

Willy Friedrichsen* [a], Winfried Seidel und Tony Debaerdemaeker [b]

 [a] Institut für Organische Chemie der Universität Kiel,
 Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel, West Germany
 [b] Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm,
 Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm, West Germany
 Eingegangen am 18 Februar 1983

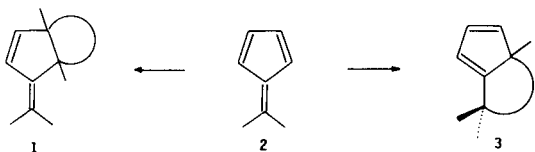
6,6-Diphenylfulvene (**6**) reacts with 2,4,6-triphenylpyrylium-3-olate (**7**) to give three $[\pi 2 + \pi 4]$ cycloadducts **8**, **9**, **10**. Reduction of **8** with sodium borohydride yields a cage-like compound **12** whereas the action of the same reagent on **9** results in the formation of three carbinols **13**, **14**, **15**. Treatment of **9** with acetic acid/hydrogen chloride yields an isomer **18**. The structures of both **12** and **18** have been established by X-ray crystallography.

J. Heterocyclic Chem., **20**, 1621 (1983).

A. Einleitung.

Fulvene (**2**) [2] stellen insofern eine interessante Verbindungsklasse dar, als sie in Cycloadditionen nicht nur als $\pi 2$ -[3-9], sondern auch als $\pi 4$ -[10,11] und $\pi 6$ -Komponenten [12-14] reagieren können. Wie von Katritzky und Mitarbeitern gefunden wurde [15,16], verhalten sich Pyridiniumbetaine (**4**) [17] gegenüber Fulvenen ausschließlich als Azomethinylide und reagieren zunächst unter Bildung

Schema 1



[1/3] Azomethinylid **4** < [1/3] Carbonyllylid **5**

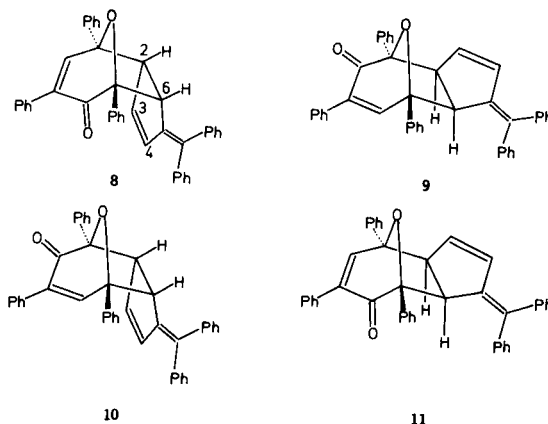
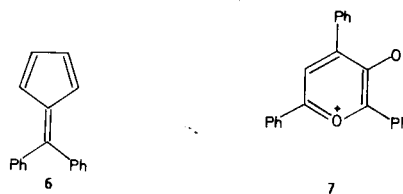
von $[\pi 6 + \pi 4]$ -Addukten des Typs **3**. Dieser Reaktionsverlauf ist offensichtlich HOMO (Pyridiniumbetain) - LUMO (Fulven) - kontrolliert [15,19]. Ersetzt man nun in **4** das Stickstoffatom durch ein elektronegeres Sauerstoffatom, so sollte in den nummehr vorliegenden Pyryliumbetainen **5** [18] möglicherweise die LUMO (Pyryliumbetain) - HOMO (Fulven) - Wechselwirkung für die Periselectivität der Umsetzung bedeutungsvoll werden, sodaß in diesem Falle - insbesondere dann, wenn sterische Effekte dem Verlauf nach $[\pi 6 + \pi 4]$ (zu **3**) entgegenstehen - mit der Bildung von Verbindungen des Typs **1** gerechnet werden kann [19]. Wir haben diese auf dem einfachen PMO-Ver-

fahren [20-22] beruhende Vermutung an der Umsetzung des 6,6-Diphenylfulvens (**6**) mit 2,4,6-Triphenylpyrylium-3-olat (**7**) geprüft. Darüber wird im folgenden berichtet werden.

B. Präparative Ergebnisse.

In Analogie zu mesomeren Betainen des Typs **4** sind auch Pyryliumoxide (**5**) - wenn auch wegen der schwierigeren Herstellung and Handhabung im geringeren Maße - für Cycloadditionen verwendet worden. Sowohl *intramolekulare* Cyclisierungen zu den tautomeren Oxabicyclo-[3.1.0]hexenonen [23,24] als auch *inter-* [23-29] und *intramolekulare* [30] Cycloadditionen wurden beschrieben. Unsere eigenen Untersuchungen waren zunächst auf die hier

Schema 2



beschriebene Umsetzung des 6,6-Diphenylfulvens (**6**) mit dem bekannten [31,32] Pyryliumbetain **7** gerichtet.

Werden equimolare Mengen von **6** und **7** in benzolischer Lösung bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht, so lassen sich nach zwei Tagen vier Verbindungen isolieren, von denen lediglich drei (**8**, **9**, **10**) für weitere Untersuchungen genügend stabil waren. In diesen drei Substanzen liegen aufgrund der Elementaranalysen und der Massenspektren (M^+ - Peak bei 554, basis peak bei 230 (6^+), intensiver Peak bei 324 (7^+)) 1:1-Addukte vor. Die IR-Spektren zeigen eine Carbonylbande bei 1680-1690 cm^{-1} ; in den UV-Spektren tritt eine intensive Absorption bei 285-290 nm ($\epsilon = 12000-17000$) auf, die dem langwelligen π, π^* -Übergang eines 1,1-Diphenylbutadienchromophors [33] zugeordnet werden kann. Demnach liegen in den isolierten Produkten Addukte des Carbonylylidsystems von **7** an eine endocyclische Doppelbindung von **6** vor. Insgesamt sind vier Isomere dieses Typs **8-11** denkbar. Die Stereo- und Regiochemie ließ sich auf folgenden Wegen klären. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren findet man die Signale der Protonen H-2 und H-6 zwischen 3.9 und 5.0 ppm, die der Protonen H-3 und H-4 zwischen 5.4 und 6.5 ppm. Dabei liegen die Protonen H-2 und H-6 der *endo*-Addukte **8** und **10** - möglicherweise auch aufgrund des entschirmenden Effekts der Phenylgruppen an C-1 und C-7 - bei niedrigerem Feld als die *exo*-Protonen in **9**. Durch diese Beobachtung wird die Stereo-, nicht jedoch die Regiochemie von **8** und **10** einerseits und von **9** andererseits nahe gelegt. Diese folgt für **8** aus einem unerwarteten Verlauf der Reduktion mit Natriumborhydrid. Dabei wird - neben vier in kleinerer Menge auftretenden, nicht weiter untersuchten Nebenprodukten - ein Hauptprodukt in 42prozent Ausbeute isoliert, welches durch Aufnahme von vier Wasserstoffatomen ($m/e = 558$ (M^+ , 63%)) entstanden ist und dessen UV-Spektrum nur noch einen 1,1-Diphenylethylenchromophor

Schema 3

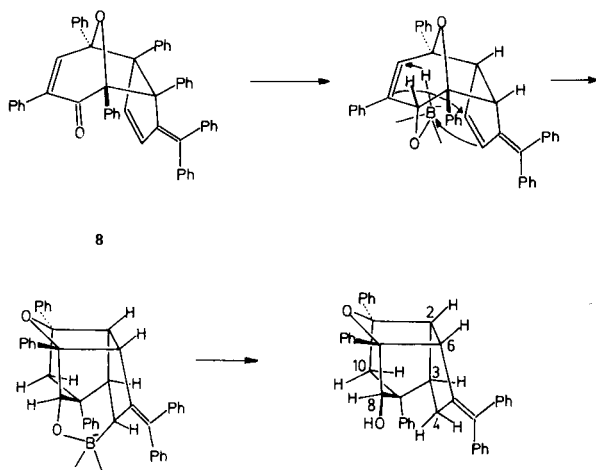


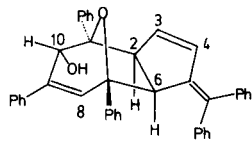
Tabelle 1

Atomkoordinaten mit Fehlern in Klammern. Der angegebene Temperaturfaktor U wurde nach $\frac{1}{2}(\Sigma_i U_{ij}^2)^{1/2}$ gerechnet (für Molekül **12**)

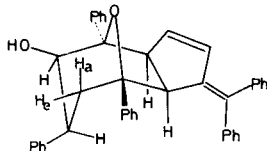
Atom	x	y	z	$\langle U_{ij} \rangle$
C(1)	0.7454(7)	0.0404(11)	0.3994(5)	0.059(12)
C(2)	0.6647(7)	0.1300(10)	0.3887(5)	0.046(11)
C(3)	0.6787(7)	0.2820(11)	0.3994(5)	0.051(12)
O(4)	0.5977(4)	0.3287(7)	0.3598(3)	0.059(8)
C(5)	0.5939(7)	0.2675(11)	0.2997(4)	0.053(12)
C(6)	0.6587(7)	0.3388(12)	0.2623(5)	0.062(13)
C(7)	0.7473(7)	0.2907(11)	0.2990(5)	0.053(12)
C(8)	0.7549(7)	0.3367(12)	0.3669(5)	0.062(13)
O(8)	0.8395(5)	0.3050(9)	0.4077(4)	0.082(10)
C(9)	0.6378(7)	0.1285(10)	0.3158(5)	0.049(11)
C(10)	0.7315(7)	0.1376(11)	0.2937(5)	0.050(12)
C(11)	0.7952(7)	0.0540(11)	0.3419(5)	0.060(12)
C(30)	0.6781(7)	0.3273(11)	0.4641(5)	0.054(12)
C(31)	0.7300(9)	0.2713(15)	0.5159(7)	0.092(18)
C(32)	0.7302(11)	0.3080(18)	0.5781(7)	0.125(23)
C(33)	0.6814(11)	0.4190(20)	0.5887(6)	0.121(24)
C(34)	0.6277(12)	0.4765(17)	0.5390(8)	0.113(22)
C(35)	0.6293(9)	0.4394(14)	0.4757(5)	0.077(15)
C(50)	0.4982(7)	0.2595(12)	0.2657(5)	0.061(13)
C(51)	0.4310(8)	0.3220(13)	0.2929(5)	0.069(14)
C(52)	0.3408(8)	0.3102(14)	0.2615(6)	0.082(16)
C(53)	0.3213(9)	0.2470(18)	0.2036(6)	0.081(16)
C(54)	0.3908(9)	0.1881(14)	0.1755(7)	0.089(17)
C(55)	0.4799(9)	0.1966(15)	0.2094(6)	0.090(17)
C(70)	0.8265(8)	0.3366(12)	0.2678(5)	0.066(13)
C(71)	0.8398(10)	0.4788(15)	0.2651(7)	0.094(18)
C(72)	0.9060(13)	0.5344(22)	0.2345(9)	0.138(28)
C(73)	0.9563(11)	0.4514(23)	0.2064(9)	0.126(27)
C(74)	0.9443(9)	0.3048(21)	0.2069(7)	0.105(23)
C(75)	0.8799(7)	0.2551(15)	0.2395(5)	0.081(16)
C(100)	0.7620(7)	-0.0536(11)	0.4434(5)	0.058(12)
C(110)	0.8383(8)	-0.1487(11)	0.4479(5)	0.057(13)
C(111)	0.9248(7)	-0.0969(14)	0.4460(5)	0.077(15)
C(112)	0.9941(9)	-0.1878(17)	0.4490(6)	0.099(19)
C(113)	0.9778(11)	-0.3244(15)	0.4512(6)	0.109(21)
C(114)	0.8930(11)	-0.3734(16)	0.4535(7)	0.102(20)
C(115)	0.8255(10)	-0.2797(14)	0.4506(6)	0.085(17)
C(120)	0.7016(8)	-0.0785(12)	0.4906(6)	0.068(14)
C(121)	0.7365(11)	-0.0652(16)	0.5573(7)	0.100(20)
C(122)	0.6793(14)	-0.0849(24)	0.6004(9)	0.142(30)
C(123)	0.5911(17)	-0.1230(22)	0.5795(11)	0.144(31)
C(124)	0.5552(11)	-0.1415(16)	0.5152(10)	0.116(23)
C(125)	0.6126(8)	-0.1194(12)	0.4689(7)	0.080(16)

bei 254 nm ($\lg \epsilon = 4.165$) aufweist. Aus diesem Grunde war zu vermuten, daß während der Reduktion die endocyclische Doppelbindung des Fulvens -möglicherweise auf dem in Schema 3 gezeigten Weg - angegriffen worden war.

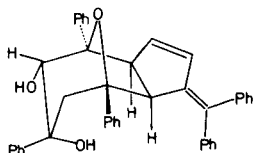
Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt nun eine sichere Entscheidung zwischen **12** und dem dazu isomeren, aus **10** auf analogem Weg hervorgehenden Carbinol nicht zu, sodaß zur Konstitutionsermittlung eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde (abschnitt C.); daraus geht die Struktur eindeutig hervor, sodaß nunmehr auch die Regiochemie des Ausgangsmaterials **8** und damit auch die des zweiten *endo*-Addukts **10** gesichert ist. Der in Schema 3 ange-



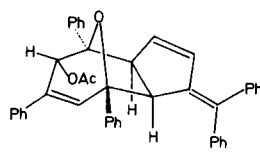
13



14



15



16

Schema 4

gebene Mechanismus steht in Einklang mit der Beobachtung, daß Komplexmetallhydride intramolekular Hydridionen auf eine Doppelbindung zu übertragen vermögen [34]. Die Reduktion von **9** mit Natriumborhydrid in Ethylenglykoldimethylether lieferte drei neue Verbindungen. Bei dem in 45proz. Ausbeute anfallenden Hauptprodukt handelt es sich um das durch Angriff von der weniger behinderten Seite entstandene Carbinol **13**, welches sich als Acetat **16** charakterisieren ließ. Der stereochemische Verlauf der Reduktion geht aus dem ¹H-NMR-Spektrum hervor. Das Proton H-2 erfährt beim Übergang von **9** zu **13** eine Tieffeldverschiebung von ca. 0.6 ppm; dies ist nur mit der angegebenen Stellung der OH-Gruppe zu H-2 vereinbar. Gestützt wird diese Zuordnung durch lanthanidinduzierte Verschiebungen (35) mit Eu(fod)₃ und Pr(fod)₃ in Deuteriochloroform als Lösungsmittel. Es zeigte sich (Tabelle 9), daß die induzierten chemischen Verschiebungen ($\Delta\nu_{ex}$, in Hz) als lineare Funktionen des Verhältnisses Verschiebungsreagenz [L] (in mol)/Substrat [S] (in mol) nach (1) wiedergegeben werden können. Dabei ist von Interesse, daß das Verhältnis der mit Eu(fod)₃ zu denen

$$\Delta\nu_{ex} = a_0 + a_1 \cdot [L]/[S] \quad (1)$$

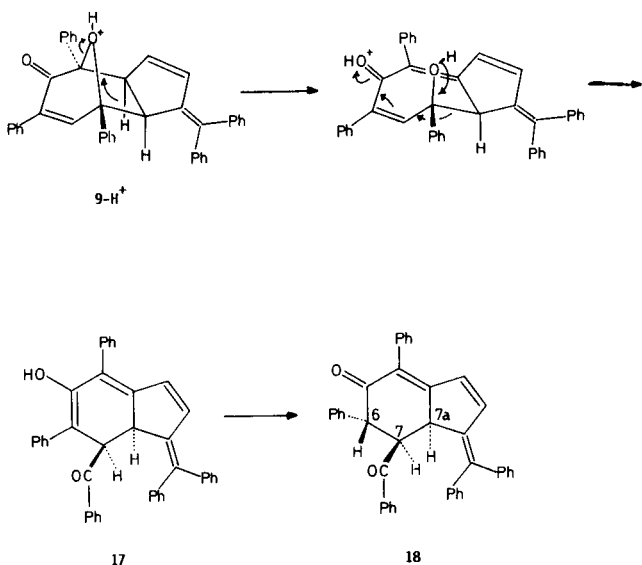
mit Pr(fod)₃ gemessenen Werte annähernd konstant ist. Mit den an einem Dreiding-Modell von **13** ausgemessenen Koordinaten der jeweiligen H-Atome wurden nun derjenige Ort des Lanthanidatoms ermittelt, für den die nach der McConnell-Beziehung (2) (r_i : Abstand des Protons H(i) vom Lanthanidatom; ν_i : Winkel zwischen dem Abstandsvektor \vec{r}_i und dem Vektor Lanthanidatom - Komplettierungszentrum) berechneten Änderungen der chemischen Verschiebungen die beste Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten a_1 zeigen. Wie aus den

$$\Delta\nu_{th} = \text{const.} \cdot (3 \cos^2\nu_i - 1)/r_i^3 \quad (2)$$

Daten der Tabelle 9 hervorgeht, erhält man für einen realistischen Abstand zwischen Eu und der als Komplettierungszentrum angenommenen OH-Gruppe eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den experimentell gefundenen Werten a_1 und den berechneten chemischen Verschiebungen $\Delta\nu_{th}$. Es sei noch darauf hingewiesen, daß für alle anderen denkbaren Carbinole die Übereinstimmung zwischen a_1 und $\Delta\nu_{th}$ schlechter war. Dieses Ergebnis kann als zusätzliche Stütze für die für **13** angegebene Struktur angesehen werden. - Bei dem zweiten, in 27proz. Ausbeute entfallenden Carbinol handelt es sich um ein Tetrahydroprodukt ($m/e = 558$ (M⁺)) mit der vermutlichen Struktur **14**. Nach Deuteriumoxyd - Austausch erscheint H - 10 im ¹H-NMR-Spektrum als Dublett mit $J = 3.1$ Hz bei 4.13 ppm. Eine Einstrahlung bei dieser Frequenz führt für die restlichen drei Protonen (H-8a, H-8e, H-9) zu einem analysierbaren ABX-System mit δ H-8e = 2.14, δ H-8a = 2.40, δ H-9 = 3.62 ppm, $J_{8a,8e} = 13.0$ Hz, $J_{8a,9} = 12.7$ Hz und $J_{8e,9} = 5.0$ Hz; bei Einstrahlung auf H-9 erhält man für die Protonen H-8a und H-8e erwartungsgemäß ein AB-Quartett. Die angegebenen Kopplungskonstanten und die gegenüber dem Keton **9** kaum verschobenen Signale der Protonen H-2 und H-6 stehen mit der vorgeschlagenen Struktur in Einklang. - Bei dem dritten, in 18proz. Ausbeute erhaltenen Reaktionsprodukt handelt es sich um eine Verbindung, die formal durch Addition von 2 H und Wasser an **9** entstanden ist ($m/e = 574$ (M⁺)). Wir nehmen an, daß **15** vorliegt. Zum einen findet man neben der OH-Bande des freien Alkohols bei 3610 cm⁻¹ die der intramolekular über Wasserstoffbrücken gebundenen OH-Gruppe bei 3563 cm⁻¹. Dieser große $\Delta\tilde{\nu}$ -Wert deutet auf eine *cis*-Anordnung der OH-Gruppen hin [36]. Mißt man an einem Dreiding-Modell von **15** den Abstand O-H...O und setzt diesen Wert in die Kuhnische

Beziehung [36] ein, so erhält man einen $\Delta\tilde{\nu}$ -Wert von 46 cm⁻¹. Im Einklang mit der angegebenen Struktur findet man im ¹H-NMR-Spektrum die Protonen H-2 und H-6 durch die entschirmende Wirkung der OH-Gruppe an C-9 deutlich zu tiefem Feld verschoben. Die für **9** angegebene Struktur steht auch mit dem Ergebnis eines weiteren Experiments in Einklang. Bei dem Versuch, durch säurekatalysierte Wasserabspaltung aus **9** zu einem Troponderivat zu gelangen, wurde mit Eisessig/HCl in über 70proz. Ausbeute ein tiefgelbes, fluoreszierendes Isomeres von **10** isoliert. Das UV-Spektrum ($\lambda = 393$ nm, $\lg \epsilon = 4.408$) deutete auf ein hochkonjugiertes System hin. Im IR-Spektrum findet man zwei Carbonylbanden bei 1665 und 1642 cm⁻¹. Im ¹H-NMR-Spektrum liegen im Bereich von 3.8-4.4 ppm drei Protonen. Aufgrund dieser Daten war zu vermuten, daß eine Verbindung des Typs **18** vorliegt, die sich auf dem in Schema 5 gezeigten Weg gebildet haben

Schema 5



könnte. Allerdings war die Stereochemie des erhaltenen Produkts ungeklärt; diese wurde dann endgültig durch eine Röntgenstrukturanalyse gesichert (Abschnitt C.).

Als Ergebnis dieser Untersuchungen ist also festzustellen, daß 6,6-Diphenylfulven (**6**) mit **7** zumindest überwiegend unter Bildung von $[\pi 4 + \pi 2]$ -Cycloaddukten rea-

giert. Ob in diesem Falle allerdings die HOMO (Fulven)-LUMO (Carbonylid)-Wechselwirkung oder aber sterische Effekte dominierend sind, ist offen; Reaktionen von **7** mit 6,6-Dialkylfulvenen sollen weitere Hinweise bringen [37].

C. Röntgenstrukturanalyse.

Die Kristalle von **12** und **18** kristallisieren in der Raumgruppe $P2_1/c$ bzw. $Pbca$ mit vier ($Z = 4$) bzw. acht ($Z = 8$) Molekülen in der Einheitszelle. Die Gitterkonstanten sind $a = 15.254(6)$, $b = 10.166(5)$, $c = 21.407(7)$ Å, $\beta 99.3^\circ(4)$ für **12** und $21.625(7)$, $21.076(6)$, $13.044(5)$ für **18**. 3956 Reflexe für **12** bzw. 2878 Reflexe für **18** wurden bei Zimmertemperatur gemessen (MoK α -Strahlung: 0.7107 Å Graphit-Monochromator, θ - 2θ -Absatzung, $\theta_{max} = 22^\circ$), davon hatten 2203 bzw. 1714 Reflexe eine Intensität größer als $1.5 \times \sigma(I_{hkl})$ und wurden als beobachtet gekennzeichnet. Die Strukturbestimmung erfolgte in beiden Fällen nach den Direkten Methoden anhand des MULTAN78-Programms [38]. Die Atome der erhaltenen Strukturmodelle wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit Hilfe des Programms von Sheldrick [39] erst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren so lange verfeinert, bis die Parameterverschiebungen kleiner als die dazugehörigen Standardabweichungen waren. Es wurde nicht versucht, die Lage der Wasserstoffatome zu finden. Während der Verfeinerung zeigte sich,

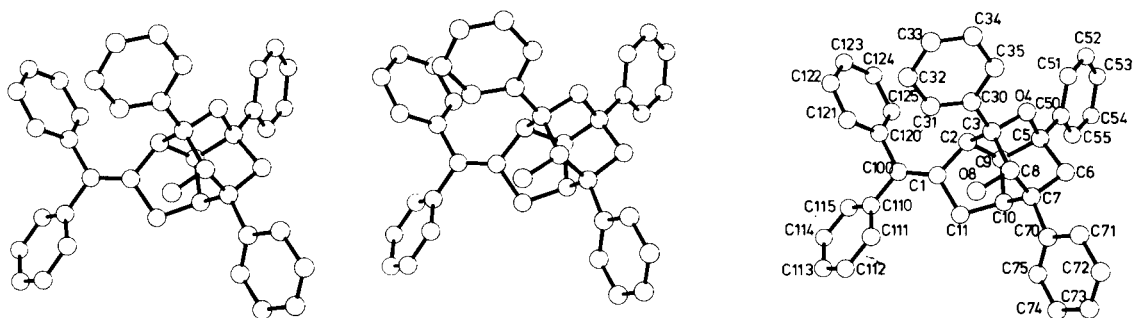


Abb. 1. Stereographische Projektion und Molekülnumerierung der Verbindung **12**.

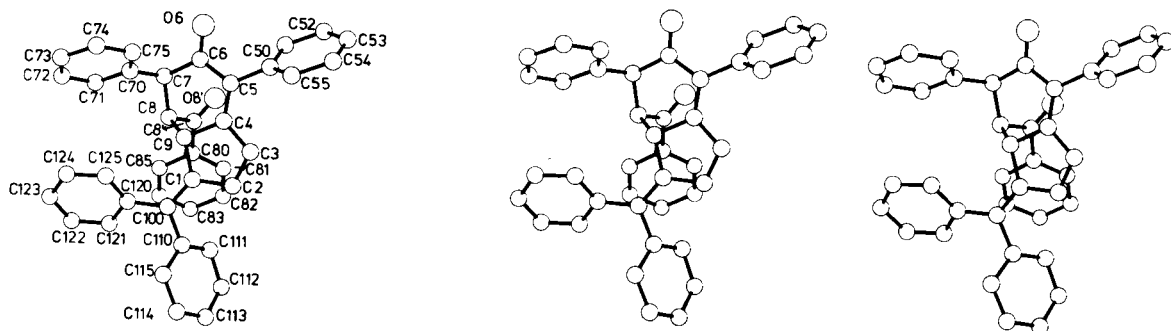


Abb. 2. Stereographische Projektion und Molekülnumerierung der Verbindung **18**.

daß ein Molekül von **12** mit einem Methanol-Molekül kristallisiert. Obwohl das Methanol-Molekül im Differenz-Fourier immer sehr deutlich hervorkam, war es unmöglich, es in der Verfeinerung mit zu berücksichtigen. Der endgültige R-Wert liegt bei 13.1% für die Struktur von **12** und bei 9.9% für **18**.

In den Tabellen 1 und 2 sind die endgültigen Atomparameter mit einem mittleren anisotropen Temperaturfaktor angegeben. In den Tabellen 3, 4, 5 und 6 sind die intramolekularen Atomabstände und -winkel zusammengefaßt. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen jeweils eine stereographische Projektion der Moleküle **12** und **18** sowie die da-

Tabelle 2

Atomkoordinaten mit Fehlern in Klammern. Der angegebene Temperaturfaktor U wurde nach $\frac{1}{3}\sum_i \sum_j u_{ij}^2$ * a_j*a_j, gerechnet (für Molekül **18**)

Atom	x	y	z	<U _{ij} >
C(1)	0.4122(5)	-0.0407(5)	0.4283(8)	0.047(12)
C(2)	0.3770(5)	0.0044(5)	0.4911(8)	0.054(12)
C(3)	0.3777(5)	-0.0146(5)	0.5928(8)	0.058(13)
C(4)	0.4100(4)	-0.0740(5)	0.6040(7)	0.043(11)
C(5)	0.4133(5)	-0.1140(5)	0.6874(7)	0.052(12)
C(6)	0.4397(5)	-0.1772(5)	0.6729(9)	0.060(14)
O(6)	0.4494(4)	-0.2123(3)	0.7463(5)	0.065(9)
C(7)	0.4552(5)	-0.2026(5)	0.5654(8)	0.048(12)
C(8)	0.4231(5)	-0.1627(5)	0.4797(7)	0.040(11)
C(8')	0.3538(5)	-0.1751(5)	0.4801(8)	0.049(12)
O(8')	0.3277(4)	-0.1954(4)	0.5559(6)	0.082(11)
C(9)	0.4384(5)	-0.0925(4)	0.5004(7)	0.044(11)
C(50)	0.3850(5)	-0.0962(5)	0.7881(7)	0.047(12)
C(51)	0.3419(5)	-0.1396(6)	0.8334(8)	0.060(13)
C(52)	0.3121(6)	-0.1206(7)	0.9260(9)	0.081(17)
C(53)	0.3245(6)	-0.0612(7)	0.9701(10)	0.082(18)
C(54)	0.3671(5)	-0.0192(6)	0.9262(9)	0.069(14)
C(55)	0.3990(5)	-0.0379(5)	0.8326(8)	0.058(13)
C(70)	0.5248(5)	-0.2047(5)	0.5457(8)	0.049(13)
C(71)	0.5457(6)	-0.2313(5)	0.4517(9)	0.057(14)
C(72)	0.6095(6)	-0.2375(5)	0.4342(9)	0.064(14)
C(73)	0.6532(6)	-0.2180(6)	0.5060(10)	0.075(16)
C(74)	0.6329(6)	-0.1903(6)	0.5981(10)	0.077(17)
C(75)	0.5676(6)	-0.1833(5)	0.6196(9)	0.066(15)
C(80)	0.3164(5)	-0.1623(5)	0.3872(8)	0.048(12)
C(81)	0.2583(5)	-0.1327(7)	0.3954(9)	0.071(15)
C(82)	0.2215(6)	-0.1204(7)	0.3128(11)	0.087(18)
C(83)	0.2426(7)	-0.1412(7)	0.2134(10)	0.081(17)
C(84)	0.3017(6)	-0.1692(6)	0.2026(9)	0.069(15)
C(85)	0.3392(6)	-0.1789(5)	0.2883(8)	0.063(14)
C(100)	0.4211(4)	-0.0352(5)	0.3244(7)	0.039(11)
C(110)	0.3863(5)	0.0147(5)	0.2664(7)	0.045(11)
C(111)	0.3220(5)	0.0171(6)	0.2732(9)	0.068(14)
C(112)	0.2909(6)	0.0652(6)	0.2134(10)	0.085(17)
C(113)	0.3246(6)	0.1079(6)	0.1529(9)	0.081(16)
C(114)	0.3886(6)	0.1028(6)	0.1472(8)	0.076(16)
C(115)	0.4220(6)	0.0550(5)	0.2029(7)	0.063(14)
C(120)	0.4640(5)	-0.0743(5)	0.2639(7)	0.044(11)
C(121)	0.4489(5)	-0.0869(5)	0.1581(8)	0.060(13)
C(122)	0.4903(5)	-0.1211(5)	0.0959(9)	0.062(14)
C(123)	0.5461(5)	-0.1444(5)	0.1336(9)	0.066(14)
C(124)	0.5614(5)	-0.1320(5)	0.2373(9)	0.059(13)
C(125)	0.5206(5)	-0.0974(5)	0.3030(8)	0.052(12)

Tabelle 3

Bindungsabstände (in Angstrom) für Molekül **12**
Die mittlere Standardabweichung liegt bei 0.013 Å

C(1)-C(2)	1.518	C(6)-C(7)	1.529
C(1)-C(11)	1.544	C(7)-C(8)	1.514
C(1)-C(100)	1.337	C(7)-C(10)	1.576
C(2)-C(3)	1.572	C(7)-C(70)	1.543
C(2)-C(9)	1.548	C(8)-O(8)	1.472
C(3)-O(4)	1.459	C(100)-C(110)	1.503
C(3)-C(30)	1.462	C(3n)-Ring	<1.389>
O(4)-C(5)	1.422	C(5n)-Ring	<1.409>
C(5)-C(6)	1.549	C(7n)-Ring	<1.412>
C(5)-C(9)	1.578	C(11n)-Ring	<1.397>
C(5)-C(50)	1.524	C(12n)-Ring	<1.418>

n = 0, ..., 5

Tabelle 4

Bindungswinkel (in Grad) für Molekül **12**
Die mittlere Standardabweichung liegt bei 0.9°

C(2)-C(1)-C(11)	108.4	C(6)-C(7)-C(8)	108.6
C(2)-C(1)-C(100)	126.3	C(6)-C(7)-C(10)	99.6
C(11)-C(1)-C(100)	124.1	C(6)-C(7)-C(70)	111.7
C(1)-C(2)-C(3)	118.7	C(8)-C(7)-C(10)	111.2
C(1)-C(2)-C(9)	102.9	C(8)-C(7)-C(70)	112.2
C(3)-C(2)-C(9)	99.4	C(10)-C(7)-C(70)	112.9
C(2)-C(3)-O(4)	98.8	C(3)-C(8)-C(7)	111.9
C(2)-C(3)-C(8)	112.4	C(3)-C(8)-O(8)	107.8
C(2)-C(3)-C(30)	115.2	C(7)-C(8)-O(8)	115.2
O(4)-C(3)-C(8)	104.4	C(2)-C(9)-C(5)	104.2
O(4)-C(3)-C(30)	108.3	C(2)-C(9)-C(10)	101.4
C(8)-C(3)-C(30)	115.6	C(5)-C(9)-C(10)	104.8
C(3)-O(4)-C(5)	106.9	C(7)-C(10)-C(9)	99.9
O(4)-C(5)-C(6)	109.1	C(7)-C(10)-C(11)	114.9
O(4)-C(5)-C(9)	103.9	C(9)-C(10)-C(11)	105.5
O(4)-C(5)-C(50)	110.6	C(1)-C(11)-C(10)	104.0
C(6)-C(5)-C(9)	104.3	C(1)-C(100)-C(110)	124.2
C(6)-C(5)-C(50)	114.8	C(1)-C(100)-C(120)	122.0
C(9)-C(5)-C(50)	113.4	C(110)-C(100)-C(120)	113.7
C(9)-C(6)-C(7)	99.8		

Tabelle 5

Bindungsabstände (in Angstrom) für Molekül **18**
Die mittlere Standardabweichung liegt bei 0.014 Å

C(1)-C(2)	1.466	C(7)-C(70)	1.527
C(1)-C(9)	1.548	C(8)-C(8')	1.520
C(1)-C(100)	1.374	C(8)-C(9)	1.542
C(2)-C(3)	1.386	C(8')-O(8')	1.217
C(3)-C(4)	1.441	C(8'-C(80))	1.482
C(4)-C(5)	1.378	C(100)-C(110)	1.498
C(4)-C(9)	1.534	C(100)-C(120)	1.470
C(5)-C(6)	1.462	C(5n)-Ring	<1.418>
C(5)-C(50)	1.497	C(7n)-Ring	<1.414>
C(6)-O(6)	1.228	C(8n)-Ring	<1.408>
C(6)-C(7)	1.539	C(11n)-Ring	<1.414>
C(7)-C(8)	1.562	C(12n)-Ring	<1.417>

zugehörigen Atomnumerierungen. Die Abstände und Winkel entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen den zu erwartenden Werten.

Tabelle 6

Bindungswinkel (in Grad) für Molekül **18**
Die mittlere Standardabweichung liegt bei 0.9°

C(2)-C(1)-C(9)	107.9	C(6)-C(7)-C(70)	112.2
C(2)-C(1)-C(100)	124.7	C(8)-C(7)-C(70)	109.5
C(9)-C(1)-C(100)	127.4	C(7)-C(8)-C(8')	110.2
C(1)-C(2)-C(3)	110.0	C(7)-C(8)-C(9)	107.2
C(2)-C(3)-C(4)	110.7	C(8)-C(8)-C(9)	112.1
C(3)-C(4)-C(5)	129.5	C(8)-C(8')-O(8')	121.3
C(3)-C(4)-C(9)	109.0	C(8)-C(8')-C(80)	120.3
C(4)-C(5)-C(6)	118.4	O(8')-C(8')-C(80)	118.3
C(4)-C(5)-C(50)	121.3	C(1)-C(9)-C(4)	102.1
C(6)-C(5)-C(50)	120.1	C(1)-C(9)-C(8)	119.5
C(5)-C(6)-O(6)	121.0	C(4)-C(9)-C(8)	108.2
C(5)-C(6)-C(7)	121.4	C(1)-C(100)-C(110)	119.1
O(6)-C(6)-C(7)	117.6	C(1)-C(100)-C(120)	124.8
C(6)-C(7)-C(8)	111.5	C(110)-C(100)-C(120)	116.1

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit den Geräten A-60 der Fa. Varian und HX-90 der Fa. Bruker-Physik angefertigt; als interner Standard diente TMS. Die IR Spektren wurden mit dem IR-Gitterspektrometer 421 der Fa. Perkin-Elmer, die Massenspektren mit einem Gerät CH 4 und die UV-Spektren mit dem Gerät RPQ 20 A der Fa. Zeiss bestimmt. Die Elementaranalysen wurden von den Firmen I. Beetz, Kronach und Beller, Göttingen durchgeführt.

Reinigung der Lösungsmittel und Darstellung der Ausgangsmaterialien: Benzol, Dichlormethan, Diethylether und Ethylenglykoldimethylether wurden über Aluminiumoxyd, bas. super (Fa. Woelm), filtriert. Aceton wurde von Kaliumpermanganat abdestilliert. Alle weiteren Lösungsmittel wurden entweder nach dem Vortrocknen destilliert oder nach Literaturangaben [40] gereinigt. 3-Acetoxy-2,4,6-triphenylpyryliumperchlorat wurde nach Literaturvorschriften [25, 26] dargestellt, Ausb. 21-27% vom Schmp. 214°. Das reine Produkt schmolz bei 226° (aus Eisessig unter Zusatz weniger Tropfen 70proz. Perchlorsäure) (Lit 228.5-230° [25]).

Tabelle 7

Spektroskopische Daten der Cycloaddukte **8-10**

Verbindung	IR (Kaliumbromid) cm ⁻¹	UV, λ in nm (log ε)	¹ H-NMR (Deuteriochloroform) δ-Werte
8	1686	223 (4.449) [a], 268 (4.157), 285 (4.102) [a], 427 (1.820) [a,b]	4.21 (m, H-2), 4.85 (d, H-6, J ₆₂ = 8.1 Hz), 6.12 (dd, H-3, J ₃₄ = 5.9 Hz, J ₃₂ = 2.7 Hz), 6.41 (dd, H-4, J ₄₃ = 5.9 Hz, J ₄₂ = 1.1 Hz), 6.76-7.76 (m, 26 H)
9	1681	223 (4.477) [a], 288 (4.240) [b]; 210 (4.398), 268 (3.924) [a], 288 (4.012) [c]	4.00 (m, H-2), 4.65 (d, H-6, J ₆₂ = 6.1 Hz), 5.54 (dd, H-3, J ₃₄ = 5.7 Hz, J ₃₂ = 2.6 Hz), 6.19 (dd, H-4, J ₄₃ = 5.7 Hz, J ₄₂ = 1.8 Hz), 6.60-7.86 (m, 26 H)
10	1682	221 (4.533) [a], 285 (4.234) [b]	4.27 (m, H-2, J ₂₄ = 8.2 Hz), 4.84 (d, H-6, J ₆₂ = 8.2 Hz), 6.14-6.45 (m, H-3, H-4, J ₃₄ = 5.5 Hz, J ₃₂ = 2.0 Hz, J ₄₂ = 1.2 Hz), 6.74-7.81 (m, 26 H)

[a] Schulter. [b] Acetonitril. [c] Cyclohexan.

Tabelle 8

Spektroskopische Daten der Verbindungen **13-16**

Verbindung	IR (Kaliumbromid) cm ⁻¹	UV (Acetonitril) λ in nm (log ε)	¹ H-NMR (Deuteriochloroform) δ-Werte
13	3310-3570, 3570	239 (4.380), 265 (4.250) [a], 295 (4.292)	2.05 (d, OH, J = 4.7 Hz) [b], 4.60 (m, H-2), 4.75 (d, H-6, J ₆₂ = 6.1 Hz), 5.01 (dd, H-10, J _{10,OH} = 4.7 Hz, J _{10,8} = 0.9 Hz) [c], 5.52 (dd, H-3, J ₃₄ = 5.7 Hz, J ₃₂ = 2.2 Hz), 6.20 (dd, H-4, J ₄₃ = 5.7 Hz, J ₄₂ = 1.3 Hz), 6.58-7.93 (m, 26 H)
14	3210-3400, 3600	241 (4.137) [a], 264 (4.072) [a], 294 (4.255)	1.64 (d, OH, J = 6.8 Hz) [b], 1.88-2.65 (m, 2H, H-8), 3.62 (m, H-9) [d], 3.93 (m, H-2), 4.19 (dd, H-10, J _{10,OH} = 6.8 Hz, J _{10,9} = 3.1 Hz) [e], 4.44 (d, H-6, J ₆₂ = 7.0 Hz), 5.30 (dd, H-3, J ₃₄ = 5.8 Hz, J ₃₂ = 2.8 Hz), 6.26 (dd, H-4, J ₄₃ = 5.8 Hz, J ₄₂ = 1.8 Hz), 6.44-7.83 (m, 25 H)
15	3240-3440, 3563, 3610	243 (3.974) [a], 264 (3.970) [a], 296 (4.233)	1.60 (d, OH, J = 6.6 Hz) [b], 2.04 (s, OH) [b], 2.32, 2.76 (AB-q, H-8a, H-8e, J = 14 Hz), 4.19 (d, H-10, J _{10,OH} = 6.6 Hz), 4.43 (m, H-2), 5.15 (d, H-6, J ₆₂ = 6.6 Hz), 5.28 (dd, H-3, J ₃₄ = 5.8 Hz, J ₃₂ = 2.7 Hz), 6.19 (dd, H-4, J ₄₃ = 5.8 Hz, J ₄₂ = 1.9 Hz), 6.52-7.76 (m, 25 H)
16	1733	239 (4.281), 264 (4.184), 271 (4.162), 296 (4.281)	1.92 (s, CH ₃), 4.59 (m, H-2), 4.81 (d, H-6, J ₆₂ = 6.7 Hz), 5.63 (dd, H-3, J ₃₄ = 5.4 Hz, J ₃₂ = 2.3 Hz), 6.19 (dd, H-4, J ₄₃ = 5.4 Hz, J ₄₂ = 1.7 Hz), 6.24 (bs, H-10), 6.46-7.59 (m, 26 H)

[a] Schulter. [b] Mit Deuteriumoxyd austauschbar. [c] Nach Austausch mit Deuteriumoxyd als bs. [d] Einstrahlung auf 3.62 ppm führt zu einem AB-q der Protonen H-8a und H-8e mit δ₁ = 2.13, δ₂ = 2.39 ppm und J = 13.6 Hz. [e] Einstrahlung auf 4.19 ppm führt zu einem ABX-System der Protonen H-8a, H-8e und H-9 mit δH-8e = 2.14, δ H-8a = 2.40, δ H-9 = 3.62 ppm, J_{8a,8e} = 13.0 Hz, J_{8a,9} = 12.7 Hz und J_{8e,9} = 5.0 Hz.

Tabelle 9

Lanthanidinduzierte chemische Verschiebungen der Protonensignale des Carbinols **13** [a]

Proton	Eu(fod) ₃			Pr(fod) ₃			a ₁ [Eu(fod) ₃]/a ₁ [Pr(fod) ₃] [c]	Δν _{th} [d]
	a ₀	a ₁	r [b]	a ₀	-a ₁	r		
H-2	7.68	144.62	0.9987	3.51	50.61	0.9701	2.86	144.55
H-3	1.62	55.82	0.9980	1.29	24.05	0.9700	2.32	55.67
H-4	0.22	26.27	0.9976	0.12	8.71	0.9783	3.02	25.76
H-6	-2.23	66.10	0.9926	1.99	21.18	0.9421	3.12	66.78
H-10	5.19	207.51	0.9966	7.58	84.06	0.9764	2.47	207.56

[a] Werte nach (1) in Hz. [b] Korrelationskoeffizient nach (1). [c] Standardabweichung: 0.35. [d] Abstand Lanthanidatom — OH-Gruppe: 4.26 Å.

2,4,6-Triphenylpyrylium-3-olat (7).

3-Acetoxy-2,4,6-triphenylpyryliumperchlorat (4.67 g, 0.01 mol) (Schmp. > 210°) wurden in 30 ml trockenem, kaltem Pyridin gelöst. Dabei färbte sich die Mischung sofort tiefrot. Man goß auf 500 ml Eis/Wasser, sammelte den sehr klebrigen violetten Niederschlag nach einer Stunde auf einem mit Watte locker ausgelegten feinmaschigen Sieb und wusch gründlich mit Wasser. Die weitere Reinigung richtete sich nach dem IR-Spektrum dieses Produkts. Waren oberhalb der Bande von 1530 cm⁻¹ praktisch keine weiteren Banden vorhanden, so konnte das Rohprodukt nach dem Trocknen ohne weitere Reingigung für die Umsetzung mit 6,6-Diphenylfulven verwendet werden. Traten dagegen noch die von Oxidationsprodukten stammenden Banden bis 1800 cm⁻¹ auf, wurde das Rohprodukt in wenig kaltem Aceton suspendiert, kurz kräftig durchgerührt und sofort abgesaugt, Ausb. 1.8-2.3 g (55-71%) eines bei ca. 184° schmelzenden Produkts, welches für die weitere Umsetzung direkt verwendet werden konnte. Durch Umkristallisieren erhielt man bronzeschimmernde rotviolette Nadeln vom Schmp. 196° (Aceton) (Lit 193.5-195° [25]).

endo-5-Diphenylmethyliden-1,7,9-triphenyl-11-oxatricyclo[5.3.1.0^{2,6}]undeca-3,9-dien-8-on (**8**), *exo*-5-Diphenylmethyliden-1,7,9-triphenyl-11-oxatricyclo[5.3.1.0^{2,6}]undeca-3,8-dien-10-on (**9**), *endo*-5-Diphenylmethyliden-1,7,9-triphenyl-11-oxatricyclo[5.3.1.0^{2,6}]undeca-3,8-dien-10-on (**10**).

Verbindung **6** (440 mg, 2 mmol) und 648 mg (2 mmol) **7** wurden in 5 ml Benzol suspendiert und unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Nach 50 Stunden wurden 332 mg eines schwach rötlich gefärbten Niederschlages **9** abfiltriert; die Mutterlauge wurde eingeeengt und der Rückstand durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel 60 PF₂₅₄ der Fa. Merck, Entwicklung mit Cyclohexan/Essigester (17/1)) in vier Fraktionen aufgetrennt.

1. Fraktion **8**.

Verbindung **8** wurde in einer Ausbeute von 26% (288 mg) als hellgelbe Kristalle vom Schmp. 158° (Z., aus Dichloromethan/Diethylether) erhalten.

Anal. Ber. für C₄₁H₃₀O₂ (554.7): C, 88.78; H, 5.45. Gef.: C, 89.04; H, 5.42.

2. Fraktion **9**.

Verbindung **9** wurde in einer Ausbeute von 36% (332 + 67 mg) als hellgelbe Kristalle vom Schmp. 203-204° (Z., aus Dichloromethan/Methanol) erhalten.

Anal. Ber. für C₄₁H₃₀O₂ (554.7): C, 88.78; H, 5.45. Gef.: C, 89.01; H, 5.68.

3. Fraktion **10**.

Verbindung **10** wurde in einer Ausbeute von 3.7% (41 mg) als blaßgelbe derbe Kristalle vom Schmp. 205° (Z., aus Dichloromethan/Methanol) erhalten.

Anal. Ber. für C₄₁H₃₀O₂ (554.7, + 0.1 mol CH₂Cl₂): C, 87.65; H, 5.41. Gef.: C, 87.72; H, 5.14.

4. Fraktion.

Es wurden 25 mg fahlgelbe Kristalle erhalten. Aufgrund der leichten Zesetzlichkeit wurde diese Substanz nicht weiter untersucht; nach den Sprektren lag vermutlich **11** vor.

5-Diphenylmethyliden-1,7,9-triphenyl-11-oxatetracyclo[5.3.1.0^{2,6}.0^{3,9}]undecan-10-ol (**12**).

Eine Lösung von 831 mg (1.5 mmol) **8** in Ethylenglykoldimethylether wurde zu einer eisgekühlten Suspension von 90 mg Natriumborhydrid in 5 ml Ethylenglykoldimethylether getropft, die Mischung 4 Stunden bei 40° gerührt, eingeeengt, mit Ether verdünnt und anschließend mit Eis/2*N* Schwefelsäure hydrolysiert; die wässrige Phase wurde noch viermal mit Ether nachextrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden je zweimal mit gesättigter Kochsalzlösung und mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Die präparative Schichtchromatographie (Kieselgel, Benzol/Essigester (20/1)) lieferte fünf Fraktionen; nur das Hauptprodukt wurde näher untersucht, Ausb. 350 mg (42%) **12** in farblosen Kristallen vom Schmp. 140-141° (Dichloromethan/Methanol); IR (Kaliumbromid): 3300-3580 cm⁻¹; UV (Acetonitril): λ (log ε) = 220 (Schulter, 4.483), 254 nm (4.165); MS: (70 eV) m/e = 558 (M⁺, 63%), 105 (100%); ¹H-NMR (Deuteriochloroform): δ = 1.66 (d, OH, J = 3.6 Hz, mit Deuteriumoxyd austauschbar), 2.2-2.7 (m, 3 H, H-3_{ax}, AB-q von H-10, und H-10, mit δ₁ = 2.30, δ₂ = 2.53 ppm J_{10,10} = 12.2 Hz), 3.13-3.46 (m, H-2, H-3), 3.74 (d, H-4_{ax}, J = 17.4 Hz), 4.07 (d, H-6, J_{6,2} = 5.4 Hz; Einstrahlung bei 3.38 ppm (Zentrum des H-2 Signals führt zu einem s für H-6), 4.44 (d, H-8, J = 3.6 Hz, 6.99-7.76 ppm (m, 25 H).

Anal. Ber. für C₄₁H₃₄O₂ (558.7): C, 88.14; H, 6.13. Gef.: C, 87.78; H, 6.27.

exo-5-Diphenylmethyliden-1,7,9-triphenyl-11-oxatricyclo[5.3.1.0^{2,6}]undeca-3,8-dien-10s-ol (**13**), *exo*-5-Diphenylmethyliden-1,7,9s-triphenyl-11-oxatricyclo[5.3.1.0^{2,6}]undec-3-en-10r-ol (**14**), *exo*-5-Diphenylmethyliden-1,7,9-triphenyl-11-oxatricyclo[5.3.1.0^{2,6}]undec-3-en-9,10-diol (**15**).

Eine Lösung von 443 mg (0.8 mmol) **9** in Ethylenglykoldimethylether wurde zu einer eisgekühlten Suspension von 45 mg Natriumborhydrid in Ethylenglykoldimethylether gegeben, diese Mischung 4 Stunden bei RT gerührt und wie vorstehend beschrieben aufgearbeitet.

1. Fraktion **13**.

Verbindung **13** wurde in einer Ausbeute von 45% (200 mg) als farblose Kristalle vom Schmp. 163-165° (Z., aus Dichloromethan/Methanol) erhalten.

Anal. Ber. für C₄₁H₃₂O₂ (556.7): 88.46; H, 5.79. Gef.: C, 88.40; H, 5.67.

2. Fraktion **14**.

Verbindung **14** wurde in einer Ausbeute von 27% (120 mg) als farblose Kristalle vom Schmp. 264-265° (Z., aus Dichloromethan/Methanol) erhalten.

Anal. Ber. für C₄₁H₃₄O₂ (558.7 + 1/8 mol CH₂Cl₂): C, 86.76; H, 6.06. Gef.: C, 86.64; H, 5.91.

3. Fraktion 15.

Verbindung **15** wurde in einer Ausbeute von 18% (83 mg) als farblose Kristalle vom Schmp. 275-276° (Z., aus Dichloromethan/Methanol) erhalten.

Anal. Ber. für $C_{41}H_{34}O_3$ (574.7 + 1/8 CH_2Cl_2): C, 84.39; H, 5.90. Gef.: C, 84.05; H, 5.96.

Die Acetylierung von **13** unter den üblichen Bedingungen (Pyridin, Acetanhydrid, 15 RT) lieferte 70% des Acetats **16** in farblosen rautenförmigen Kristallen vom Schmp. 241° (Z., aus Dichloromethan/Methanol).

Anal. Ber. für $C_{43}H_{34}O_3$ (598.8): C, 86.26; H, 5.72. Gef.: C, 86.06; H, 5.56.

7r-Benzoyl-1-diphenylmethyliden-6t-phenyl-5,6,7,7at-tetrahydroinden-5-on (**18**).

In eine siedende Suspension von 665 mg (1.2 mmol) **9** in 3 ml Eisessig wurde 30 Minuten Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nach zweistündigem Stehen bei RT wurden 480 mg (72%) fluoreszierende gelbe Prismen vom Schmp. 194° (Ethanol) erhalten; IR (Kaliumbromid): 1642, 1665 cm^{-1} ; UV (Acetonitril): λ (log ϵ) = 248 (4.405), 264 (Schulter, 4.261), 393 nm (4.408); 1H -NMR (Deuteriochloroform): δ = 3.88 (dd, H-7, $J_{7,7a}$ = 4.0 Hz, J_{76} = 1.6 Hz), 4.02 (d, H-6, J_{67} = 1.6 Hz), 4.37 (d, H-7a, $J_{7a,7}$ = 4.0 Hz), 6.77-7.66 ppm (m, 27 H); 1H -NMR (Perdeuterobenzol): δ = 3.99 (dd, H-7), 4.22 (d, H-6), 4.37 (d, H-7a), 6.53-7.76 ppm (m, 27 H).

Anal. Ber. für $C_{41}H_{30}O_2$ (554.7): C, 88.78; H, 5.45. Gef.: C, 88.50; H, 5.26.

Danksagung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

LITERATUR UND NOTEN

[1] 3. Mitteilung: T. Debaerdemaeker, W.-D. Schröer und W. Friedrichsen, *Ann. Chem.*, 502 (1981).

[2] Übersicht: P. Yates, *Adv. Alicyclic Chem.*, **2**, 59 (1968).

[3] H. v. Euler, H. Hasselquist, G. Hanshoff und A. Glaser, *Chem. Ber.*, **86**, 969 (1953); M. T. Hughes und R. O. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 557 (1967).

[4] K. Alder, F. W. Chambers und W. Trimborn, *Ann. Chem.*, **566**, 27 (1949); S. Cesca, W. Marconi und A. Roggera, *Chem. Ind. (Milan)*, **49**, 1160 (1967); *Chem. Abstr.*, **68**, 114320 (1968); E. T. McBee, E. P. Wesseler, D. L. Crain, R. Hurnaus und T. Hodgins, *J. Org. Chem.*, **37**, 683 (1972); K. N. Houk und L. J. Luskus, *ibid.*, **38**, 3836 (1973); T. Sazaki, K. Kanematsu und T. Kataoka, *Chem. Letters*, 1183 (1973); H. Takeshita, A. Mori, S. Sano und Y. Fujise, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 1661 (1975); T. Sazaki, K. Kanematsu und K. Iizuka, *J. Org. Chem.*, **41**, 1105 (1976); M. N. Paddon-Row, H. K. Patney und R. N. Warrener, *Aust. J. Chem.*, **30**, 2307 (1977).

[5] W. Friedrichsen, M. Betz, E. Büldt, H.-J. Jürgens, R. Schmidt, I. Schwarz und K. Visser, *Ann. Chem.*, 440 (1978).

[6] W. Friedrichsen und H.-G. Oeser, *ibid.*, 1161 (1978).

[7] W. Friedrichsen und H. v. Wallis, *Tetrahedron*, **34**, 2609 (1978).

[8] M. Bachmann und H. Neunhoffer, *Ann. Chem.*, 67 (1979).

[9] H. Staudinger und E. Suter, *Ber.*, **53**, 1092 (1920); und zwar S. 1103; R. E. Harmon, W. D. Barta, S. K. Gupta und G. Slompp, *J. Chem. Soc. C*, 3645 (1971); W. Friedrichsen, T. Debaerdemaeker, A. Böttcher, S. Hahnemann und R. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, **38B**, 504 (1983).

[10] Übersichten: A. S. Onishchenko, "Diene Synthesis", D. Davy, New York, 1964; H. Wollweber, "Diels-Alder-Reaktion", Thieme, Stuttgart, 1972.

[11] Neuere Arbeiten: A. Ichihara, K. Oda, M. Kobayashi und S. Sakamura, *Tetrahedron Letters*, 4235 (1974); P. Yates und J. P. Lokensgard, *Synth. Commun.*, **5**, 37 (1975); A. Cornelis und P. Laszlo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 244 (1975).

[12] Übersicht: *loc cit.* [1].

[13] A. Padwa und F. Nobs, *Tetrahedron Letters*, 93 (1978); T. Ishizu, M. Mori und K. Kanematsu, *J. Org. Chem.*, **46**, 526 (1981); B. Uebersax und M. Neuenchwander, *Chimia*, **35**, 400 (1982).

[14] Zur Arbeit von M. Mori und K. Kanematsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 373 (1980), siehe A. J. Boulton und A. K. A. Chong, *ibid.*, 736 (1981).

[15] N. Dennis, B. Ibrahim und A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2307 (1976); A. R. Katritzky, A. Boonyarakvanich und N. Dennis, *ibid.*, 343 (1980).

[16] A. H. Moustafa, S. A. El-Abbady und R. A. Jones, *J. Heterocyclic Chem.*, **18**, 1461 (1981).

[17] A. R. Katritzky und N. Dennis in "New Trends in Heterocyclic Chemistry", R. B. Mitra, N. R. Ayyangar, V. N. Gogte, R. M. Acheson und N. Cromwell, eds, Elsevier, Amsterdam, S 290, 1979.

[18] A. T. Balaban, A. Dinculescu, G. N. Doorofenko, G. W. Fischer, A. V. Koblik, V. V. Mezheritskii und W. Schroth, "Pyrilium Salts: Syntheses, Reactions and Physical Properties", "Advances in Heterocyclic Chemistry", Supplement 2, A. R. Katritzky, ed, Academic Press, New York, 1982

[19] I. Fleming, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", Wiley Interscience, New York, S 179, 1976.

[20] Zur Orientierung bei 1,3-dipolaren Cycloadditionen von Pyridiniumbetainen mit unsymmetrischen Alkenen: M. Hamaguchi, H. Matsuura und T. Nagai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 262 (1982).

[21] M. J. S. Dewar und R. C. Dougherty, "The PMO Theory of Organic Chemistry", Plenum Press, New York, 1975.

[22] Zur FMO-Behandlung von Cycloadditionen mit Fulvenen siehe K. N. Houk, J. K. George und R. E. Duke, Jr., *Tetrahedron*, **30**, 523 (1974); und dort angegebene Literatur.

[23] E. F. Ullman und W. A. Henderson, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4390 (1976).

[24] J. M. Dunston und P. Yates, *Tetrahedron Letters*, 505 (1964); A. Padwa, *ibid.*, 813 (1964); H. E. Zimmerman und R. D. Simkin, *ibid.*, 1847 (1964); D. R. Arnold und L. A. Karnischky, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1404 (1970); R. E. Jäger und G. Schlenvoigt, *Z. Chem.*, **16**, 81 (1976); G. W. Griffin, K. Nishiyama und K. Ishikawa, *J. Org. Chem.*, **42**, 180 (1977).

[25] G. Suld und Ch. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2094 (1962).

[26] K. T. Potts, A. J. Elliott und M. Sorm, *J. Org. Chem.*, **37**, 3838 (1972).

[27] J. W. Lown und K. Matsumoto, *Can. J. Chem.*, **49**, 3443 (1971); T. Ibata, K. Ueda und M. Takebayashi, *Sci. Rep., Coll. Gen. Educ. Osaka Univ.*, **25**, 19 (1976); B. P. Nilsen und K. Undheim, *Acta Chem. Scand.*, **B30**, 619 (1976); T. Ibata und K. Jitsuhiro, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **52**, 3582 (1979).

[28] H. H. Wasserman und D. L. Pavia, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1459 (1970).

[29] J. B. Hendrickson und J. S. Farina, *J. Org. Chem.*, **45**, 3359, 3361 (1980).

[30] P. G. Sammes und L. J. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1056 (1982).

[31] G. Suld und C. C. Price, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1770 (1961).

[32] Die Darstellung und Reinigung von **7** ist schwierig; eine sich an Literaturvorschriften [25, 26, 31] anlehende reproduzierbare Herstellungsmethode wird im experimentellen Teil beschrieben.

[33] T. Holm, *Acta Chem. Scand.*, **17**, 2437 (1963); V. Bertin, S. Odier, J. P. Dorie und M. L. Martin, *J. Mol. Struct.*, **8**, 127 (1971).

[34] B. Franzus und E. I. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3423 (1965).

[35] Übersichten: J. Reuben in *Progr. Nucl. Magn. Reson.*, Vol 9, J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Stutcliffe, eds, Pergamon Press, New York, S 1, 1975; C. N. Reilly, B. W. Good und R. D. Allendoerfer, *Anal. Chem.*, **48**, 1446 (1976).

[36] L. P. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2492 (1952); *ibid.*, **76**, 4323 (1954); *ibid.*, **80**, 5950 (1958).

[37] W. Friedrichsen und W. Seidel, unveröffentlicht.

[38] J. P. Declercq, G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Cryst.*, **A29**, 231 (1973).

[39] G. Sheldrick, Cambridge, unveröffentlicht.

[40] Autorenkollektiv, Organikum, 9. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, S 699 ff, 1971.

[41] G. Kresze, S. Rau, G. Sabelus und H. Goetz, *Ann. Chem.* **648**, 51 (1961); W. Friedrichsen, M. Betz, E. Büldt, H.-J. Jürgens, R. Schmidt und K. Visser, *ibid.*, 440 (1978).