

Synthese und ¹H-NMR-Analyse von Triafulvalen-Vorstufen¹⁾

von Rolf Huwyler²⁾, Xiaoming Li³⁾, Peter Bönzli und Markus Neuenschwander*

Departement für Chemie und Biochemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

Synthesis and ¹H-NMR Analysis of Triafulvalene Precursors

An attractive concept for the synthesis of triafulvalene (**1**) by *retro-Diels-Alder* reaction (*RDA* reaction) of precursors **4** and **5** is presented. Both precursors are available in two steps by dibromocarbene addition to dibenzobarrele (**8** → **9**) and barrele (**10** → **11**), followed by CuCl₂-induced formal 'carbene dimerization' (**9** → **4** and **11** → **5**, respectively). Thermal-fragmentation experiments of triafulvalene precursor **4** were unsuccessful, mainly due to the very low volatility of **4**. Spectral parameters of the complex ¹H-NMR spectrum of 3,3'-bi(tricyclo[3,2,2,0^{2,4}]nona-6,8-dienylidene) (**5**) have been determined by analysis of subspectra generated by selective H,H-decoupling experiments followed by iteration/simulation sequences.

1. Einleitung. – Triafulvalen ist als kleinstes Glied der Reihe der Fulvalene [3] eine hochgespannte Verbindung, deren Energie nach *ab-initio*-Berechnungen um rund 65 kJ/mol höher liegt als diejenige von 1,2-Dehydrobenzol [4], und die sich durch stark alternierende Bindungslängen auszeichnet [4][5]. Es erstaunt deshalb nicht, dass der Grundkörper **1** bis heute weder isoliert noch spektroskopisch nachgewiesen worden ist. Immerhin sind in den letzten Jahren zwei aussichtsreiche Triafulvalen-Vorstufen **2** [6] und **3** [4] synthetisiert und untersucht worden⁴⁾, doch schlugen bislang alle Versuche zur Generierung von Triafulvalen (**1**) fehl: So können die PhS-Gruppen von **2** oxidativ oder durch Alkylierung in gute Abgangsgruppen umgewandelt werden, welche sich jedoch bei den erforderlichen tiefen Temperaturen nicht eliminieren lassen [7]. Andererseits entsteht bei der thermischen Fragmentierung von **3** in der Gasphase vor allem Triptycen (nebst Spuren von Anthracen und Hex-3-en-1,5-dien), da die Cyclopropan-Ringe von **3** unter den Pyrolyse-Bedingungen eine Ringöffnung erleiden.

Ein anderer Synthesepfad geht von den bisher unbekanntem *retro-Diels-Alder*-Vorstufen⁵⁾ **4** und **5** aus (*Schema 1*), welche ausgehend von Dibenzobarrelen bzw. Barrelen zugänglich sein könnten. Er basiert auf der plausiblen Annahme, dass die Energiebilanz der *RDA*-Reaktion **4** → **1** + **6** bzw. **5** → **1** + **7** deshalb akzeptabel ausfällt, weil neben der energiereichen nichtbenzoiden Verbindung **1** gleichzeitig eine energiearme benzoide Verbindung gebildet wird. Tatsächlich sind in der Literatur mehrere erfolgreiche Versuche beschrieben, bei welchen durch Thermolyse unter

¹⁾ 20. Mitteilung über Kupplungsreaktionen. 19. Mitteilung: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

³⁾ SNF-Postdoktorand 1996–1999.

⁴⁾ Verbindung **3** ist bereits seit 1979 bekannt [8], doch wurden eingehende Untersuchungen zur 'Flash'-Vakuum-Pyrolyse von **3** erst 1993 durchgeführt [4].

⁵⁾ Im folgenden wird *retro-Diels-Alder* durch *RDA* abgekürzt.

fer-Verfahren nach *Makosza* und *Fedorynski* [20] mit 44% Ausbeute hergestellt werden [21] und hat sich bereits als zentrale Zwischenstufe zur Synthese von Triafulven [22] und Calicen-Vorstufen [23] bewährt. Dabei hat sich gezeigt, dass der (Br/Li)-Austausch an **9** mittels BuLi bei -95° leicht realisiert werden kann, was die Chance für eine Übergangsmetall-katalysierte formale ‘Carben-Dimerisierung’ [14][1] erhöht. Tatsächlich ist es gelungen, das hochsubstituierte Bi(cyclopropyliden) **4** durch Umsetzung einer Lösung von **9** in THF bei -95° mit BuLi und Spuren von FeCl_3 (statt CuCl_2) in einfacher Eintopfreaktion mit 25% Ausbeute zu synthetisieren⁶⁾.

Aufgrund der Schwerflüchtigkeit des Bi(cyclopropylidens) **4** erwiesen sich die Methoden der klassischen Gasphasen-Pyrolyse [24][25] als ungeeignet⁷⁾. Teilerfolge liessen sich einzig mit der Methode der ‘Flash-Vacuum-Spray-Pyrolyse’ [27] erzielen, bei welcher eine Lösung der Verbindung durch eine Kapillare in das Pyrolyse-Rohr gesprayed wird, wobei ein Aerosol entsteht⁸⁾. Bei der Pyrolyse von **4**⁸⁾ konnten im Pyrolysat einige mg Anthracen nachgewiesen werden, doch scheiterten bisher Versuche zur Identifizierung von **1** oder von abgefangenen Cycloaddukten.

3. Synthese der Triafulvalen-Vorstufe 5. – Zweifellos ist 3,3'-Bi(tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dienyliden) (**5**) im Rahmen des präsentierten Konzepts (*Schema 1*, unten) eine sehr attraktive Triafulvalen-Vorstufe: Die Verbindung ist wesentlich flüchtiger als **4** und damit besser geeignet für Gasphasen-Pyrolysen. Bei der angestrebten RDA-Reaktion wird nebst Triafulvalen (**1**) Benzol gebildet, was nicht nur den NMR-spektroskopischen Nachweis von **1** erleichtert, sondern auch ermöglicht, **1** bei tiefer Temperatur in einer Benzol-Matrix abzuschrecken. Zudem sollte die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion $5 \rightarrow 1 + 2$ **7** niedriger liegen als diejenige des Prozesses $4 \rightarrow 1 + 2$ **6**. Und schliesslich dürfte Benzol nicht in der Lage sein, mit Triafulven nach dem Abschrecken Cycloadditionen einzugehen, was bei Anthracen nicht völlig ausgeschlossen ist.

Demgegenüber ist Barrelen (**10**) präparativ nicht einfach zugänglich, obwohl mehrere mehrstufige Synthesen von **10** beschrieben worden sind [28–31]. Wir verwendeten eine modifizierte Vorschrift des Verfahrens von *Jefford et al.* [31], welche es erlaubte, **10** in 5–10-g-Quantitäten herzustellen. Bei der Dibromocarbon-Addition an $10 \rightarrow 11$ waren aufgrund von Vorversuchen nach *Seyferth et al.* [17] Schwierigkeiten zu erwarten, doch führt das Phasentransfer-Verfahren nach *Makosza* [19] mit überraschend hohen Ausbeuten (80%) zu **9**. Auch die abschliessende CuCl_2 -induzierte ‘Carben-Dimerisierung’ [14][1] von **11** zu **5** liess sich unter Standard-Bedingungen⁹⁾ mit mässigen Ausbeuten (23%) realisieren. Damit ermöglicht die

6) Die Reaktion $9 \rightarrow 4$ wurde bereits in [14] in einer Tabelle zusammen mit zahlreichen Anwendungsbeispielen der ‘Carben-Dimerisierung’ kurz erwähnt.

7) Hauptproblem ist das Einbringen der extrem schwerflüchtigen und auch recht schwerlöslichen Verbindung **4** ($M \text{ C}_{34}\text{H}_{24}$) in die Gasphase. So erwiesen sich die von uns beschriebenen Apparaturen ([22], p. 2108) und ([26], p. 1114) als ungeeignet.

8) Wir verwendeten Lösungen von 20 mg **4** in 8 ml THF.

9) Die ‘Carben-Dimerisierung’ ist sehr stark von den Reaktionsbedingungen abhängig [14]. Es wurden die von *Borer* [32] optimierten Reaktionsparameter gewählt.

Sequenz **10** → **11** → **5** ausgehend von Barrelen (**10**) einen präparativ einfachen Zugang zum gespannten Triafulvalen-Vorläufer **5**.

4. ¹H-NMR-Analyse von 5. – Die spektroskopischen Daten sind mit der Struktur von **5** in Übereinstimmung. Im Massenspektrum liegt das Molekül-Ion wie erwartet bei m/z 232. Dabei sind die Prozesse ($[M - 78]^+$) und ($[M - 1 - 78]^+$) wichtige Fragmentierungen, wobei auch das Fragment mit m/z 76 (welches formal der Abspaltung von zwei Benzol-Ringen entspricht) zu erkennen ist. Allerdings bildet das Ion der Masse 91 den Basispeak. Die Absorptionen des IR-Spektrums liegen in den erwarteten Bereichen (tragen allerdings nicht viel zum Strukturnachweis bei), während das UV-Spektrum in Pentan bei λ 218 nm eine Bande zeigt, welche für Bicyclo[2.2.2.]octadiene typisch ist.

Für die Struktur von **5** sprechen ausser dem MS vor allem auch die ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren. Entsprechend der Symmetrie des Moleküls absorbieren im ¹H-NMR-Spektrum (Fig. 1) vier *Multipletts* bei 6,61, 5,94, 3,90 und 1,72 ppm, was bedeutet, dass stets je 4 H-Atome chemisch äquivalent sind¹⁰). Aufgrund der chemischen Verschiebung kann das Signal bei höchstem Feld den Dreiring-H-Atomen H-C(2)/H-C(4)¹⁰, das Signal bei 3,90 ppm H-C(1)/H-C(5)¹⁰ zugeordnet werden. Die Signale der Vinyl-H-Atome bei 6,61 und 5,94 ppm zeigen ein *AA'XX'*-ähnliches Aufspaltungsmuster, doch ist das Spin-System wesentlich komplexer¹¹). Dabei ist das *Multiplett* bei 6,61 ppm H-C(8)/H-C(9)¹⁰ zuzuordnen, während H-C(6)/H-C(7)¹⁰ bei 5,94 ppm wegen des Anisotropie-Effekts der zentralen (C=C)-Bindung nach hohem Feld verschoben liegen.

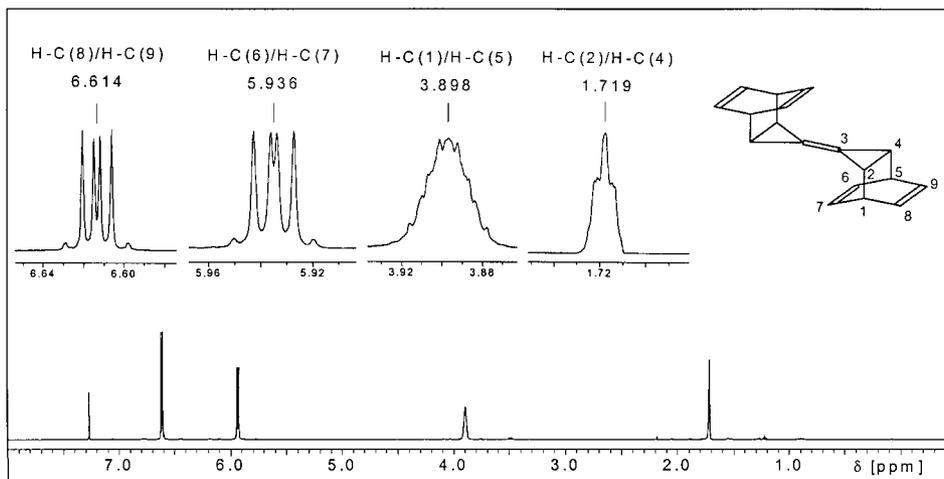


Fig. 1. ¹H-NMR-Spektrum von **5** (500 MHz, CDCl₃; eingerückt: Dehnungen der *Multipletts*)

¹⁰) Im folgenden werden normalerweise die H- und C-Atome nur einer Hälfte des zentrosymmetrischen Moleküls **5** aufgezählt (vgl. Formel zu Fig. 2).

¹¹) Die beiden 8-Spin-Systeme der zentrosymmetrischen Molekülhälften bilden je ein *AA'MM'XX'YY'*-System, das durch Fernkopplungen über die zentrale (C=C)-Bindung noch komplexer wird.

Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten werden die vier $^1\text{H-NMR}$ -Signale sukzessive selektiv entkoppelt¹²⁾ und die verbleibenden *Multipletts* ausgehend von Näherungswerten iteriert und simuliert¹³⁾. Eine abschliessende iterative Simulation ergibt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Aufspaltungen (*Fig. 2*), wobei bis auf $J(2,2')$ und $J(2,4')$ alle relevanten Kopplungen (vgl. Text zu *Fig. 2*) ermittelt werden können, welche mit den Werten von Modell-Verbindungen [33] gut übereinstimmen.

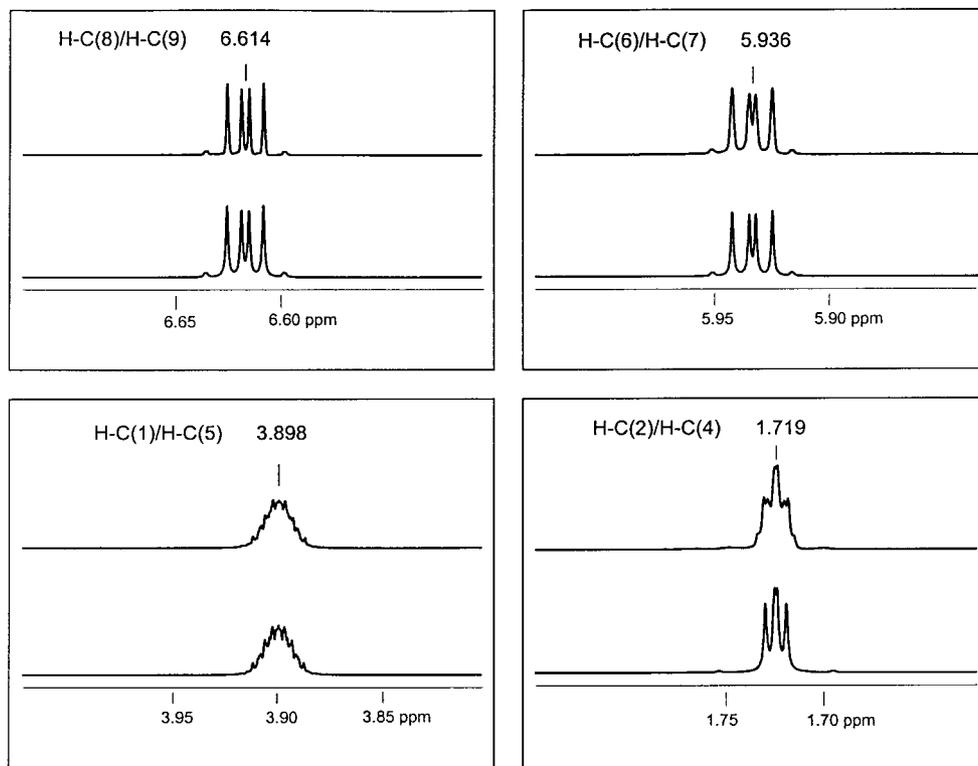
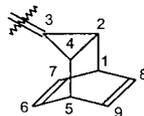


Fig. 2. Resultate der Simulation/Iteration des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von 5. Oben: Exper. Spektrum; unten: Multipletts nach Iteration und Simulation mit folgenden Werten $J(1,2) = 3,8$; $J(1,4) = 0,3$; $J(1,5) = 0,3$; $J(1,6) = 1,7$; $J(1,7) = 6,1$; $J(1,8) = 6,0$; $J(1,9) = 1,2$; $J(2,4) = 10,7$; $J(6,7) = 7,0$; $J(8,9) = 7,1$ Hz.



¹²⁾ So gewinnt man durch Einstrahlung auf $\text{H-C}(2)/\text{H-C}(4)$ ¹⁰⁾ ein $AA'MM'XX'$ -System der restlichen H-Atome, da die 'long-range'-Kopplungen zwischen $\text{H-C}(2)/\text{H-C}(4)$ und $\text{H-C}(2')/\text{H-C}(4')$ über die zentrale ($\text{C}=\text{C}$)-Bindung verloren gehen. Die einzige Einschränkung stellt der Verlust dieser 'long-range'-Kopplungen dar.

¹³⁾ Dabei wird von Näherungswerten ausgegangen, welche sich entweder aus teilweise entkoppelten *Multipletts* entnehmen lassen (oder aber von Modell-Verbindungen stammen), welche sukzessive variiert werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **5** enthält wie erwartet 5 Signale, wobei sich die Alkyl-C-Atome problemlos zuordnen lassen (C(2)/C(4): 23,9 ppm; C(1)/C(5): 39,6 ppm¹⁴⁾. Die Absorption bei 122,9 ppm entspricht C(3)/C(3')¹⁰⁾ und liegt in dem für Bi(cyclopropylidene) erwarteten Bereich von 120 ppm [14][1]. Die Signale bei 133,1 und 138,1 ppm, welche C(6)/C(7)¹⁰⁾ und C(8)/C(9)¹⁰⁾ entsprechen, können versuchsweise aufgrund der für C(6)/C(7) erwarteten sterischen Hochfeld-Verschiebung unterschieden werden. Dies wird durch eine ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$)-Verschiebungskorrelation bestätigt.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 20-50331.97) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Alle Reaktionen wurden in abs. Solventien und mit abs. Reagenzien in ausgeheizten Zweihals- oder Dreihals-Kolben mit Inertgas-Überleitung, Septum und Magnetrührer (und evtl. Tieftemp.-Thermometer) unter N_2 oder Ar durchgeführt. Kältemischung: Mit fl. N_2 teilweise ausgefrorenes Toluol (-95°). Schmp.: Schmp.-Apparatur Büchi 51; nicht korrigiert. UV-Spektren: Perkin-Elmer 554; λ_{max} (ϵ) in nm. IR-Spektren: Perkin-Elmer 399B und Perkin-Elmer 1600, $\tilde{\nu}$ in cm^{-1} . NMR-Spektren: Bruker AC-300, AM-400 und AM-500; δ in ppm bzgl. SiMe_4 , J in Hz. MS: Varian-MAT CH-7A und 44S; m/z (rel. %).

1. Synthese von 4. – 1.1. *Dibenzobarrelen* (= 9,10-Dihydro-9,10-ethenoanthracen **8**). Nach [34]. Modifizierte, für präp. Ansätze angepasste Vorschrift vgl. [22].

1.2. *16,16-Dibromopentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,9,11,13-hexaen (9)* [22].

1.3. *16,16-Bi(pentacyclo[6.6.3.0^{2,7}.0^{9,14}.0^{15,17}]heptadeca-2,4,6,9,11,13-hexenyliiden) (4)*. Zu einer Lsg. von 0,50 g (1,33 mmol) **9** in 10 ml THF werden bei -95° 0,85 ml (1,33 mmol) BuLi (1,58M in Hexan) getropft. Man rührt das Gemisch 1 h bei -95° , fügt sodann bei -95° in einem Guss 0,22 g (1 mol-equiv. bzgl. **9**) trockenes FeCl_3 (statt CuCl_2) zu und lässt im Kühlbad während 1 h auf RT. erwärmen. Die Lsg. wird im Scheidetrichter mit 10 ml 1N HCl versetzt und zweimal mit je 20 ml Et_2O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit wenig H_2O gewaschen, getrocknet (MgSO_4) und i. RV. auf ca. 5 ml eingedampft, wobei feine Kristalle ausfallen, die über ein Glasfilter abgenuscht werden: 70 mg (25%) farbloses Pulver **4**. Schmp. 250° (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, (D_8)THF): 7,30 (*m*, 4 H); 7,04 (*m*, 4 H); 6,87, 6,85 (*m*, total 8 H); 4,51 (*s*, 4 H); 1,99 (*s*, 4 H)¹⁴⁾. MS: 433 (4), 432 (20, $M^{+\cdot}$), 341 (13), 254 (13), 253 (19), 252 (11), 217 (32), 216 (42), 215 (69), 203 (13), 202 (15), 192 (14), 191 (100), 189 (19), 179 (13), 178 (53), 93 (14), 68 (24), 67 (22). HR-MS: 432,18744 ($\text{C}_{34}\text{H}_{24}$, $M^{+\cdot}$; ber. 432,18780).

2. Synthese von 5. – 2.1. *Bicyclo[2.2.2]octa-2,5,7-trien (10)* (= *Barrelen*) [10].

2.2. *3,3-Dibromotricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dien (11)*. In einem 100-ml-Zweihalskolben wird zu einer intensiv gerührten Mischung von 500 mg (4,8 mmol) **8**, 1,34 g (5,3 mmol) CHBr_3 , 0,5 g (1,4 mmol) Cethyltrimethylammonium-bromid und 10 ml CH_2Cl_2 tropfenweise bei 0° eine Lsg. von 10 ml 50-proz. NaOH in H_2O gegeben. Die Mischung wird während 2 h bei $0-5^\circ$, dann über Nacht bei RT. intensiv gerührt (DC zeigt eine vollständige Umsetzung an). Die Mischung wird in einen Scheidetrichter transferiert, mit ca. 20 ml CH_2Cl_2 versetzt, die org. Phase dreimal mit je 50 ml H_2O gewaschen und i. RV. eingeengt. Der Rückstand wird mit 50 ml Et_2O versetzt und getrocknet (MgSO_4). Nach dem Eindampfen des Filtrats 1,06 g (80%; laut $^1\text{H-NMR}$ praktisch rein) farbloses Öl **11**. Anal. reines **11** kann durch Tieftemp.-Chromatographie (-20°) an Silicagel mit Pentan/ Et_2O 10 : 1 gewonnen werden. IR (CCl_4/CS_2): 3061w, 2974w–m, 1354w–m, 1245w–m, 1096w, 1008w–m, 873w–m, 802m, 785m, 742m, 700s. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 7,77 (*m*, 2 H); 6,22 (*m*, 2 H); 4,07 (*m*, 2 H); 2,09 (*m*, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): 138,6 (*d*); 131,7 (*d*); 42,7 (*s*); 38,7 (*d*); 37,7 (*d*). MS: 278 (0,1, $M^{+\cdot}$), 276 (0,2, $M^{+\cdot}$), 274 (0,1, $M^{+\cdot}$), 116 (75), 115 (100), 91 (17), 89 (14), 78 (10), 65 (11), 63 (17), 51 (12), 50 (10), 39 (20).

2.3. *3,3'-Bi(tricyclo[3.2.2.0^{2,4}]nona-6,8-dienyliiden) (5)*. Ein 50-ml-Zweihalskolben mit N_2 -Überleitung, Stopfen und Magnetrührer wird mit einer Spatelspitze (ca. 0,1 mmol) trockenem CuCl_2 beschickt und nochmals

¹⁴⁾ Wegen der Schwerlöslichkeit von **4** konnte bisher kein ^{13}C -NMR-Spektrum mit ausreichendem (*S/N*)-Verhältnis registriert werden.

im N₂-Strom ausgeheizt. Nach dem Abkühlen ersetzt man den Stopfen durch ein Septum und gibt mittels Spritze eine Lsg. von 261,4 mg (947 mmol) **11** in 3,2 ml abs. THF zu. Das Gemisch wird auf – 95° gekühlt und bei – 95° unter Rühren tropfenweise mit 0,62 ml (994 mmol) 1,6M BuLi in Hexan versetzt, wobei sich das Gemisch braunschwarz verfärbt. Danach wird 60 min bei – 95° weitergerührt. Zum Reaktionsabbruch tropft man bei – 95° langsam (während 4 min) 0,38 ml (1,9 mmol) 5M HCl in THF zu, wobei sich das Gemisch hellgelb färbt. Nach weiteren 15 min Rühren bei – 95° wird auf RT. erwärmt und in einen Scheidetrichter mit 20 ml ges. Na₂CO₃-Lsg. und 50 ml Et₂O gegossen. Die org. Phase wird zweimal mit 15 ml H₂O gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und i. RV. (10 Torr) eingengt: 179 mg blassgelbes Rohprodukt. Das Rohprodukt wird in 4 ml Pentan/2 ml Et₂O gelöst und über Nacht bei – 78° auskristallisiert. Man saugt die Mutterlauge unter N₂ bei – 78° mit einer ausgezogenen Pipette ab und trocknet den Rückstand kurz i. HV.: 15 mg (13,6%) farblose, sehr feine Kristalle **5**. Die Mutterlauge wird mit Pentan über eine kurze Säule an Silicagel chromatographiert, eingengt und erneut über Nacht aus Pentan/Et₂O 2 : 1 auskristallisiert. Weitere 10 mg (9,1%) farblose Kristalle **5**. UV (Pentan): 218 (5610). IR (CHCl₃): 3059w, 3005m, 2976w, 1376w, 1350w, 1223s, 1215s, 1208m, 980w, 895w, 822w, 719s, 710s, 647w. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 6,61 (m, 4 H); 5,94 (m, 4 H); 3,90 (m, 4 H); 1,72 (m, 4 H)¹⁵. ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 138,1 (d); 133,1 (d); 123,0 (s); 39,6 (d); 23,9 (d). MS: 232 (6, M⁺), 231 (22), 217 (32), 216 (44), 215 (48), 214 (64), 203 (38), 189 (18), 178 (16), 165 (23), 154 (23), 153 (95), 152 (55), 151 (22), 141 (75), 128 (51), 117 (43), 115 (90), 92 (25), 91 (100), 86 (16), 84 (18), 78 (20), 76 (18), 65 (23), 63 (18), 51 (14), 39 (10). HR-MS: 232,1197 (M⁺, C₁₈H₁₆⁺; ber. 232,1207)¹⁶.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. Borer, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2486.
- [2] R. Huwyler, geplante Dissertation, Universität Bern, 1999.
- [3] M. Neuenschwander, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 55.
- [4] A. Baldew, F. Bickelhaupt, unveröffentlicht; A. Baldew, Dissertation, freie Universität Amsterdam, 1993.
- [5] A. P. Scott, I. Agrat, P. U. Biedermann, N. V. Riggs, L. Radom, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2026.
- [6] P. Engel, C. Läng, M. Mühlebach, M. Neuenschwander, *Chimia* **1992**, *46*, 380.
- [7] C. Läng, M. Mühlebach, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1997**, *80*, 2124.
- [8] G. C. Johnson, R. G. Bergman, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *23*, 2093.
- [9] J. L. Ripoll, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 235; J. L. Ripoll, A. Thullier, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 1333.
- [10] C. W. Jefford, M. Acar, A. Delay, J. Mareda, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 1913.
- [11] M. C. Lasne, J. L. Ripoll, *Synthesis* **1985**, 121.
- [12] F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. L. Whetten, K. E. Shriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science* **1989**, *245*, 1088.
- [13] J. Daub, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 446.
- [14] T. Loosli, M. Borer, I. Kulakowska, A. Minger, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1144.
- [15] W. v. E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 6162.
- [16] W. E. Parham, E. E. Schweizer, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1733.
- [17] D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Y.-P. Mui, H.-D. Simmons, A. J. H. Treiber, S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4259.
- [18] D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 65.
- [19] M. Makosza, in 'Modern Synthetic Methods', R. Scheffold, Ed., Sauerländer, 1976.
- [20] M. Makosza, M. Fedorynski, *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 305.
- [21] M. Mühlebach, Dissertation, Universität Bern, 1992.
- [22] M. Mühlebach, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1993**, *76*, 2089.
- [23] M. Mühlebach, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 1363.
- [24] R. F. C. Brown, 'Pyrolytic Methods in Organic Chemistry', Organic Chemistry Monographs, Vol. 41, Academic Press, New York, 1980.
- [25] U. E. Wiersum, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1982**, *101*, 317, 365; *Aldrichimica Acta* **1984**, *17*, 31.
- [26] W. K. Schenk, R. Kyburz, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1975**, *58*, 1099.
- [27] Y. Rubin, S. Lin, C. B. Knobler, J. Anthony, A. M. Boldi, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6943.

¹⁵) Resultate der ¹H-NMR-Analyse vgl. Fig. 2. Details zur ¹H-NMR-Analyse vgl. [2].

¹⁶) Detaillierte spektroskopische Daten sowie Abbildungen der Spektren von **5** vgl. [2].

- [28] H. E. Zimmermann, G. L. Grunewald, R. M. Paufler, M. A. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2330.
- [29] G. N. Taylor, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2904.
- [30] C. Weitemeyer, A. De Meijere, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 721.
- [31] C. W. Jefford, T. M. Wallace, M. Acar, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1654.
- [32] M. Borer, Dissertation, Universität Bern, 1996.
- [33] E. Vogel, W. A. Böll, H. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 609.
- [34] H. P. Figeys, A. Dralants, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 3031.

Eingegangen am 14. Mai 1999