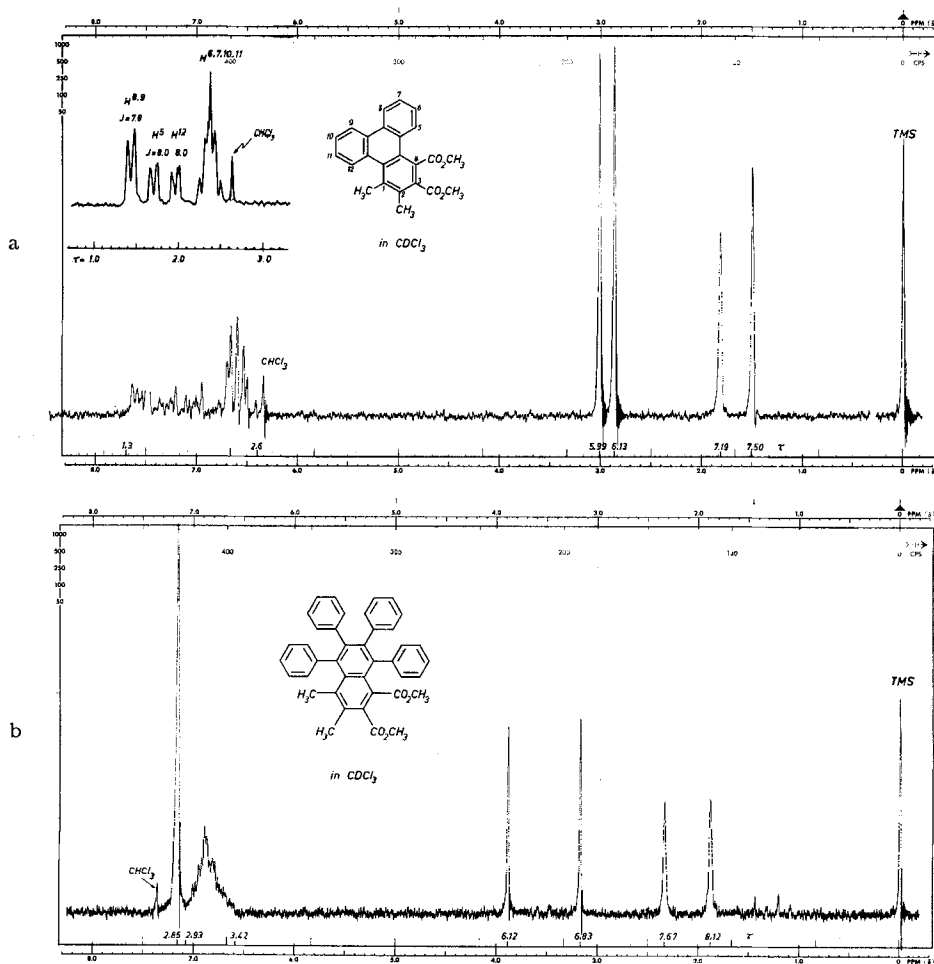
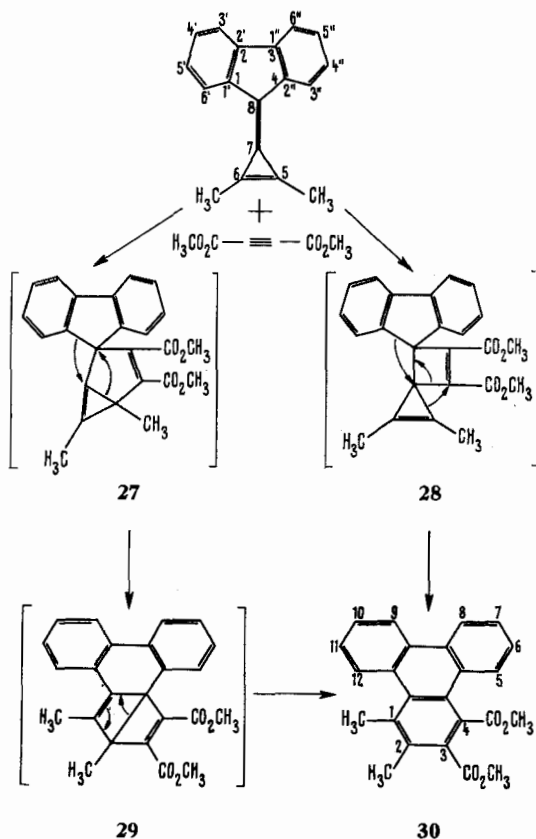


Fig. 3. NMR.-Spektren der Addukte **30** (60, 100 MHz; CDCl_3) und **39** (60 MHz; CDCl_3)

⁹⁾ Auch das 7,7-Dicyan-norcaradien ist gegenüber dienophilen Partnern sehr reaktionsträge [24].

dimethoxycarbonyl-triphenylen (**30**) (Smp. 173–174°). Die Bruttoformel des 1:1-Adduktes ($C_{24}H_{20}O_4$, MG. 372) ist durch Elementaranalyse und Massenspektrum gegeben. Die Triphenylen-Struktur **30** folgt aus den spektralen Daten; sie wurde jedoch zusätzlich durch eine übersichtliche Beziehung zu dem in der Literatur beschriebenen 1,2-Dimethyltriphenylen (**44**) bewiesen (s. unten).

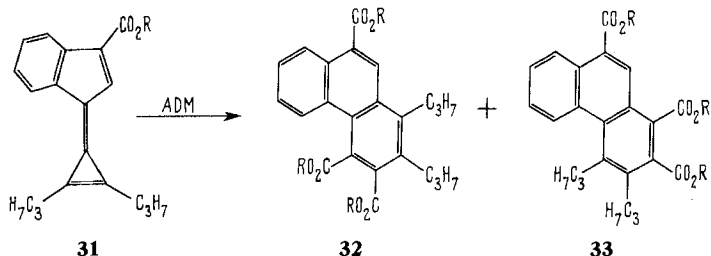


Im 100-MHz-NMR.-Spektrum (Fig. 3) sind die Signale der vier «inneren» («bay», «angular», α) Protonen ($H^6H^8H^9H^{12}$) und der vier «äusseren» («peninsular», «nicht-angular», β) Protonen ($H^6H^7H^{10}H^{11}$) klar getrennt und lassen die für diese Unterteilung entscheidenden Kopplungsgrössen [25] ($J^\circ = 8,0$ Hz) gut erkennen. Die Signale der «inneren» Protonen sind in der für Triphenylene typischen Weise gegenüber $H^{3'}$, $H^{6''}$ im Spektrum des Calicens **3** [1] paramagnetisch verschoben; zwei dieser vier chemisch verschiedenen Protonen sind magnetisch praktisch äquivalent, die restlichen zwei sind auch magnetisch ungleich und geben die beiden strukturierten Dublette. Da eine solche substituentenbedingte Nichtäquivalenz für H^5H^{12} wahrscheinlicher ist als für die entfernteren Protonen H^8H^9 , halten wir die in Fig. 3 gegebene Zuordnung für gerechtfertigt; dabei wird H^5 dem «tieferen» Dublett zugeschrieben in der Annahme, dass der entschirmende Einfluss der Methoxycarbonylgruppe wirksamer

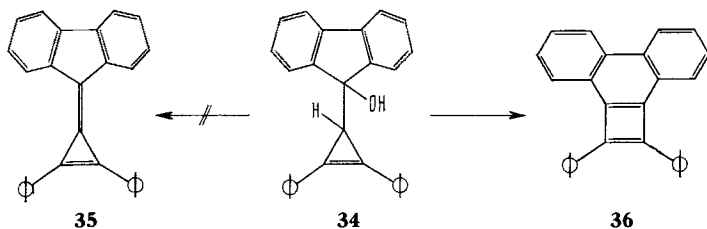
ist als der des Methylrestes¹⁰⁾. Es ist auch wenig riskant, das jeweils «tiefere» Singulett der Methyl- bzw. Methoxycarbonyl-Substituenten dem jeweils «inneren» Rest zuzuschreiben¹¹⁾.

Abgesehen von geringfügigen, durch die Substituenten in **30** bedingten Rotverschiebungen der intensiven Maxima ist auch das UV.-Spektrum sehr gut mit dem in Fig. 4 aufgezeichneten Kurvenzug des 1,2-Dimethyl-triphenylens **44** vergleichbar.

Zugunsten von **30** lässt sich auch eine in der Zwischenzeit von KENDE & IZZO [26] publizierte, ganz gleichartige Umsetzung des Calicens **31** mit ADM anführen, die zu dem Isomergemisch **32** und **33** geführt hat.

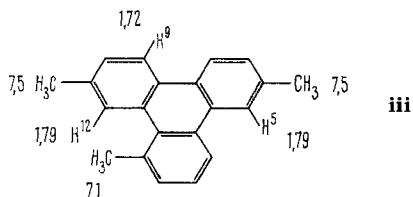


Erwähnt sei an dieser Stelle auch der Versuch von BERGMANN & AGRANAT [27], das Carbinol **34** zum Calicen **35** zu dehydratisieren; dabei wurde jedoch das durch Aufweitung des Fluorengerüsts entstandene Cyclobutadien-Derivat **36** isoliert.



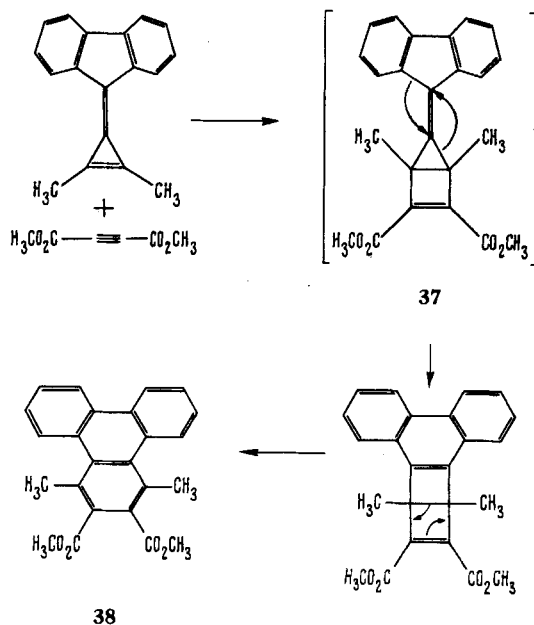
Wie bereits von KENDE & IZZO ausführlich diskutiert wurde, erlaubt die Struktur des Adduktes **30** keinen Rückschluss auf die Struktur des Primäradduktes und auf den Typus der Cycloadditionsreaktion. Es ist nicht auszuschliessen, dass Additionen an Calicene zweistufig und damit über dipolare, resonanzstabilisierte Zwischenstufen analog z. B. zu **5** ablaufen. In diesem Fall hätten wir neben [4 + 2]-Additionen auch

¹⁰⁾ Diese Annahme lässt sich belegen: vgl. z. B. die chemische Verschiebung von H⁵ und H¹² im 1,6,11-Trimethyltriphenylen **iii** (CS₂) [25].



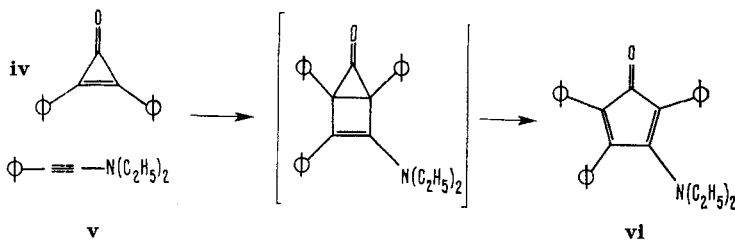
¹¹⁾ Vgl. z. B. die relative Resonanzlage der angularen und nichtangularen Methylprotonen in **iii**.

solche des [2 + 2]-Typs zu diskutieren. Formal lässt sich **30** sowohl über eine [2 + 2]-Addition zu **28** als auch über eine [4 + 2]-Addition zu **27** formulieren. Mit Sicherheit ausgeschlossen ist nur die [2 + 2]-Anlagerung zu **37**; dessen Isomerisierung müsste zu dem symmetrischen, mit den experimentellen Daten unvereinbaren Triphenylen-derivat **38** führen¹²⁾.

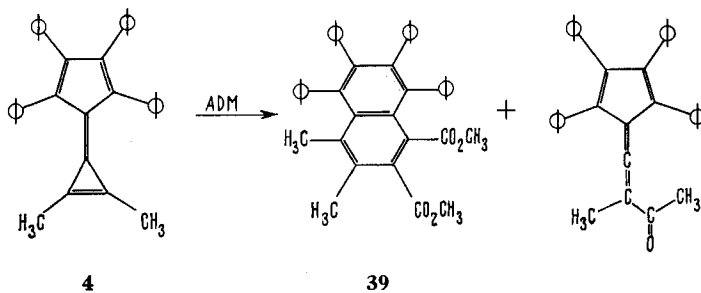


Auch das *Calicen* **4** reagiert mit *ADM*, wenngleich erst in siedendem Toluol mit brauchbarer Geschwindigkeit. (In der Regel wird hier immer etwas Allenketon [1] mitgebildet, das sich jedoch chromatographisch vollständig abtrennen lässt.) Dem in ca. 60% Ausbeute gewonnenen *Addukt* kommt die *Struktur* **39** zu; sie basiert auf folgenden Argumenten:

¹²⁾ Eine zu **37** analoge Zwischenstufe wurde für die Umsetzung des Cyclopropenons **iv** mit dem In-amin **v** zu **vi** vorgeschlagen [28]. In diesem Zusammenhang sei aber auf die geringe Stabili-



tät des Bicyclo [2.1.0] penten-Gerüsts hingewiesen [29]. Andererseits sind in letzter Zeit mehrere, jedoch lichtinduzierte Cyclodimerisationen von Cyclopropen-Abkömmlingen zu Tricyclo-[3.1.0^{1,5}.0^{2,4}]hexan-Derivaten bekannt geworden [30].



Die Zusammensetzung $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_4$ folgt aus Elementaranalyse und Massenspektrum⁴⁾. Das NMR.-Spektrum (Fig. 3) bestätigt die Unsymmetrie der Molekel; die bekanntlich [31] propellerartige Stellung der Phenylringe in **39** hat zur Folge, dass die

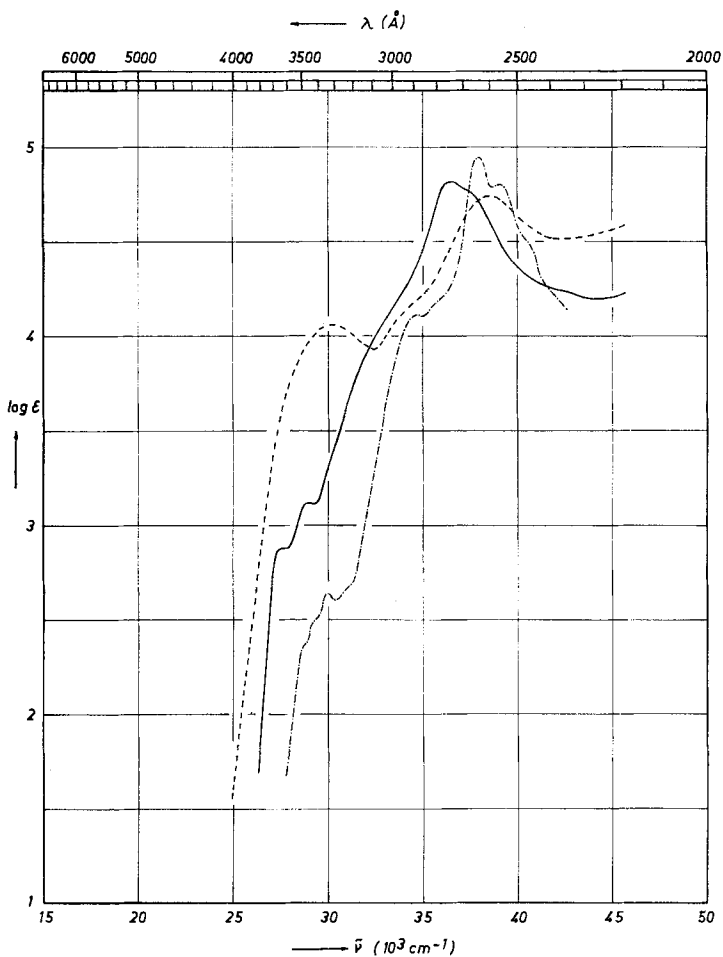


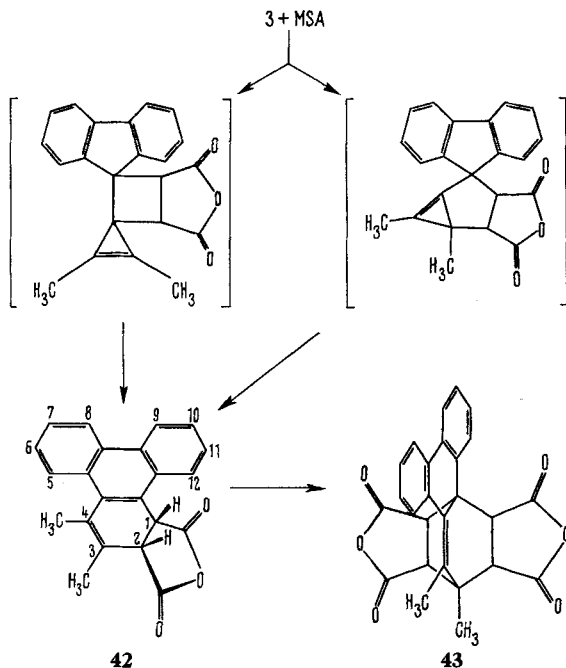
Fig. 4. Elektronenspektren der Addukte **30** (—) in Äthanol, **39** (----) in Dioxan sowie von 1,2-Dimethyl-triphenylen (**44**) (-·-·-) in Äthanol

Methylprotonen der beiden Reste in den Stellungen 1 und 4 in den Bereich des Kreisstromes der *peri*-ständigen Phenylreste [31] geraten und gegenüber den entsprechenden Signalen von **30** um 0,8 bis 0,9 ppm nach höherem Feld verschoben werden. Die intensiven Banden im UV.-Spektrum von **39** (Fig. 4) und von 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalin¹³⁾ sind sich hinsichtlich der relativen Intensitäten der Maxima sehr ähnlich, die Maxima von **39** sind lediglich infolge der zusätzlichen Substituenten bathochrom verschoben.

Demnach findet eine Addition an den Fünfring, wie sie für Tetracyclon mehrfach beobachtet wurde [32], nicht statt; trotz der in **4** im Vergleich zu **3** noch vergrösserten sterischen Hinderung eines Angriffes in Stellung **8**, wie überhaupt an der zentralen Doppelbindung, verhalten sich **3** und **4** gegenüber ADM gleich.

4. Umsetzung mit Maleinsäureanhydrid (MSA). – Unter den für die Addition **3** + ADM \rightarrow **30** günstigen Bedingungen lagert das Dibenzocyclen **3** eine oder zwei Molekeln MSA an, wobei **42** und **43** entstehen. Die relativen Ausbeuten der beiden Produkte, die sich durch Kristallisation gut trennen lassen, können durch Variation der Bedingungen gesteuert werden: bei einem 50-proz. Überschuss an MSA fällt in siedendem Benzol fast ausschliesslich das Monoaddukt **42** an; mit steigender Reaktionstemperatur nimmt der Anteil an **43** zu. **42** gibt mit MSA in siedendem Toluol in guten Ausbeuten **43**; **43** ist also Folgeprodukt von **42**.

In Analogie zur ADM-Addition bot sich Struktur **42** für das Monoaddukt an; die nachstehenden physikalischen Daten sowie ein übersichtlicher Abbau zum 1,2-Dimethyltriphenylen lassen daran keinen Zweifel.



¹³⁾ Das Vergleichsspektrum des 1,2,3,4-Tetraphenyl-naphthalins verdanken wir Herrn Prof. Dr. G. WITTIG.

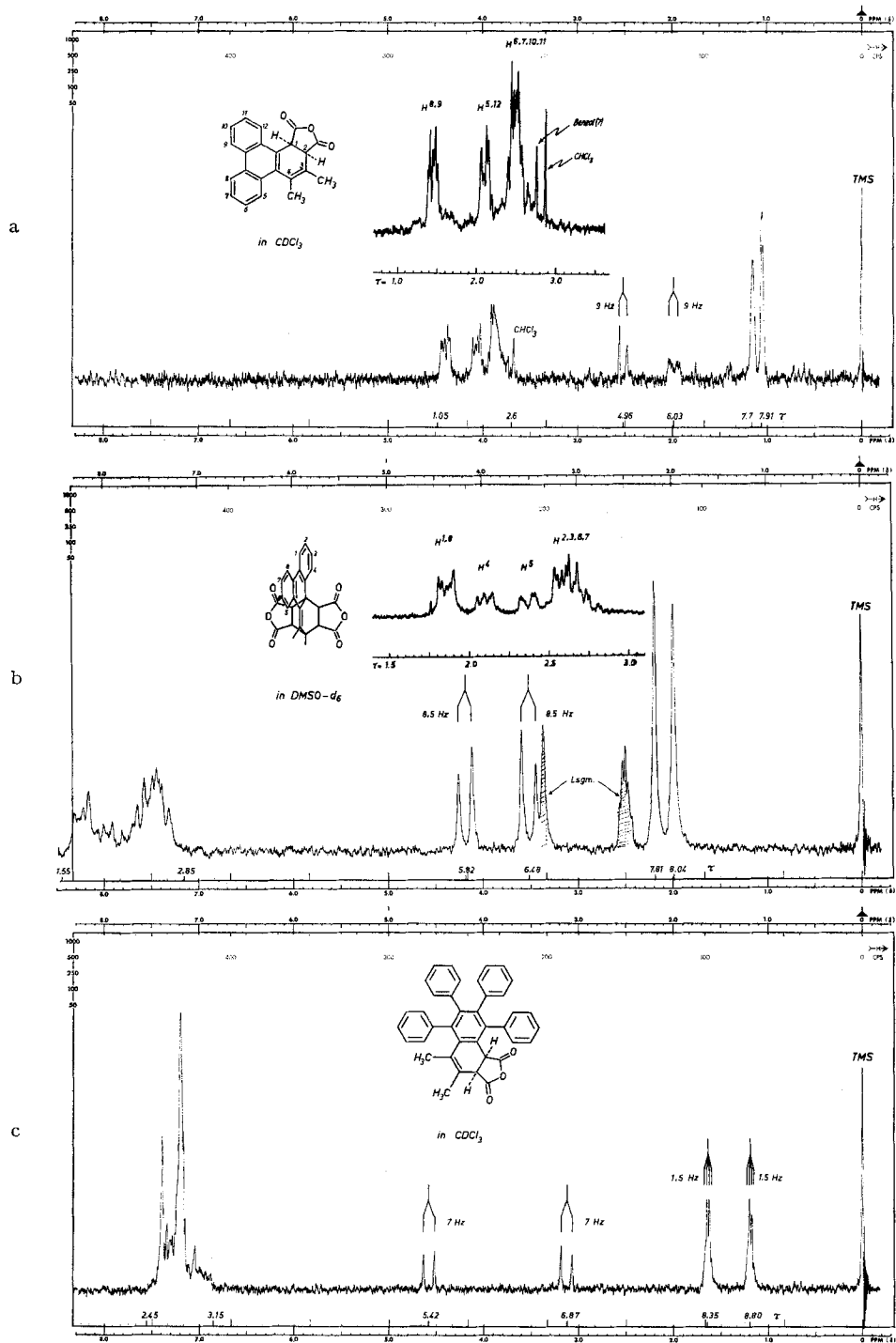


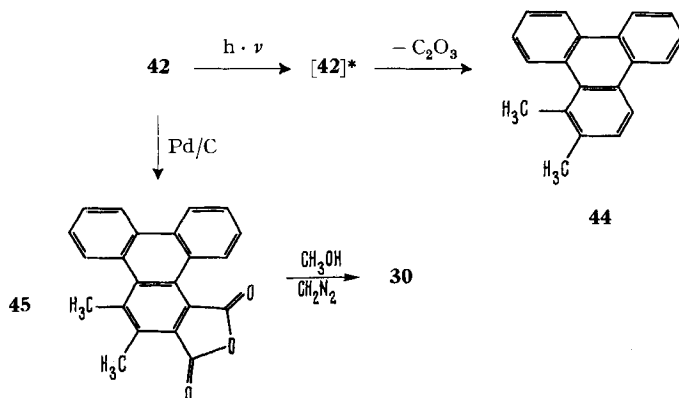
Fig. 5. NMR.-Spektren der Addukte **42** (60, 100 MHz) in $CDCl_3$, **43** (60, 100 MHz) in Dimethylsulfoxid- d_6 sowie **48** (60 MHz) in $CDCl_3$

Die in Fig. 5 präsentierte Zuordnung der NMR.-Signale ist eindeutig. Wie bei **30** kommen auch die «aromatischen» Protonen des Dihydrotriphenylens **42** bei recht tiefem Feld ($\tau = 1,05\text{--}2,6$) zur Resonanz, jedoch sind hier die den Substituenten am nächsten liegenden «inneren» Protonen H^5H^{12} magnetisch etwa gleichwertig. Aus der zur *cis*-Vicinalkopplung mit H^1 zusätzlichen Spin-Spin-Wechselwirkung von H^2 mit den Protonen der benachbarten Methylgruppe ergibt sich auch die Herkunft der übrigen Signale; dem «allylischen» H^2 -Proton kommt das doppelte Quartett bei $\tau = 6,03$, dem «benzylischen» H^1 das – erwartungsgemäss tiefer liegende – Dublett bei $\tau = 4,96$ zu. Im Unterschied zu **30** absorbiert hier die «innere» Methylgruppe bei tieferem Feld ($\tau = 7,7$) als die «äussere» ($\tau = 7,91$), – letztere ist um rund 0,8 ppm diamagnetisch verschoben, wofür das Fehlen des Kreisstromes in Ring A eine Erklärung sein dürfte.

Auf die Einzelheiten des Zerfalls von **42** bei Beschuss mit Elektronen verschiedener Beschleunigungsspannung werden wir in einem anderen Zusammenhang eingehen [33]. Hier sei festgehalten, dass der Molekelpik $M^+ = 328$ eine viel geringere relative Intensität (74%) aufweist als das Hauptfragment m/e 256 (100%), welches durch Eliminierung von $[\text{CO} + \text{CO}_2]$ entsteht.

Ein solches Verhalten hatten wir bei unseren photochemischen Arbeiten mit Cyclohexa-1,3-dien-5,6-dicarbonsäureanhydriden [34] als Indiz dafür gewertet, dass ein gleichartiger Zerfall auch lichtinduziert ausgelöst werden kann. Diese Arbeitshypothese hat sich auch an diesem Substrat glänzend bestätigt: bei der Bestrahlung von **42** in ätherischer Lösung mit dem durch Vycorglas gefilterten Licht eines HANAU-Q81-Hg-Hochdruckbrenners werden rasch CO und CO_2 freigesetzt. Chromatographisch kann 1,2-Dimethyltriphenylen **44** leicht isoliert werden¹⁴⁾.

Auf Grund dieses Abbaus **42** \rightarrow **44** ist auch die Struktur des ADM-Adduktes **30** eindeutig gesichert: Über Pd/C (in Trichlorbenzol) kann **42** zu dem *Triphenylen-anhydrid* **45** dehydriert werden (UV-, IR.- und Massenspektren s. exp. Teil). Beim Stehen in einer methanolischen CH_2N_2 -Lösung geht **45** in den *Dimethylester* über, dessen Identität mit **30** durch Misch-Schmelzpunkt sowie Vergleich der UV.-IR.-Daten garantiert ist.

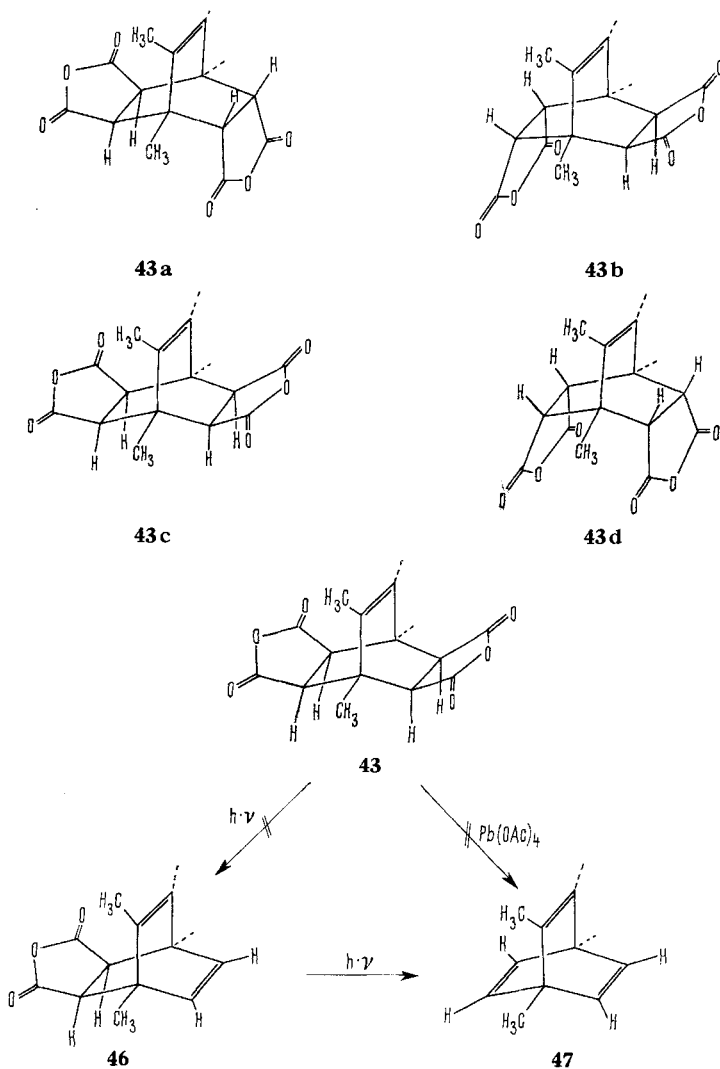


Nimmt man **42** als Struktur des 1:1-Adduktes an, so liegt für die Folgereaktion mit einer zweiten Molekel MSA eine *DIELS-ALDER-Addition zu 43* nahe. Die mehrfache

¹⁴⁾ **44** wurde durch Vergleich (UV-, IR., NMR.) mit einer uns von Prof. Dr. L. FRESER freundlicherweise überlassenen Probe [35] charakterisiert.

Substitution des 1,3-Dien-Systems lässt verstehen, weshalb die – offenbar stereospezifische – Umsetzung einer beträchtlichen thermischen Aktivierung bedarf und selbst bei 120° nur sehr langsam abläuft.

Von den vier möglichen Formen **43a**, **b**, **c** und **d** scheiden die Enantiomeren **43a** und **b** mit ziemlicher Sicherheit aus: das NMR.-Spektrum (Fig. 5) weist neben dem Multipllett der acht «aromatischen» Protonen und den beiden Singulettten der chemisch verschiedenen Methylgruppen für die vier Protonen der beiden Anhydridringe nur ein einziges *AB*-Quartett ($\tau^A = 5,82$; $\tau^B = 6,48$; $J = 8,5$ Hz) auf. Jeweils zwei Protonenpaare sind folglich magnetisch äquivalent – und zwar in mehreren Lösungsmitteln – was für **43c** und **43d** verlangt wird, für **43a** und **43b** aber ein kaum verständlicher Zufall wäre.



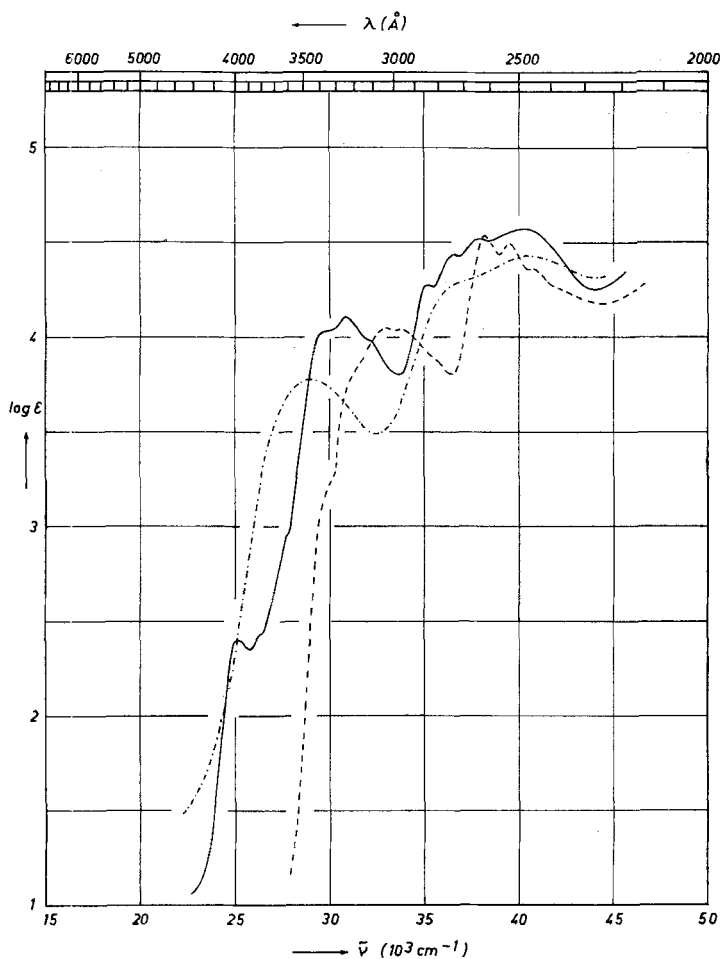


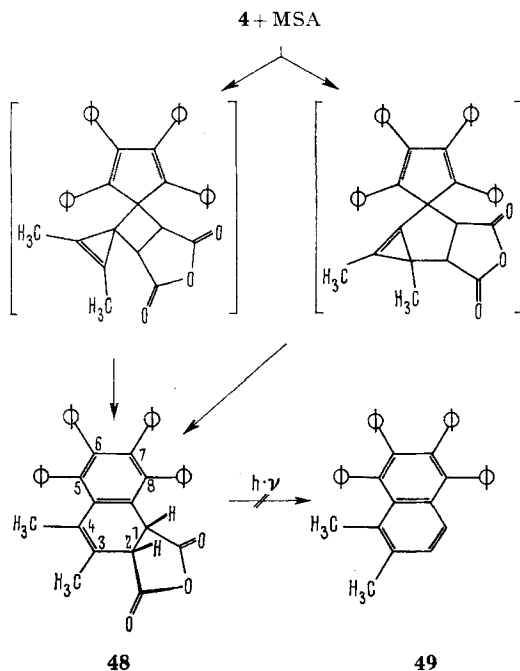
Fig. 6. Elektronenspektren der Addukte **42** (—) in Dioxan, **43** (-----) in Acetonitril und **48** (-·-·-) in Dioxan

In schöner Weise werden die Strukturvorschläge **43c** und **d** auch gestützt durch das Massenspektrum; die wichtigsten Pike sind hier angeführt: $M^+ = 426$ (17%); 328 ($M^+ - \text{MSA}$, 19%); 256 (100%; $M^+ - \text{MSA} - \text{C}_2\text{O}_3 = M^+$ von **44**); ab hier gleicht der Zerfallsmodus auch weitgehend dem von **44**. Die Masse 354 ($M^+ - (\text{CO} + \text{CO}_2)$) wird nur schwach registriert. Im Gegensatz zu **42** zerfällt **43** primär im Sinne einer Retro-Dien-Reaktion zu **42**, das seinerseits – wie schon besprochen – CO und CO_2 eliminiert. Im Einklang mit der oben erwähnten Arbeitshypothese für die Photofragmentierung von Cyclohexadienanhydriden gelingt es nicht, **43** mit Licht der Wellenlänge > 240 nm über **46** zu **47** abzubauen [33]¹⁵⁾.

¹⁵⁾ Orientierende Versuche, das Barrelen-Derivat **47** [36] aus **43** mit Hilfe von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ [37] zugänglich zu machen, blieben bislang erfolglos [38].

Eine Entscheidung zwischen der *exo-exo*- (**43c**)¹⁶⁾ oder *endo-endo*-Form (**43d**)¹⁶⁾ kann an Hand der spektralen Daten allein nicht getroffen werden. Eine Abschätzung der sterischen Faktoren spricht eher für **43c**.

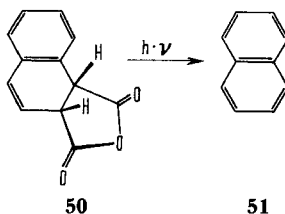
In Analogie zu den vorstehenden Umsetzungen **3** → **30**, **3** → **42** bzw. **43** und **4** → **39** wurde für **4** das *Maleinsäureanhydrid-Addukt* **48** erwartet und auch gefunden. Es ist nicht überraschend, dass **48** auch bei einem grossen Überschuss an MSA und Temperaturen bis 140° keine weitere Molekel MSA addiert. Das aus Dioxan/Äther in groben farblosen Kristallen anfallende Produkt (Smp. 210–212°) wird in 70–80% Ausbeute gewonnen. Das NMR.-Spektrum ist in Fig. 5 skizziert: Anzahl und chemische Verschiebung der Signale lassen sich im Sinne der Dihydronaphthalin-Struktur **48** interpretieren. Verglichen mit den Verhältnissen in **42** (Fig. 5) ist hier die Vicinalkopplung kleiner (7,0 Hz), H² koppelt nicht mit den benachbarten Methylprotonen, hingegen besteht eine schwache Kopplung zwischen den Protonen der beiden Methylgruppen. Diese Abweichungen gegenüber dem Anhydrid **42** gehen unseres Erachtens auf die starken inneren Spannungen bzw. die daraus resultierenden Verdrillungen in **48** zurück. Dieselben Faktoren sind sicherlich auch dafür verantwortlich, dass gewisse Unterschiede beim Zerfall des Molekel-Ions $M^+ = 532$ auftreten, das unter gleichen apparativen Bedingungen erzeugt wurde wie das von **42**: m/e 532 (M^+ , 73%), 517 (17%), 504 (14%), 460 ($M^+ - CO - CO_2$, 22%), 445 (46%), 434 ($M^+ - MSA$, 100%).



Die Aromatisierung unter Abgabe von ($CO + CO_2$) spielt nur eine bescheidene Rolle; bevorzugt ist wie bei **43** der formale Retro-Dien-Zerfall zu m/e 434 ($M^+ - 98$; ein intensives Signal mit m/e 98 tritt auf). Das Radial-Kation vermeidet offensichtlich

¹⁶⁾ «*exo*» bzw. «*endo*»: Stellung der Protonen in bezug auf die «Äthylenbrücke».

den Übergang in das sterisch stark gehinderte [31] und somit energetisch wenig begünstigte Dimethyl-tetraphenyl-naphtalin **49**.



Auf unzureichende Stabilisierung der intermediären Radikalstufen führen wir auch die Beobachtung zurück, dass **48** unter den für die Photolyse **42** → **44** ausgearbeiteten Bedingungen nicht zu **49** führt. Der Abbau **50** → **51** hingegen bereitet keinerlei Schwierigkeiten [33].

5. Umsetzung mit Tetracyanäthylen (TCÄ). – Gibt man äquimolare Mengen von **3** und TCÄ – in der gerade ausreichenden Menge CH_2Cl_2 gelöst – zusammen, so tritt momentan eine tiefgrüne Farbe auf. Das sofort registrierte UV.-Spektrum der homogenen Lösung zeigt ein Maximum bei 795 nm sowie ein gerade noch erkennbares Maximum bei 419 nm. Im übrigen ist das Spektrum von **3** wenig verändert.

Nach wenigen Minuten hellt sich die Lösung auf, gleichzeitig fallen feine schwarzblaue Nadeln aus (Smp. 173–176°). Das IR.-Spektrum erweist sich als Summation der für die Komponenten **3** und TCÄ bekannten Banden. Dass *keine echte Adduktbildung* eingetreten ist, ergibt sich auch aus dem NMR.-Spektrum (CH_2Cl_2); wir finden ein breites Multiplett zwischen $\tau = 1,85$ und 2,7 und ein breites Singulett mit $\tau = 7,73$; die im Vergleich mit **3** um ca. 0,4 ppm tiefere Lage des letzteren Signals dürfte auf die Acceptorwirkung des TCÄ bzw. auch auf einen unterschiedlichen Lösungsmittelfeffekt zurückgehen. Auch Erwärmen des π -Komplexes bewirkt keine echte Bindungsbildung¹⁷⁾.

Komplexer ist die Situation bei der *Einwirkung von Tetracyanäthylen auf 4*. Eine verdünnte (10^{-2}M) äquimolare CH_2Cl_2 -Lösung ist über Tage unverändert haltbar. Neben den längstwelligen Absorptionsmaxima von **4** wird bei 760 nm eine Charge-transfer-Bande gemessen.

In konzentrierter ($0,75\text{M}$) Lösung bilden sich ausserdem allmählich zwei neue Maxima bei 278 und 267 nm aus. Die Veränderung lässt sich auch NMR.-spektrometrisch (in CDCl_3) verfolgen (s. Fig. 7): die dunkelgrüne Lösung zeigt anfangs das CH_3 -Singulett von **4** bei $\tau = 8,28$; dessen Intensität nimmt rasch im selben Masse ab, wie die Intensität von zwei neuen Singulettten (relative Intensität 1:1) ansteigt: der ursprünglich recht schmale Absorptionsbereich der Phenylprotonen verbreitert sich zusehends, gleichzeitig nimmt das Gemisch eine olivbraune Farbe an. Nach ca. 10 Min. ist **4** zu 70% umgesetzt, nach 30 Min. besteht das Spektrum nurmehr aus einem breiten Multiplett zwischen $\tau = 2,35$ und 3,3 und zwei verbreiterten Singulettten bei $\tau = 7,53$ und 8,62 (Verhältnis 20:3:3).

¹⁷⁾ Lediglich instabile Komplexe mit TCÄ wurden auch von der japanischen Arbeitsgruppe um KITAHARA [39] für das Tetrachlor- und Tetrabrom-di-(*n*-propyl)-calicen gefunden.

Aus der Reaktionslösung konnte kein kristallines Produkt gewonnen werden. Beim Versetzen mit Benzol/Cyclohexan fällt eine dunkelgefärbte Substanz aus, die sich beim Erhitzen allmählich zersetzt, ohne ein klares Schmelzverhalten erkennen zu lassen. Im UV.- und IR.-Bereich werden nur unstrukturierte, unscharfe Absorptionsbanden gemessen. Chromatographie des festen Rückstandes über Kieselgel (in Benzol) liefert 80% der ursprünglich eingesetzten Menge **4** zurück.

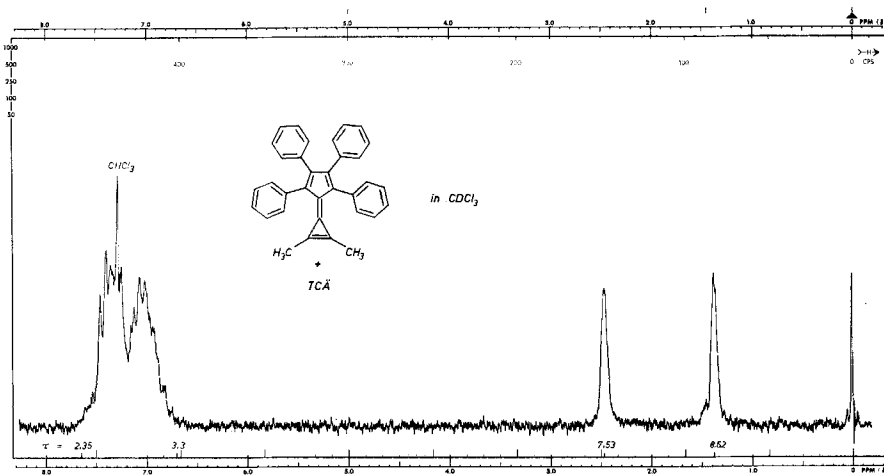
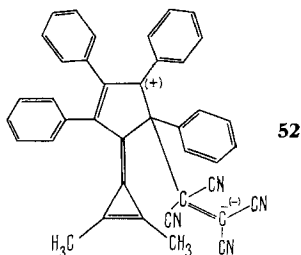


Fig. 7. NMR.-Spektrum (60 MHz) des Adduktes **55**

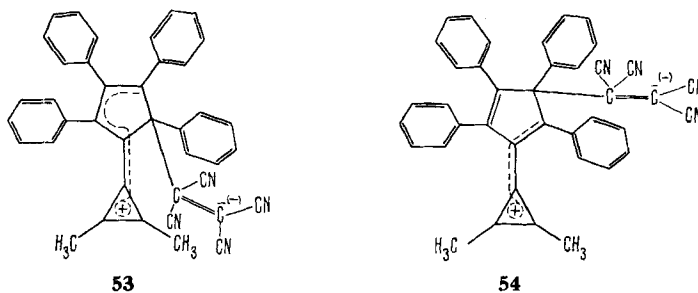
Wegen der Zerfallstendenz des Reaktionsproduktes¹⁸⁾ war eine exakte Strukturbestimmung nicht möglich. Den NMR.-Daten zufolge lassen sich drei Deutungen diskutieren:

1. Die π -Säure greift – wie das Proton – ausschliesslich im Fünfring zu **52** an; die Rotation um die intercyclische Bindung ist so langsam, dass die Methylprotonen magnetisch ungleichwertig sind.

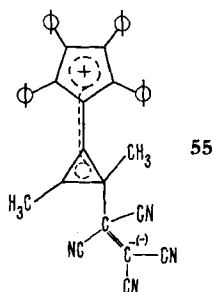


2. TCÄ greift die Stellungen 1 und 2 mit gleicher Wahrscheinlichkeit an; in den Addukten **53** und **54** ist die Rotation der Molekelhälften ausreichend schnell, so dass die beiden Methylgruppen jeweils magnetisch äquivalent sind.

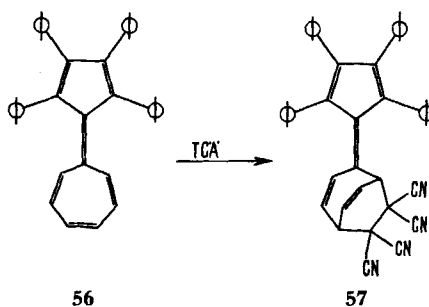
¹⁸⁾ Die TCÄ-Addukte vieler Fulvene (z.B. [40]) und der Sesquifulvalene [22] [41] weisen eine ähnliche Neigung zur Dissoziation auf.



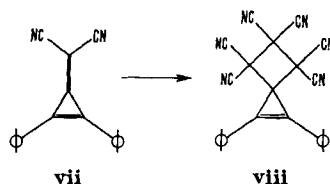
3. Trotz der ungünstigen Polarisierung von **4** addiert sich TCÄ an den Dreiring zum *Ylid* **55**.



Die Nichtäquivalenz der CH_3 -Protonen, die Lage (+0,33 bzw. $-0,76$ ppm gegenüber δ_{CH_3} in **4**) und die relative Intensität (1:1) der CH_3 -Signale sind mit den Strukturen **52**–**54** kaum vereinbar. Zugunsten von **55** spricht zudem der Befund, dass auch im Tetraphenylsesquifulvalen (**56**) sterische Faktoren eine Addition im Fünfring verhindern und die Bildung von **57** erzwingen [22]¹⁹.

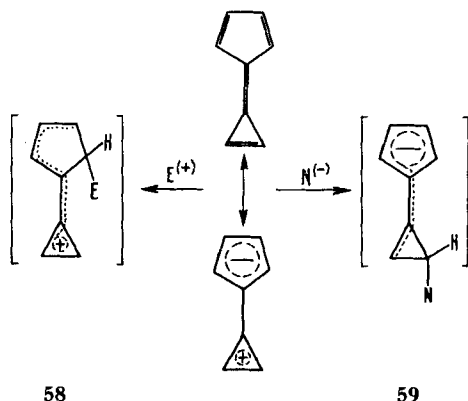


¹⁹ Nach Untersuchungen von BATTISTE [42] reagiert das Triäfulven **vii** mit TCÄ momentan zu einem Produkt der (wahrscheinlichen) Struktur **viii**; vgl. aber *loc. cit.* [28b].

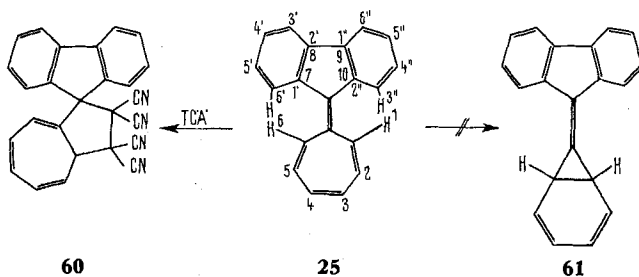


Bemerkungen. – Dem «Calicen» gehen nach Abschätzungen von DAUBEN [17] ca. 50–75% der – ohnedies geringen – mesomeriebedingten Stabilisierung durch Spannungseffekte verloren. Diese sterischen Faktoren und nicht so sehr die grössere Polarität des Grundzustandes [43] dürften im wesentlichen das unterschiedliche Verhalten der Calicene und der analog substituierten Sesquifulvalene bei Cycloadditionsreaktionen verursachen. Daneben sollten die gleichen elektronischen und sterischen Faktoren, die für die grössere Polarität der Calicene verantwortlich sind, auch den elektrophilen Angriff zu **58** bzw. nucleophilen Angriff zu **59** erleichtern.

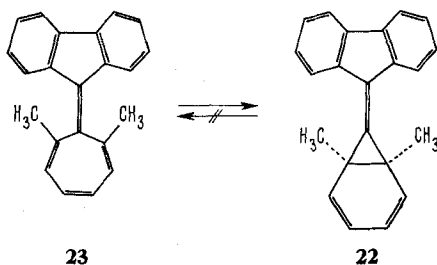
Kommentiert sei auch kurz die Stabilität des Methylen-norcaradiens **22**, des ersten Beispiels, in welchem die bicyclische Struktur ihre Existenz und beachtliche Stabilität einer allzugrossen sterischen Wechselwirkung in der hypothetischen monocyclischen und annähernd planaren Form **23** verdankt.



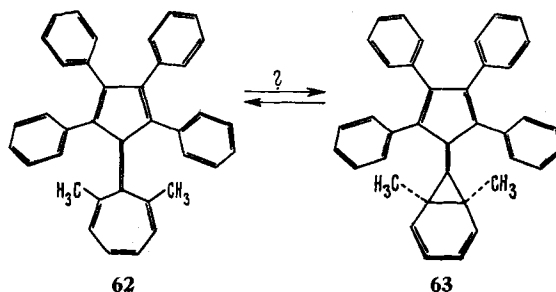
Schon für das Dibenzosesquifulvalen **25** mit Wasserstoffatomen in den Stellungen 1 und 6 muss mit einer beachtlichen sterischen Kompression zwischen H^1 bzw. H^6 und $H^{3'}$ bzw. $H^{6'}$ gerechnet werden, ohne dass diese ausreichte, bei Temperaturen bis -60° den Übergang in die bicyclische Struktur **61** zu erzwingen [41]. Wie das Modell²⁰⁾ erkennen lässt, ist für **23** eine auch nur angenäherte planare Anordnung nicht mehr erreichbar. Die Molekel weicht diesem Zwang nicht durch Verdrillung um die zentrale Achse oder durch Verkantung einiger Bindungen, sondern durch Übergang in das Valenzisomere **22** aus.



²⁰⁾ Zur Konstruktion dieses Modells wurden die auch für **25** eingesetzten Strukturparameter [41] verwendet.



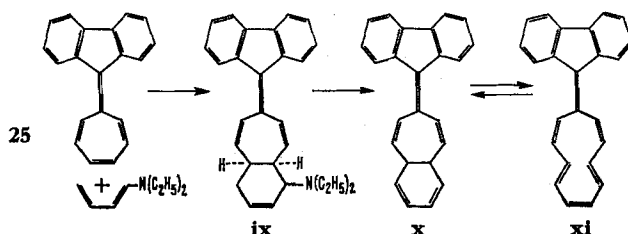
Die Chancen einer nach mässigen Verzerrungen und Wellungen in der Gesamtmolekel noch annähernd ebenen, monocyclischen Anordnung erscheinen für das Tetraphenyl-dimethyl-sesquifulvalen **62** aussichtsreicher, die Existenz eines Gleichgewichtes **62** \rightleftharpoons **63** günstiger. Werden die Phenylreste ca. 60° aus der Molekelebene herausgedreht, so ist die Behinderung durch die Methylgruppen schon weitgehend aufgehoben.



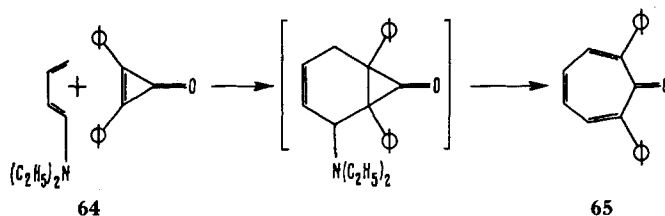
Diese Modellvorstellungen lassen sich jedoch experimentell nicht nachvollziehen. Das Tetraphenylcalicen **4** setzt sich – entgegen **3** – nicht mit Diäthylaminobutadien um²¹⁾.

Hinweisen möchten wir an dieser Stelle noch auf die ganz gleichartige Aufweitung des Diphenylcyclopropenons **64** zum Diphenyltropon **65**, die von BERCHTHOLD & CIABATTONI unabhängig von uns gefunden wurde [46].

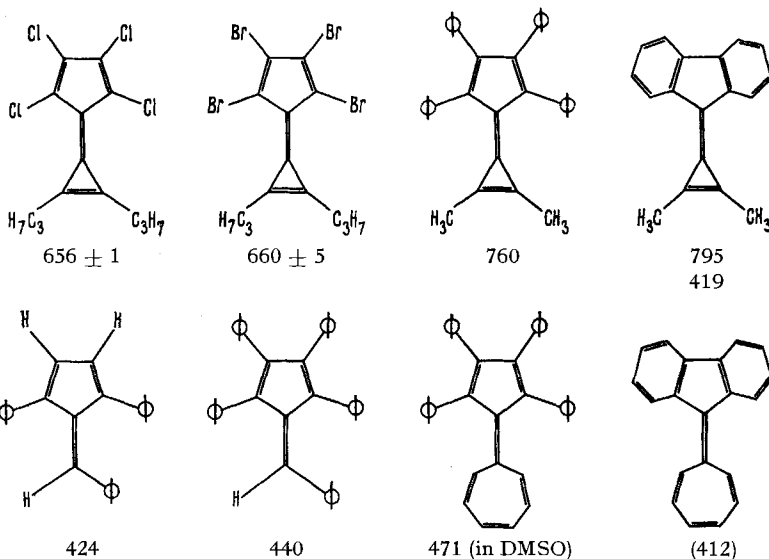
²¹⁾ Auf subtile sterische Einflüsse bei nucleophilen Additionen an Cyclopropene hat BRESLOW schon hingewiesen [44]. Auch das Dibenzosesequifulvalen **25** reagiert nicht mit dem Diäthylaminobutadien; die Absicht war, die Sequenz **3** \rightarrow **20** \rightarrow **22** über ein eventuelles Addukt **ix** zur Synthese des Pentahendecafulvalen-Derivats **xi** bzw. dessen Valenzisomeren **x** heranzuziehen. Die Darstellung dieses von Calicen und zum Sesquifulvalen vinylogem gekreuzt-konjugierten Bindungssystem in Form des 3,8-CH₂-überbrückten Derivates ist uns inzwischen auf anderem Wege gelungen [45].



Über nur sehr kurzzeitig existente CT-Komplexe lagern die Sesquifulvalene **25** und **56** TCÄ zu den Addukten **60** und **57** an; diese sind in stark polaren Lösungsmitteln nicht stabil, sondern zerfallen langsam in ihre Komponenten, so dass die Lage der



λ_{max} (in nm) der CT-Banden von Sesquifulvalenen und Calicenen mit Tetracyanäthylen in CH_2Cl_2



CT-Banden in diesen Medien zuverlässig bestimmt werden kann. Andererseits bilden die gegenüber dienophilen Reagentien wie MSA und ADM sehr viel reaktionsfreudigeren Calicene **3** und **4** mit TCÄ recht stabile Donor-Acceptor-Komplexe, von denen nur der Komplex mit **4** in hoher Konzentration allmählich zur Bindungsbildung führt. Im Einklang mit der durch die Dipolmomentbestimmungen angezeigten grösseren Polarisierbarkeit von **3** und **4** sind die CT-Banden im Vergleich mit den für die Fulvene bzw. Sesquifulvalene gemessenen Maxima stark nach längeren Wellenlängen verschoben (Tabelle).

Die Autoren danken für grosszügige Unterstützung der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 4349).

Experimenteller Teil

Die hier beschriebenen Experimente wurden zum grössten Teil unter Reinstickstoff (99,99%) durchgeführt. – Alle Smp. wurden auf einem KOFLER-Heizblock bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die *Elementaranalysen* führte die analytische Abteilung des Institutes für Makromolekulare Chemie, Freiburg i. Br., aus. Herrn O. WINDISCH sowie Frau H. BERGER möchten wir für ihre stete Hilfsbereitschaft danken.

Für die Messungen der *IR.-Spektren* stand ein PE-221-Spektrometer des Physikalisch-Chemischen Institutes der Universität Freiburg i. Br. zur Verfügung. Frau I. KOCH sei für die zahlreichen Messungen gedankt. – Die *UV.-Untersuchungen* wurden an einem ZEISS-Gerät RPQ 20 AV, die *Massenspektren* mit einem ATLAS-CH4-Gerät registriert.

Bis-pyrazolin 8. 220 mg **3** (1 mMol) werden mit einer Lösung von 3 mMol Diazomethan in 45 ml Äther versetzt und 14 Tage bei 10° im Dunkeln stehen gelassen. **3** geht langsam in Lösung, dafür fallen farblose bis zu mehreren cm lange Nadeln aus. Nach Umkristallisieren aus CCl₄ oder Äthanol erhält man 240 mg **8** (0,76 mMol, entspr. 76% d. Th.). Die Kristalle werden bei 90° milchig trübe und zerfallen ab 125–131° unter heftiger N₂-Entwicklung. Spektren: NMR.: 8 «Fluorenprotonen» bei $\tau = 1,95\text{--}3,0$; 2 sich überlagernde AB-Signalgruppen mit $\tau_{A^1} = 5,21$, $\tau_{B^1} = 5,51$, $J_{A^1B^1} = 20$ Hz und $\tau_{A^2} = 5,42$, $\tau_{B^2} = 5,61$, $J_{A^2B^2} = 20$ Hz; sowie 2 Methylsignale bei $\tau = 9,05$ bzw. 9,70. – UV. s. Fig. 1; λ_{max} (Äthanol) [nm (log ϵ , S = Schulter)]: 328 (2,51); 304 (3,14, S); 294 (3,43, S); 280 (4,09, S); 270 (4,20); 264 (4,16, S); 232 (4,36); 225 (4,43). – IR.: 1555, 1520, 1473, 1462, 1447, 1431, 1425, 1395, 1307, 1256, 1220, 1106, 1074, 965, 931, 766, 745 cm⁻¹. – Massenspektrum: Entsprechend der geringen thermischen Stabilität von **8** ist das M⁺-Signal wenig intensiv (rel. Intensität 11%); daneben lassen sich folgende Pike leicht zuordnen: *m/e* 286 (19%), 271 (12%), 258 (32%), 243 (73%), 229 (48%), 215 (25%), 202 (37%), 190 (100%), 189 (75%), 178 (85%), 165 (65%).

C₂₀H₁₈N₄ (314,4) Ber. C 76,40 H 5,77 N 17,82% Gef. C 76,37 H 5,91 N 17,97%

Thermolyse bei 140° (bis Ende der Gasentwicklung) sowie Photolyse von **8** (Vycor-Filter, HPK-125-Watt-Lampe, Äther, 0°) liefern dasselbe (UV., NMR.) Gemisch aus mehreren Komponenten, die sich chromatographisch zwar weitgehend auftrennen lassen, jedoch instabil sind und deshalb nicht weiter analysiert wurden.

1,6-Dimethyl-2-diäthylamino-bicyclo[4,1,0]hepten-(3-yliden-(7)-fluoren (20). 1,58 g **3** (6,85 mMol) werden in 60 ml abs. Benzol mit 1,3 g 1-Diäthylaminobutadien [19] (10,4 mMol) 30 Std. bei 90° rückfließend gekocht. Die dunkelrote Lösung wird mit ca. 100 ml Äther und der gleichen Menge 2N HCl versetzt, das ausgefallene *Hydrochlorid 21* (X⁻ = Cl⁻) abgesaugt und über P₂O₅ im Vakuum getrocknet: 1,95 g (5,0 mMol; 73%).

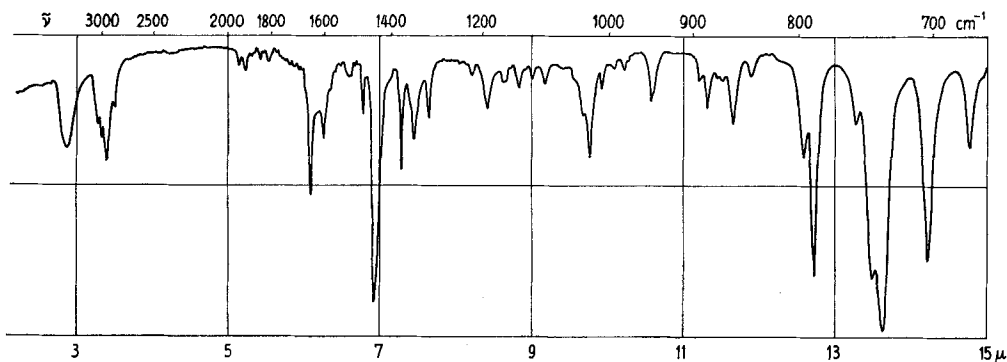
Der Aufschlammung von 390 mg Hydrochlorid in einem Gemisch Äther/Wasser setzt man 1 N NaOH bis zur deutlich alkalischen Reaktion zu und extrahiert die Lösung sorgfältig mit Äther. Der Ätherrückstand lässt sich aus Äthanol umkristallisieren: 210 mg (0,59 mMol; 52,9%) farblose, im Bereich von 177–189° schmelzende *Kristalle von 20*, deren Schmelzverhalten sich auch nach mehrfachem Umkristallisieren nicht ändert. Spektren: NMR. s. Fig. 2. – UV. s. Fig. 1; λ_{max} (CH₃CN) [nm (log ϵ , S = Schulter)]: 316 (4,23); 303 (4,18); 285 (4,19); 276 (4,13, S); 264 (4,06, S); 258 (4,57); 250 (4,37); 230 (4,57). – Massenspektrum: Die wichtigsten Signale finden sich bei *m/e* 355 (M⁺), 282 (M⁺ – HN(C₂H₅)₂), 267, 252, 239, 230, 215, 202, 190, 178, 165 (Fluorenyl-Kation).

C₂₆H₂₉N (355,5) Ber. C 87,84 H 8,22 N 3,94% Gef. C 88,00 H 8,42 N 4,15%

1,6-Dimethyl-bicyclo[4,1,0]heptadien-(2,4-yliden-(7)-fluoren (22). Das Amin **20** oder dessen rohes Hydrochlorid wird in CF₃CO₂H gelöst. Nach Einengen lässt sich aus dem teerigen Rückstand bei 160–180° 0,1 Torr **22** heraussublimieren. Aus Äthanol fällt **22** in Form farbloser, fester Rauten an, Smp. 208–209°; Ausbeute 45–50%, bezogen auf rohes Hydrochlorid. Spektren: NMR. s. Fig. 2. – UV. s. Fig. 1; λ_{max} (CH₃CN) [nm (log ϵ , S = Schulter)]: 325 (3,96, S); 313 (4,03); 297 (4,02); 279 (4,20); 267 (4,23); 258 (4,53); 249 (4,51); 231 (4,71). – IR. s. Fig. 8. – Massenspektrum: *m/e* 282 (M⁺, 375%); 267 (91%), 252 (100%), 239 (32%), 226 (18%), 203 (44%), 202 (45%), 189 (38%), 165 (25%).

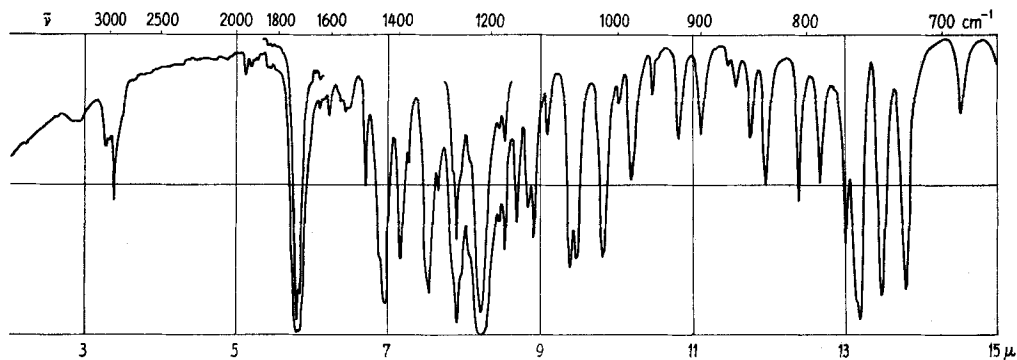
C₂₂H₁₈ (282,4) Ber. C 93,57 H 6,43% Gef. C 92,77 H 6,77%

Beim Zusammengeben äquimolarer Mengen von **22** und TCÄ (frisch sublimiert), jeweils in CH₂Cl₂ gelöst, tritt momentan eine kornblumenblaue Färbung auf (λ_{max} 580 nm (CH₂Cl₂); 545 nm (Cyclohexan)). Nach Abziehen des Lösungsmittels werden die Komponenten quantitativ zurückgewonnen.

Fig. 8. IR.-Spektrum (in KJ) von **22**1639, 1597, 1475, 1445, 1372, 1342, 1307, 1025, 894, 786, 741, 733, 703, 676 cm^{-1}

Oxydation von 22. – In die auf -15° gekühlte Lösung²²⁾ von 93 mg **22** (0,33 mMol) in 75 ml abs. Essigester leitet man 15 Min. einen O_3 -haltigen O_2 -Strom (ca. 0,85 mMol $\text{O}_3/\text{Min.}$) ein. Nach Erwärmen auf 20° wird mit einer Lösung von 2 g Soda und 2 ml H_2O_2 (30-proz.) in 75 ml Wasser versetzt, der Essigester abgedampft und die wässrige Phase anschließend mehrmals mit Chloroform extrahiert. Aus der CHCl_3 -Lösung lassen sich nach Sublimation und Kristallisation aus Äthanol 31 mg (52%) *Fluorenon* gewinnen.

1,2-Dimethyl-triphenylen-3,4-dicarbon säure-dimethylester (30). Die O_2 -freie Lösung von 92 mg **3** (0,4 mMol) und 142 mg Acetylcendicarbon säure-dimethylester (1,0 mMol) in 10 ml abs. Benzol wird 20 Std. rückfließend gekocht. Der nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigen Esters verbleibende Rückstand ergibt aus Äthanol 108 mg (0,29 mMol; 72%) farblose Nadeln vom Smp. $173\text{--}174^\circ$. Spektren: NMR. (60/100 MHz) s. Fig. 3: $\tau = 1,44$ (D ; $J = 7,8$ Hz; H^8 , H^9), $\tau = 1,70$ (D ; $J = 8,0$ Hz; H^6), $\tau = 1,96$ (D ; $J = 8,0$ Hz; H^{12}), $\tau = 2,2\text{--}2,6$ (M ; H^6 , H^7 , H^{10} , H^{11}); $\tau = 5,99$ und $6,13$ (OCH_3 -Singulette); $\tau = 7,19$ und $7,50$ (CH_3 -Singulette). – UV. s. Fig. 4; λ_{max} (Äthanol [nm (log ϵ , $S =$ Schulter)]): 360 (2,88); 345 (3,11); 310 (3,94, S); 291 (4,30, S); 274 (4,81); 267 (4,76, S). – IR. s. Fig. 9. – Massenspektrum: m/e 372 (M^+ , 100%); 341 ($M^+ - \text{CH}_3\text{O}$, 58%), 340 ($M^+ - \text{CH}_3\text{OH}$, 60%), 325 (46%), 282 ($M^+ - \text{CH}_3\text{OCO} - \text{CH}_3\text{O}$, 73%), 254 ($M^+ - 2 \text{CH}_3\text{OCO}$, 56%), 239 ($M^+ - 2 \text{CH}_3\text{OCO} - \text{CH}_3$, 61%), 226 ($M^+ - 2 \text{CH}_3\text{OCO} - 2 \text{CH}_2$, 16%).

$$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_4 \quad (372,4) \quad \text{Ber. C } 77,40 \quad \text{H } 5,41\% \quad \text{Gef. C } 77,42 \quad \text{H } 5,51\%$$
Fig. 9. IR.-Spektrum (in KJ) des Adduktes **30**1724, 1712, 1605, 1553, 1493, 1454, 1437, 1395, 1326, 1266, 1217, 1172, 1151, 1131, 1122, 1065, 1056, 1019, 981, 925, 900, 850, 837, 807, 789, 769, 758, 742, 724, 688 cm^{-1}

²²⁾ Bei tieferen Temperaturen (-50 bis -80°) tritt keine Reaktion ein.

1,2-Dimethyl-5,6,7,8-tetraphenyl-naphtalin-3,4-dicarbonsäure-dimethylester (39). 217 mg **4** (0,5 mMol) und 213 mg ADM (1,5 mMol) werden in 10 ml abs. Toluol 30 Std. auf 120° erhitzt. Das Rohprodukt lässt sich an einer Kieselsäule (3 cm Ø) auftrennen: Benzol eluiert zuerst 81 mg (37,3% der eingesetzten Menge) an **4**, sodann 15 mg des Allenketons (6,7%); Essigester schliesslich 163 mg (56,4%) des Adduktes **39**. Aus Äthanol farblose Kristalle, Smp. 238–242°. Spektren: NMR. s. Fig. 3 (CDCl₃): Phenylprotonen bei $\tau = 2,85$ (S, 10 H) und $\tau = 2,93$ – $3,42$ (M, 10 H); OCH₃-Signale bei $\tau = 6,12$ (S, 3 H) und $6,83$ (S, 3 H); CH₃-Signale bei $\tau = 7,67$ (S, 3 H) und $8,12$ (S, 3 H). – UV. s. Fig. 4; λ_{max} (Dioxan) [nm (log ϵ , S = Schulter)]: 331 (4,05); 288 (4,19, S); 260 (4,74). – IR. s. Fig. 10. – Massenspektrum: Intensive Signale bei m/e 576 (M⁺, 81%), 516 (M⁺ – HCO₂CH₃, 42%), 485 (M⁺ – HCO₂CH₃ – OCH₃, 100%), 458 (M⁺ – 2 CH₃OCO, 22%), 442 (9%), 379 (9%), 365 (15%), 258 (7%), 242,5 (9%).

C₄₀H₃₂O₄ (576,7) Ber. C 83,31 H 5,59% Gef. C 83,10 H 5,87%

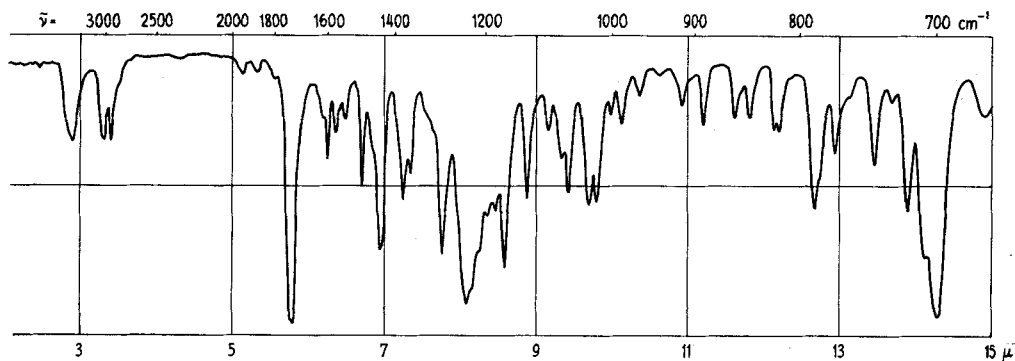


Fig. 10. IR.-Spektrum (in KJ) des Adduktes **39**

1736, 1724, 1597, 1570, 1538, 1490, 1441, 1379, 1287, 1238, 1164, 1126, 1060, 1031, 1020, 788, 719, 708, 699 cm⁻¹

3,4-Dimethyl-1,2-dihydrotriphenylen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (42). 230 mg **3** (1,0 mMol) und 150 mg MSA (1,5 mMol) werden in 10 ml abs. O₂-freiem Benzol 36 Std. bei 100° Badtemperatur gehalten, wobei **3** langsam in Lösung geht. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein öliges, nur schwer kristallisierendes Rückstand. Dazu wird zuerst mit Dioxan angerieben und schliesslich Äther zugesetzt. Das Rohprodukt schmilzt bei 195–203°, nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 198–203°. Ausbeute an analysenreinem Produkt 161 mg (0,49 mMol; 49,2%). Spektren: NMR. s. Fig. 5: $\tau = 1,05$ – $2,6$ (M, 8 arom. H); $\tau = 4,96$ (D, J = 9 Hz, H¹), $\tau = 6,03$ (DQ, J₁ = 9 Hz,

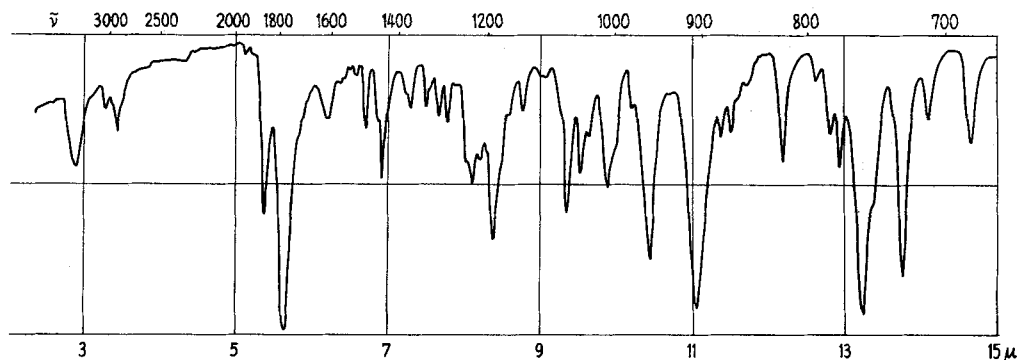


Fig. 11. IR.-Spektrum (in KJ) des Anhydrids **42**

1859, 1776, 1613, 1492, 1445, 1235, 1195, 1070, 959, 905, 755, 727 cm⁻¹

$J_2 = 1 \text{ Hz, H}^2$; $\tau = 7,7$ ($D, J = 1 \text{ Hz, 3 H}$) und $\tau = 7,91$ ($S, 3 H$). – UV. s. Fig. 6; λ_{max} (Dioxan) [nm (log ϵ , $S = \text{Schulter}$): 397 (2,39); 375 (2,47, S); 363 (2,88, S); 335 (4,03, S); 324 (4,11); 312 (3,99, S); 284 (4,28); 273 (4,44); 264 (4,52); 248 (4,58). – IR. s. Fig. 11. – Massenspektrum: m/e 328 (M^+ , 265%); 256 ($M^+ - C_2O_3$, 360%); 241 ($M^+ - C_2O_3 - CH_3$, 150%), 239 ($M^+ - C_2O_3 - CH_3 - H_2$, 175%), 226 ($M^+ - C_2O_3 - 2 CH_3$, 27%).

$C_{22}H_{16}O_3$ (328,4) Ber. C 80,47 H 4,91% Gef. C 80,28 H 4,96%

Bis-Anhydrid 43. 55 mg **42** (0,17 mMol) und 49,5 mg MSA (0,50 mMol) werden in 5 ml abs. Toluol 15 Std. auf 120° erhitzt. Mehrmaliges Umkristallisieren des beim Abkühlen anfallenden Reaktionsgemisches aus CH_3CN ergibt 43 mg (0,1 mMol; 60%) des Bis-Adduktes **43** in Form grober farbloser Kristalle. Smp. $305\text{--}307^\circ$ (sublimiert ab 270° langsam ab). (Die Mutterlauge enthält nach Ausweis des NMR.-Spektrums noch vorwiegend **42**.) Spektren: NMR. s. Fig. 5; $\tau = 1,55\text{--}2,85$ (M , 8 H im Verhältnis 2:1:1:4); AB -Signal bei $\tau = 5,82$ (D , 1 H) und $6,48$ (D , 1 H) ($J = 8,5 \text{ Hz}$), $7,81$ (S , 3 H) und $8,04$ (S , 3 H). – UV. s. Fig. 6; λ_{max} (CH_3CN) [nm (log ϵ , $S = \text{Schulter}$): 335 (3,18, S); 321 (3,80, S); 315 (3,89, S); 303 (4,05); 295 (4,04); 282 (3,89, S); 262 (4,54); 253 (4,50); 246 (4,37); 237 (4,26, S). – IR. s. Fig. 12. – Massenspektrum: Bemerkenswerte Signale bei m/e 426 (M^+ , 17%), 328 ($M^+ - \text{MSA}$, 19%), 256 (100%), 241 (45%), 239 (50%), 229 (10%), 226 (11%), 215 (8%), 203 (5%).

$C_{26}H_{18}O_8$ (426,4) Ber. C 73,23 H 4,26% Gef. C 73,17 H 4,44%

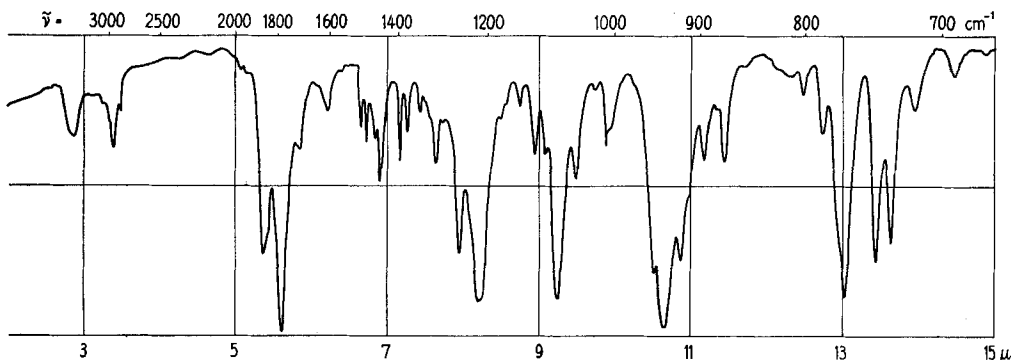


Fig. 12. IR.-Spektrum (in KJ) des Bis-Anhydrids **43**

1866, 1783, 1709, 1610, 1501, 1488, 1462, 1449, 1397, 1377, 1310, 1258, 1220, 1094, 951, 940, 921, 768, 745, 734 cm^{-1}

Zur direkten Darstellung von **43** wird **3** mit ca. doppeltem Überschuss an MSA in abs. Toluol gekocht (Badtemperatur 120°). Sobald **3** weitgehend umgesetzt ist (bei 3 mMol **3** ca. 20 Std.) zieht man das Toluol ab und setzt $CHCl_3$ zu, dabei fällt das schwerlösliche **43** aus. Dieses ist nach Umkristallisieren aus CH_3CN identisch mit dem aus **42** hergestellten Bis-Addukt (Smp. NMR., IR., UV.).

Umwandlung von 42 über 45 in 30. 80 mg **42** werden zusammen mit 95 mg Pd/C (10-proz.) in 10 ml Trichlorbenzol unter CO_2 -Atmosphäre 10 Std. bei 140° Badtemperatur gehalten. Das nach Entfernen des Katalysators und des Lösungsmittels zurückbleibende Öl (*rohes 45*) wird langsam fest und lässt sich aus Dioxan umkristallisieren. Eine zusätzlich bei 250° (0,1 Torr) sublimierte Probe schmilzt bei $310\text{--}312^\circ$.

Wegen der unzulänglichen Löslichkeit in geeigneten Lösungsmitteln wurde auf eine NMR.-Analyse verzichtet. Gestützt wird die Struktur **45** durch das Massenspektrum, vor allem durch die Pike m/e 326 (M^+ , 100%), sowie 254, 253, 252 (etwa 25%), 239 (38%), 226 (8%), die auch beim Zerfall der anderen Dimethyltriphenylene beobachtet wurden. – Das IR.-Spektrum von **45** zeigt CO-Banden bei 1815 und 1758 cm^{-1} . In Dioxan werden nachstehende UV.-Maxima (nm) registriert: 397, 377, 358, 323 (S), 310 (S), 287, 277 (S), 256.

5 mg **45** werden in 5 ml heissem Methanol aufgenommen, mit 10 ml einer ätherischen Diazomethan-Lösung versetzt und 2 Tage lang bei 20° gerührt. Geringe Anteile eines flockigen Nieder-

schlages werden verworfen; **30** (3 mg) kristallisiert nach Einengen aus dem Filtrat aus; Smp. 173–174°. Misch-Smp., UV.- und IR.-Spektrum bestätigen die Identität mit dem oben beschriebenen Produkt **30**.

3,4-Dimethyl-5,6,7,8-tetraphenyl-1,2-dihydronaphthalin-1,2-dicarbonsäureanhydrid (**48**). 326 mg **4** (0,75 mMol) und 220 mg MSA (2,25 mMol) werden in 15 ml O₂-freiem Benzol 30 Std. lang bei 100° Badtemperatur gehalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der feste Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen und bis zur beginnenden Trübung mit Äther versetzt. **48** kristallisiert beim Stehen langsam in schwach gelblichen Kristallen aus: 306 mg (0,58 mMol; 77%) vom Smp. (aus Dioxan/Äther) 201–202°. Spektren: NMR. s. Fig. 5; $\tau = 2,45\text{--}3,15$ (*M*, 20 H), 5,42 (*D*, 7 Hz, 1 H), 6,87 (*D*, 7 Hz, 1 H), 8,35 (*Q*, *J* = 1,5 Hz, 3 H) und 8,80 (*Q*, *J* = 1,5 Hz, 3 H). – UV. s. Fig. 6; λ_{\max} (Dioxan) [nm (log ϵ), *S* = Schulter]: 344 (3,78); 275 (4,27, *S*); 246 (4,43). – IR. s. Fig. 13. Massenspektrum: Bedeutsame Signale bei *m/e* 532 (*M*⁺, 73%), 517 (17%), 504 (14%), 460 (*M*⁺ – C₂O₃, 22%), 445 (46%), 434 (*M*⁺ – MSA, 100%). Die Signale zeigen deutlich, dass die Eliminierung von MSA gegenüber der Abspaltung von [CO + CO₂] begünstigt ist. Ein intensives Signal bei *m/e* 98 wird gefunden.

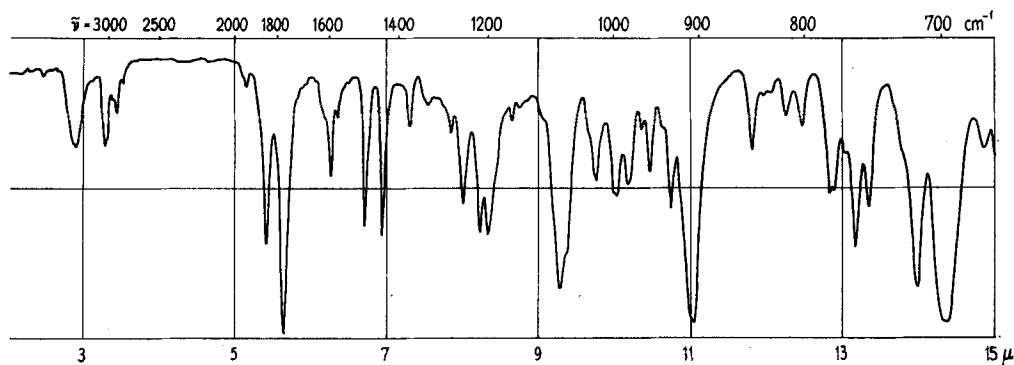


Fig. 13. IR.-Spektrum (in KJ) des Anhydrids **48**

1845, 1770, 1597, 1490, 1441, 1250, 1215, 1199, 1079, 932, 906, 781, 776, 760, 750, 715, 696 cm⁻¹

SUMMARY

Cycloaddition reactions of 5,6-dimethyl-1,2,3,4-dibenzo- and 5,6-dimethyl-1,2,3,4-tetraphenyl-calicene with diazo compounds, with dienes, and with dienophilic reagents are described.

Laboratoire de Chimie organique,
Université de Lausanne
Chemisches Laboratorium
der Universität Freiburg i. Br.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. PRINZBACH & U. FISCHER, *Helv. 50*, 169 (1967).
- [2] R. HUISGEN, R. GRASHEY & J. SAUER, «Cycloaddition Reactions of Alkenes», in «The Chemistry of Alkenes» (S. PATAI, Ed.), Interscience Publ. (New York 1964).
- [3] U. FISCHER, Dissertation Universität Freiburg, i. Br. 1966.
- [4] K. B. WIBERG & W. J. BARTLEY, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 6375 (1960); s. auch G. L. CLOSS, «Cyclopropenes», in «Advances in Alicyclic Chemistry» (H. HART & G. J. KARABATSOS, Ed.), Academic Press, New York 1966.
- [5] S. z. B. D. E. MCGREER, N. V. K. CHIU, M. G. VINJE & K. C. K. WONG, *Canad. J. Chemistry* **43**, 1387, 1396, 1405 (1965); TH. V. VAN AUKEN & K. L. RINEHART, JR., *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3736 (1962); R. J. CRAWFORD, A. MISHRA & R. J. DUMMEL, *ibid.* **88**, 3959 (1966).

- [6] M. B. ROBIN, R. R. HART & N. A. KUEBLER, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1564 (1967).
- [7] R. C. COOKSON, T. A. CRABB, J. J. FRANKEL & J. HUDEC, *Tetrahedron, Suppl.* **7**, 355 (1966).
- [8] U. FISCHER & H. PRINZBACH, nicht publiziert.
- [9] J. A. POPLER, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, «High-resolution Nuclear Magnetic Resonance», McGraw Hill Co., 247 (New York 1959).
- [10] R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **75**, 604 (1963).
- [11] P. T. IZZO & A. S. KENDE, *Chemistry & Ind.* **1964**, 839.
- [12] TH. EICHER & A. HANSEN, *Tetrahedron Letters* **1967**, 1169.
- [13] S. G. COHEN, S. H. HSIAO, E. SAKLAD & C. H. WANG, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2661, 4400 (1957).
- [14] C. G. OVERBERGER *et al.*, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 2662 (1957), **80**, 2317 (1958).
- [15] H. PRINZBACH & U. FISCHER, *Chimia* **20**, 156 (1966).
- [16] H. PRINZBACH, U. FISCHER & R. CRUSE, *Angew. Chem.* **78**, 268 (1966).
- [17] H. J. DAUBEN, Privatmitteilung.
- [18] E. D. BERGMANN *et al.*, *Bull. Soc. chim. France* [5] **78**, 702 (1951).
- [19] S. HÜNIG & M. KAHANEK, *Chem. Ber.* **90**, 238 (1957); C. A. GROB, M. OHTA, E. RENK & A. WEISS, *Helv.* **41**, 1191 (1958).
- [20] H. GÜNTHER & H. H. HINRICHS, *Tetrahedron Letters* **1966**, 787; G. MAIER, *Angew. Chem.* **79**, 446 (1967).
- [21] N. JONATHAN, S. GORDON & B. P. DAILEY, *J. chem. Physics* **36**, 2443 (1962); T. J. BATTERHAM, L. TSAI & H. ZIFFER, *Austral. J. Chemistry* **17**, 163 (1964); R. H. MARTIN, N. DEFAY & F. GEERTS-EVRARD, *Tetrahedron* **20**, 1495, 1505 (1964); **21**, 2421, 2435 (1965).
- [22] H. PRINZBACH, D. SEIP & G. ENGLERT, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 57 (1966).
- [23] R. B. WOODWARD & R. HOFFMANN, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2046 (1965).
- [24] E. CIGANEK, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1458 (1967).
- [25] K. D. BARTLE, H. HEANEY, D. W. JONES & P. LEES, *Spectrochim. Acta* **22**, 941 (1966).
- [26] A. S. KENDE & P. T. IZZO, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4162 (1965).
- [27] E. D. BERGMANN & I. AGRANAT, *Israel. J. Chemistry* **5**, 197 (1966).
- [28] a) M. FRANCK-NEUMANN, *Tetrahedron Letters* **1966**, 341; vgl. auch b) J. CIABATTONI & E. C. NATHAN, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 3081 (1967).
- [29] J. I. BRAUMAN, L. E. ELLIS & E. E. VAN TAMELEN, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 846 (1966); L. SKATTEBOL, *Tetrahedron* **23**, 1107 (1967).
- [30] H. H. STECHL, *Chem. Ber.* **97**, 2681 (1964); N. OBATA & I. MORITANI, *Tetrahedron Letters* **1966**, 1503; C. DE BOER & R. BRESLOW, *ibid.* **1967**, 1033; H. DÜRR, *ibid.* **1967**, 1649.
- [31] V. BALASUBRAMANIAN, *Chem. Reviews* **66**, 567 (1966).
- [32] W. DILTHEY, I. THEWALT & O. TRÖSKEN, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **67**, 1959 (1934); s. auch J. SAUER, *Angew. Chem.* **78**, 233 (1966).
- [33] H. PRINZBACH, R. KITZING & H. ACHENBACH, in Vorbereitung.
- [34] H. PRINZBACH, R. KITZING, E. DRUCKREY & H. ACHENBACH, *Tetrahedron Letters* **1956**, 4265; R. KITZING & H. PRINZBACH, *Chimia* **20**, 444 (1966).
- [35] L. F. FIESER & L. M. JOSHEL, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2958 (1939).
- [36] H. E. ZIMMERMANN & R. M. PAUFLER, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 1514 (1960).
- [37] R. CRIEGEE, «Oxidations with Lead Tetraacetate», in «Oxidation in Organic Chemistry» (K. B. WIBERG, Ed.), Academic Press (New York 1965).
- [38] G. PHILIPPOSIAN, Diplomarbeit, Universität Lausanne 1966.
- [39] Y. KITAHARA, I. MURATA, M. UENO, K. SATO & H. WATANABE, *Chem. Commun.* **1966**, 180.
- [40] G. KRESZE, S. RAU, G. SABELUS & H. GOETZ, *Liebigs Ann. Chem.* **648**, 57 (1961).
- [41] H. PRINZBACH, D. SEIP, L. KNOTHE & W. FAISS, *Liebigs Ann. Chem.* **698**, 34 (1966).
- [42] M. A. BATTISTE, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 942 (1964).
- [43] H. PRINZBACH & E. WOISCHNIK, unveröffentlicht.
- [44] R. BRESLOW & P. DOWD, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 2729 (1963).
- [45] H. PRINZBACH & L. KNOTHE, *Angew. Chem.* **79**, 620 (1967).
- [46] J. CIABATTONI & G. A. BERCHTOLD, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 1404 (1967).