

Versuche zur Synthese von [2.2]- und [2.3]Cyclopentadienophanen¹⁾

von Marcel Fischer²⁾, Peter Bönzli, Brigitte Stofer³⁾ und Markus Neuenschwander*

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

Synthetic Attempts towards [2.2]- and [2.3]Cyclopentadienophanes

The first [2.2]Cyclopentadienophane (= 2,2,3,3,8,8,9,9-octamethyltricyclo[8.2.1.1^{4,7}]tetradecatetraene; **1b**) has been synthesized (*Scheme 5*) by reductive coupling of 6,6-dimethylfulvene **3** → **5** (50%) followed by base-induced twofold condensation of 1,2-di(cyclopentadienyl)-1,2-dimethylbutane **5** with acetone to give difulvene **15** (95%). Reductive coupling of **15** gives a complex mixture of tautomers of **16**, **17**, and **1b**, which contains *ca.* 50% of the target molecule **1b**. Other synthetic attempts towards [2.2]cyclopentadienophanes **1a** and **1b** and [2.3]cyclopentadienophane **18** are discussed.

1. Einleitung. – Benzoide Paracyclophane [4] sind heutzutage wohlbekannte und eingehend untersuchte Verbindungen [5], welche sich vor allem auch zum Studium von transannularen Wechselwirkungen der π -Systeme eignen [6]. Ebenso sind Phane mit hereocyclischen Fünfringen bereits hergestellt worden [7]. Dagegen blieben Cyclopentadienophane des Typs **1** bis heute unbekannt, welche nach *Schema 1* (oben) zur Synthese von Polyferrocenophanen **2** prädestiniert wären. Dies ist um so überraschender, als Rinehart *et al.* [8] schon 1960 durch reduktive Behandlung von 6,6-Dimethylfulven (**3**) im Na-Kontakt und Rekombination der dabei gebildeten Radikal-Anionen (**4** → **5**) einen einfachen Weg zur Einführung einer C₂-Brücke gefunden haben, welcher auch zur Knüpfung einer zweiten C₂-Brücke dienen könnte. Zweifellos stellen Cyclopentadienophane **1** (ganz im Gegensatz zu Ferrocenophanen) hochreaktive Verbindungen mit zwei Dien-Strukturelementen dar, welche bei tiefer Temperatur synthetisiert und isoliert werden müssen, da sie sich bei Raumtemperatur durch intra- oder intermolekulare Cycloadditionen dem Nachweis entziehen können. Wir untersuchen im folgenden verschiedene Möglichkeiten zur Sythese von [2.2]Cyclopentadienophanen **1** und berichten über einen fehlgeschlagenen Versuch zur Synthese eines [2.3]Cyclopentadienophans.

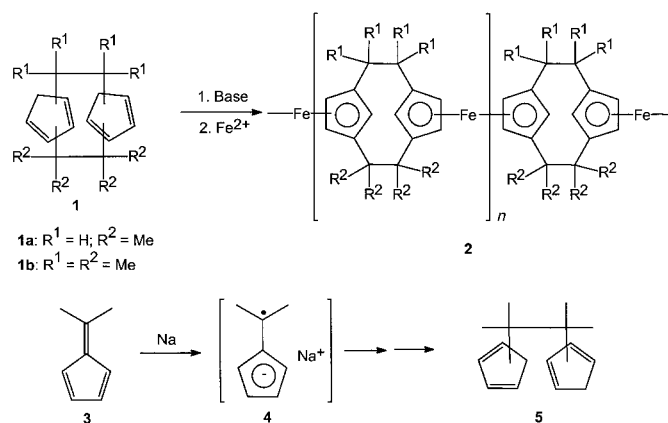
2. Versuche zur Synthese von 1a über 1,2-Di(cyclopentadienyl)ethan (6). – α,ω -Di(cyclopentadienyl)alkane lassen sich leicht und meist mit hohen Ausbeuten durch zweifache nucleophile Substitution von α,ω -Dibromoalkanen mittels Natrium-cyclopentadienid herstellen [9][10]. Auf diesem Wege ist auch 1,2-Di(cyclopentadienyl)ethan (**6**) zugänglich, doch sinkt die Ausbeute an **6** wegen des in einer Konkurrenz-

¹⁾ 70. Mitteilung über Fulvene, Fulvalene; 69. Mitteilung: [1].

²⁾ Teil der Dissertation [2].

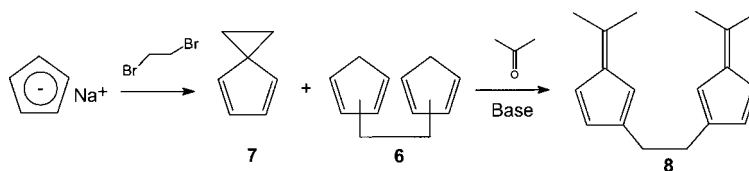
³⁾ Teil der Diplomarbeit [3].

Schema 1



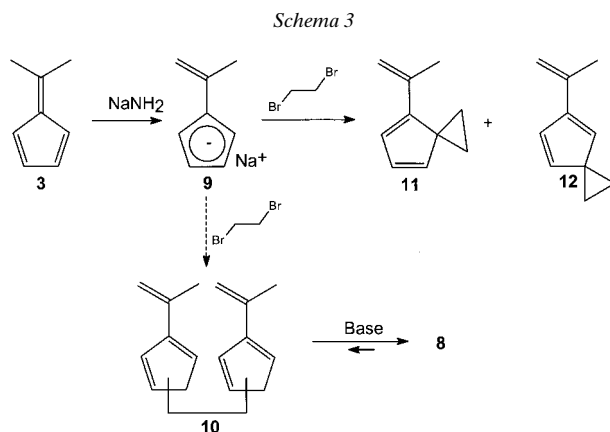
reaktion⁴⁾ gebildeten Spiro[2.4]heptadiens **7** auf rund 15–20% ab. Der einfache Synthesepfad (*Schema 2*) sieht vor, **6** durch zweifache Kondensation nach *Thiele* [11] ins Difulven **8** umzuwandeln, was mit rund 50% Ausbeute gelingt. Dagegen führt der Versuch zur Umwandlung von **8** ins Cyclopentadienophan **1a** nach *Rinehart et al.* [8] zu einem komplexen Produktgemisch, welches angesichts der schlechten Ausbeuten der Sequenz (*Schema 2*) nicht weiter untersucht wurde.

Schema 2

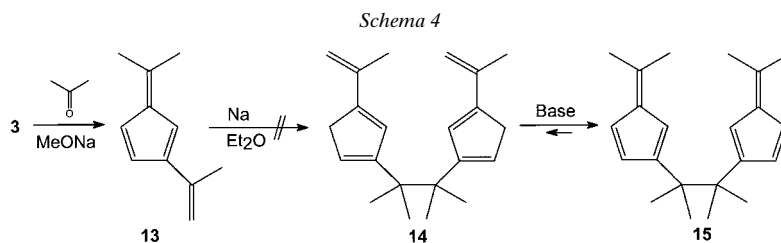


Ein alternativer Weg zur eleganten Synthese des Difulvens **8** besteht in der Umsetzung von Isopropenyl-cyclopentadienid (**9**) – welches aus 6,6-Dimethylfulven (**3**) einfach durch Deprotonierung in Lösung hergestellt werden kann [13] – mit 1,2-Dibromoethan (*Schema 3*): Das bei der zweifachen S_N2 -Reaktion gebildete Substitutionsprodukt **10** müsste sich basenkatalytisch sehr leicht ins Difulven **8** umlagern lassen. Dieser vielversprechende Weg scheitert daran, dass die Umsetzung von **9** mit 1,2-Dibromoethan nicht zu **10** führt, sondern mit hohen Ausbeuten ein (2:1)-Gemisch der bisher unbekanntenen 4- und 5-(1-methylethenyl)spiro[2.4]heptadiene **11** und **12** gebildet wird, welche sich nur sehr schwer trennen lassen und sehr polymerisationsempfindlich sind. Die Strukturen von **11** und **12** folgen aus den spektroskopischen Daten, wobei sich die beiden Isomeren mittels 1H -NMR-NOE-Experimenten unterscheiden lassen [2].

⁴⁾ Spiro[2.4]heptadien [12] entsteht durch intramolekulare S_N2 -Reaktion aus dem intermediär gebildeten ω -Bromoethyl-cyclopentadienid.

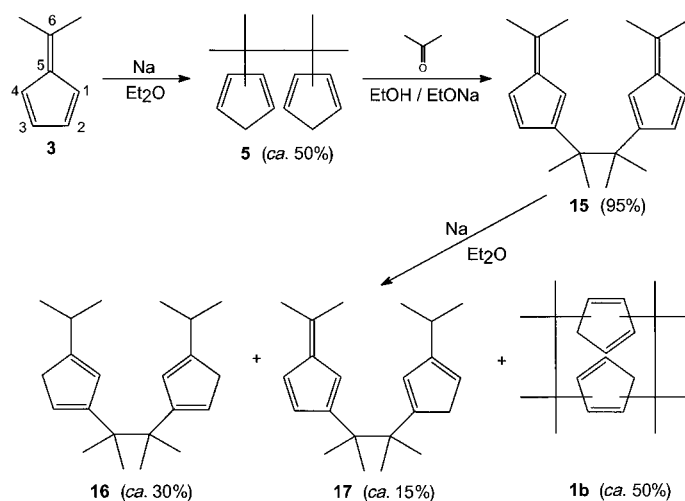


3. Versuche zur Synthese von 1b. – Ein sehr einfacher Zugang zum Octamethyl[2.2]cyclopentadienophan **1b** geht von 6,6-Dimethyl-2-(1-methylethenyl)fulven (**13**) aus, welches bei der basischen Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven (**3**) im Aceton-Überschuss in beachtlicher Ausbeute von rund 50% entsteht [14]. Wenn es gelänge, **13** durch reduktive Kupplung nach *Rinehart et al.* [8] ins Tautomerengemisch **14** umzusetzen, so müsste bei Basenkatalyse das Gleichgewicht $\mathbf{14} \rightleftharpoons \mathbf{15}$ auf der Seite des Difulvens **15** liegen. Sodann könnte eine zweite reduktive Kupplung von **15** im Na-Kontakt [8] zum Zielmolekül **1b** führen. Dieser Synthesepan (*Schema 4*) scheitert bereits beim ersten reduktiven Kupplungsschritt $\mathbf{13} \rightarrow \mathbf{14}$, bei welchem ein sehr komplexes Produktgemisch anfällt, welches höchstens kleine Mengen an **14** enthält.



Wesentlich erfolgreicher ist dagegen der Synthesepan von *Schema 5*: Die reduktive Kupplung von 6,6-Dimethylfulven (**3**) im Na-Kontakt [8] führt mit rund 50% Ausbeute zum thermolabilen Tautomerengemisch der 2,3-Di(cyclopentadienyl)-2,3-dimethylbutane **5**⁵⁾, welche durch zweifache *Thiele*-Kondensation [11] mit überraschend hoher

⁵⁾ Verbindung **5** zeigt nicht nur die für Alkyl-cyclopentadiene üblichen 1,5-H-Verschiebungen [15] und *Diels-Alder*-Reaktionen (vgl. z.B. [16]), sondern sie geht bereits bei Raumtemperatur eine *Cope*-Umlagerung ein [17], wobei in stereoselektiver Reaktion 1,1'-Bi(2-isopropylidencyclopent-3-enyl) entsteht ([2][10], vgl. auch [18]).

Schema 5. Realisierte Synthese von **1b**

Ausbeute ins Difulven **15** umgewandelt werden können. Dabei lässt sich der Substitutionstyp von **15** sehr einfach aus den ^{13}C -NMR-Signallagen ableiten [2]⁶⁾.

Zur Begünstigung der gewünschten intramolekularen Reaktion **15** \rightarrow **1b** tropft man eine THF-Lösung von **15** sehr langsam zu einer Suspension von Na-Pulver in THF. Dadurch kann der Polymer-Anteil niedrig gehalten werden, und es entsteht mit hohen Gesamtausbeuten ein Gemisch von drei thermolabilen Produkten **16**, **17** und **1b**, deren Anteile je nach Versuchsbedingungen erheblich schwanken. Wenn man bedenkt, dass bei der reduktiven Kupplung nach *Rinehart et al.* [8] an der Na-Oberfläche komplexierte Radikal-Anionen des Typs **4** durchlaufen werden, so ist die Bildung auch offenkettiger Produkte (vgl. **16** und **17**) neben **1b** keineswegs überraschend: Während **1b** das gewünschte Produkt der intramolekularen Rekombination zweier Isopropyl-Radikale darstellt, entspricht **17** zumindest formal dem Produkt einer intramolekularen Disproportionierung unter H-Übertragung, wie sie in der Radikal-Chemie sehr häufig vorkommt. Auch bei der Kupplung von **3** nach *Rinehart et al.* [8] wird (nach abschliessender Protonierung) neben **5** auch Isopropyl-cyclopentadien gebildet. *Schwemlein* und *Brintzinger* [21] nehmen an, dass starke Reduktionsmittel wie Na das Radikal-Anion **4** (*Schema 1*) zum entsprechenden Dianion reduzieren könnten, welches nach Protonierung Isopropyl-cyclopentadien ergeben würde.

Die Struktur der Verbindungen **16** und **17** wird durch die spektroskopischen Daten wahrscheinlich gemacht. Dabei weisen die 400-MHz- ^1H -NMR-Spektren von **16** und **17** die Anwesenheit von einer (**17**) bzw. von zwei *i*-Pr-Gruppen (**16**) nach. Die ^{13}C -NMR-Spektren enthalten alle Signale in den erwarteten Absorptionsbereichen, sind jedoch wegen der vorliegenden Tautomerengemische (**16**, **17**) sowie der unterschiedlichen

⁶⁾ 6,6-Dialkylfulvene (vgl. **3**) zeigen folgende Absorptionen der Ring-C-Atome [19]: C(1)/C(4): ca. 120 ppm; C(2)/C(3): ca. 130 ppm; C(5): ca. 140 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum von **15** enthält nur eine Absorption bei 133,5 ppm, dagegen 2 Signale bei 118,6 bzw. 116,5 ppm, und die Signal-Lagen stimmen sehr gut mit Werten überein, welche nach [20] (ausgehend von **3** als Referenzverbindung) abgeschätzt werden.

Strukturelemente (s. **17**) sehr komplex. Die UV-Spektren belegen die Existenz von zwei Cyclopentadien-Ringen (s. **16**) bzw. eines Fulven-Strukturelements (s. **17**). In den Massenspektren sind die Molekül-Ionen wie erwartet sehr schwach. Dabei besteht die Hauptfragmentierung von **16** ($M^{+} 298$) in der Bildung von zwei identischen Fragmenten mit m/z 149, während beim Hauptzerfall von **17** ($M^{+} 296$) zwei Fragmente mit m/z 149 und 147 entstehen.

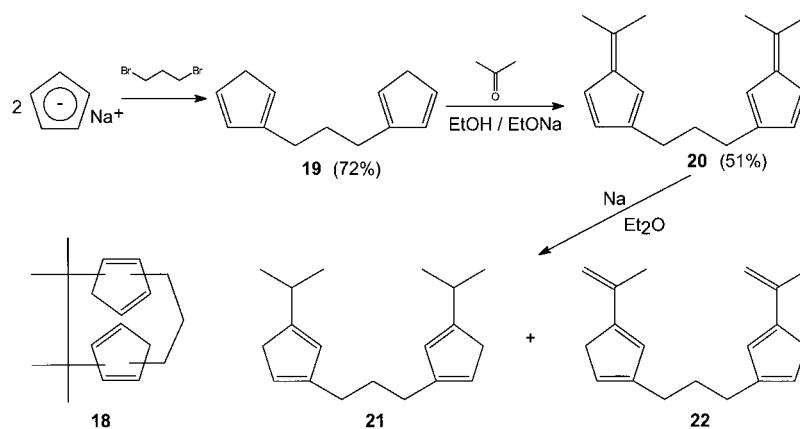
Die spektroskopischen Daten von **1b** stehen mit der Struktur eines [2.2]Cyclopentadienophans in Übereinstimmung. Das UV-Spektrum ($\lambda_{max} = 258$ nm; $\epsilon = 9100$) weist die Verbindung als Cyclopentadien mit wahrscheinlich zwei Fünfringen aus⁷⁾. Im Massenspektrum besitzt das Molekül-Ion (m/z 296) bei 70 eV eine rund zehnmal grössere Intensität als die Molekül-Ionen von **16** oder **17**, was damit im Einklang steht, dass zur Fragment-Bildung mindestens zwei Bindungen gespalten werden müssen. Auch **1b** wird durch die Hauptfragmentierung (welche z. T. unter intramolekularer H-Übertragung abläuft und zu den Fragmenten mit m/z 147/148/149 der relativen Intensität 100/24/57% führt) in zwei Hälften gespalten. Die ¹H-rauschenkoppelten ¹³C-NMR-Spektren zeigen mehrere Signale in jedem der erwarteten Absorptionsbereiche bei rund 153 (quartäre Vinyl-C-Atome), 131, 124 (Vinyl-CH), 42 (CH₂) und 25 (Me) ppm, was darauf hinweist, dass auch **1b** als Tautomerengemisch vorliegt. Die ¹³C-NMR-Absorptionsbereiche sind denjenigen von **16** recht ähnlich, jedoch deutlich enger und signalärmer, was mit einer Erhöhung der Symmetrie des Moleküls im Zusammenhang stehen könnte. DEPT-Experimente zeigen, dass die Signale bei 42 ppm den CH₂-Gruppen zuzuordnen sind. Auch die 400-MHz-¹H-NMR-Spektren zeigen die meisten Signale in den (verglichen mit **16**) erwarteten Absorptionsbereichen bei 6,2–5,7 ppm (Vinyl-H-Atome), 2,8–2,4 ppm (Cyclopentadien-CH₂-Gruppen) und 1,1 ppm (Me-Gruppen) im Verhältnis von 4 : 4 : 24 H-Atomen. Da ein Tautomerengemisch vorliegt, sind viele *Multipletts* verwischt und keine auffallenden Aufspaltungsmuster auszumachen. Zwei kleine Signal-Gruppen im Allyl-CH₂-Bereich liegen bei recht kleiner Frequenz (2,12 bzw. 1,90 ppm). Dabei könnte es sich um CH₂-Gruppen handeln, welche oberhalb der Dien-Einheit des zweiten Rings liegen und einen deutlichen Anisotropie-Effekt verspüren⁸⁾.

4. Versuche zur Synthese des [2.3]Cyclopentadienophans 18. – Nach *Schema 6* führt die Umsetzung von 1,3-Dibromopropan mit 2 mol-equiv. Natrium-cyclopentadienid zu 1,3-Di(cyclopentadienyl)propan (**19**) [10] und die nachfolgende zweifache *Thiele*-Kondensation [11] zum Difulven **20**, dessen Struktur durch die spektroskopischen Daten aufgeklärt wird, wobei der Substitutionstyp von **20** zweifelsfrei aus den ¹³C-NMR-Spektren hervorgeht [3]. In Analogie zur reduktiven Kupplung von **15** (*Schema 5*) führt die Umsetzung von **20** im Na-Kontakt mit hohen Rohausbeuten zu einem komplexen Produktgemisch von schwertrennbaren und thermolabilen Verbindungen. Aus diesem Gemisch konnten durch mehrfache Tieftemperatur-‘flash’-Chromatographie sowie Tieftemperatur-Kristallisation (**22**) mit kleinen Ausbeuten

⁷⁾ Verglichen mit **16** ($\lambda_{max} = 252$ nm in Benzol) zeigt **1b** eine bathochrome Verschiebung von 6 nm.

⁸⁾ Die Signale verschwinden weder nach mehrfacher ‘flash’-Chromatographie noch nach mehrfachem Umfällen. Als schlecht abtrennbare Verunreinigung von **1b** käme höchstens das Produkt einer intramolekularen [4 + 2]-Cycloaddition in Frage, welche jedoch aus sterischen Gründen ungünstig ist.

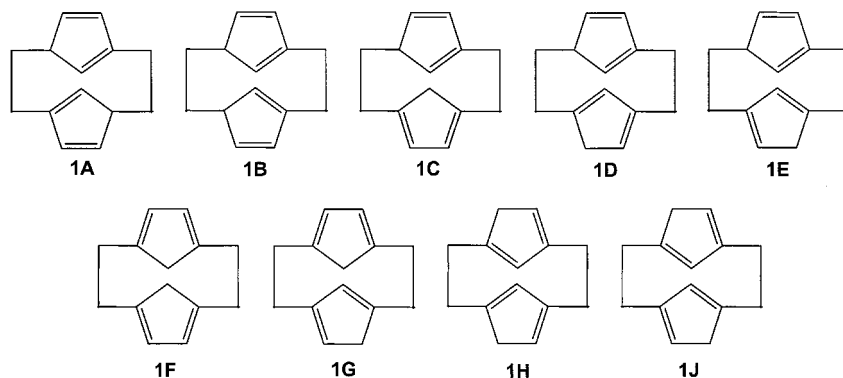
Schema 6



von rund 5% (**21**) und 3,5% (**22**) die beiden Di(cyclopentadienyl)propane **21** und **22** isoliert werden, welche zumindest formal durch Disproportionierung der bei der Na-induzierten Reduktion von **20** durchlaufenen Di(radikalanionen) (vgl. **4**) entstehen können. Das anvisierte Kupplungsprodukt **18** liess sich nicht mit Sicherheit identifizieren.

5. Diskussion. – Durch zweifache reduktive Kupplung nach *Rinehart et al.* [8] ist es gelungen, das erste [2.2]Cyclopentadienophan **1b** zu synthetisieren. Im Gegensatz zu [2.2]Paracyclophanen sind [2.2]Cyclopentadienophane thermolabile Verbindungen hoher Reaktivität, welche als Tautomerengemische vorliegen. Insgesamt lassen sich für **1b** neun verschiedene Tautomere **1A**–**1J** formulieren, wobei **1C**, **1D** und **1E** als Enantiomerenpaare vorliegen, während bei **1A** und **1B** *cis/trans*-Isomere möglich sind.

Bereits *Dreiding*-Modellbetrachtungen lassen vermuten, dass die Tautomere **1A**⁹⁾ aus Gründen der Ringspannung energetisch besonders günstig sein sollten. Dies wird



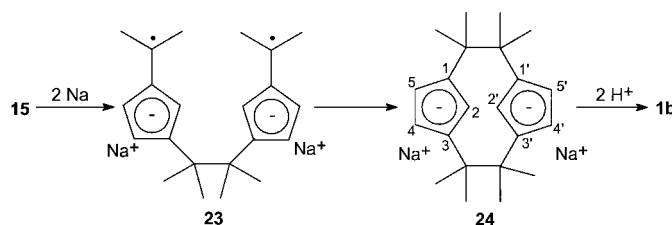
⁹⁾ Dies gilt für die *cis*-Isomeren.

durch Kraftfeld-Rechnungen (MMP) bestätigt¹⁰). Sowohl die Spannungsenergien als auch die Bildungswärmen liegen für [2.2]Cyclopentadienophane, welche mindestens eine Ring-CH-Gruppe besitzen, meist¹¹) um einige kcal/mol tiefer als für [2.2]Cyclopentadienophane, welche ausschließlich Ring-CH₂-Gruppen tragen. Von diesen liegt wiederum **1F** mit zwei 'endocyclischen' CH₂-Gruppen energetisch höher als **1G** mit einer 'endocyclischen' CH₂-Gruppe, während **1H** und **1J** am energieärmsten sind. Demzufolge würde man annehmen, dass beim Vorliegen eines Tautomeren-Gleichgewichts Tautomere mit Ring-CH-Gruppen begünstigt sein sollten.

Überraschenderweise zeigen die ¹³C-NMR-Ergebnisse von **1b**, dass die Signale im Bereich von 40–43 ppm durch Fünfring-CH₂-Gruppen hervorgerufen werden, was bedeutet, dass Tautomere mit Fünfring-CH₂-Gruppen im Tautomerengemisch stark überwiegen müssen. Dies kann nur heissen, dass einmal bei der Cyclopentadienophan-Bildung unter kinetischer Kontrolle nicht die energetisch günstigsten Tautomere **1A,B** entstehen, und dass andererseits die Geschwindigkeit der zu einem Tautomerengleichgewicht führenden 1,5-H-Verschiebung in Cyclopentadienophanen des Typs **1b** sehr klein ist. Tatsächlich bleiben die ¹H-NMR-Spektren von CDCl₃-Lösungen von **1b** bei Raumtemperatur während Stunden unverändert¹²).

Was schliesslich die Bildung des Cyclophans angeht, so gibt es zwei Argumente, welche plausibel machen, dass die unter kinetischer Kontrolle entstehenden Tautomere von **1b** nicht mit den energetisch günstigsten Tautomeren identisch sein müssen: Einmal sei daran erinnert, dass beim Cyclopentadienophan-Ringschluss zunächst das Dianion **24** gebildet wird, welches zweifelsohne Anordnungen bevorzugt, bei welchen die beiden Cyclopentadienid-Ringe infolge der *Coulomb*-Abstossung gegenseitig möglichst versetzt vorliegen. Ferner dürften bei der abschliessenden Protonierung des Dianions **24**, die 'inneren' Fünfring-C-Atome (C(1), C(2), C(3), C(1'), C(2'), C(3')); vgl. *Schema 7*) sterisch derart stark abgeschirmt sein, dass die Protonierung vorzugsweise 'von aussen' erfolgt, wodurch die Bildung der Tautomere **1H** und **1J** stark begünstigt sein müsste. Tatsächlich zeichnen sich die Tautomere **1H** und **1J** (vgl. *Fig.*) durch gegenseitig sehr stark versetzte Fünfringe aus, und die Aufsicht von **1J** (*Fig.*, rechts) lässt erahnen, dass die Protonierung der 'äusseren' Ring-C-Atome des Dianions

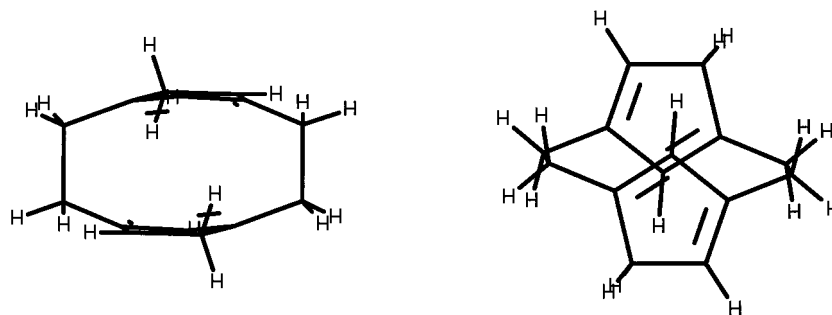
Schema 7



¹⁰) MMP-Rechnungen [22] ergeben für **1A–1J** folgende Bildungswärmen (Spannungsenergien): **1A**: 64,5 (24,9); **1B**: 67,7 (28,3); **1C**: 72,1 (32,5); **1D**: 69,7 (28,6); **1E**: 69,2 (28,2); **1F**: 79,0 (38,9); **1G**: 75,8 (35,7); **1H**: 73,3 (32,6); **1J**: 72,9 (32,7) kcal/mol.

¹¹) Eine Ausnahme bildet **1F**, wo offenbar die sterisch ungünstige 'endocyclische' CH₂-Gruppe des zweiten Fünfrings eine Energie-Erhöhung bewirkt.

¹²) Bei höherer Temperatur setzen Polycycloadditionen ein.



Figur. Berechnete Geometrie von **1J**. Rechts: Aufsicht; links: Seitenansicht.

24 (welches zusätzlich zur Zeichnung der Fig. noch 8 Me-Gruppen trägt!) sehr viel günstiger sein dürfte.

Die Autoren danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekte Nr. 2.003-0.86 und 20-26167.89) für die Unterstützung der Arbeit.

Experimental Part

Allgemeines. Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Reaktionen in abs. Lsgm. und mit abs. Reagentien in ausgeheizten Dreihalsrundkolben mit Inertgas-Überleitung, Thermometer, bzw. Tieftemp-Thermometer, Septum (oder Stopfen) und Magnetrührer unter N₂ oder Ar durchgeführt. Schmp.: Schmelzpunktsapparatur Büchi 51; nicht korrigiert. UV-Spektren: Perkin-Elmer 554; λ_{max} (ε) in nm. IR-Spektren: Perkin Elmer 399 B; $\tilde{\nu}$ in cm⁻¹. NMR-Spektren: Varian EM-360L und XL-100, Bruker AM-400 und WP-80; δ in ppm bzgl. Me₄Si, J in Hz. MS: Varian MAT CH-5; m/z (rel. %). Abkürzung: TT-RV. = Tieftemperatur-Rotationsverdampfer.

1. Versuche zur Synthese von 1a. – 1.1. 1,2-Di(cyclopentadienyl)ethan (**6**). S. [10]. 1.2. 1,2-Bis[3-(2-Methylethyliden)cyclopenta-1,4-dienyl]ethan (**8**). In einem 250-ml-Dreihalsrundkolben mit N₂-Überleitung und Septumkappe werden zu einer Lsg. von 50 ml EtOH und 1 g (6,3 mmol) **6** 1,2 g (18 mmol) EtONa in 2 ml EtOH gespritzt. Nach 0,5 h Rühren versetzt man die gelbbraune Lsg. bei RT. in einem Guss mit 0,93 ml (12,7 mmol) Aceton, wobei sich das Gemisch langsam orangerot färbt. Nach 6 h Rühren werden erneut 1,2 g EtONa und 0,93 ml (12,7 mmol) Aceton zugegeben. Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten, lässt man 2 Tage bei RT. ausreagieren. Anschliessend wird das Gemisch auf Eis gegossen und mit 100 ml Et₂O und 100 ml 1M NaCl-Lsg. ausgeschüttelt. Die H₂O-Phase wird mit 2-mal 50 ml Et₂O und die vereinigten org. Phasen mit 50 ml 1M NaCl-Lsg. und mit 50 ml H₂O gewaschen. Nach dem Entfernen des Lsgm. im TT-RV. bei 0°/1 Torr wird das gelbbraune, feste Rohprodukt **8** mit Pentan/Et₂O 100 : 1 über 30 g Kieselgel chromatographiert: 240 mg (40%) gelb-kristallines **8**. Zur weiteren Reinigung wird **8** aus Pentan bei –70° umkristallisiert. UV/VIS (Hexan): 353 (842), 274 (16400). IR (CHCl₃/CS₂): 3097w–m, 3060w–m, 2985m, 2920m–s, 2900m–s, 2840m, 1642s, 1589w–m, 1490w–m, 1440m, 1153w–m, 1077m, 932m, 862m, 811s, 712w–m, 638w–m, 609m. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 6,49 (m, 2 H); 6,39 (m, 2 H); 6,22 (m, 2 H); 2,67 (s, 4 H); 2,14 (s, 12 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 146,7 (s); 146,6 (s); 142,2 (s); 132,4 (d); 121,3 (d); 115,1 (d); 29,7 (t); 22,8 (q); 22,6 (q). MS: 239 (4), 238 (21, M⁺), 223 (9), 110 (21), 109 (100), 107 (10), 91 (30), 77 (10), 41 (18). Anal. ber. für C₁₈H₂₂ (238,36): C 90,70, H 9,30; gef.: C 90,47, H 9,35.

1.3. 4-(1-Methylethenyl)- und 5-(1-Methylethenyl)spiro[2.4]hepta-4,6-dien (**11** bzw. **12**). Zu 5 g (125 mmol) NaNH₂ in 12 ml abs. THF werden unter Eisbadkühlung 1,73 g (16,3 mmol) 6,6-Dimethylfulven (**3**) getropft. Nach 1 h Rühren bei RT. werden im Eisbad bei 5–10° langsam 1,8 ml (20 mmol) 1,2-Dibromoethan zugetropft (starke Erwärmung). Danach wird nochmals 1 h bei 0° und 12 h bei RT. gerührt. Zur Zerstörung von überschüssigem NaNH₂ gibt man 10 ml H₂O zu. Anschliessend wird 3-mal mit 50 ml Et₂O extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 50 ml H₂O gewaschen und getrocknet (MgSO₄): Nach dem Entfernen des Lsgm. i. TT-RV. bei –10°/1 Torr 2,5 g (Rohausbeute 116%) braunes, dickflüssiges Öl aus **11** und **12** (Verhältnis 2 : 1). Durch mehrfache 'flash'-Chromatographie bei –10° mit Hexan über mit Et₃N desakt. Kieselgel lassen sich die thermisch instabilen und leicht polymerisierenden **11** und **12** in geringen Mengen isolieren, die unmittelbar vor der spektroskopischen Charakterisierung bei –10°/10⁻¹ Torr durch Kugelrohrdestillation gereinigt werden.

Daten von 11: UV/VIS (Cyclohexan): 284 (2930). IR (CDCl₃/CS₂): 3090w, 3015w, 2975w, 2935m-s, 2860w-m, 1720w-m, 1675w-m, 1653w, 1610w, 1472w-m, 1442w-m, 1371w-m, 1345w-m, 1278w-m, 1269w-m, 1140w-m, 1051w-m, 1019w-m, 961w-m, 875w-m, 852w-m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 6,62 (m, 2 H); 6,06 (dd, 1 H); 4,78 (m, 1 H); 4,44 (m, 1 H); 2,02 (m, 3 H); 1,73 (m, 4 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 146,5 (s); 142,9 (d); 137,6 (s); 129,6 (d); 127,5 (d); 108,5 (t); 37,2 (s); 23,4 (q); 16,6 (t). MS: 133 (7), 132 (40, M⁺), 131 (33), 129 (12), 117 (100), 116 (26), 115 (74), 92 (11), 91 (97), 89 (9), 77 (17), 65 (24), 64 (11), 63 (14), 58 (12), 53 (9), 51 (20), 41 (11), 39 (28).

Daten von 12: UV/VIS (Cyclohexan): 262 (5910). IR (CDCl₃/CS₂): 3080w-m, 3000w-m, 2945m-s, 2915m-s, 2845m, 1621w-m, 1447w-m, 1367w-m, 1249w-m, 1198w-m, 1100w-m, 1048w-m, 970m-s, 905m-s, 879m-s, 826m-s, 730m-s, 650w-m, 559w-m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 6,74 (dd, 1 H); 6,11 (dd, 1 H); 5,98 (m, 1 H); 5,24 (m, 1 H); 4,95 (m, 1 H); 2,01 (m, 3 H); 1,59 (m, 4 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 144,5 (s); 139,8 (d); 138,8 (s); 133,8 (d); 127,8 (d); 110,8 (t); 38,3 (s); 20,8 (q); 13,4 (t). MS: 133 (4), 132 (40, M⁺), 131 (21), 118 (9), 117 (100), 116 (19), 115 (55), 92 (19), 91 (84), 77 (13), 65 (21), 64 (10), 63 (11), 51 (16), 41 (9), 39 (22).

2. Versuche zur Synthese von 1b. – 2.1. 5-(1-Methylethyliden)-2-(1-methylethenyl)cyclopenta-1,3-dien (**13**). S. [14].

2.2. 2,3-Di(cyclopentadienyl)-2,3-dimethylbutan (**5**). Zu einer Suspension von 0,95 ml (22,8 mmol) sedimentiertem Na-Pulver in 20 ml abs. Et₂O wird bei 0° während 0,5 h mittels Einwegspritze 1 ml (8,33 mmol) frisch destilliertes 6,6-Dimethylfulven (**3**) getropft. Man rührt 1 h bei 0°, wobei sich die gelbe Lsg. langsam entfärbt und ein blassgelber Niederschlag des Dinatrium-Salzes von **5** ausfällt. Die Lsg. wird vorsichtig auf 20 ml Eiswasser gegossen, wobei überschüssiges Na zerstört und das Dinatrium-Salz protoniert wird. Man trennt die Et₂O-Phase ab, wäscht die H₂O-Phase 2-mal mit 20 ml Et₂O und die vereinigten org. Phasen mit 40 ml Eiswasser und trocknet (MgSO₄). Nach dem Einengen i. TT-RV. bei 0°/1 Torr wird der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und von unlöslichen Anteilen abgetrennt. Nach erneutem Einengen bei 0°/1 Torr 450 mg (50%) hellgelbe Kristalle des Tautomerengemisches von **5**, das aus 20 ml Pentan bei –70° umkristallisiert wird. Schmp. 76°–77°. UV/VIS (Hexan): 245 (7045). IR (CHCl₃, CS₂): 3110w, 3060w, 2980m, 2960m, 2919w-m, 2870w-m, 1372w-m, 1360w-m, 1145w-m, 1100w-m, 980w-m, 938w-m, 900m-s, 755w-m, 680w-m, 650m, 640m. ¹H-NMR (80 MHz, CDCl₃)¹³ 6,32, 6,23; 5,90 (m, total 6 H); 2,88; 2,73 (m, total 4 H); 1,15 (s, 12 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃, –11°): 156,0 (s); 153,6 (s); 153,2 (s); 135,3 (d); 134,9 (d); 131,5 (d); 131,0 (d); 130,8 (d); 130,7 (d); 127,8 (d); 126,8 (d); 43,6 (t); 41,5 (s); 41,0 (s); 40,6 (t); 25,2 (q); 25,1 (q); 24,4 (q); 24,3 (q); 24,2 (q). MS: 214 (10, M⁺), 108 (56), 107 (100), 106 (39), 93 (11), 92 (10), 91 (56), 79 (12). HR-MS: 214,1722 (C₁₆H₂₂⁺; ber.: 214,1713).

2.3. 2,3-Dimethyl-2,3-bis[3-(1-methylethyliden)cyclopenta-1,4-dienyl]butan (**15**). Zu 6 g (28 mmol) **5** in 60 ml EtOH wird während 0,5 h bei RT. eine Lsg. von 7 ml (148 mmol) Na-Suspension in 140 ml EtOH getropft. Sodann werden 25 ml (341 mmol) Aceton zugespritzt, und die Lsg. wird während 12 h bei RT. gerührt. Nun werden erneut 5 ml (120 mmol) Na-Suspension und nach 0,5 h 25 ml (341 mmol) Aceton zugegeben und wiederum 12 h bei RT. gerührt. Die rostrote EtOH-Phase wird vom kristallinen **15** abdekantiert und i. RV. bei RT./1 Torr auf 50 ml eingengt. Beim Abkühlen auf –78° werden weitere gelbe Kristalle von **15** gewonnen. Insgesamt isoliert man 7,8 g (95%) **15**, das sich aus Et₂O bei –50° umkristallisieren lässt. UV/VIS (Hexan): 355 (910), 276 (42600). IR (CHCl₃/CS₂): 3100w, 2980m-s, 2908m, 2875w-m, 1641s, 1437m, 1373m-s, 1350m-s, 1301w-m, 1128w-m, 1067w-m, 940w-m, 864w-m, 818s, 629w-m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 6,40 (m, 4 H); 6,18 (m, 2 H); 2,15 (s, 12 H); 1,20 (s, 12 H). ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃): 153,3 (s); 145,9 (s); 141,8 (s); 133,5 (d); 118,6 (d); 116,5 (d); 41,3 (s); 24,7 (q); 22,7 (q). MS: 294 (6, M⁺), 148 (70), 147 (100), 146 (12), 133 (15), 132 (12), 131 (18), 119 (65), 117 (31), 116 (12), 115 (25), 107 (17), 106 (10), 105 (77), 91 (69), 79 (20), 77 (27), 65 (18), 63 (12), 55 (26), 51 (13), 41 (31), 39 (21). Anal. ber. für C₂₂H₃₀ (294,46): C 89,73, H 10,27; gef.: C 89,50, H 10,46.

2.4. Reduktive Kupplung von **15**¹⁴: Synthese von 2,3-Dimethyl-2,3-bis[4-(1-methylethyl)cyclopenta-1,4-dienyl]butan (**16**), 2,3-Dimethyl-2-[3-(1-methylethyl)cyclopenta-1,3-dienyl]-3-[3-(1-methylethyliden)cyclopent-1,4-dienyl]butan (**17**) und 2,2,3,3,8,8,9,9-Octamethyltricyclo[8.2.1.1^{4,7}]tetradecatetraen (**1b**). In einem ausgeheizten 250-ml-Dreihalsrundkolben mit N₂-Überleitung, Tropftrichter mit Nadelventil und Dimroth-

¹³) Tautomerengemisch. Bei der Angabe des Protonenverhältnisses werden die Integrale entsprechender ¹H-NMR-Signale der einzelnen Tautomeren addiert.

¹⁴) Die Vorschrift ist schlecht reproduzierbar: Je nach Qualität des Na-Pulvers können die Mengenverhältnisse der Produkte **16**, **17** und **1b** variieren.

Kühler werden unter Rückfluss zu einer Suspension von 0,8 ml (20 mmol) sedimentiertem Na-Pulver in 100 ml THF während 2 h 1 g (3,4 mmol) **15** in 60 ml THF getropft. Nach 1 h Rühren werden erneut 0,8 ml (20 mmol) Na-Pulver zugegeben, und man lässt 3 h unter Rückfluss ausreagieren. Die hellgelbe Lsg. wird bei -30° mit 0,3 ml (8 mmol) HCOOH versetzt und nach 0,5 h Rühren bei $-10^\circ/1$ Torr i. TT-RV. eingeeengt. Der blassgelbe feste Rückstand wird 3-mal mit je 20 ml Pentan extrahiert, und die vereinigten Pentan-Phasen werden bei $0^\circ/1$ Torr i. TT-RV. eingeeengt. Dabei werden 1,53 g eines Gemisches **16/17/1b** erhalten, das mittels 'flash'-Chromatographie über 100 mg mit Et₃N desakt. Kieselgel mit Hexan/Et₂O 100:1 in 340 mg (34%) **16**, 130 mg (13%) **17** und 490 mg (49%) **1b** in mässiger Reinheit aufgetrennt werden kann¹⁴). Verbindungen **16** und **17** können durch 'flash'-Chromatographie über mit Et₃N desakt. Kieselgel mit Hexan/Et₂O 100:1 bei -10° gereinigt werden, während sich **1b** aus Pentan bei -50° umfällen lässt.

Daten von 16: UV/VIS (Cyclohexan): 252 (13100). IR (CDCl₃/CS₂): 3062w-m, 2960s, 2025m-s, 2875m, 1609w-m, 1458m, 1373m-s, 1364m, 1276w, 1145w-m, 986w-m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃)¹³: 6,18, 6,08, 5,76 (m, total 4 H); 2,81, 2,76 (m, total 4 H); 2,40 (m, 2 H); 1,15, 1,05 (mehrere s und d, total 24 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 157,1 (s); 156,3 (s); 156,2 (s); 153,8 (s); 153,7 (s); 153,6 (s); 153,5 (s); 153,4 (s); 153,0 (s); 152,9 (s); 143,0 (s); 129,2 (d); 128,8 (d); 128,5 (d); 127,3 (d); 127,1 (d); 127,0 (d); 126,7 (d); 126,5 (d); 124,1 (d); 124,0 (d); 123,7 (d); 123,5 (d); 123,2 (d); 123,1 (d); 121,1 (d); 120,8 (d); 120,7 (d); 119,2 (d); 43,4 (t); 42,8 (t); 42,5 (d); 42,2 (t); 42,0 (t); 41,9 (t); 41,5 (s); 41,1 (s); 40,7 (s); 40,1 (t); 34,1 (t); 31,5 (t); 30,4 (d, q);¹⁵ 29,5 (d, q)¹⁵ 28,8 (d, q);¹⁵ 25,0 (q); 24,8 (q); 24,6 (q); 24,5 (q); 24,4 (q); 24,3 (q); 24,2 (q); 24,1 (q); 24,0 (q); 23,1 (q); 23,0 (q); 22,9 (q); 22,0 (d); 21,5 (q); 21,4 (q); 14,0 (q). MS: 299 (1), 298 (4, M⁺), 150 (26), 149 (100), 148 (17), 107 (24), 91 (9).

Daten von 17: UV/VIS (Cyclohexan): 264 (16750). IR (CDCl₃/CS₂): 3065w, 2962m-s, 2922m, 2875w-m, 1642w-m, 1462w-m, 1439w-m, 1371m, 1141w-m, 905m, 817m, 735m-s, 628w-m. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃)¹³: 6,20, 6,08, 5,75 (m, total 6 H); 2,72 (m, 2 H); 2,68 (m, 1 H); 2,12 (s, 6 H); 1,16 (s, 12 H); 1,02 (m, 6 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 156,2 (s); 154,2 (s); 153,9 (s); 153,6 (s); 153,5 (s); 153,4 (s); 153,3 (s); 153,1 (s); 153,0 (s); 146,4 (s); 146,1 (s); 141,8 (s); 141,7 (s); 133,6 (d); 133,2 (d); 133,2 (d); 129,6 (d); 127,6 (d); 127,5 (d); 124,3 (d); 123,1 (d); 120,7 (d); 119,0 (d); 118,9 (d); 118,6 (d); 116,4 (d); 116,2 (d); 116,1 (d); 43,5 (t); 43,1 (t); 42,0 (d, q)¹⁵; 41,6 (d, q)¹⁵; 41,5 (d, q)¹⁵; 41,1 (d, q)¹⁵; 40,2 (d, q)¹⁵; 29,6 (d, q)¹⁵; 28,8 (d, q)¹⁵; 25,3 (q); 25,2 (q); 24,5 (q); 24,4 (q); 24,3 (q); 23,1 (q); 23,0 (q); 22,8 (q); 22,7 (q); 22,1 (q). MS: 296 (1, M⁺), 150 (13), 149 (100), 148 (24), 147 (57), 119 (12), 107 (23), 105 (22), 93 (11), 91 (26), 86 (23), 84 (38), 79 (11), 57 (9), 55 (10), 43 (11), 41 (15).

Daten von 1b. UV/VIS (Hexan): 258 (9100). IR (CHCl₃/CS₂): 3063w, 2965m, 2872m, 1602w-m, 1391w-m, 1374m-s, 1364m, 1142m, 989w-m, 902m. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, -30°)¹³: 6,20, 6,08, 5,71 (m, total 4 H); 2,74, 2,41, 2,12 (m, total 4 H); 1,14 (br. s, 24 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃)¹⁶: 153,5 (s); 131,0 (d); 124,8 (d); 41,8 (t); 24,7 (q). MS: 297 (7), 296 (20, M⁺), 150 (14), 149 (84), 148 (52), 147 (100), 133 (17), 107 (15), 105 (16), 91 (10), HR-MS: 296,2504 (C₂₂H₃₂⁺; ber.: 296,2513).

3. Versuche zur Synthese des [2.3]Cyclopentadienophans 18. – 3.1. *1,3-Di(cyclopentadienyl)propan (19)* [10]. 3.2. *1,3-Bis[3-(1-methylethyliden)cyclopenta-1,4-dienyl]propan (20)*. Verbindung **19** (5,3 g, 30,7 mmol) wird bei 0° mit 60 ml (1,94M, 116,4 mmol) EtONa-Lsg. in 50 ml EtOH deprotoniert. Nach 0,5 h spritzt man 8 ml (110 mmol) Aceton zu und rührt 12 h bei RT. Die braune Lsg. wird erneut mit 4 ml (55 mmol) Aceton und 30 ml (58,2 mmol) EtONa-Lsg. versetzt und 12 h gerührt. Anschliessend wird das Gemisch auf 150 ml Eiswasser gegossen und 3-mal mit 150 ml Et₂O extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit 150 ml ges. NaCl-Lsg. und danach mit 150 ml H₂O gewaschen, getrocknet (MgSO₄) und bei $0^\circ/1$ Torr i. TT-RV. eingeeengt. Der braune ölige Rückstand wird bei -30° über 50 g Kieselgel chromatographiert. Zuerst wird mit Pentan eine erste gelbe Fraktion und anschliessend mit Pentan/Et₂O 1:1 eine zweite gelbe Fraktion von **20** eluiert. Das Eluat der zweiten Fraktion wird bei $0^\circ/1$ Torr i. TT-RV. eingeeengt, in 100 ml Pentan aufgenommen und bei -60° umkristallisiert: 3,96 g (15,6 mmol, 51%) gelbes kristallines **20**. Schmp. $23^\circ-25^\circ$. UV/VIS (Hexan): 353 (848), 272 (37760), 266 (37380). IR (CHCl₃/CS₂): 3100w-m, 3060w-m, 3050w-m, 2990w-m, 2930s, 2905m-s, 2850m, 1654s, 1580w-m, 1485w-m, 1435m-s, 1370m-s, 1365s, 1222m, 1150w-m, 1078m, 935m, 865w-m, 805m-s, 760s, 640w-m, 612m, 585w-m. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): 6,48 (m, 2 H); 6,36 (m, 2 H); 6,17 (m, 2 H); 2,44 (t, 4 H); 2,12 (s, 12 H); 1,84 (q, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 146,7 (s); 146,1 (s); 142,3 (s); 132,4 (d); 121,2 (d); 115,2 (d); 30,0 (t); 28,3 (t); 22,7 (q); 22,6 (q). MS: 252 (21, M⁺), 133 (14), 132 (29), 120 (100), 117 (10), 105 (43), 91 (13). HR-MS: 252,1878 (C₁₉H₂₄⁺; ber.: 252,1887).

¹⁵) Mehrere Signale bestehend aus *d* und *q*.

¹⁶) Mehrere Signale aus Tautomerengemischs.

3.3. *Umsetzung von 20 mit Na.* Zu 2 ml (48,5 mmol) sedimentiertem Na-Pulver in 50 ml THF werden unter Rückfluss während 2 h 1,2 g (4,83 mmol) **20**, gelöst in 100 ml THF getropft. Danach wird die gelbe Lsg. nochmals mit 2 ml (48,5 mmol) Na-Pulver versetzt und 1,5 h unter Rückfluss gerührt. Man filtriert von überschüssigem Na unter Inertgas-Atmosphäre ab, neutralisiert die Lsg. bei -78° mit 0,54 ml (9,66 mmol) HCOOH und engt i. TT-RV. bei $-10^{\circ}/0,1$ Torr ein. Der blassgelbe Rückstand wird 2-mal über mit Et₃N desakt. Silicagel mit Pentan/Et₂O 100 : 1 filtriert: Nach dem Einengen i. TT-RV. bei $-10^{\circ}/0,1$ Torr 1,35 g eines gelben, öligen Gemisches **21/22**, das über 100 g mit Et₃N desakt. Silicagel mit Pentan bei -20° chromatographiert wird. Das Eluat wird am TT-RV. bei $-10^{\circ}/0,1$ Torr eingeengt und aus Pentan umkristallisiert: 43,6 mg (0,2 mmol, 3,5%) farblose Kristalle von **22**, Schmp. $65^{\circ}-67^{\circ}$. Die Mutterlauge wird über 100 g mit Et₃N desakt. Kieselgel mit Pentan bei -20° filtriert, das Eluat bei $-10^{\circ}/0,1$ Torr am TT-RV. eingeengt und bei -20° über 20 g mit Et₃N desakt. Kieselgel chromatographiert. Zunächst wird mit 500 ml Pentan entwickelt, danach **21** mit Pentan/Et₂O 100 : 1 eluiert: Nach dem Einengen i. TT-RV. bei $-10^{\circ}/0,1$ Torr werden 60 mg (4,8%) **21** erhalten.

Daten von 21. UV/VIS (CHCl₃): 245 (5790). IR (CHCl₃/CS₂): 2960m-s, 2930m-s, 2880m, 1715w-m, 1465w-m, 1380w-m, 1300w-m, 1060w-m, 910w-m, 900w-m, 740w-m, 570w-m. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃)¹³: 6,12, 6,01, 5,79 (m, total 4 H); 2,83 (m, 4 H); 2,61 (m, 2 H); 2,36 (m, 4 H); 1,74 (m, 2 H); 1,13 (m, 12 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 156,9 (s); 153,8 (s); 153,7 (s); 153,6 (s); 150,2 (s); 150,1 (s); 150,0 (s); 147,0 (s); 146,9 (s); 146,8 (s); 146,7 (s); 127,7 (d); 127,6 (d); 126,6 (d); 126,0 (d); 125,9 (d); 123,9 (d); 122,9 (d); 122,8 (d); 120,5 (d); 43,1 (t); 42,6 (t); 41,0 (t); 30,8 (t); 30,7 (t); 30,0 (d); 29,7 (d); 29,6 (t); 29,5 (t); 28,9 (d); 28,6 (t); 28,2 (t); 23,0 (q); 22,0 (q); 21,4 (q). MS: 257 (5), 256 (25, M⁺), 213 (10), 147 (10), 135 (69), 134 (100), 133 (12), 121 (12), 120 (12), 119 (56), 107 (67), 105 (19), 93 (17), 91 (24), 79 (14). HR-MS: 256,2191 (C₁₉H₂₈⁺; ber.: 256,2190).

Daten von 22: UV/VIS (CHCl₃): 360 (440), 267,5 (16800). IR (CHCl₃/CS₂): 3080w-m, 3055w-m, 2945m, 2930m-s, 2885m, 2860w-m, 1615m-s, 1605m, 1598m-s, 1530w-m, 1455m, 1440w-m, 1375m-s, 1260w-m, 903m-s, 895m-s, 870s, 860m, 830m. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, -30°)¹³: 6,32, 6,13, 5,91 (m, total 4 H); 5,12, 5,02, 4,84, 4,78 (s, total 4 H); 3,27, 3,22 (s, total 4 H); 2,42, 2,35 (t, total 4 H); 1,88, 1,84 (s, total 6 H); 1,77 (p, 2 H). ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃)¹⁷: 149,1; 148,9; 148,6; 147,0; 145,8; 139,2; 139,1; 130,8; 128,8; 126,8; 125,2; 113,4; 109,4; 41,8; 39,7; 30,5; 29,5; 28,9; 28,1; 22,9; 20,6; 20,4. MS: 253 (5), 252 (26, M⁺), 237 (10), 211 (59), 134 (12), 133 (39), 132 (100), 131 (22), 120 (20), 119 (17), 118 (10), 117 (96), 115 (10), 105 (23), 91 (38), 79 (10), 41 (10). HR-MS: 252,1878 (C₁₉H₂₄⁺; ber.: 252,1882).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Zhang, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1091.
- [2] M. Fischer, Dissertation, Universität Bern, 1987.
- [3] B. Stofer, Diplomarbeit, Universität Bern, 1986.
- [4] V. Boekelheide, *Topics Curr. Chem.* **1983**, 113, 87.
- [5] P. M. Keehn, S. M. Rosenfeld, 'Cyclophanes', Academic Press, New York, 1983; F. Vögtle, 'Cyclophan-Chemie', Teuber, Stuttgart, 1990; F. Diederich, 'Cyclophanes', Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991.
- [6] D. J. Cram, *Acc. Chem. Res.* **1971**, 4, 204; F. Vögtle, P. Neumann, *Topics Curr. Chem.* **1974**, 48, 67; H. Hopf, C. Marquard, in 'Strain and its Implications in Organic Chemistry' (A. de Meijere, S. Blechert, Eds.), Kluwer, Dordrecht, 1989.
- [7] F. Vögtle, P. Neumann, *Synthesis* **1973**, 85; L. A. Paquette, H. Berk, R. Moerck, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5845; C. S. Huang, C. C. Peng, C. H. Chou, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4175.
- [8] K. L. Rinehart Jr., A. K. Fredericks, P. A. Kittle, L. F. Westman, D. H. Gustafson, R. L. Pruett, J. E. Mc Mahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 4111.
- [9] A. Lüttringhaus, W. Kullick, *Macromol. Chem.* **1961**, 46, 669.
- [10] S. You, M. Gubler, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **1994**, 77, 1346.
- [11] J. Thiele, *Chem. Ber.* **1900**, 33, 666; J. Thiele, H. Balhorn, *Liebigs. Ann. Chem.* **1906**, 348, 1.
- [12] K. Alder, H. J. Ache, F. H. Flock, *Chem. Ber.* **1960**, 93, 1888.
- [13] G. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4610; J. Hine, D. B. Knight, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 3946.
- [14] D. M. Fenton, M. J. Hurwitz, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1646; W. B. Smith, C. Gonzalez, *ibid.* **1963**, 28, 3541.
- [15] W. A. Mironow, J. W. Ssobolew, A. N. Jelizarowa, *Tetrahedron* **1963**, 19, 1939.

¹⁷) Multiplizitätsangaben fehlen.

- [16] M. Neuschwander, H. Schaltegger, *Helv. Chim. Acta* **1967**, 50, 1775.
- [17] R. Wehrli, H. Schmid, D. Bellus, H.-J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 1325.
- [18] A. Oku, M. Yoshida, K. Matsumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, 52, 524.
- [19] R. Hollenstein, W. von Philipsborn, R. Vögeli, M. Neuschwander, *Helv. Chim. Acta* **1973**, 56, 847.
- [20] D. E. Dorman, J. Jautelat, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 2757.
- [21] H. Schwemlein, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 254, 69.
- [22] N. L. Allinger, Y. H. Yuh, Quantum Chemistry Program Exchange, Bloomington, Indiana, Program No. 395.

Eingegangen am 24. Juni 1999