

**Synthese und Reaktionen von
1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen
und
Untersuchungen zur Bindungslängenalternanz
in mit gespannten Ringen 1,2-überbrückten Aromaten**

Dissertation zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayrischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Carsten Cohrs
aus Entringen

Würzburg 2002

Eingereicht am:.....
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:.....
2. Gutachter:.....
der Dissertation

1. Prüfer:.....
2. Prüfer.....
der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung:.....

Doktorurkunde ausgehändigt am:.....

Inhaltsverzeichnis

<u>ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE.....</u>	<u>2</u>
---	-----------------

<u>SUMMARY OF RESULTS.....</u>	<u>11</u>
---------------------------------------	------------------

Teil I

Synthese und Reaktionen von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen

<u>1. EINLEITUNG.....</u>	<u>21</u>
----------------------------------	------------------

<u>2. KENNTNISSTAND.....</u>	<u>24</u>
-------------------------------------	------------------

2.1 CYCLOADDITIONEN GESPANNTER DIENE.....	24
--	-----------

2.2 STRUKTUR DER CYCLOADDUKTE: PYRAMIDALISIERTE ALKENE	29
---	-----------

2.2.1 EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE	29
---------------------------------------	----

2.2.2 THEORETISCHE ERGEBNISSE.....	30
------------------------------------	----

2.3 REAKTIVITÄT DER SESQUINORBORNENDERIVATE	32
--	-----------

2.4 CHEMIE DER ANIONEN GESPANNTER CYCLOPENTADIENE.....	33
---	-----------

<u>3. PROBLEMSTELLUNG.....</u>	<u>38</u>
---------------------------------------	------------------

<u>4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</u>	<u>40</u>
---	------------------

4.1 SYNTHESE VON 1,2,3,5-TETRAHYDRO-1,2,3-METHENOPENTALEN.....	40
---	-----------

4.2 CYCLOADDITIONEN VON 1,2,3,5-TETRAHYDRO-1,2,3-METHENOPENTALEN	43
---	-----------

4.2.1 CYCLOADDITIONEN BEI RAUMTEMPERATUR.....	43
---	----

4.2.1.1	1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen als Keteno-, Dipolaro- und Dienophil.	43
4.2.1.2	Cycloadditionen von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen als Dien	45
4.2.2	CYCLOADDITIONEN BEI TIEFEN TEMPERATUREN	49
4.2.2.1	Reaktionen von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen mit reaktiven Dienophilen	49
4.2.3	STRUKTUR UND NMR-SPEKTREN DER DIELS-ALDER-ADDUKTE VON 1,2,3,5-TETRAHYDRO-1,2,3-METHENOPENTALEN	56
4.2.4	VERSUCH ZUR SYNTHESE DES STAMMKÖRPERS 2,3,4,7-TETRAHYDRO-4,7-METHANO-1,2,3-METHENO-1 <i>H</i> -INDEN	60
4.3	VERSUCHE ZUR ERZEUGUNG DES ANIONS VON 1,2,3,5-TETRAHYDRO-1,2,3-METHENOPENTALEN	64
4.3.1	VERSUCHE ZUR DERIVATISIERUNG VON 1,2,3,5-TETRAHYDRO-1,2,3-METHENOPENTALEN ÜBER SEIN ANION	65
4.3.2	VERSUCH DES SPEKTROSKOPISCHEN NACHWEISES DES ANIONS VON 1,2,3,5-TETRAHYDRO-1,2,3-METHENOPENTALEN	66
4.3.3	AUSBLICK	69

Teil II

Untersuchungen zur Bindungslängenalternanz in mit gespannten Ringen 1,2-überbrückten Aromaten

1.	<u>EINLEITUNG</u>	72
2.	<u>KENNTNISSTAND</u>	74
3.	<u>PROBLEMSTELLUNG</u>	78
4.	<u>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u>	81
4.1	THEORETISCHE VORARBEITEN	81
4.2	SYNTHESE DER ZU UNTERSUCHENDEN VERBINDUNGEN	82
4.2.1	SYNTHESE DER KOHLENWASSERSTOFFE DER BICYCLO[2.1.1]HEXEN-REIHE	82
4.2.1.1	2,3-Dihydro-1,3-methano-1 <i>H</i> -inden	82

4.2.1.2	Versuch zur Synthese von 2,3,7,8-Tetrahydro-1,3:6,8-dimethano- 1 <i>H</i> ,6 <i>H</i> - <i>as</i> -indacen	86
4.2.2	SYNTHESE DER KOHLENWASSERSTOFFE DER TRICYCLO[3.1.0.0 ^{2,6}]HEXEN-REIHE	88
4.2.2.1	2,3-Dihydro-1,2,3-metheno-1 <i>H</i> -inden (Naphthvalen).....	88
4.2.2.2	Versuch zur Synthese von 2,3,7,8-Tetrahydro-1,3:7,8-dimethano- <i>as</i> -1 <i>H</i> ,6 <i>H</i> - <i>as</i> -indacen.....	89
4.2.3	SYNTHESE DER PYRIDAZINE	92
4.3	STRUKTUR DER AROMATEN	93
4.3.1	STRUKTUR VON 2,3-DIHYDRO-1,2,3-METHENO-1 <i>H</i> -INDEN (107).....	93
4.3.2	STRUKTUR DER PYRIDAZINE.....	94
<u>1. CHARAKTERISIERUNG VON SUBSTANZEN</u>		<u>99</u>
1.1	KERNRESONANZSPEKTREN	99
1.2	INFRAROTSPEKTREN.....	99
1.3	MASSENSPEKTREN	100
1.4	ELEMENTARANALYSEN	100
1.5	SCHMELZPUNKTE.....	100
<u>2. ALLGEMEINE PRAKTISCHE HINWEISE</u>		<u>100</u>
<u>3. VERSUCHSBESCHREIBUNGEN.....</u>		<u>102</u>
<u>ANHANG A: HINWEISE ZU DEN QUANTENCHEMISCHEN RECHNUNGEN.....</u>		<u>154</u>
<u>ANHANG B: MOLEKÜLSTRUKTUREN DER PYRIDAZINE 124-127.....</u>		<u>159</u>
<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>		<u>164</u>

Allgemeine Erläuterungen

Hochgestellte arabische Zahlen in eckigen Klammern weisen auf das Literaturverzeichnis hin.

Auf die Versuchsbeschreibungen im experimentellen Teil wird am linken Rand durch ein „V“ gefolgt von der entsprechenden Versuchsnummer hingewiesen.

Fettgedruckte Zahlen beziehen sich auf Verbindungen, deren Strukturformeln gezeichnet sind. Eine aufklappbare Tafel mit den wichtigsten Strukturen findet sich am Ende der Arbeit. Ein Teil der Arbeit wurde bereits veröffentlicht, eine Publikationsliste findet im Anschluß an das Literaturverzeichnis.

Verwendete Abkürzungen und Trivialnamen

Allgemein

Ph	-	Phenyl
Me	-	Methyl
Bu	-	Butyl
Abb.	-	Abbildung
Tab.	-	Tabelle
Gl.	-	Gleichung
i. Vak.	-	im Vakuum
proz.	-	prozentig
Schmp.	-	Schmelzpunkt
Sdp.	-	Siedepunkt
HOMO	-	Highest Occupied Molecular Orbital
HRMS	-	hochaufgelöstes Massenspektrum
EI	-	Elektronenstoß-Ionisation
CI	-	Chemische Ionisation
M ⁺	-	Molekül-Ion

Reagentien und Lösungsmittel

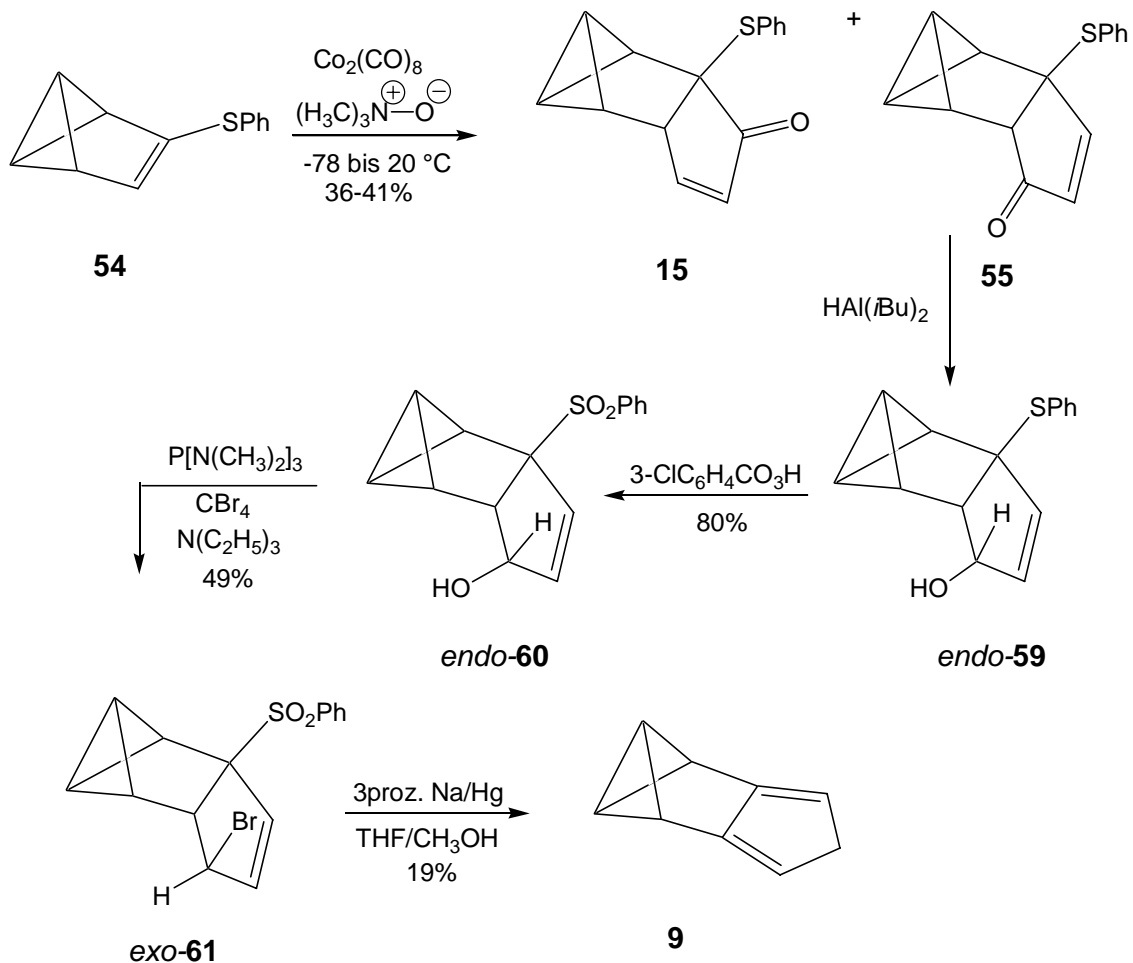
TCNE	-	Tetracyanoethylen
MTBE	-	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
Ether	-	Diethylether
THF	-	Tetrahydrofuran
DMSO	-	Dimethylsulfoxid
BuLi	-	Butyllithium
MeLi	-	Methylithium
HMPA	-	Hexamethylphosphorsäuretriamid
KO ^t Bu	-	Kalium- <i>tert</i> -butoxid
TMS	-	Tetramethylsilan
TES	-	Tetraethylsilan
<i>m</i> CPBA	-	<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure
TMANO	-	Trimethylaminoxid
DIBALH	-	Diisopropylaluminiumhydrid
DDQ	-	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon
PTAD	-	4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5(4 <i>H</i>)-dion
MTAD	-	4-Methyl-1,2,4-triazol-3,5(4 <i>H</i>)-dion
DMD	-	Dimethyldioxiran
DMAD	-	Acetylendicarbonsäuredimethylester

**Zusammenfassung der
Ergebnisse**

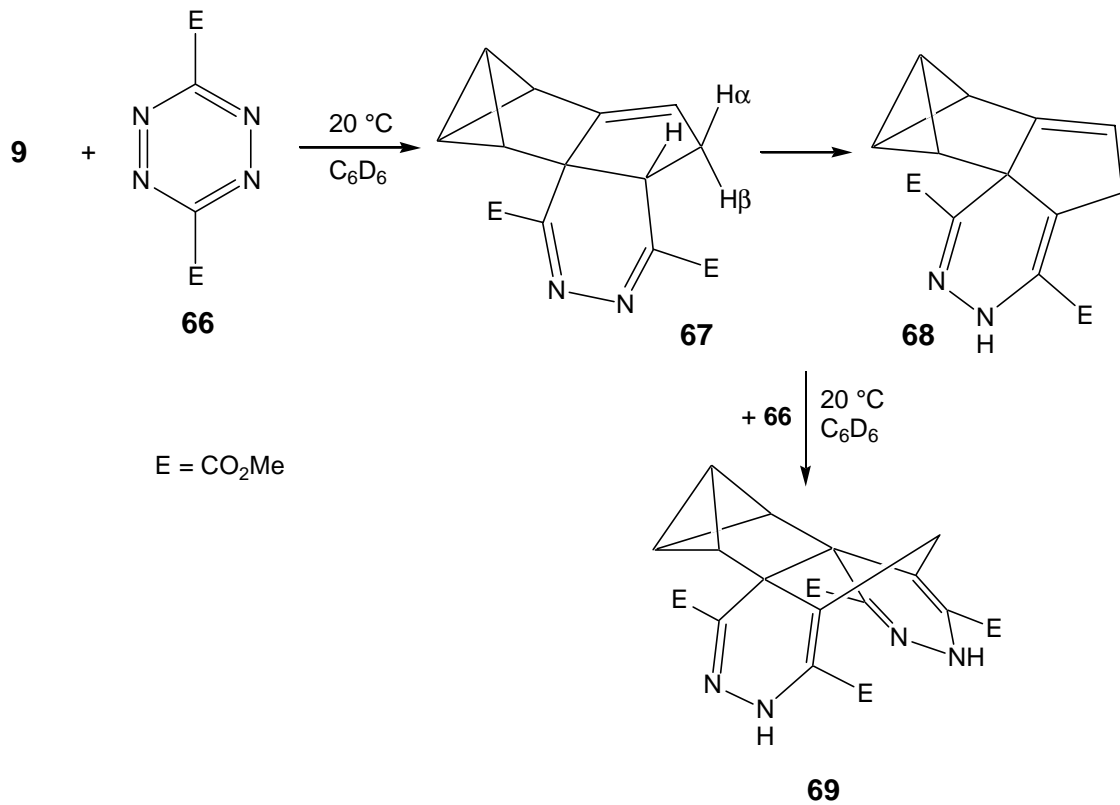
Summary of results

Zusammenfassung der Ergebnisse

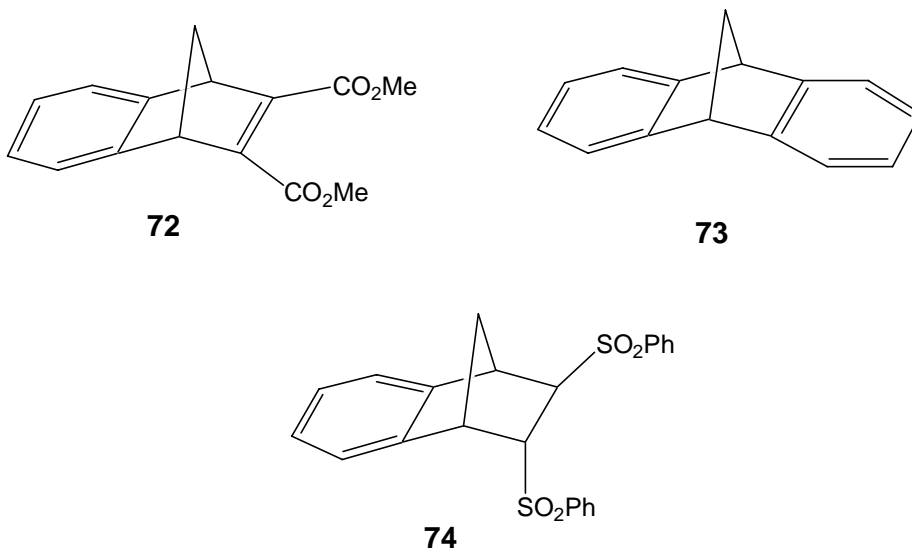
1. Die Synthese der bekannten Verbindung 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen (**9**), ausgehend von 3-Phenylsulfanylbenzvalen (**54**), wurde unter Verbesserung des ersten Schritts (Pauson-Khand-Reaktion) durchgeführt und um den vom Regioisomer **55** des ersten Zwischenprodukts **15** ausgehenden analogen, bisher nicht begangenen Weg zu **9** erweitert.



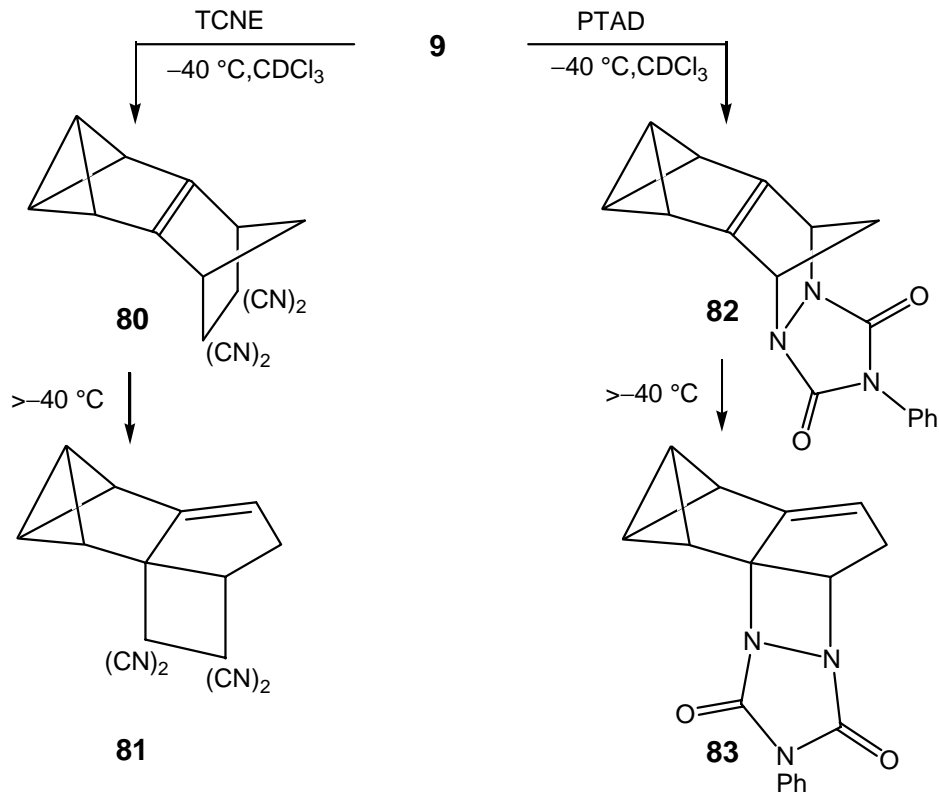
2. In [2+2]-, [3+2]- und [4+3]-Cycloadditionen zeigte sich **9** gegenüber den eingesetzten Reagentien als unreaktiv. Mit dem Tetrazin **66** reagierte **9** in bekannter Weise zum Dihydropyridazin **67**, das langsam in ein anderes Produkt, dem vermutlich die Struktur **68** zukommt, übergeht. Bei Überschuß an **66** entsteht ein 2:1-Produkt, vermutlich **69**.



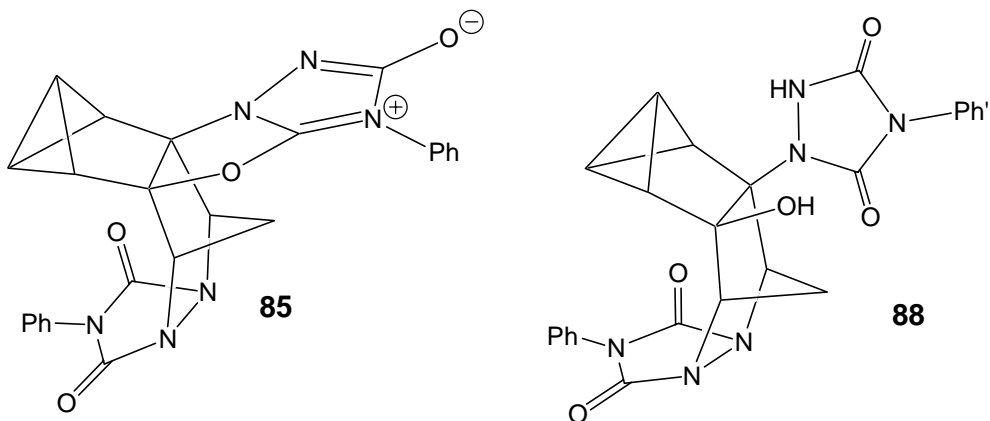
3. Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (20°C), 1,2-Didehydrobenzol (40°C und -40°C) und *E*-Bis(phenylsulfonyl)ethen (20°C) bildet **9** anstelle der erhofften Diels-Alder-Addukte deren aromatisierte Isomere **72**, **73** bzw. **74**.



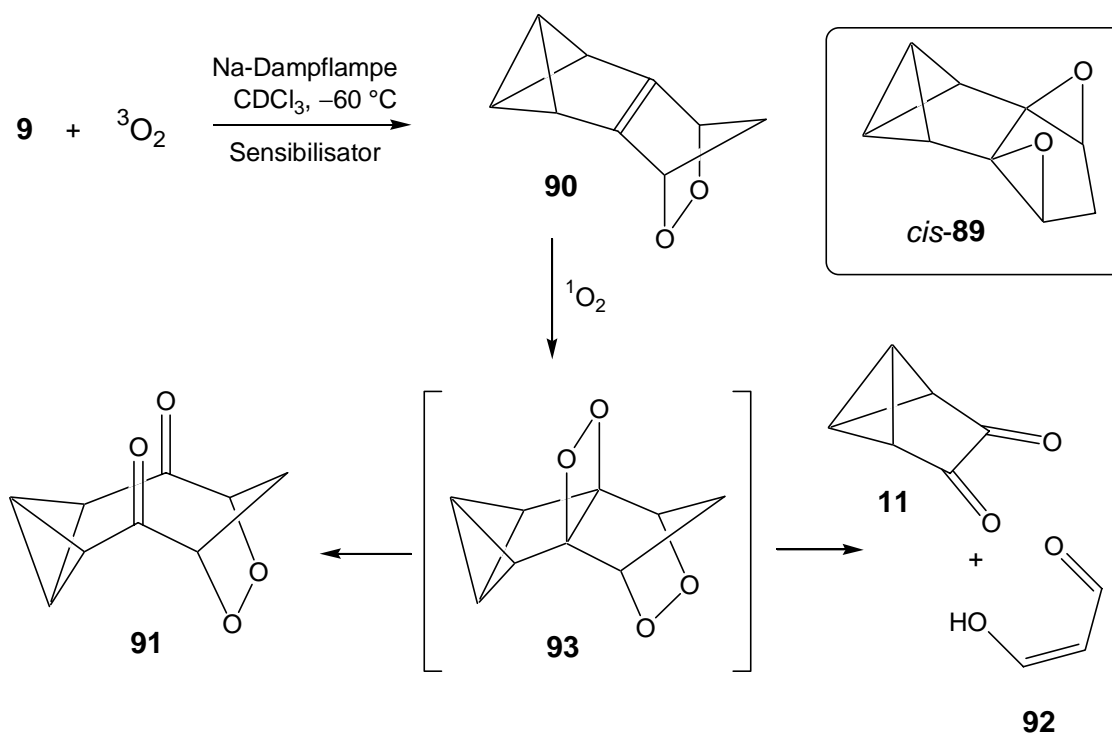
4. Bei tiefen Temperaturen ließen sich nach Reaktion von **9** mit TCNE und PTAD die Diels-Alder Addukte **80** bzw. **82** NMR-spektroskopisch beobachten. Die Addukte **80** und **82** gingen bei höheren Temperaturen in die formalen [2+2]-Addukte **81** bzw. **83** über.



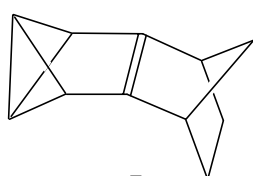
5. Bei der Reaktion von **9** mit zwei Äquivalenten PTAD bildete sich bei tiefen Temperaturen zunächst ein 2:1-Addukt, vermutlich die mesoionische Verbindung **85**, die möglicherweise durch Reaktion mit in der Mischung vorhandenen Spuren von Wasser in **88** übergeht.



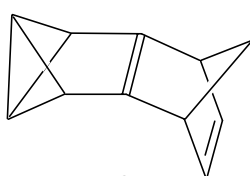
6. Die Photooxygenierung von **9** lieferte das bei tiefen Temperaturen beobachtbare Diels-Alder-Addukt **90** sowie **91**, **92** und **11**, die wahrscheinlich über die nicht beobachtete Zwischenstufe **93** aus **90** hervorgehen. Das erwartete Diepoxid *cis*-**89** wurde nicht beobachtet, ließ sich aber gemeinsam mit seinem Isomer *trans*-**89** durch Oxidation von **9** mit Dimethyldioxiran darstellen.



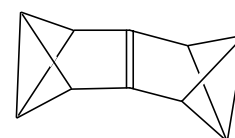
7. Die Bicyclobutan-Brückenköpfe der Diels-Alder-Addukte **80**, **82** und **90** weisen ungewöhnlich große Differenzen der ^{13}C -chemischen Verschiebungen auf, die möglicherweise auf eine Pyramidalisierung der zentralen Doppelbindung zurückzuführen sind. Mit quantenchemischen Rechnungen (UB3LYP/cc-pVDZ) wurde für den Stammkohlenwasserstoff **75** eine Beugung der Doppelbindung um 21.2° aus der Ebene berechnet. Für das Didehydroderivat **76** wurde eine Beugung um 20.3° , für das Bisvalen **52** eine Beugung um 17° berechnet.



$$\psi = 21.2^\circ$$

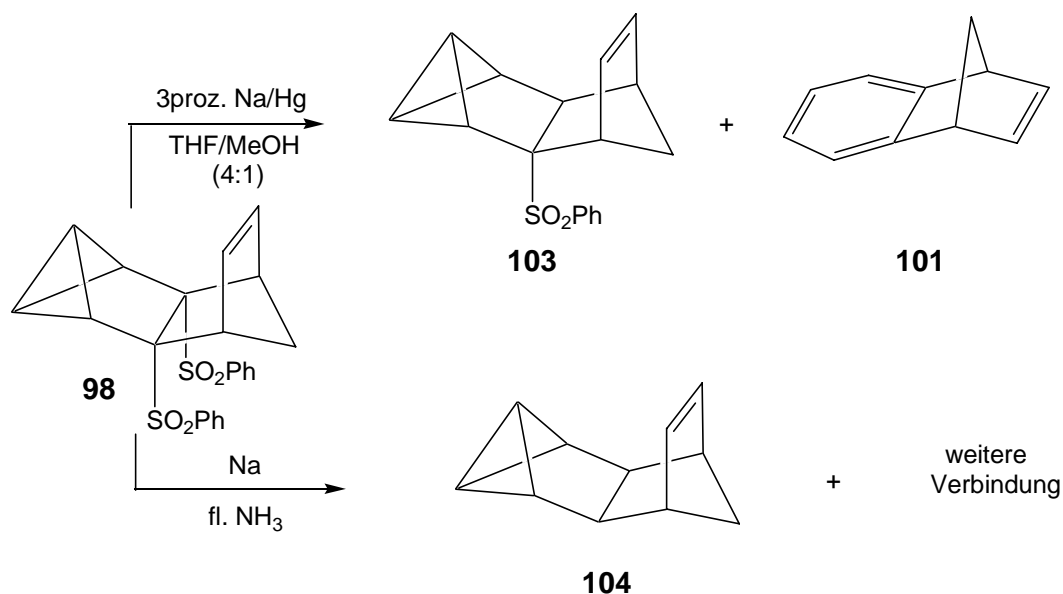


$$\psi = 20.3^\circ$$

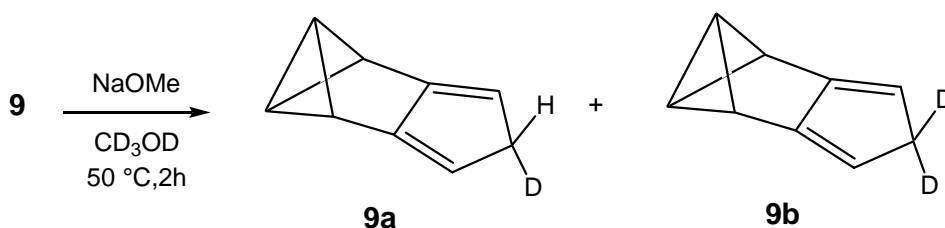


$$\psi = 17.0^\circ$$

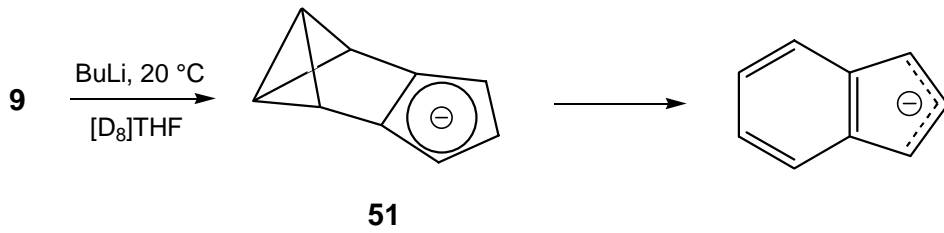
8. Versuche, der Verbindung **76** durch reduktive Eliminierung aus dem Bissulfon **98** habhaft zu werden, scheiterten. Die Reduktion mit Natriumamalgam bei tiefen Temperaturen lieferte das Monosulfon **103** und das Umlagerungsprodukt **101** von **76**. Bei der Reduktion von **98** mit Natrium in flüssigem Ammoniak entstand die gesättigte Verbindung **104**.



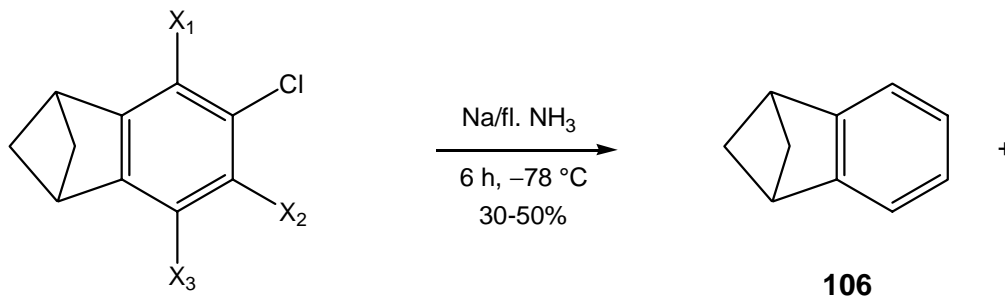
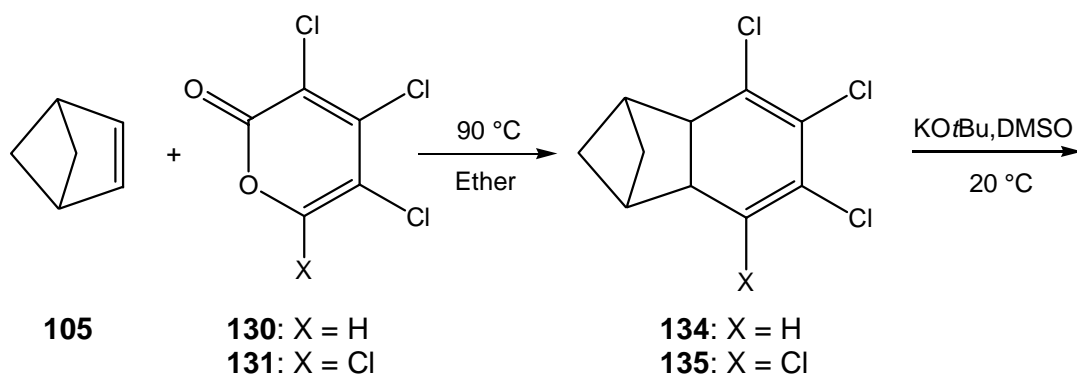
9. Verbindung **9** ließ sich mit Natriummethoxid in [D₄]Methanol unter Bildung eines Gemischs von **9**, **9a** und **9b** bei 50°C deuterieren. Unter diesen Bedingungen wurde mit Benzophenon kein Fulven gebildet.



10. Nach der Reaktion von **9** mit Butyllithium zeigte anschließende direkte Messung der NMR-Spektren das Vorliegen des Indenyl-Anions und weiterer Verbindungen. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß es sich bei diesen Verbindungen um Cyclopentadienyl-Anionen (also möglicherweise auch **51**) handelt. Das Indenyl-Anion sollte durch Umlagerung von **51** entstehen.

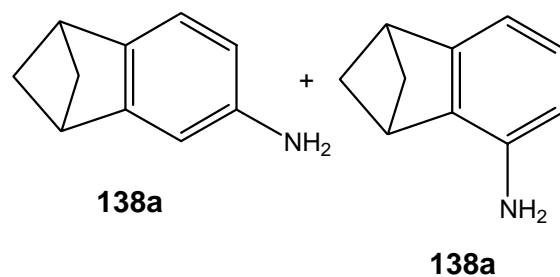


11. 2,3-Dihydro-1,3-methano-1*H*-inden (**106**) wurde aus Bicyclo[2.1.1]hexen (**105**) in drei Stufen dargestellt. Als Nebenprodukt entstanden die Amine **138a,b**.

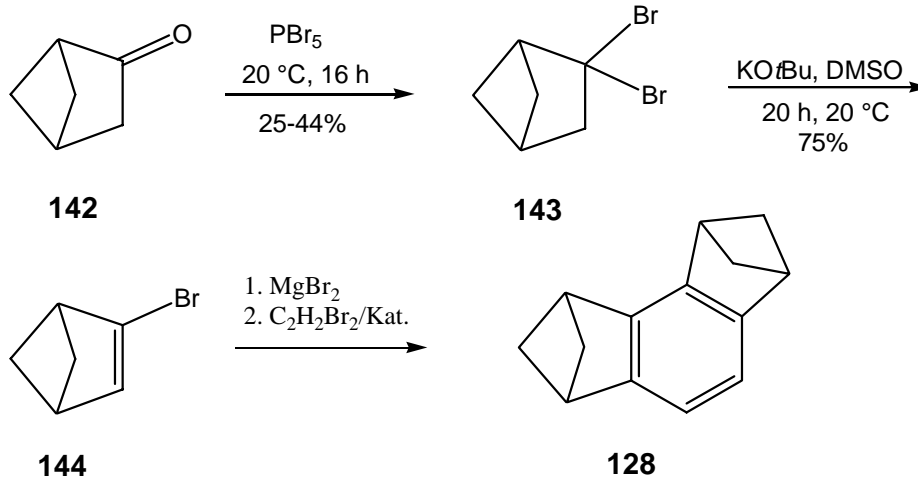


aus $\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{136a}: X_1 = \text{H}, X_2 = \text{Cl}, X_3 = \text{H} \\ \mathbf{134} \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{136b}: X_1 = \text{H}, X_2 = \text{H}, X_3 = \text{Cl} \end{array} \right. \end{array} \right.$

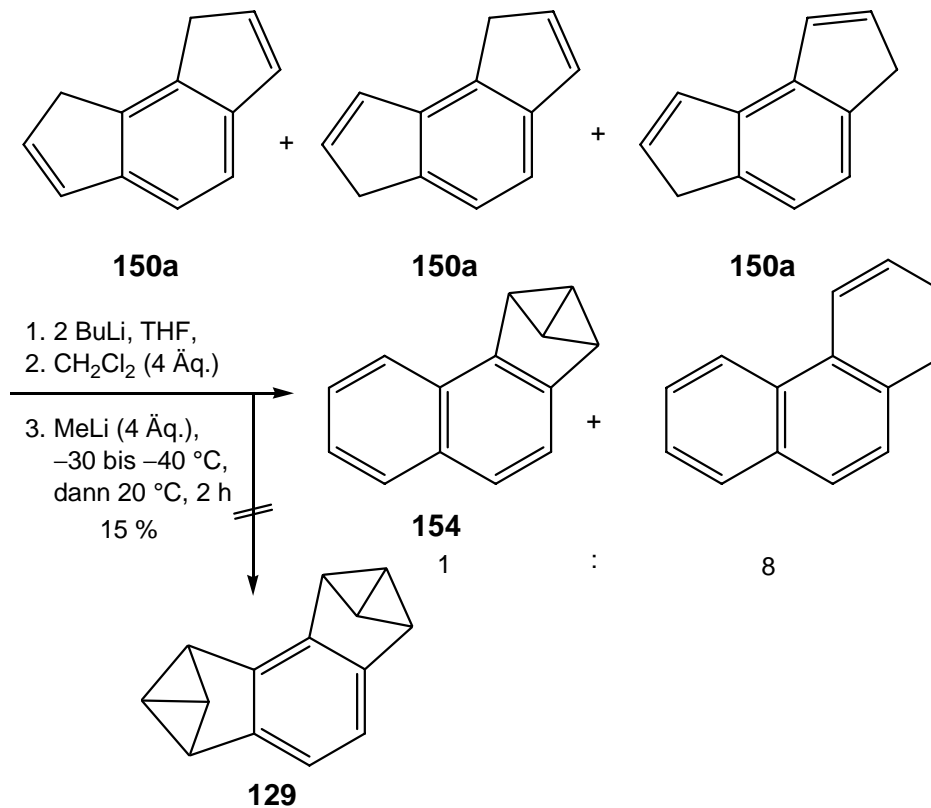
aus $\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{137a}: X_1 = \text{Cl}, X_2 = \text{Cl}, X_3 = \text{H} \\ \mathbf{135} \left\{ \begin{array}{l} \mathbf{137b}: X_1 = \text{Cl}, X_2 = \text{H}, X_3 = \text{Cl} \end{array} \right. \end{array} \right.$



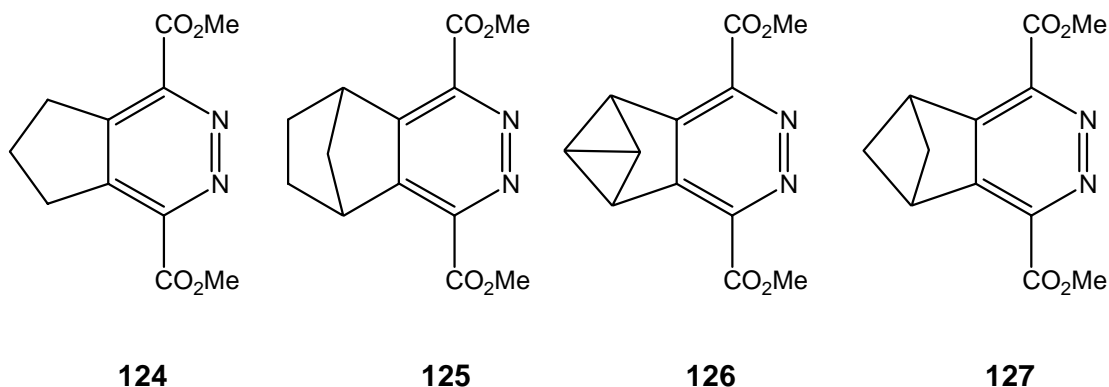
12. 2-Brombicyclo[2.1.1]hexen (**144**) wurde aus Bicyclo[2.1.1]hexan-2-on (**142**) hergestellt. Das aus **144** gebildete Grignard-Reagens **146** ließ sich aber nicht mit 1,2-Dibromethen zum gewünschten **128** kuppeln.



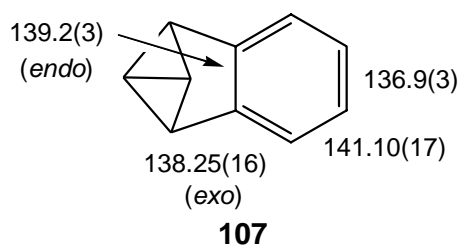
13. Die Anwendung der Methode der Benzvalen-Synthese auf das Gemisch der *as*-Indacene **150a-c** lieferte nicht die gewünschte Verbindung **129**, sondern Phenanthren und das Monovalen **154**.



14. Durch Oxidation der aus Cyclopenten, Norbornen, Benzvalen und Bicyclo[2.1.1]hexen mit dem Tetrazin **66** erhaltenen Dihydropyridazine wurden die Pyridazine **124–127** hergestellt.

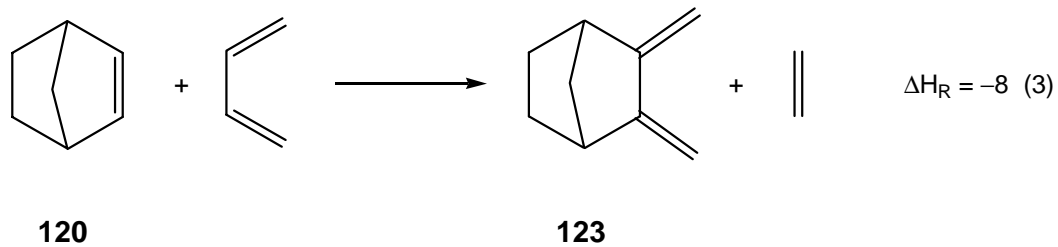
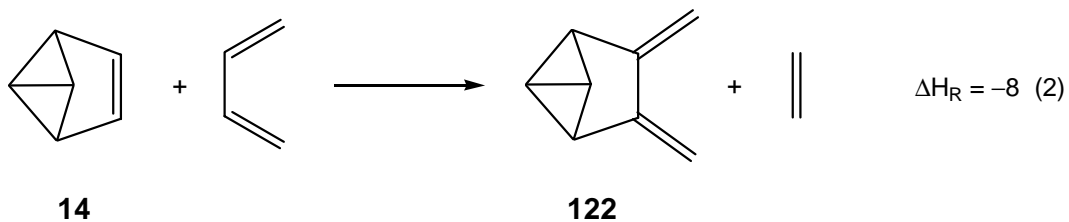
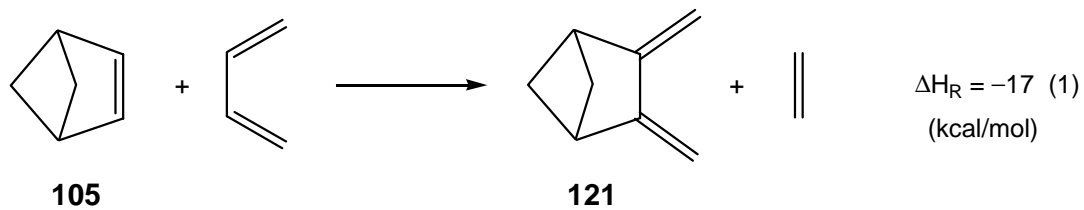


15. Die Röntgenstrukturanalyse des nach Literaturmethoden hergestellten und durch HPLC von dabei entstandenem Naphthalin abgetrennten Naphthvalen (**107**) zeigt eine Bindungslängenalternanz im Benzolring im Sinne der gezeichneten Kekulé-Struktur.



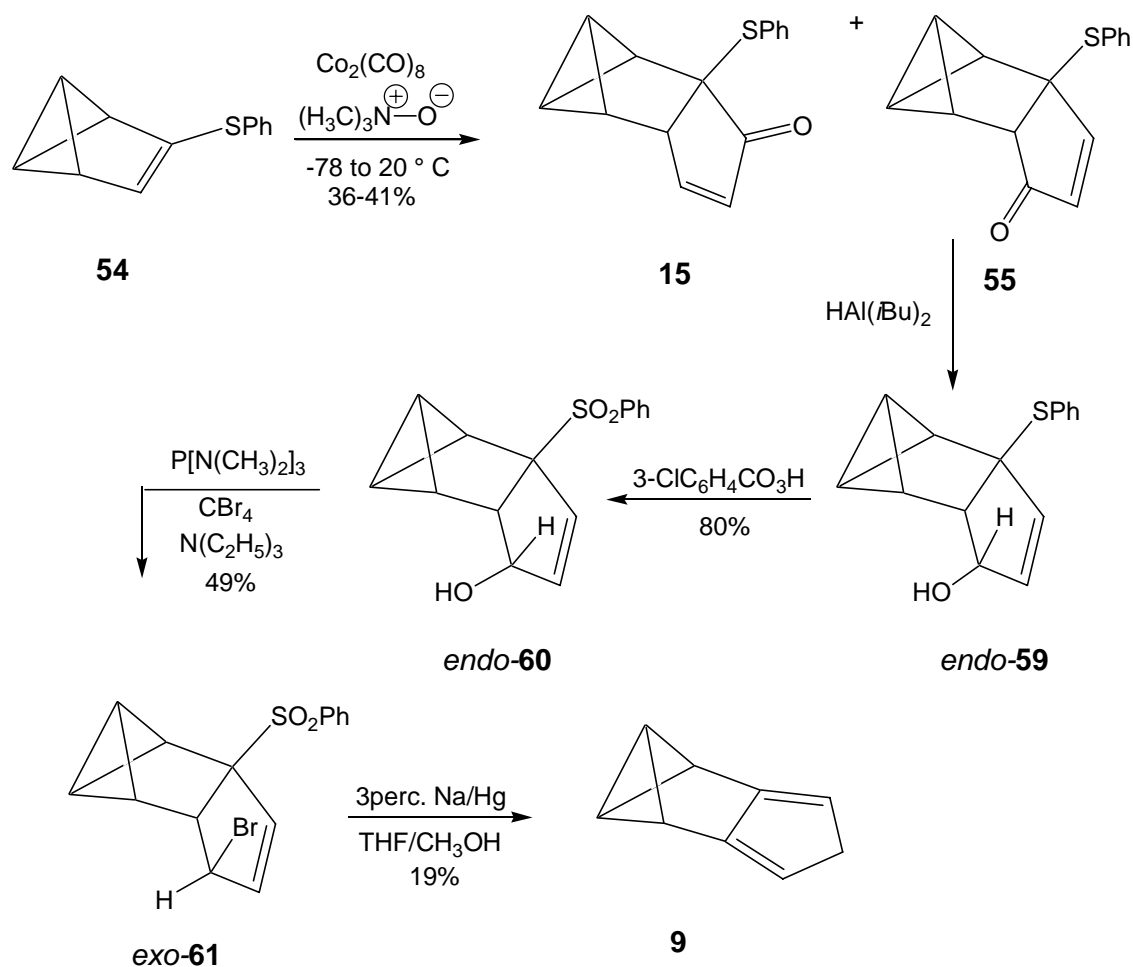
16. Die Pyridazine **125–127** zeigen eine von **125** zu **127** zunehmenden Differenz der beiden verschiedenen C-C-Bindungslängen sowie von C-N- und N-N-Bindungslängen. Dieser Effekt wird durch eine in gleicher Weise zunehmende Differenz der ^{13}C -chemischen Verschiebungen der beiden unterschiedlichen Kohlenstoffe der Pyridazin-Einheit begleitet. In **124** sind diese Effekte nicht zu beobachten.

17. Die Zunahme der Bindungslängendifferenzen von **124** nach **127** wird durch die bereits von *Joergensen* und *Borden* berechneten und von *Musch* auf hohem Niveau neu berechneten isodesmischen Gleichungen (1)-(3) korrekt vorhergesagt.

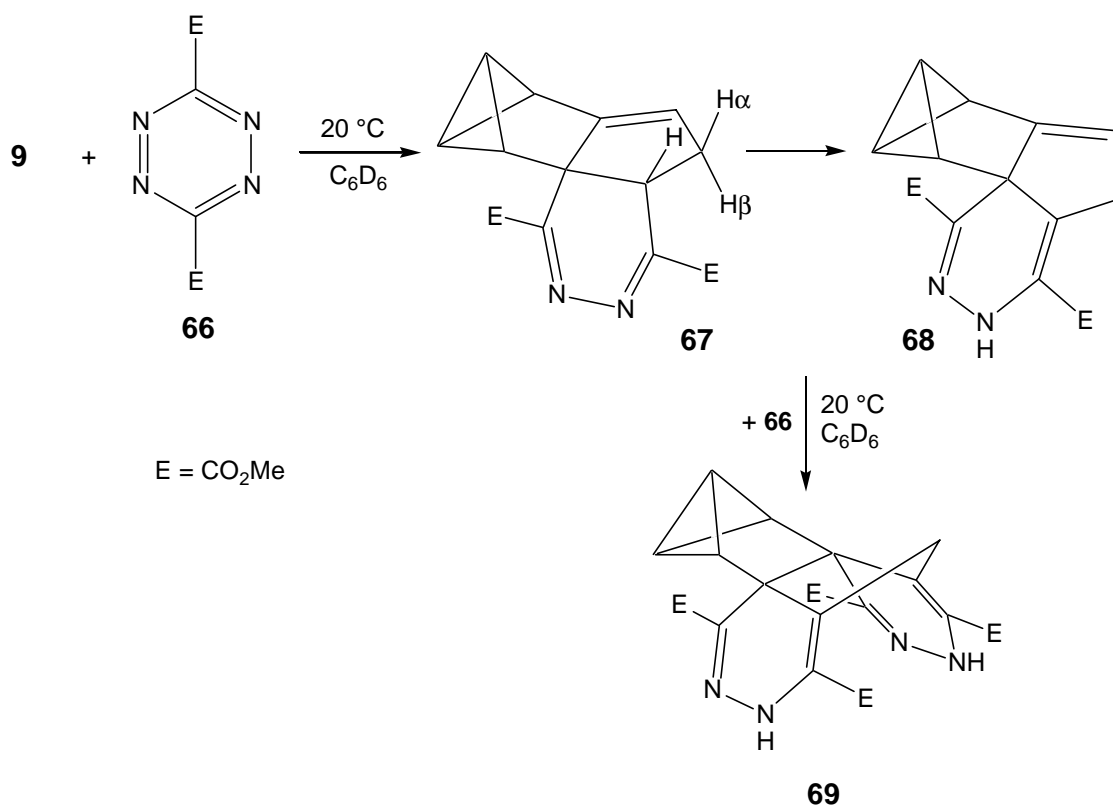


Summary of results

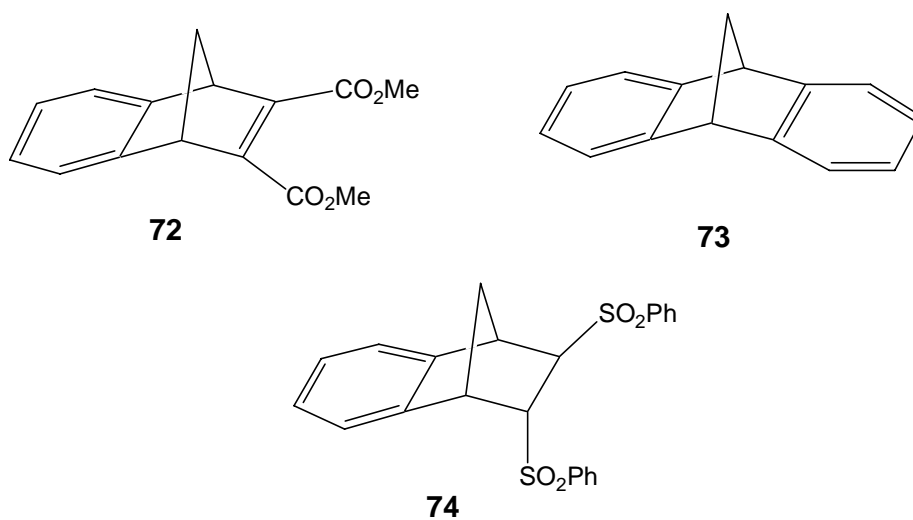
1. The synthesis of the known compound 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalene (**9**), starting with 3-Phenylsulfanylbenzvalene (**54**), was performed improving the first step (Pauson-Khand-reaction). In extension, a route to **9**, starting with the regioisomer **55** of the first intermediate **15**, has been established for the first time.



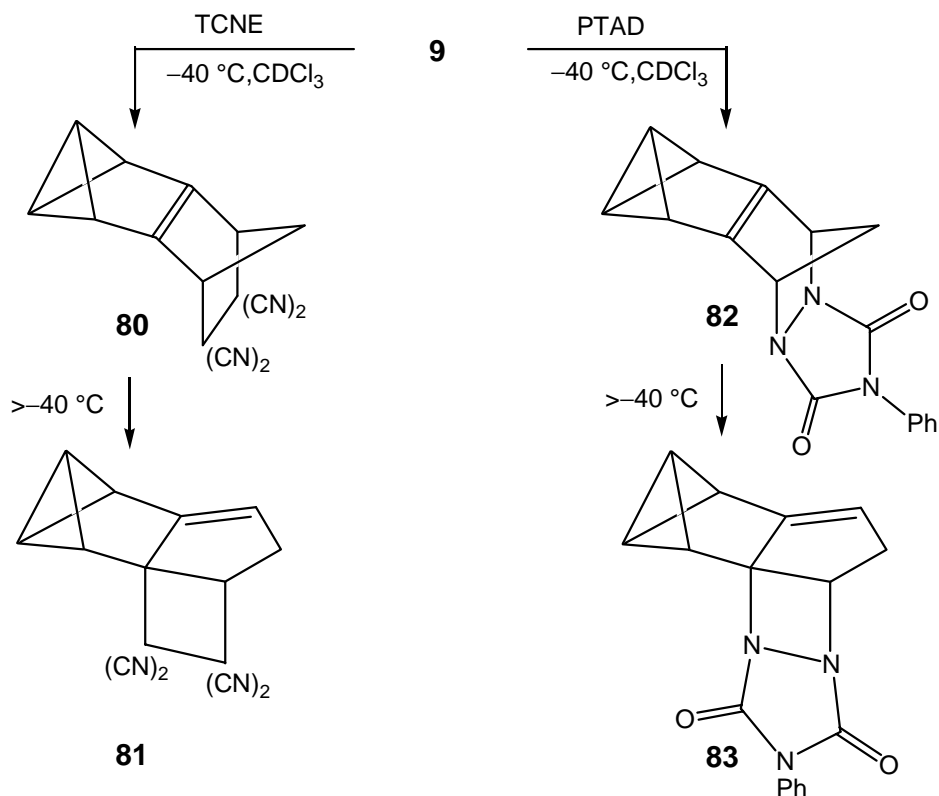
2. Compound **9** was found to be unreactive towards a number of reagents in [2+2]-, [3+2]- and [4+3]-cycloadditions. With tetrazine **66** compound **9** gave Dihydropyridazine **67** in an established way. **67** slowly transformed to another compound, whose structure is probably **68**. With an excess of **66** a 2:1 product, probably **69**, was formed.



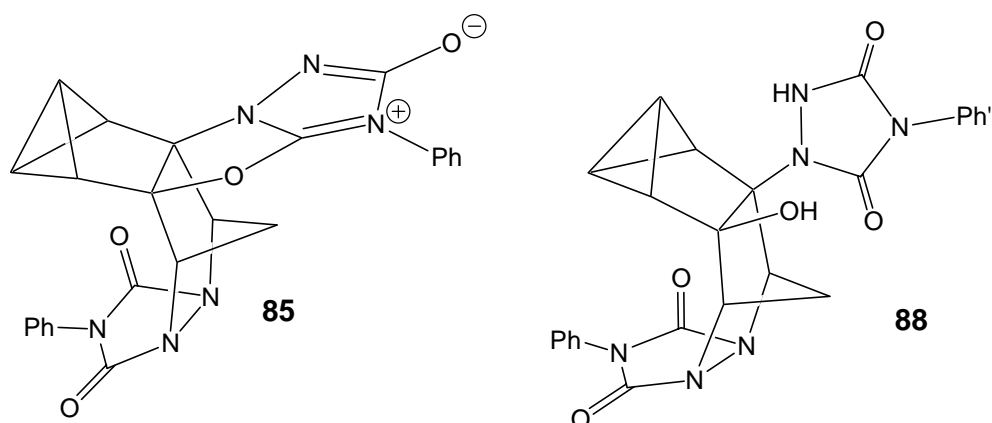
3. Reaction of **9** with dimethylacetylenedicarboxylate ester (20°C), 1,2-dehydrobenzene (40°C and -40°C) and *E*-bis(phenylsulfonyl)ethene (20°C) yielded the aromatized isomers **72**, **73** and **74**, respectively, instead of the Diels-Alder adducts.



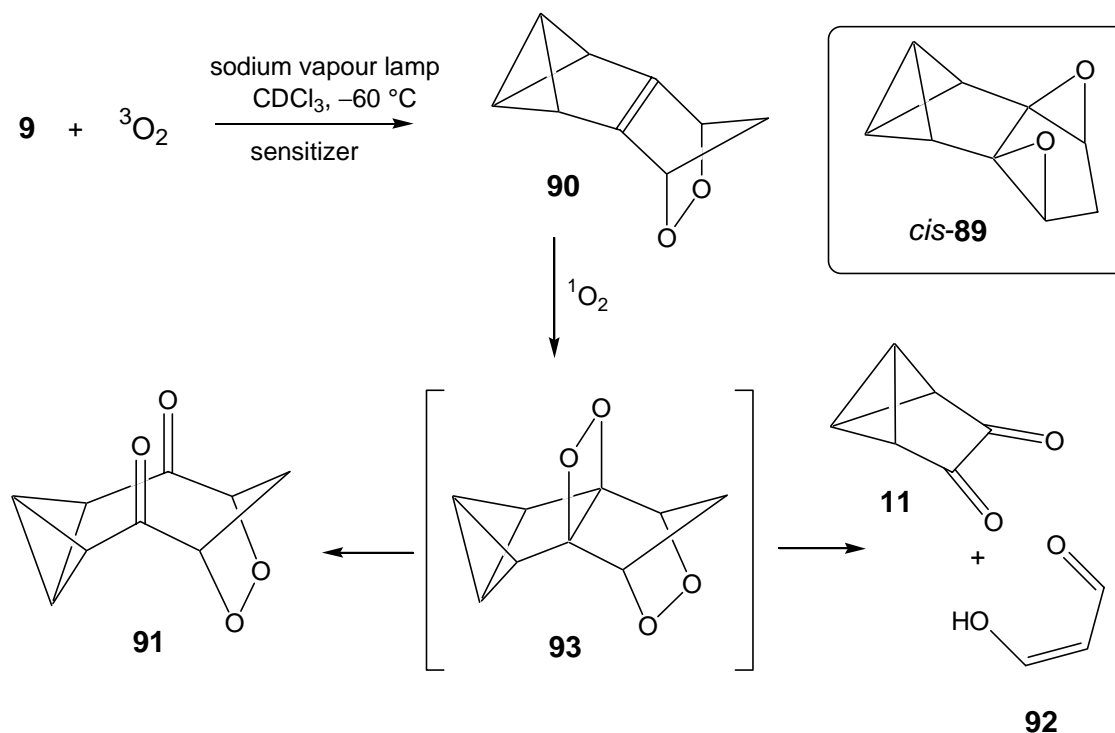
4. After reaction of **9** with TCNE and PTAD the Diels-Alder adducts **80** and **82**, respectively, could be observed at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, but on warming up transformed to the formal [2+2]-cycloadducts **81** and **83**.



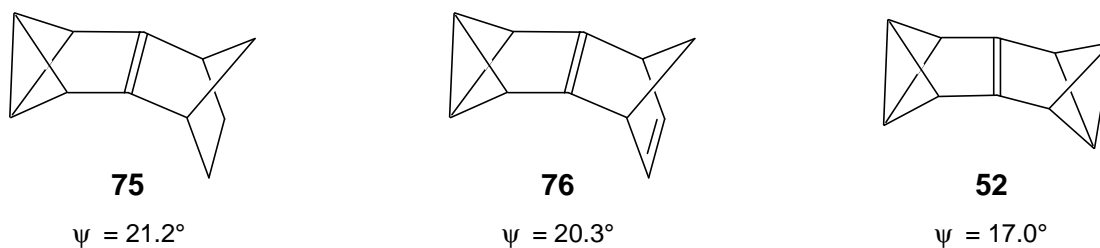
5. When two equivalents of PTAD were used, initially a 2:1 product, probably the mesoionic compound **85** could be observed at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, which transformed to **88**, probably on reaction with small amounts of water in the mixture.



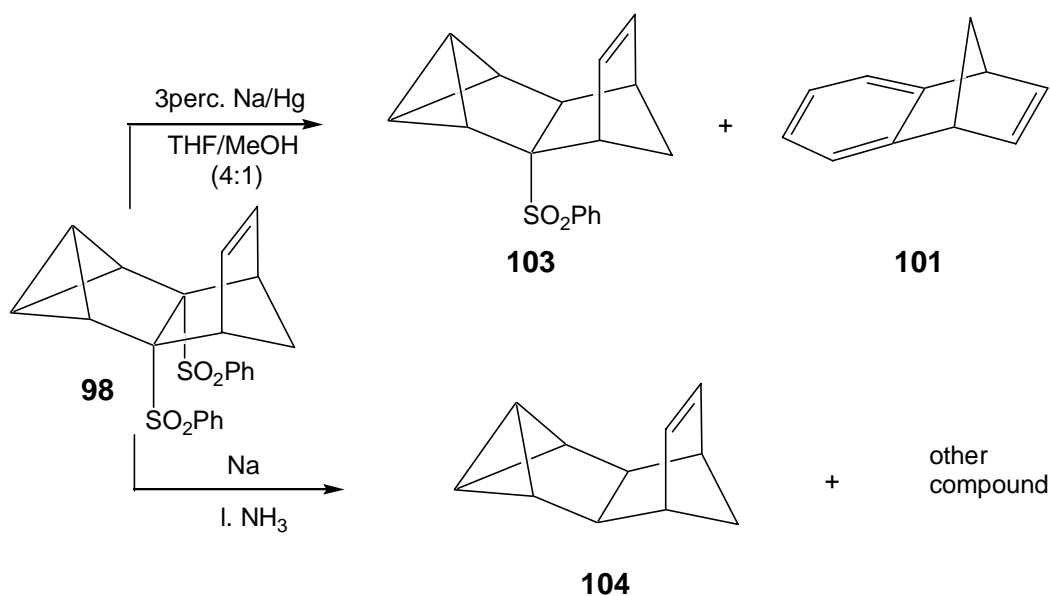
6. Photooxygenation of **9** yields Diels-Alder adduct **90** as well as **91**, **92** and **11**, which are probably formed via non-observable intermediate **93** from **90**. The expected diepoxide *cis*-**89** was not observed, but could be prepared in a mixture with its isomer *trans*-**89** by oxidation of **9** with dimethyldioxirane.



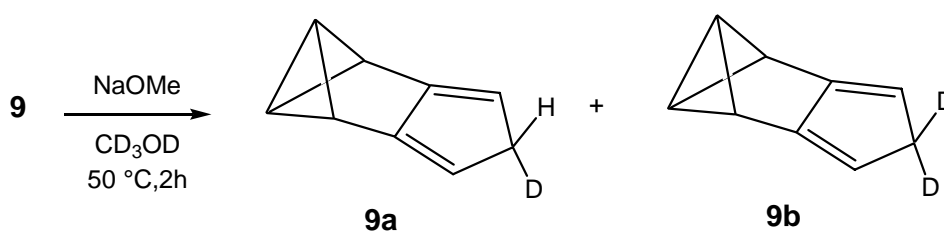
7. The bicyclobutane bridgehead carbons of the Diels-Alder adducts **80**, **82** and **90** show great differences in their ^{13}C chemical shifts, possibly resulting from pyramidalization of the central double bond. Quantum chemical calculations (UB3LYP/cc-pVDZ) on parent hydrocarbon **75** reveal a deviation of 21.2° from planarity of the double bond. In the dihydroderivative **76**, the deviation was calculated to be 20.3° , in bisvalene **52** the deviation amounts 17.0° .



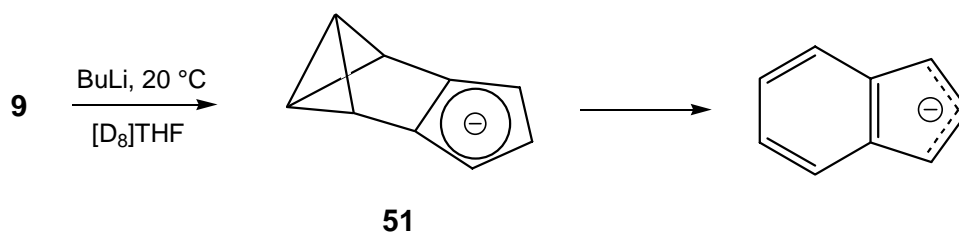
8. Attempts to prepare **76** by reductive elimination from **98** using sodium amalgam failed. The reaction of **98** with sodium amalgam at low temperatures yielded monosulfone **103** and **101**, the product of the thermal rearrangement of **76**. Reduction of **98** with sodium in liquid ammonia gave saturated compound **104**.



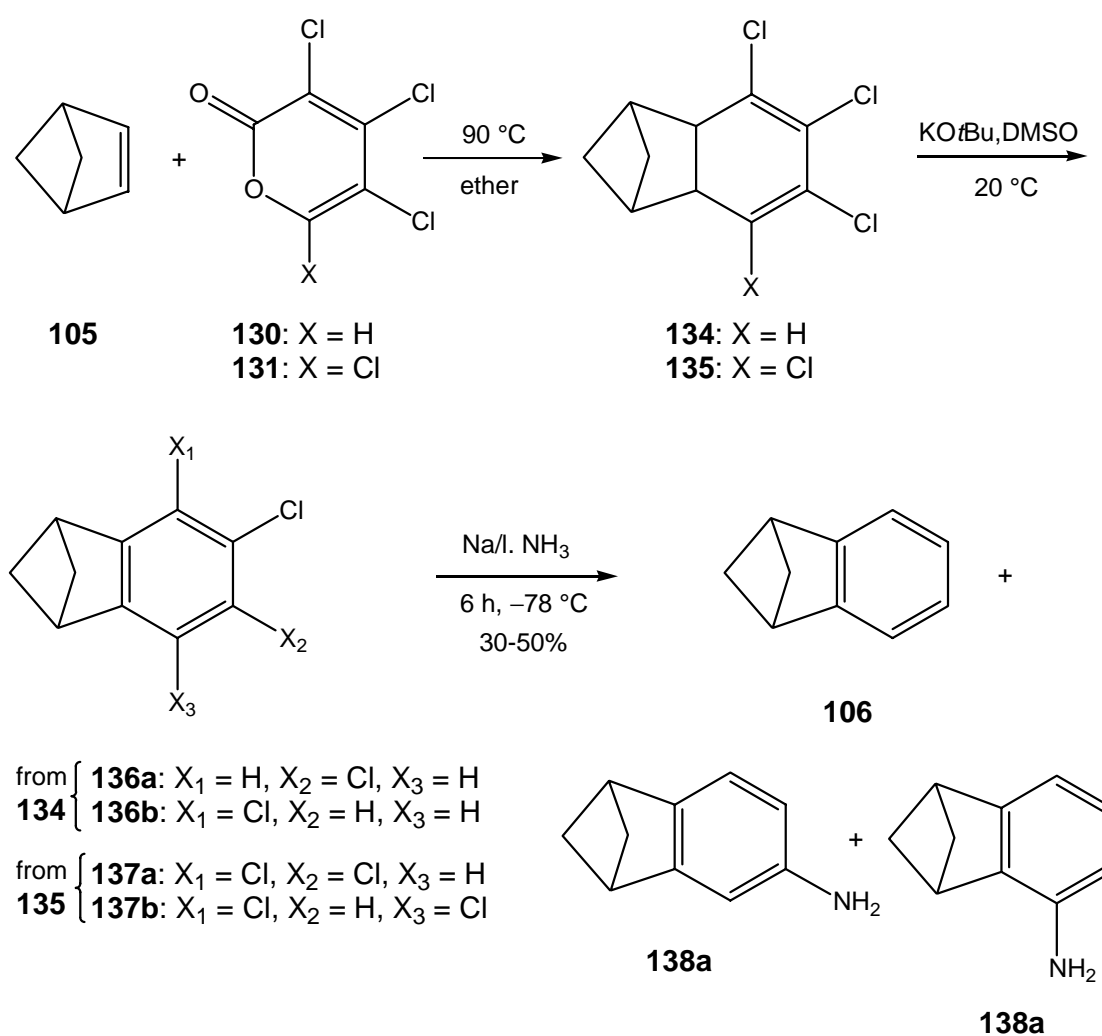
9. Compound **9** was deuterated with sodiummethoxide in [D₄]methanol at 50 °C under formation of a mixture of **9**, **9a** and **9b**. Under similar condition no fulvene could be obtained with benzophenone.



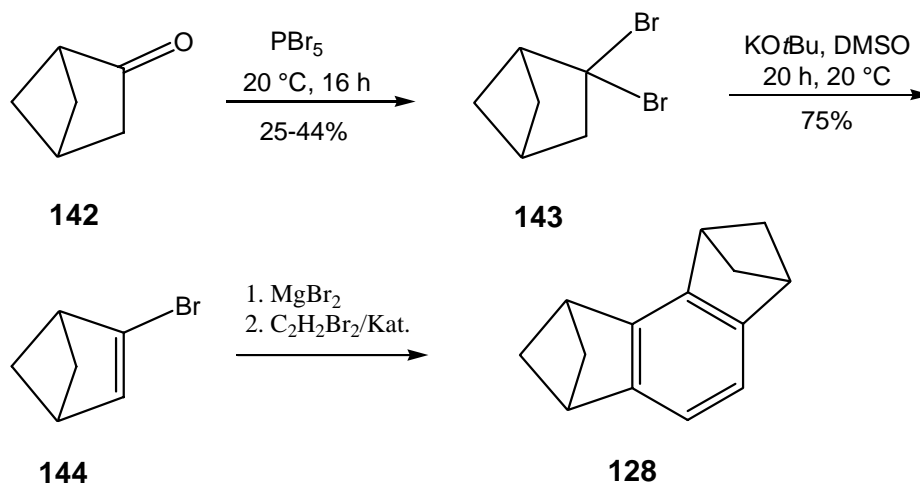
10. After reaction of **9** with butyllithium direct recording of nmr spectra showed the occurrence of the indenyl anion and several other compounds. Spectroscopic data indicate that these compounds are cyclopentadienyl anions (possibly also **51**). The indenyl anion should be formed by rearrangement of **51**.



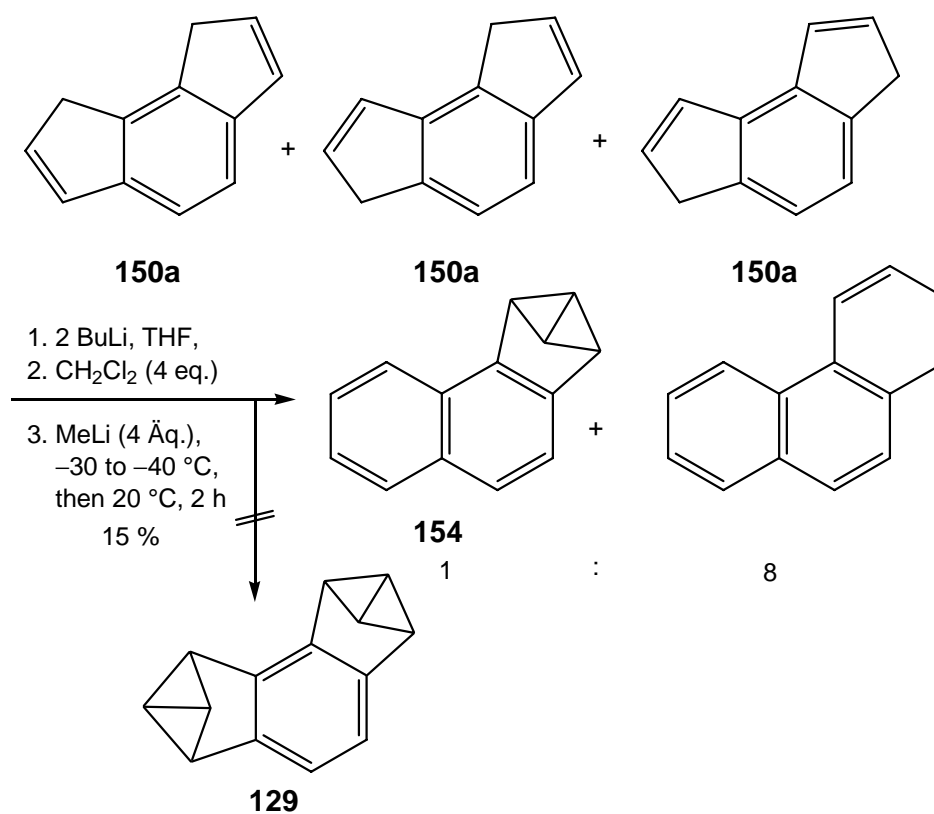
11. 2,3-Dihydro-1,3-methano-1*H*-indene (**106**) was prepared from Bicyclo[2.1.1]hexene (**105**) in three steps. The amines **138a,b** were isolated as byproducts.



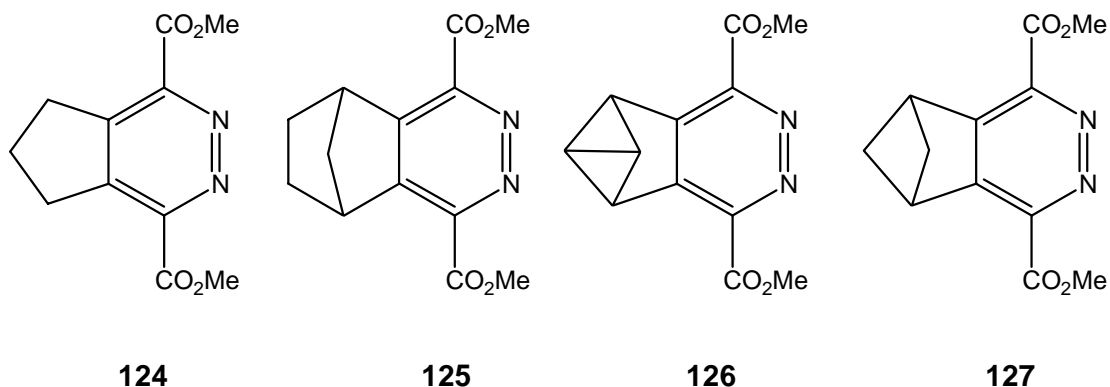
12. 2-Bromobicyclo[2.1.1]hexene (**144**) was obtained from Bicyclo[2.1.1]hexane-2-one (**142**). The Grignard reagent **146**, prepared from **144**, could not be coupled with 1,2-dibromoethene to give wanted compound **128**.



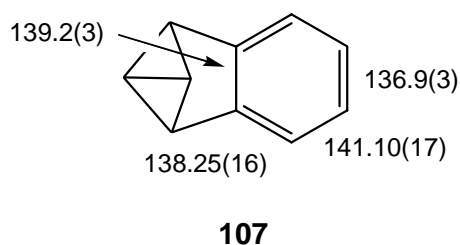
13. Application of the method of the benzvalene synthesis on *as*-indacenes **150a-c** did not yield wanted **129**, but phenanthrene and the monovalene **154**.



14. The Oxidation of the dihydropyridazines delivered from reaction of cyclopentene, norbornene, benzvalene und bicyclo[2.1.1]hexene with tetrazine **66** gave the pyridazines **124–127**.

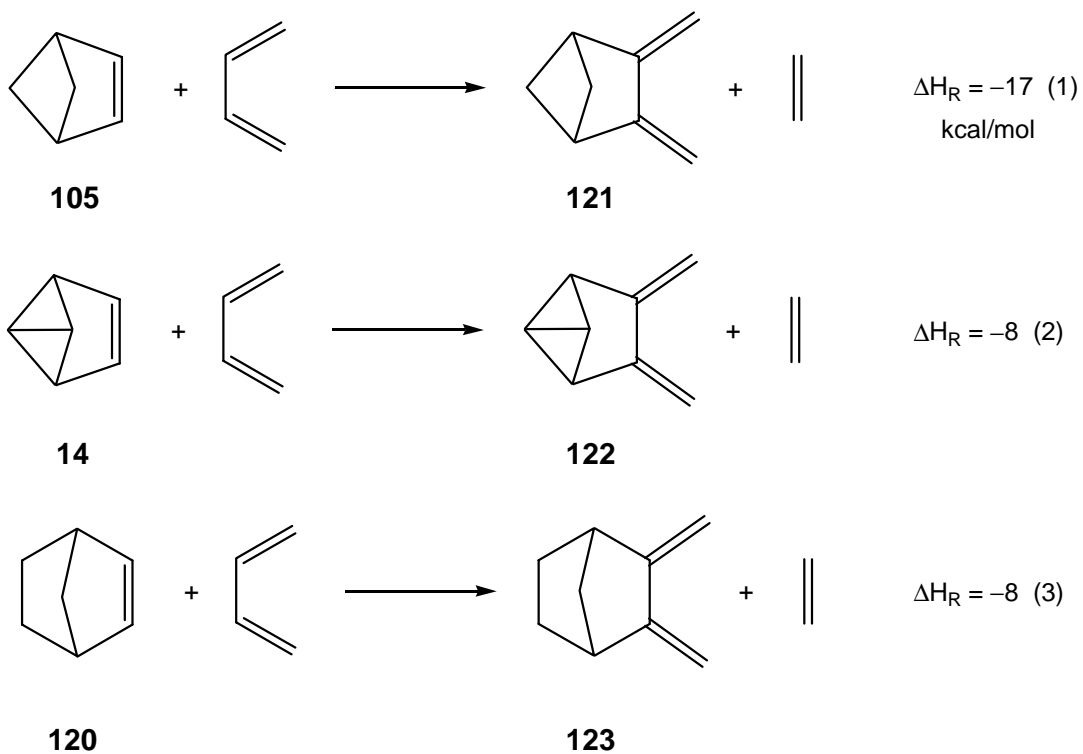


15. Naphthvalen (**107**) was prepared by literature methods and separated from its byproduct naphthalene by HPLC. The molecular structure determined by x-ray analysis shows bond length alternation in the benzene nucleus as represented by the illustrated Kekulé structures.



16. The pyridazines **125–127** show from **125** to **127** rising differences between the lengths of the two different C-C bonds as well as between C-N- und N-N-bond lengths. This effect is accompanied by the growing difference of the ^{13}C chemical shifts of the two different carbons in the pyridazine unit. Both effects are not observable in **124**.

17. The increasing differences in bond lengths from **124** to **127** is correctly predicted by the heats of reaction of isodesmic reactions, calculated earlier by *Joergensen* and *Borden*, and recalculated by *Musch* on much higher theoretical level.

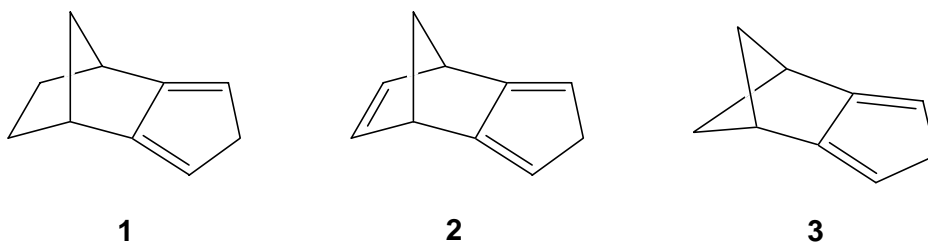


Teil I

Synthese und Reaktionen von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen

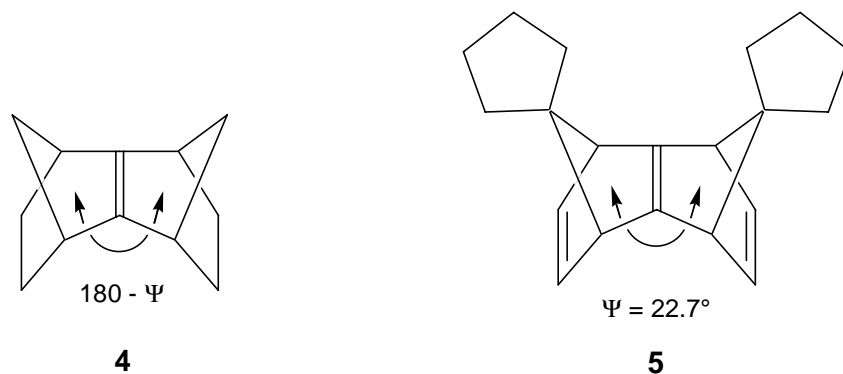
1. Einleitung

An gespannte Bicyclen anellierte Cyclopentadiene wie Isodicyclopentadien (**1**),^[1,2] Didehydroisodicyclopentadien (**2**),^[1] und 1,2,3,5-Tetrahydro-1,3-methanopentalen (**3**)^[3] waren in den letzten zwei Jahrzehnten Gegenstand intensiver Forschung.



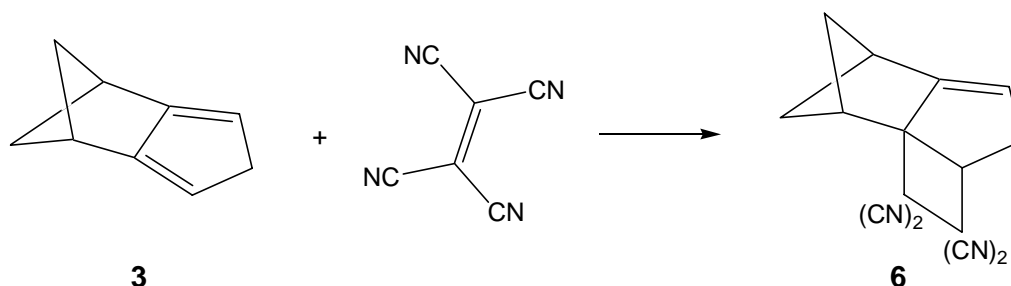
Bezüglich der beiden Seiten des π -Systems unsymmetrische Vertreter wie die besonders gründlich untersuchten Verbindungen **1** und **2** sowie deren Derivate weisen in Diels-Alder-Reaktionen eine bemerkenswerte Seitenselektivität auf, deren Ursache in der Literatur kontrovers diskutiert wurde.^[4]

Die *syn*-Isomere der Diels-Alder-Addukte dieser Cyclopentadiene (Grundkörper: **4**) besitzen eine stark pyramidalisierte zentrale Doppelbindung. Die Abweichung Ψ des Interplanarwinkels von 180° beträgt z.B. bei Addukten von **1** mit Alkenen je nach Substituent zwischen 11.2° und 17.8° .^[5] Die stärksten bei Verbindungen dieses Typs bekannten Abweichung wurde bei den aus den Cycloaddukten von **2** zugänglichen *syn*-Sesquinornbornatrienen, die drei parallele Doppelbindungen

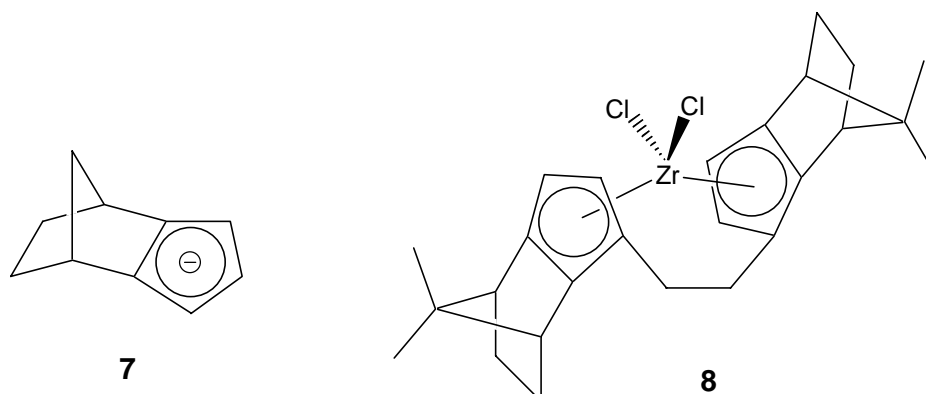


enthalten, gefunden. so erreicht in **5** beträgt die Abweichung laut Röntgenstrukturanalyse mit 22.7° , den Rekordwert.^[5,6]

Verbindung **3** fällt hier aus dem Rahmen, da sie bei Reaktionen mit reaktiven Alkenen – sowohl aus elektronischen Gründen als auch aufgrund von Spannungseffekten – die [2+2]- der [4+2]-Cycloaddition vorzuziehen scheint.^[3] Beispielsweise wurde mit Tetracyanoethylen nur das [2+2]-Cycloaddukt **6** beobachtet.^[3] Von **3** ist nur ein einziges [4+2]-Addukt – das von *E*-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethen – bekannt, wenn auch nur unvollständig charakterisiert.

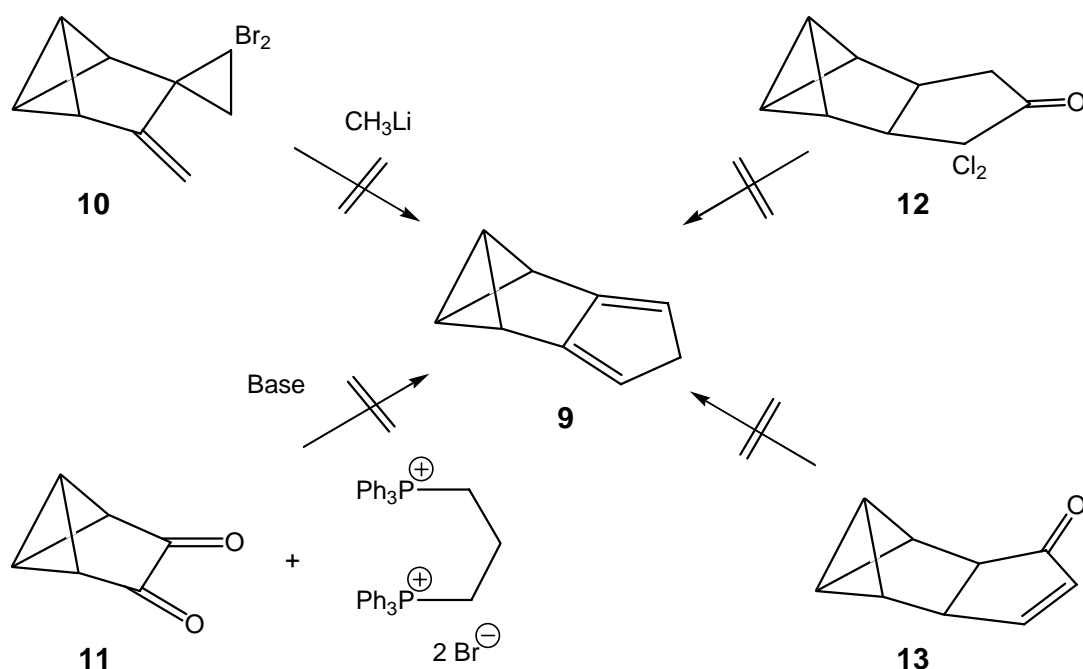


Neben der Chemie der Diene wurde auch die Chemie ihrer Anionen, wie die des Isodicyclopentadienylanions (**7**), gründlich untersucht. Auch hier wurde eine hohe π -Seitenselektivität gegenüber Elektrophilen gefunden.^[7] Das Anion **7** wurde auch intensiv NMR-spektroskopisch untersucht.^[8,9] Die Röntgenstrukturanalyse des „nackten“ Anions wurde erst kürzlich veröffentlicht.^[7] Desweiteren sind zahlreiche Metallkomplexe dieser Cyclopentadienide bekannt, deren chirale Vertreter, wie z.B. **8**, als potentielle Katalysatoren für die Olefinpolymerisation Interesse finden.^[10]



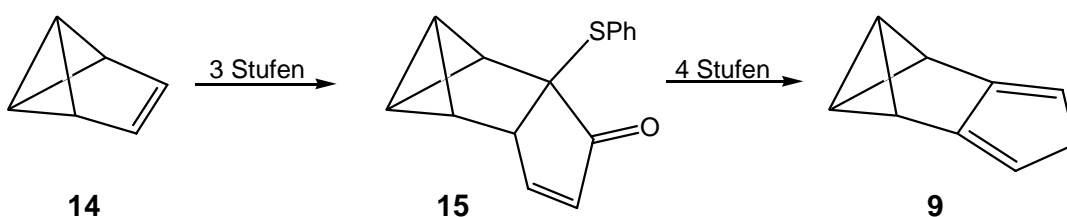
In unserem Arbeitskreis wurde seit langem die Synthese des Cyclopentadiens **9** (1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen), eines Valenzisomers des Isoindens, angestrebt, das auch im Mittelpunkt dieser Arbeit steht. Versuche, **9** auf Wegen

aufzubauen, die sich an bekannte Routen zu Cyclopentadienen anlehnen, scheiterten ausnahmslos (Schema 1). So führte die Reaktion des 1,1-Dibromvinylcyclopropan-Derivates **10** mit Methyllithium nicht zur Skattebøl-Umlagerung unter Bildung von **9**, sondern lediglich zum entsprechenden Allen.^[11] Das α -Diketon **11**^[12] ließ sich mit 1,3-Propandiylbis(triphenylphosphonium)dibromid und verschiedenen Basen nicht in **9** umwandeln.^[13] Eine Reihe denkbarer Wege vom Dichlorcyclopentanon **12**^[11] und vom Cyclopentenon **13**,^[14,15,16] die schon über das Kohlenstoffgerüst von **9** verfügen, zu **9** erwiesen sich als nicht gangbar.



Schema 1: Geplante, aber nicht erfolgreiche, Routen zu **9**

Erst kürzlich^[17] gelang ausgehend von Benzvalen (**14**) über das Cyclopentenon **15**^[16] in sieben Stufen und 2-5% Gesamtausbeute die Synthese von **9**.

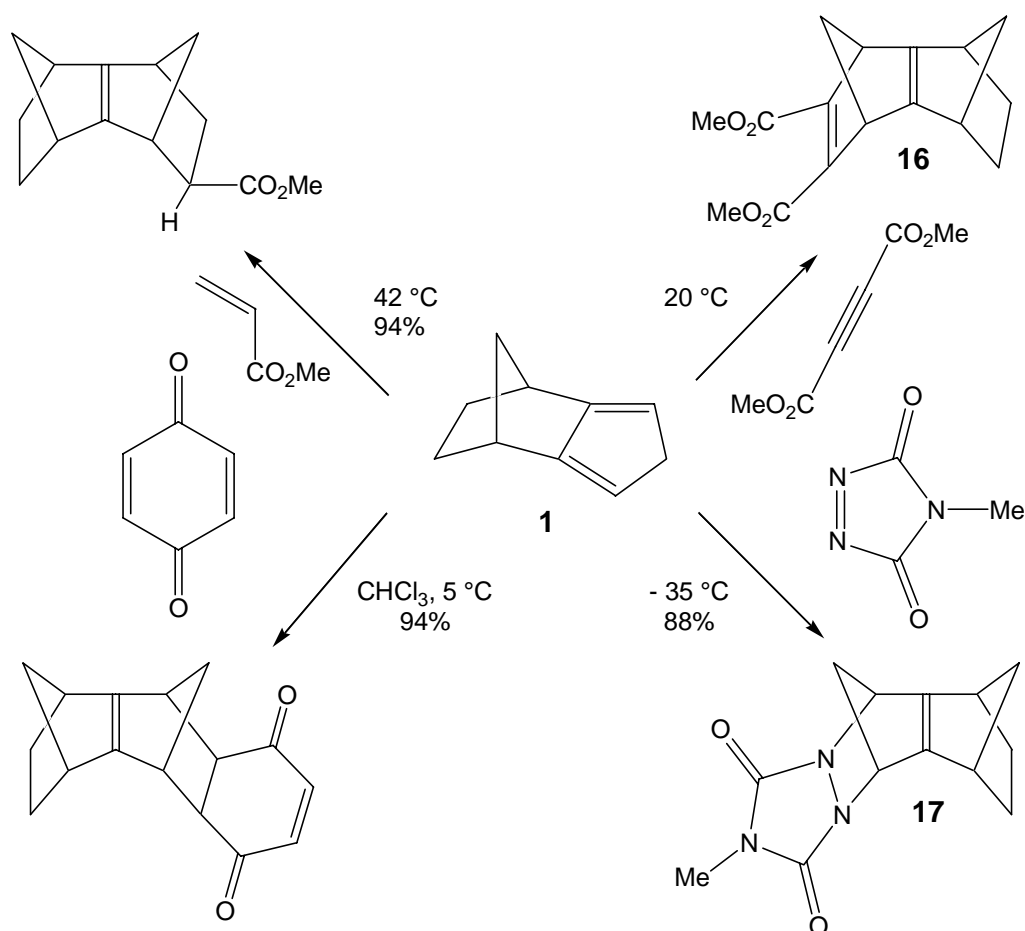


2. Kenntnisstand

Neben den in der Einleitung erwähnten Dienen **1** – **3** sind eine Vielzahl gespannter Cyclopentadiene^[4,18,19,20,21,22] und auch deren offenkettige Analoga^[23,24,25,26] (1,2-Bismethylcycloalkan-Derivate) synthetisiert worden. Die Verbindungen **1** und **2** sind für das Reaktionsverhalten dieser Systeme exemplarisch, daher beschränkt sich die unten stehende Auswahl überwiegend auf repräsentative Beispiele aus der Chemie dieser Verbindungen.

2.1 Cycloadditionen gespannter Diene

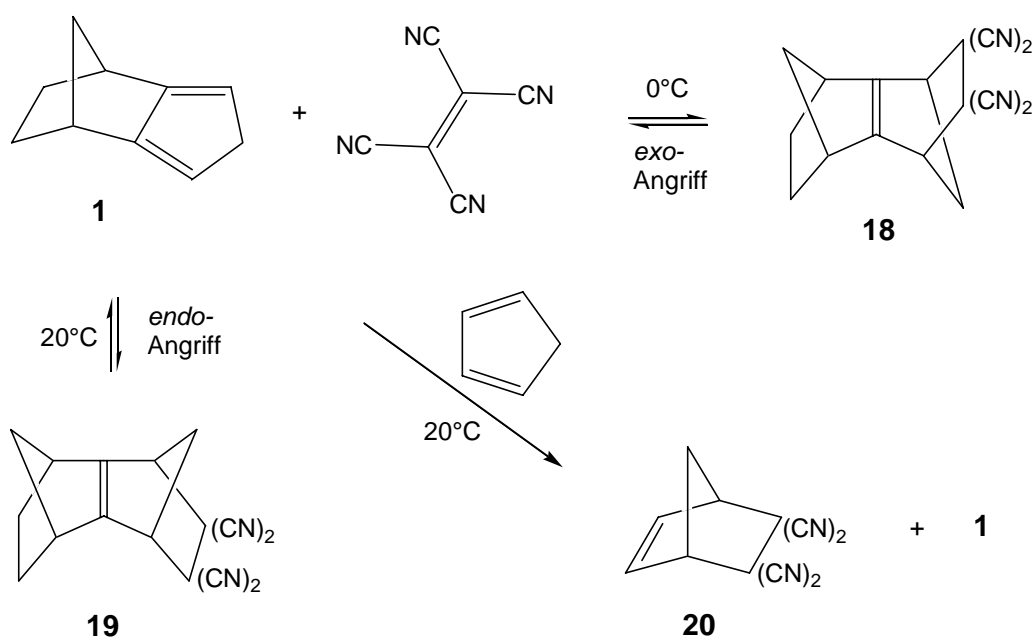
Isodicyclopentadien (**1**) reagiert bereitwillig mit einer Vielzahl von Dienophilen.^[27,28]



Schema 2: Einige Diels-Alder-Reaktionen von Isodicyclopentadien (**1**)

Die Addition erfolgt in fast allen Fällen kinetisch kontrolliert und ausschließlich von der Seite der Ethano-Brücke (*endo*-Angriff). Schema 2 zeigt die Strukturen der Produkte von Methylacrylat und *p*-Benzochinon sowie die von Dimethylacetylen-dicarboxylat und 4-Methyl-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (**16** bzw. **17**).

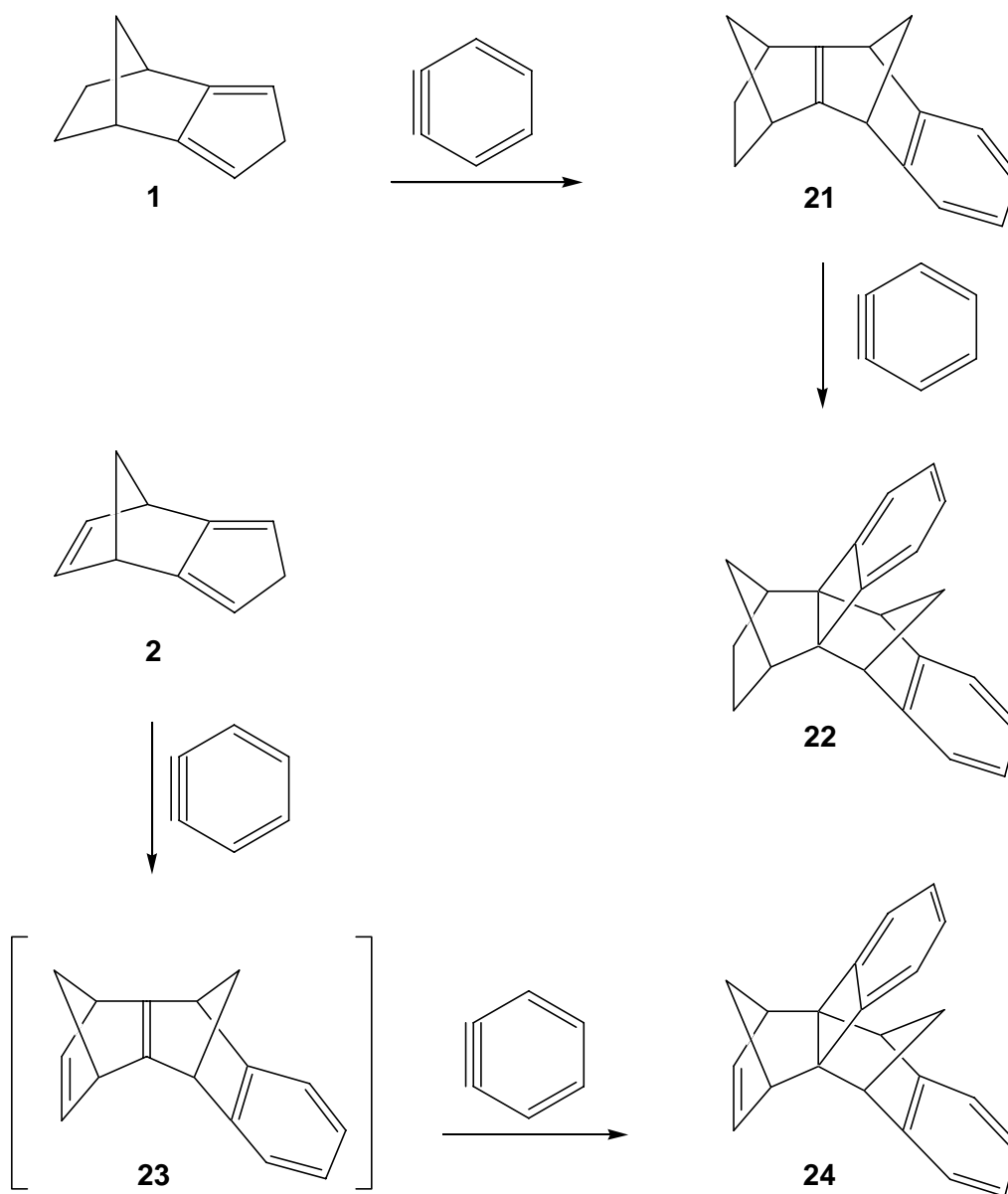
Reversible Reaktionen wurden nur vereinzelt beobachtet,^[29,30] von Isodicyclopentadien selbst ist die Reversibilität nur für die Addition von TCNE bekannt (Schema 3). Wurde die Reaktion von **1** mit TCNE bei 0 °C geführt, trat nur das Addukt des *exo*-Angriffs (**18**) auf. Bei höheren Temperaturen beobachtete man in Lösung durch NMR-Spektroskopie ein Gemisch von *anti*- (**18**) und *syn*- Isomer (**19**) im Verhältnis 6.5 : 1. Versetzte man diese Mischung mit einem geringen Überschuß von Cyclopentadien, so beobachtete man nach 5 min ausschließlich **1** und das TCNE-Addukt von Cyclopentadien (**20**).



Schema 3: Reversible Reaktionen von **1** mit Tetracyanoethen

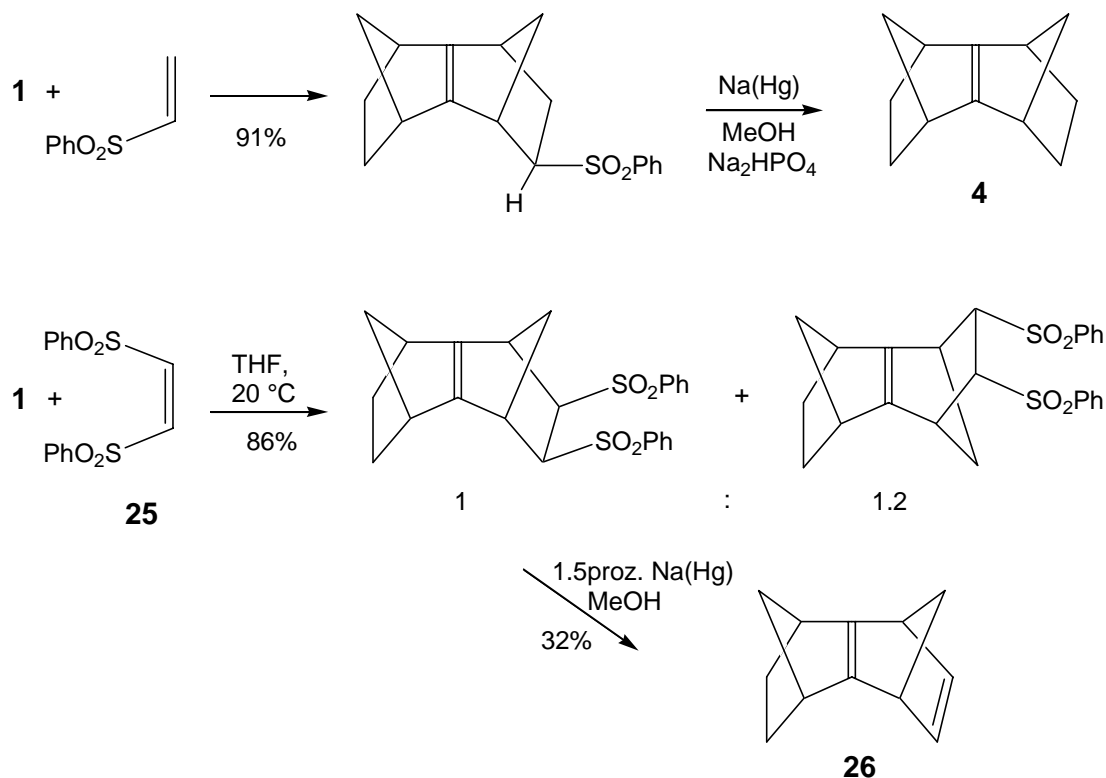
Bei der Addition von 1,2-Didehydrobenzol, generiert aus *o*-Diazoniumcarboxylat, ist bemerkenswert, daß im Falle von **1** das Monoaddukt **21** isoliert wurde, im Falle von **2** aber, unabhängig von der relativen Menge des eingesetzten Didehydrobenzol, nur das Bisaddukt **24**, während das Monoaddukt **23** nicht beobachtet werden konnte.^[22] Offenbar ist die neu entstehende zentrale Doppelbindung so reaktiv, daß sie ein zweites Molekül Didehydrobenzol schneller

in einer [2+2]-Cycloaddition abfängt, als **2** mit diesem in einer [4+2]-Cycloaddition reagieren kann. Durch Einsatz eines Überschusses an Didehydrobenzol ließ sich auch **21** zum Bisaddukt **22** umsetzen. Diese Reaktion war aber langsamer als die [4+2]-Cycloaddition von **1** nach **21** (Schema 4).



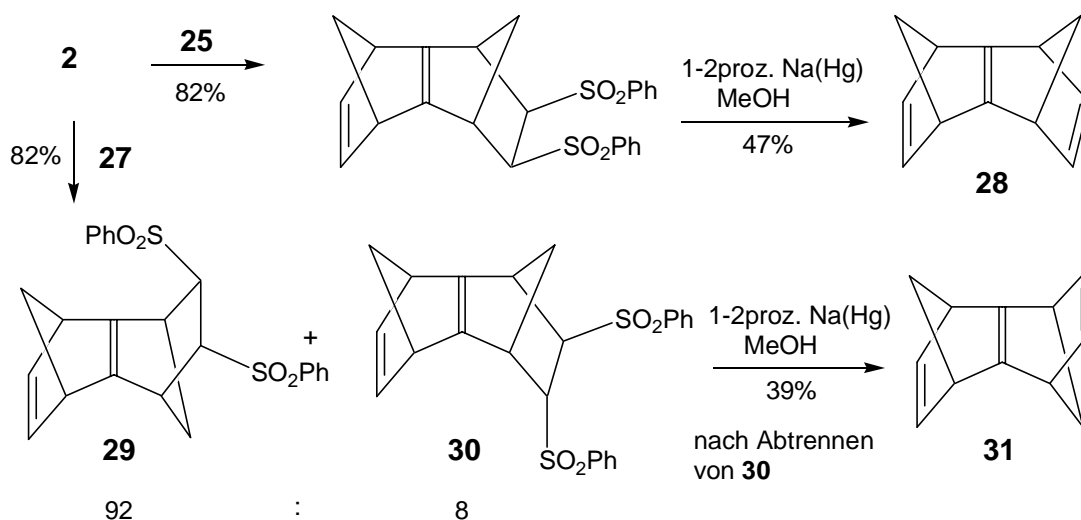
Schema 4: Unterschiedliche Additions geschwindigkeit von Didehydrobenzol mit **1** und **2** sowie ihren Addukten **22** bzw. **23**.

Von besonderem synthetischen Interesse sind die Additionen von Sulfonylalkenen, da aus den Addukten durch reduktive Eliminierung oder Substitution die Stammkohlenwasserstoffe zugänglich sind. Ausgehend von **1** wurden so Sesquinornbornen (**4**)^[31] und Sesquinornbornadien (**26**)^[32] dargestellt. Aus dem Addukt von Phenylsulfonyl-ethen entstand nach Reduktion **4**: Die reduktive Eliminierung aus dem Addukt von *Z*-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethen (**25**) an **1** lieferte **26** (Schema 5).



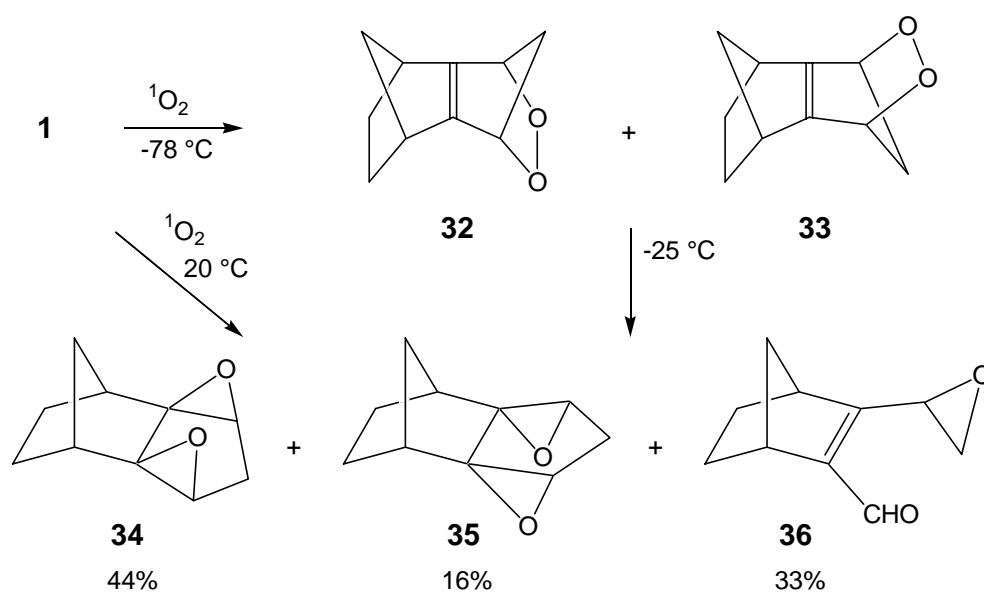
Schema 5: Sulfonylalkene als Synthesebausteine für Sesquinornbornenderivate

Das Anwenden dieser Strategie und das Ausnutzen der unterschiedlichen Seiten-selektivität von *E*-1,2-Bis(phenylsulfonyl)ethen (**27**) und **25** bei der Diels-Alder-Reaktion an **2** ermöglichte die Synthese von sowohl *syn*-Sesquinornbornatrien (**28**) aus **25** als auch *anti*-Sesquinornbornatrien (**31**) aus **27** in jeweils zwei Stufen (Schema 6).



Schema 6: Synthese der Isomere *syn*-**(28)** und *anti*-Sesquinornatrien (**31**)

Mit Singulett-Sauerstoff reagierte **1** zunächst zu den Endoperoxiden **32** und **33**, die bei tiefen Temperaturen NMR-spektroskopisch beobachtet werden konnten.^[33] Wurde die Photooxygenierung bei Raumtemperatur durchgeführt, so isolierte man nur die Umlagerungsprodukte **34-36**,^[34,35] wobei die *cis*-Epoxide **34** und **35** den typischen Produkten der Photooxygenierung von Cyclopentadienen entsprechen.^[36,37] Erwärmte man die Tieftemperaturprobe auf oberhalb $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, so erhielt man die gleichen Umlagerungsprodukte (Schema 7).

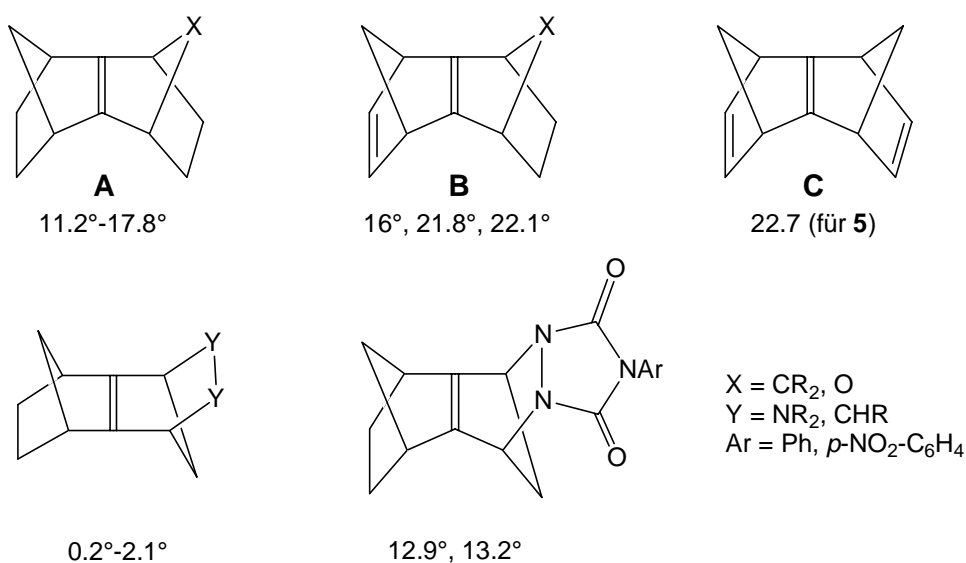


Schema 7: Produkte der Photooxygenierung von Isodicyclopentadien

2.2 Struktur der Cycloaddukte: pyramidalisierte Alkene

2.2.1 Experimentelle Ergebnisse

Wie in der Einleitung erwähnt, verfügen die aus dem Angriff von Dienophilen auf die *endo*-Seite von **1**, **2** und verwandten Verbindungen hervorgehenden *syn*-Sesquinorbornene,^[5,30,38,39,40,41] Sesquinorbornadiene^[32,42,43,44] und die aus letzteren zugänglichen (s. Schema 6) Sesquinorbornatriene^[5,6] über eine stark pyramidalisierte zentrale Doppelbindung. Im Gegensatz dazu besitzen die meisten,^[45,46,47] aber nicht alle,^[48,49] *anti*-Sesquinorbornenderivate eine um die zentrale Doppelbindung planare Geometrie. Das Ausmaß der Verbiegung hängt von den Substituenten am Alken, vor allem aber von der Zahl der parallelen Doppelbindungen im Molekül ab (Schema 8). Bei *syn*-Sesquinorbornenen beträgt die Abweichung Ψ des Interplanarwinkels von 180° 11.2 - 17.8° (Struktur **A**). Eliminiert man formal zwei *endo*-Protonen aus der Ethano-Brücke, so erhält man Sesquinorbornadiene (Struktur **B**), von denen Derivate mit $\Psi = 16^\circ$,^[32] 21.8° ^[42] und 22.1° ^[43,44] bekannt sind. Eliminierung zweier weiterer *endo*-Protonen führt zu Sesquinorbornatrienen (Struktur **C**); die Doppelbindung von **5**^[5,6] ist um 22.7° aus der Ebene gebeugt. Je mehr parallele Doppelbindungen eine Verbindung enthält, desto größer ist das Ausmaß der Alken-Pyramidalisierung.

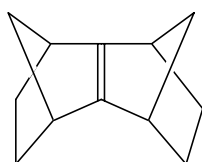
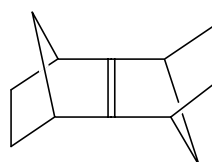


Schema 8: Alken-Pyramidalisierung in *syn*- und *anti*-Sesquinorbornenderivaten

Obwohl „through-bond“-Effekte nicht ausgeschlossen werden können, werden als Hauptursache für diesen Effekt sterische Gründe angenommen.^[32] Die *endo*-Protonen der Ethano-Brücken stoßen sich gegenseitig ab und verhindern so eine stärkere Verbiegung der zentralen Doppelbindung. Werden die Ethano-Brücken durch Etheno-Brücken ersetzt, entfällt diese Abstoßung und die Brücken können stärker aufeinander zubewegt werden. Eine solche Abstoßung ist wohl auch für den mit 16° gegenüber den anderen Derivaten abfallenden Wert für **30**^[32] verantwortlich, wobei der erhebliche sterische Anspruch der Phenylsulfonylgruppe die entscheidende Rolle spielen dürfte.

2.2.2 Theoretische Ergebnisse

Schon frühzeitig wurde versucht, die Geometrie von *syn*-Sesquinorbornen (**4**) und *anti*-Sesquinorbornen (**37**) mit quantenchemischen Rechnungen vorherzusagen und so auch Einsicht in die Ursachen der Alken-Pyramidalisierung zu gewinnen.

**4****37**

Krauffeldrechnungen an **4** lieferten Werte für Ψ von 14° (MM2),^[50] 18° (EFF)^[51] und 36.7° (CFF);^[52] Extended-Hückel-Rechnungen ergaben $\Psi = 13^\circ$.⁵³ Semiempirische Methoden wie MINDO/3 oder MNDO sagen für **4** eine planare Doppelbindungsgeometrie voraus. Erwähnenswert ist, dass auch für **37**, dessen Röntgenstrukturanalyse^[45] eine planare Alkengeometrie ergab, Werte von 0.2 ^[50] aber auch Werte von $\Psi = 27^\circ$ ^[51] und sogar 35.6° ^[52] berechnet wurden.

Auf der Suche nach einer Erklärung für die Pyramidalisierung dieser Alkene wurden die quantenchemischen Ergebnisse unterschiedlich interpretiert. Die Pyramidalisierung wurde sowohl auf Torsionseffekte^[50,54] als auch auf Stabilisierung der Doppelbindung durch Hyperkonjugation zwischen σ -Orbitalen des Norbornengerüsts und π -Orbitalen der Doppelbindung^[30,53,55,56] zurückgeführt.

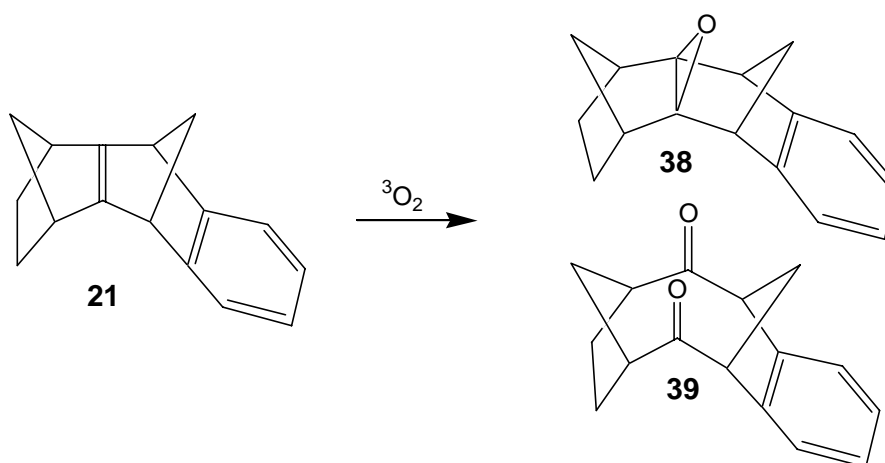
Holthausen und *Koch* untersuchten die Geometrie von **4**, **37** und auch von Norbornen, das ebenfalls eine pyramidale Doppelbindung besitzt, auf deutlich höherem quantenchemischen Niveau.^[57] Mittels HF/6-31G(d) berechneten sie Beugungswinkel von 13.0° (**4**) und 0.0° (**37**). Hierbei ergaben sich sehr flache Potentiale für die Deformation: die zugehörige Schwingung hat mit 135 cm⁻¹ (**4**) und 81 cm⁻¹ (**37**) eine sehr niedrige Frequenz. Bei Verwendung von MP2/6-31G(d) ergaben sich Werte von $\Psi = 16.4^\circ$ (**4**) und 0.0° (**37**), diese Methode gibt also die experimentellen Werte (s. Kapitel 2.2.1) am besten wieder. Im Falle von Norbornen wurde die Ursache der Pyramidalisierung genauer untersucht. Eine TCSCF-Geometrieoptimierung, bei der Hyperkonjugationseffekte betont, Torsionseffekte aber vernachlässigt werden, ergab eine weitere Verstärkung der Deformation. Abschließend kamen die Autoren in der Analyse von **4**, **37** und Norbornen zu folgenden Schlüssen :

- Bei der Wahl der Methode ist die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation unabdingbar, um korrekte Ergebnisse für den Beugungswinkel Ψ zu erhalten. Auch mit großen Basissätzen werden bei HF-Rechnungen gegenüber dem korrelierten Niveau um mehr als 2° zu geringe Werte berechnet.
- Kraftfeldrechnungen, die in frühen Studien häufig genutzt werden, sind für qualitative Strukturbestimmungen völlig ungeeignet.
- Die entscheidende Rolle der Elektronenkorrelation bei der verlässlichen Bestimmung der Deformation der Doppelbindung belegt die Bedeutung von Hyperkonjugation zusätzlich zu Torsionseffekten bei der Verursachung der Nichtplanarität der Doppelbindung.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit^[58] wurden erstmals DFT-Rechnungen zur Strukturbestimmung herangezogen. Mit B3LYP/6-31G(d) oder B3PW91/6-31G(d) wurde für **4** ein Wert von $\Psi = 15.1^\circ$ gefunden, ca. 1° kleiner als der Wert aus der MP2-Rechnung, so daß diese Methode, die ebenfalls Elektronenkorrelation beinhaltet, als geeigneter Kompromiß zwischen Rechenaufwand (Rechenzeit) und Verlässlichkeit der Geometrieberechnung gelten kann.

2.3 Reaktivität der Sesquinorbornenderivate

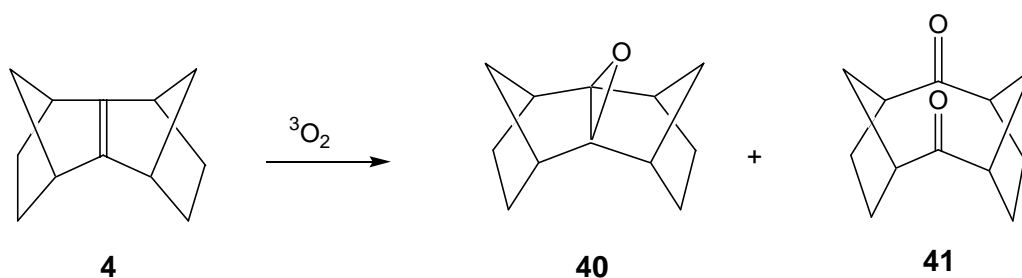
Die Sesquinorbornenderivate – Cycloaddukte der gespannten Diene **1** und **2** – reagieren mit zahlreichen Verbindungen sowohl über ionische als auch radikalische Mechanismen.^[59,60] Dabei reagieren die *syn*-Sesquinorbornene in konzertierten Reaktionen schneller als die *anti*-Isomere, bei Reaktionen über polare Zwischenstufen verhält es sich genau umgekehrt.^[59] Hier sollen nur Sauerstoffübertragungsreaktionen ausführlicher besprochen werden, **4** und **37** reagieren aber auch bereitwillig mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff, Chlorwasserstoff in Ether, Diimin, Phenylazid und Aceton/Radikalstarter. Bei **4** erfolgt die Reaktion – sofern **4** aus dem elektronischen Grundzustand reagiert – immer auf der *exo*-Seite.^[59] Gegenüber Triplett-Sauerstoff sind **4** und **37** inert, die Sesquinorbornadiene und -triene dagegen sind hochempfindlich gegen die Autoxidation.^[60,61] Das Trien **28** läßt sich nur unter rigorosem Ausschluß von Luft handhaben.^[32] In Lösungen von 1,2-Dehydrobenzol-Addukt **21** und Diester **16** (s. Schema 2) in Dichlormethan, durch die Sauerstoff geleitet wurde, war die Autoxidation nach 28 h zu 80% (bei **21**) bzw. nach 30 min bereits vollständig (bei **16**) abgelaufen.^[60] Bei allen Autoxidationen von Sesquinorbornenderivaten erhielt man ein Gemisch aus dem Epoxid (z.B. **38**) und dem durch Spaltung der zentralen Doppelbindung – vermutlich über eine Dioxetanzwischenstufe – entstandenen Diketon (z.B. **39**, Schema 9) in variierenden Verhältnissen.^[60,61]



Schema 9: Autoxidation von Sesquinorbornenderivaten am Beispiel von **21**

Die Autoxidation kann durch Radikalstarter nicht beschleunigt werden, läuft also spontan ab, wobei vermutlich ein Radikalkettenmechanismus wirksam ist^[61], wie durch Inhibition der Reaktion durch 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-kresol gezeigt werden konnte.^[60]

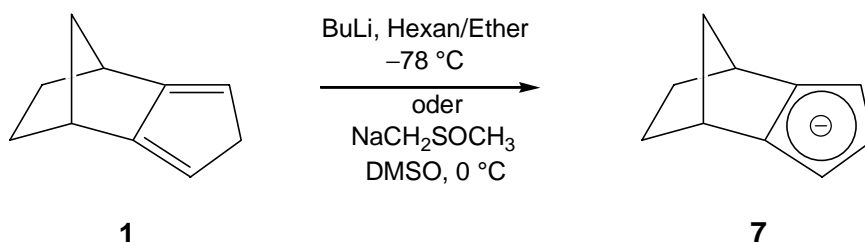
Mit Singulett-Sauerstoff reagiert **37** nur unter scharfen Bedingungen – auch dann nur sehr langsam – wobei aber kein Dioxetan beobachtet wurde, sondern die Epoxidierung der Doppelbindung eintrat.^[62] Sesquinorbornen (**4**) trat ebenfalls nur zögerlich mit Singulett-Sauerstoff zusammen, nach 80 h Bestrahlung in Anwesenheit von Bengalrosa bei Raumtemperatur waren 80% von **4** umgesetzt. Als Produkte erhielt man Epoxid **40** und das Diketon **41** im Verhältnis 1 : 3, bei Verwendung von Metylenblau oder Tetraphenylporphin als Sensibilisator wurde nur **41** gefunden. Bestrahlung unter Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-kresol lieferte dasselbe Ergebnis. Die Epoxide zahlreicher Sesquinorbornene lassen sich auch durch Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure^[32,34,59] oder auch mit Dimethyldioxiran^[63] erhalten.



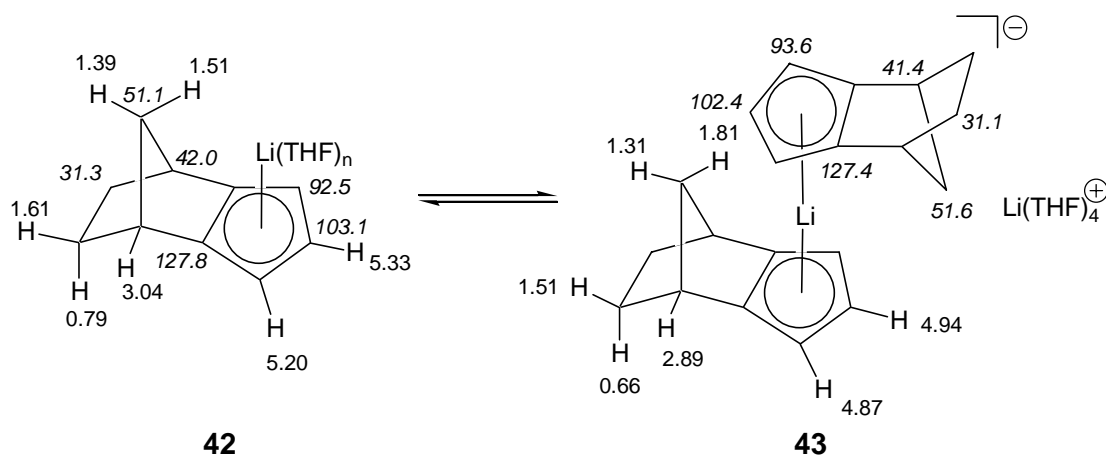
2.4 Chemie der Anionen gespannter Cyclopentadiene

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, erfreuen sich auch die Anionen gespannter Cyclopentadiene regen Interesses. Besonders die Chemie von **7** wurde intensiv untersucht.

In Lösung lässt sich das freie Anion **7** sowohl mit Butyllithium in Hexan^[64] (in der Regel bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$) als auch mit Lithium- oder Natriumdimsyl in DMSO^[8] aus **1** erzeugen und NMR-spektroskopisch untersuchen.



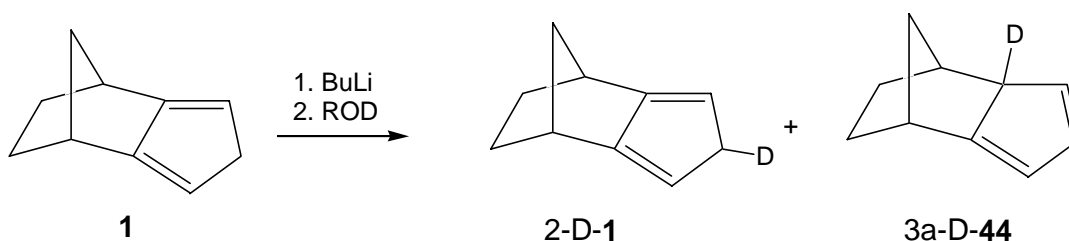
Genauere Untersuchungen,^[9] in denen das Anion **7** mit ⁶Lithium-angereichertem Butyllithium erzeugt wurde, ergaben, dass in THF-Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem Monomeren **42** und dem Dimeren **43** vorliegt (Schema 10), das bei 25 °C vollständig auf die Seite des Monomeren verschoben ist. Beim Abkühlen beobachtete man dynamische Prozesse, bei $-100\text{ }^\circ\text{C}$ erschienen die beiden getrennten Signalsätze von **42** und **43**. Das Lithium-Ion ist in beiden Komplexen an die *exo*-Seite des Cyclopentadienids koordiniert. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich deutlich in ihren ¹H- und ¹³C-chemischen Verschiebungen (Schema 10).



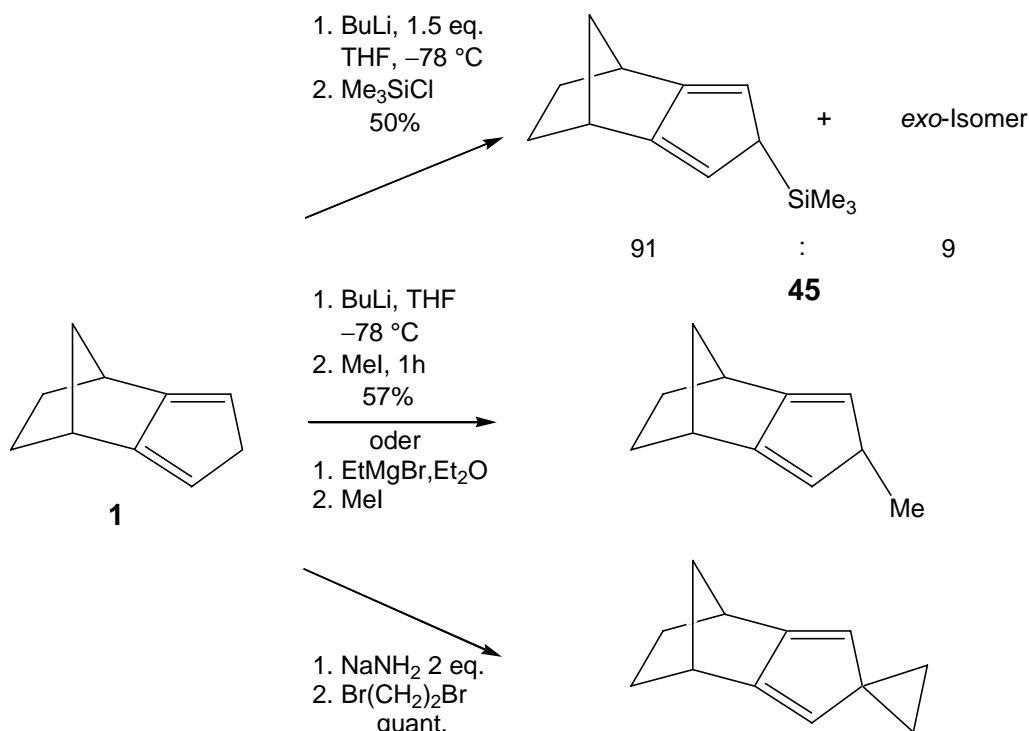
Schema 10: Dynamik von **7** in Lösung; die Zahlen sind ¹H- und ¹³C-NMR-chemische Verschiebungen, letztere kursiv^[9]

Durch gemeinsame Kristallisation mit TMEDA konnte das Monomer **42**, durch gemeinsame Kristallisation mit 12-Krone-4 das Dimer **43**, selektiv aus dem Gleichgewicht gefällt werden.^[65] Die Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen sind bekannt.^[66] Durch Kristallisation des Natriumsalzes von **7** (aus der Deprotonierung von **1** mit Natriumamid) mit 15-Krone-5 bzw. des Kaliumsalzes von **7** (aus der Deprotonierung von **1** mit Kaliumhydrid) mit (2.2.2)-Kryptand aus

THF-Lösung konnte die Struktur des „nackten“ – mit dem Gegenion wechselwirkungsfreien – Anions bestimmt werden.^[7] Das mit Butyllithium erzeugte Anion **7** ließ sich mit D_2O ^[64] oder diversen Alkoholen^[8] deuterieren, wobei ein Gemisch von 2-D-**1** (überwiegend *endo*-) und dessen Tautomeren 3a-D-**44** entstand, dessen Zusammensetzung in Abhängigkeit von eingesetztem Deutero-Alkohol, Lösungsmittel und Temperatur variierte.^[8] Die Reaktion wurde auch zur Herstellung von **44** präparativ genutzt.^[59]

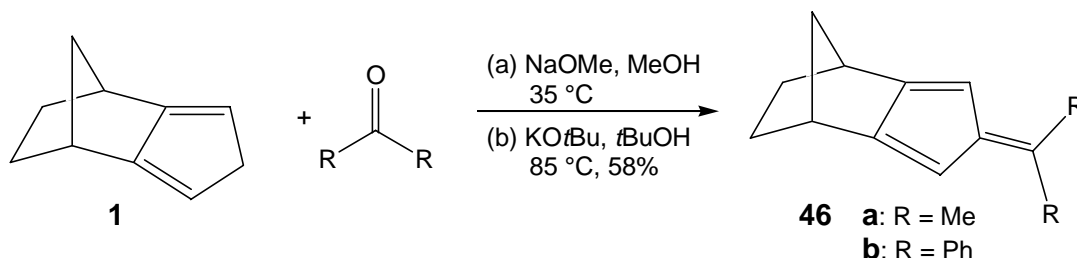


Umsetzung von **7** mit Trimethylsilylchlorid lieferte Trimethylsilylisodicyclopentadien **45**,^[67] überwiegend als *endo*-Isomer. Analog verlief die Alkylierung von **7**.^[68,69] Auch die Spiroalkylierung^[67] von **1** mit 1,2-Dibromethan war möglich (Schema 11).

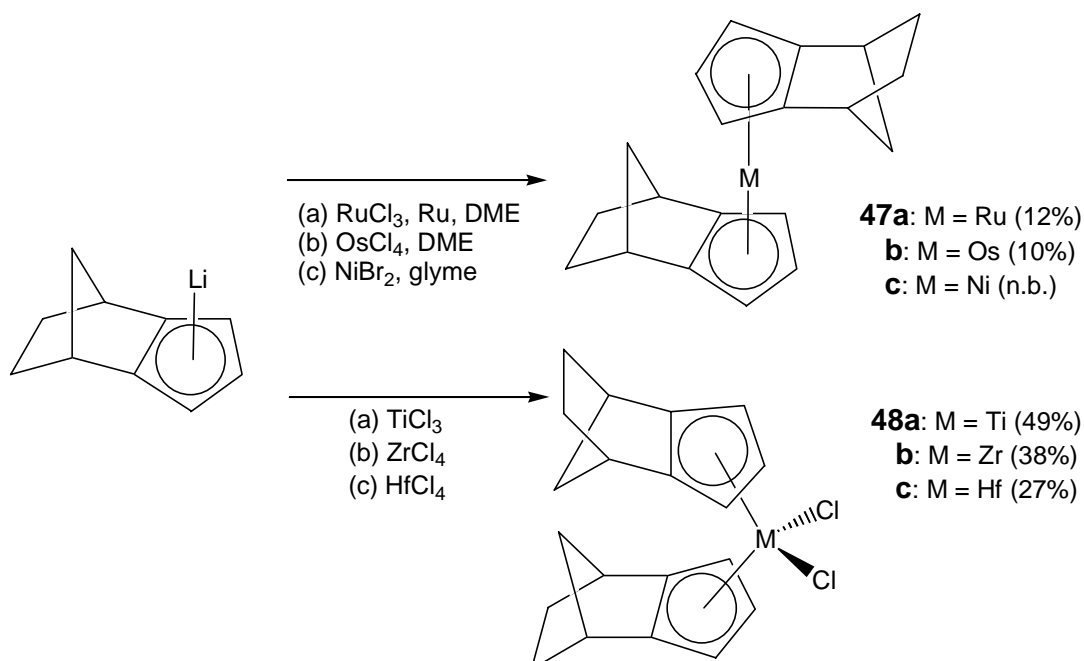


Schema 11: Alkylierung und Silylierung von **1** über das Anion **7**

Die Fulvene **46a,b** waren durch Umsetzung von **1** mit den entsprechenden Ketonen in Gegenwart von Alkoholat zugänglich.^[68,70]



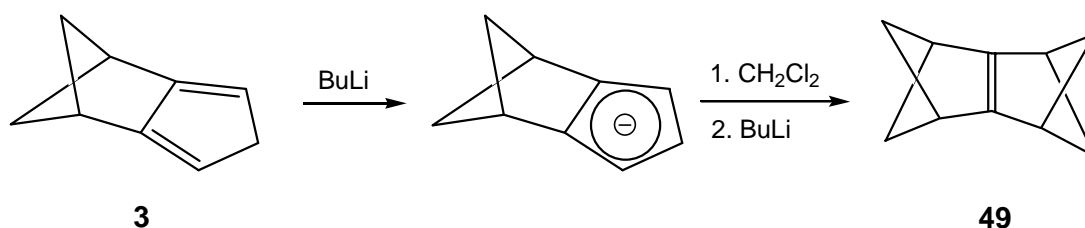
Metallkomplexe von **7** sind vor allem von Nebengruppenelementen bekannt. Außer den Komplexen der 1. Hauptgruppe sind aus den Hauptgruppen nur das *exo,exo*-Bis(isodicyclopentadienyl)magnesium^[71] und Tris(isodicyclopentadienyl)-bor^[68] bekannt. Die Synthese der Nebengruppenelement-Sandwichkomplexe erfolgte anders als die des Ferrocenderivates, das aus der Grignardverbindung mit Eisenbis(acetylacetonat) dargestellt wurde,^[72,73] in allen Fällen durch die Umsetzung des Lithiumsalzes von **7** mit dem entsprechenden Metallhalogenid (Schema 12).^[73,74]



Schema 12: Synthese von Isodicyclopentadienyl-Sandwichkomplexen aus **7**

Desweiteren sind Halbsandwichkomplexe^[75] und gemischte Sandwichkomplexe mit anderen Cyclopentadienylliganden^[76,77] synthetisiert worden. Bei allen Komplexen, die oberhalb Raumtemperatur dargestellt wurden, ist das Metall an der *exo*-Seite des Liganden koordiniert.

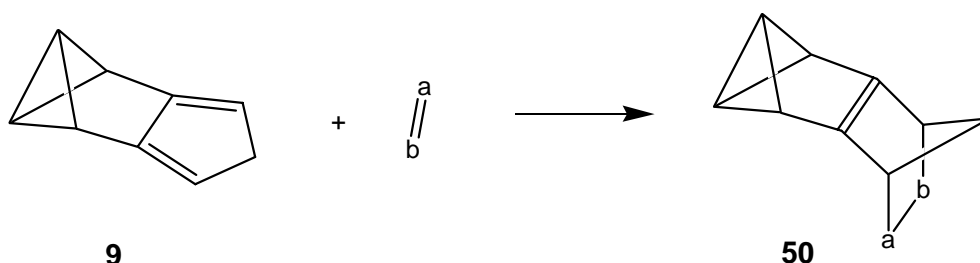
Beim stärker gespannten Vertreter **3** gestaltete sich die Deprotonierung des Cyclopentadiens wesentlich schwieriger: Nur durch Deprotonierung mit Butyllithium in Cyclopentan bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und Aufnahme der NMR-Spektren in $[\text{D}_{10}]$ -Ethylenglykol ließen sich aussagekräftige Spektren erhalten, bei Verwendung von Natriumdimsyl in DMSO oder Methyllithium in Ether verhinderten große Mengen an Verunreinigungen eine vernünftige Auswertung.^[3,78] Versuche, das so gebildete Anion im Sinne der Katz-Reaktion^[79] zur Synthese des extrem gespannten Valens von 2,3-Dihydro-1,3-methano-1*H*-indens **49** zu nutzen, scheiterten.^[78]



3. Problemstellung

Inspiziert durch die im Kenntnisstand erwähnten Arbeiten von *Paquette* und *Bartlett* zu Isodicyclopentadien und seinen Derivaten sollte in dieser Arbeit die Chemie des Cyclopentadiens **9** untersucht werden.

Wenn der Schluß von **1** auf **9** zulässig ist, sollten durch Diels-Alder-Reaktionen von **9** Benzvalenderivate der allgemeinen Struktur **50** zugänglich werden, die eine stark pyramidalisierte Doppelbindung besäßen.

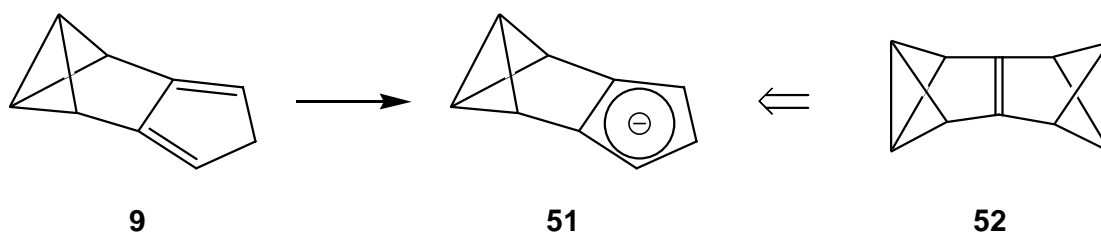


Diese Addukte verfügten auch über strukturell deutlich verschiedene Bicyclobutan-Brückenköpfe, was sie vor allem ^{13}C -NMR-spektroskopisch interessant macht. Zudem stellte sich die Frage, ob **9** nicht – analog zu dem bei **3** beobachteten Verhalten^[3] – in einigen Fällen die [2+2]-Addition der Diels-Alder-Reaktion vorzieht.

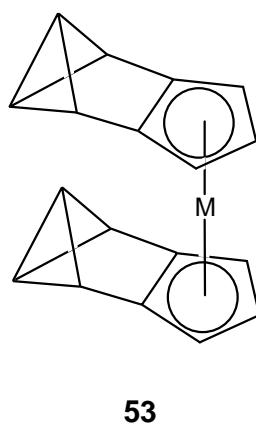
Aus diesem Grund sollten einige reaktive Dienophile mit **9** umgesetzt werden und, sofern Diels-Alder-Reaktionen eintreten, auch die Produkte auf ihr Verhalten gegenüber Sauerstoffüberträgern und Cycloadditionspartnern untersucht werden. Zudem sollte untersucht werden, ob die Doppelbindung von **9** auch als Alkenkomponente in Cycloadditionen mit elektronenarmen Dienen, 1,3-Dipolen und Ketenen reagiert.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Erzeugung des Anions **51**, zum einen aus spektroskopischem Interesse, zum anderen in der Hoffnung, es als Synthesebaustein verwenden zu können. Von **51** aus eröffnet sich möglicherweise – trotz der schlechten Vorzeichen bei der analogen Umsetzung des Anions von

3^[78] – analog der Benzvalen-Synthese nach *Katz*^[79] ein Zugang zum Bisvalen **52** des Naphthalins, einem Molekül mit faszinierender Struktur, das ebenfalls eine



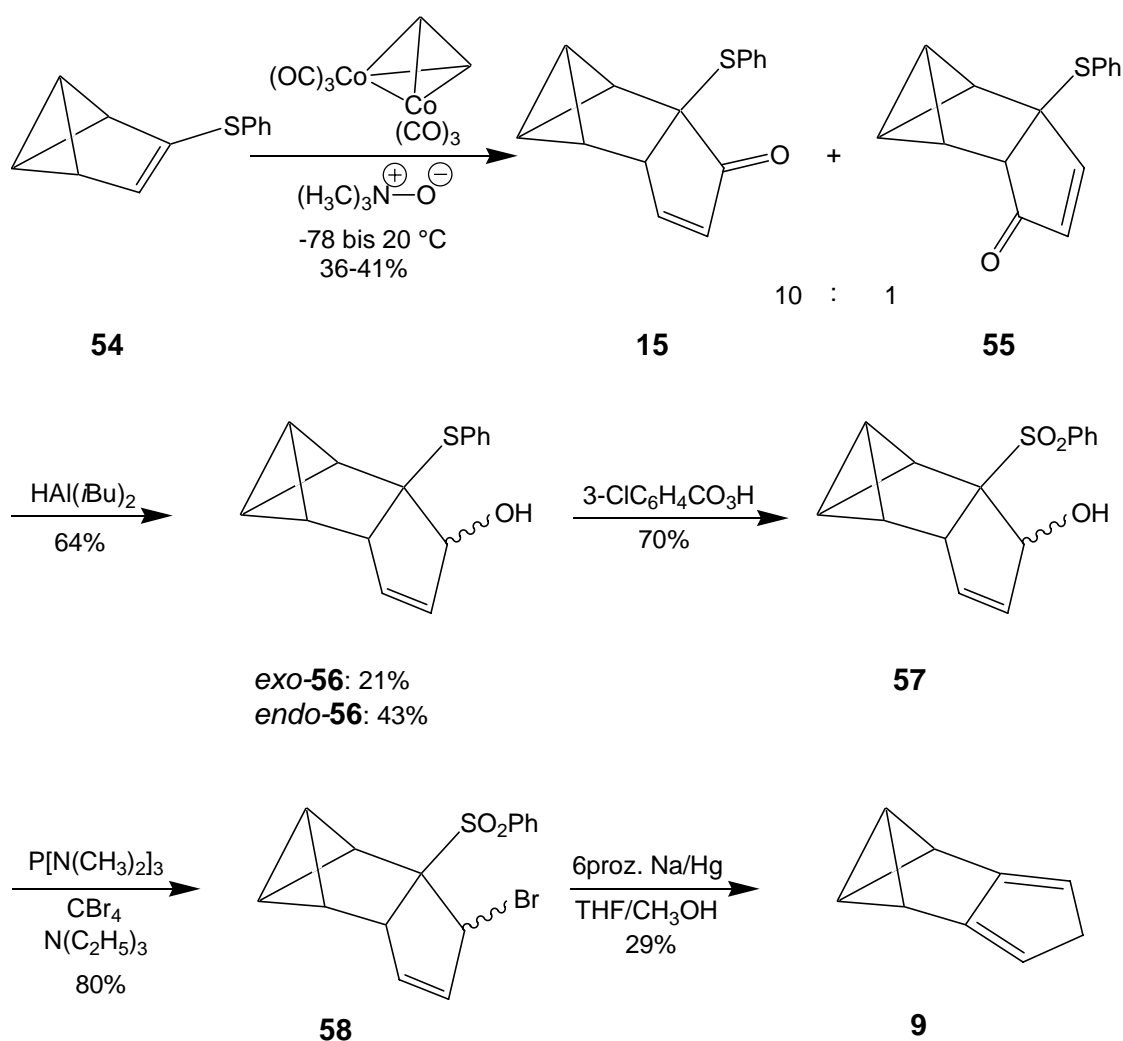
starke Doppelbindungspyramidalisierung aufweisen könnte. Als weitere Folgeprodukte von **51** zogen wir die Metallkomplexe **53** vom Ferrocenotyp in Betracht, in denen sich die Bicyclobutaneinheiten möglicherweise in ausreichender räumlicher Nähe für Verknüpfungsreaktion befinden.



4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Synthese von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen

Die Synthese der Titelverbindung **9** erfolgte auf der von *Fischer* begonnenen^[16] und von *Kunz* erfolgreich abgeschlossenen,^[17] Route (Schema 13).

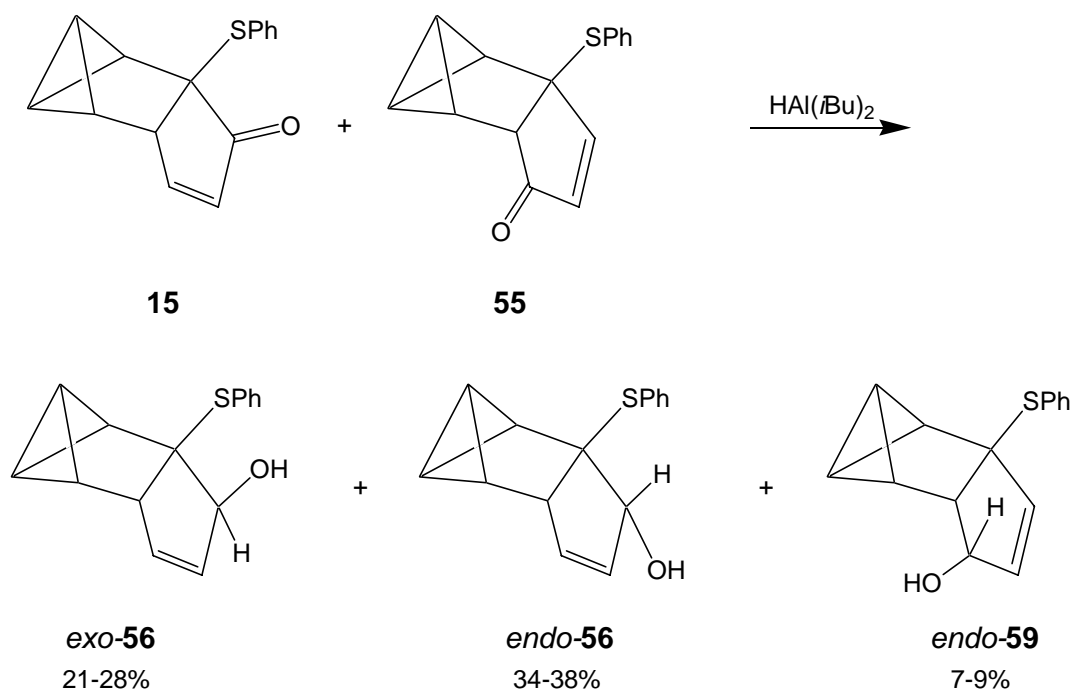


Schema 13: Synthese der Titelverbindung **9** nach *Fischer* und *Kunz*.

Ausgehend von 3-Phenylsulfanylbenzvalen (**54**)^[80] wurde das Ziel **9** in fünf Stufen erreicht. Die Pauson-Khand-Reaktion von **54** lieferte ein Gemisch der Regioisomere **15** und **55**.^[16] Die bei der Reduktion von **15** entstehenden Allylalkohole wurden zu den Sulfonen **57** oxidiert, aus denen mit Hilfe einer Appel-Reaktion die

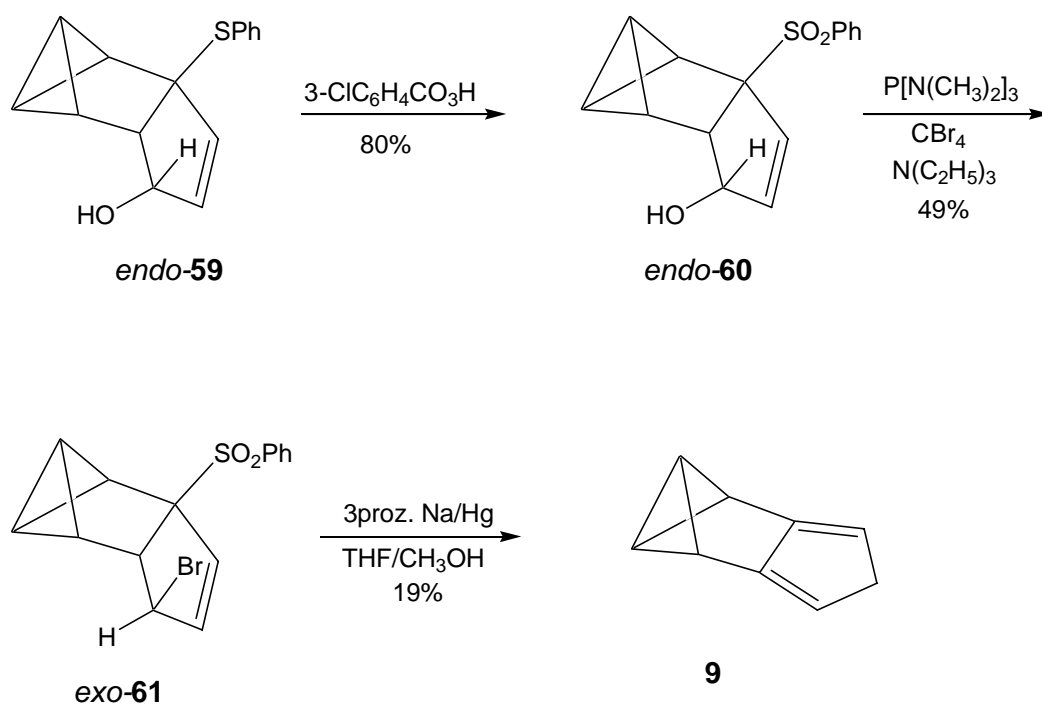
Allylbromide **58** hergestellt wurden. Das Entfernen von Bromatom und Sulfonylgruppe durch reduktive Eliminierung lieferte schließlich **9**.^[17]

- V1** Durch geringfügige Änderungen ließen sich die Ausbeuten an **15** und **55** bei der Pauson-Khand-Reaktion, die in der Regel deutlich unterhalb 25% lagen, steigern. Während die Darstellung des Acetylenkomplexes unverändert blieb, wurde bei der Folgereaktion Dichlormethan durch Ether ersetzt und die Reaktionszeit um insgesamt 8 h verkürzt. Zur Zerstörung überschüssiger Cobaltkomplexe wurde die Mischung nicht mehr 68 h unter Sauerstoffüberdruck belassen, sondern es wurde 4 h lang Sauerstoff direkt durch die Reaktionsmischung geleitet; die Rückstände fielen nun als leicht abfiltrierbares braunes Pulver an. Durch diese Maßnahmen ließen sich die Ausbeuten auf 36-43% steigern und die Arbeitszeit erheblich verkürzen. Bei Reduktion des in **V1** erhaltenen Gemischs von **15** und **55** fand sich nach Blitzchromatographie zusätzlich zum von *Kunz* erhaltenen Gemisch der Stereoisomere *exo*- und *endo*-**56** deren wohl aus **55** entstandenes Regioisomer *endo*-**59** als Nebenkomponente, das unter etwas anderen Bedingungen auch von *Fischer* beobachtet worden war.^[16]



Das weitere Verfahren bezüglich *exo*- und *endo*-**56** entsprach der bekannten Vorgehensweise, lediglich das 6proz. Natriumamalgam wurde unter Verbesserung der Ausbeute (30-50%), wie bereits beschrieben,^[81] durch leichter zu hand-

habendes 3proz. Amalgam ersetzt. Das „neue“ Isomer *endo-59* wurde nun ebenfalls einer der bekannten Route analogen Sequenz unterworfen, um seine Verwendbarkeit als Vorstufe von **9** zu prüfen. Die Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure zu *endo-60* erwies sich als ebenso problemlos (80% Ausbeute) wie dessen Appel-Reaktion zu *exo-61* (49%), einem Allylbromid, dessen Stereoisomer *endo-61* als Nebenprodukt bei der Appel-Reaktion von *endo-57* zu *exo-58* aufgetreten war.^[17] Die reduktive Eliminierung zu **9** lieferte sehr reines **9** in allerdings bescheidenen 19% Ausbeute, d.h. alle in der Pauson-Khand-Reaktion von **54** entstehenden Cyclopentenone lassen sich als Vorstufe von **9** verwenden. Die hier beschriebene Sequenz ist in Schema 14 gezeigt.



Schema 14: Neue Vorstufen für **9** aus *endo-59*

Von **9** wurde ein Photoelektronenspektrum (30°C) aufgenommen.* Die HOMO-Energie beträgt -7.79 eV, der energetisch höchste bei Cyclopentadienen dieser Art gemessene Wert.^[22] Weitere Banden liegen bei -7.94 , -9.20 und -9.50 eV.

* Wir danken Prof. R. Gleiter, Universität Heidelberg, für die Aufnahme dieses Spektrums.

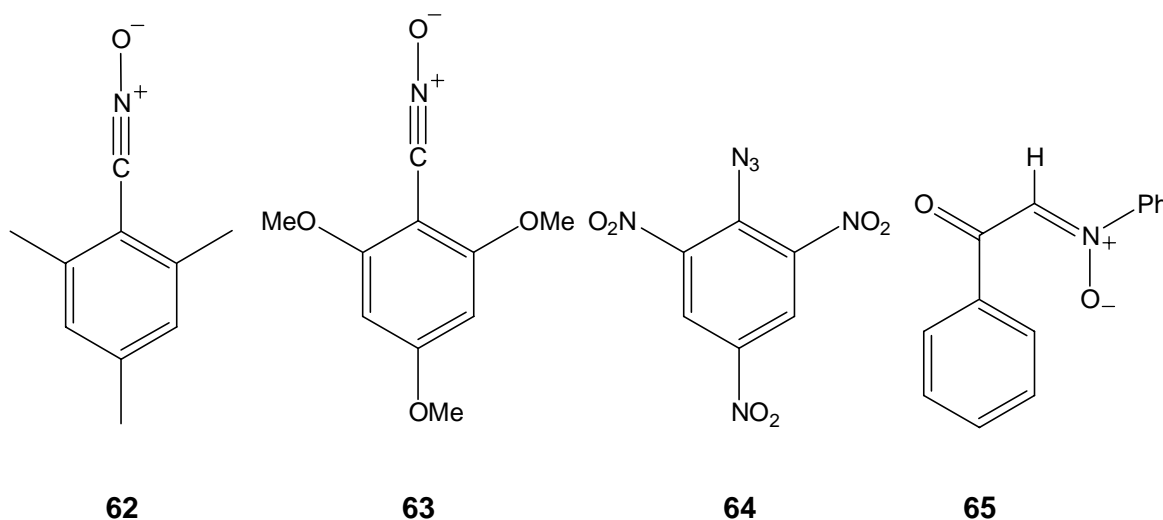
4.2 Cycloadditionen von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen

4.2.1 Cycloadditionen bei Raumtemperatur

4.2.1.1 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen als Keten-, Dipolaro- und Dienophil

In der Literatur zu **1** und verwandten Verbindungen waren keine Reaktionen bekannt, in denen **1** als Alkenkomponente reagiert, lediglich von **3** waren einige [2+1]- und [2+2]-Cycloadditionen beobachtet worden.^[3] Hier sollte nun die Reaktivität von **9** als Ketenophil, als Dipolarophil in [3+2]-Cycloadditionen und als Dienophil in [4+2]-Cycloadditionen untersucht werden.

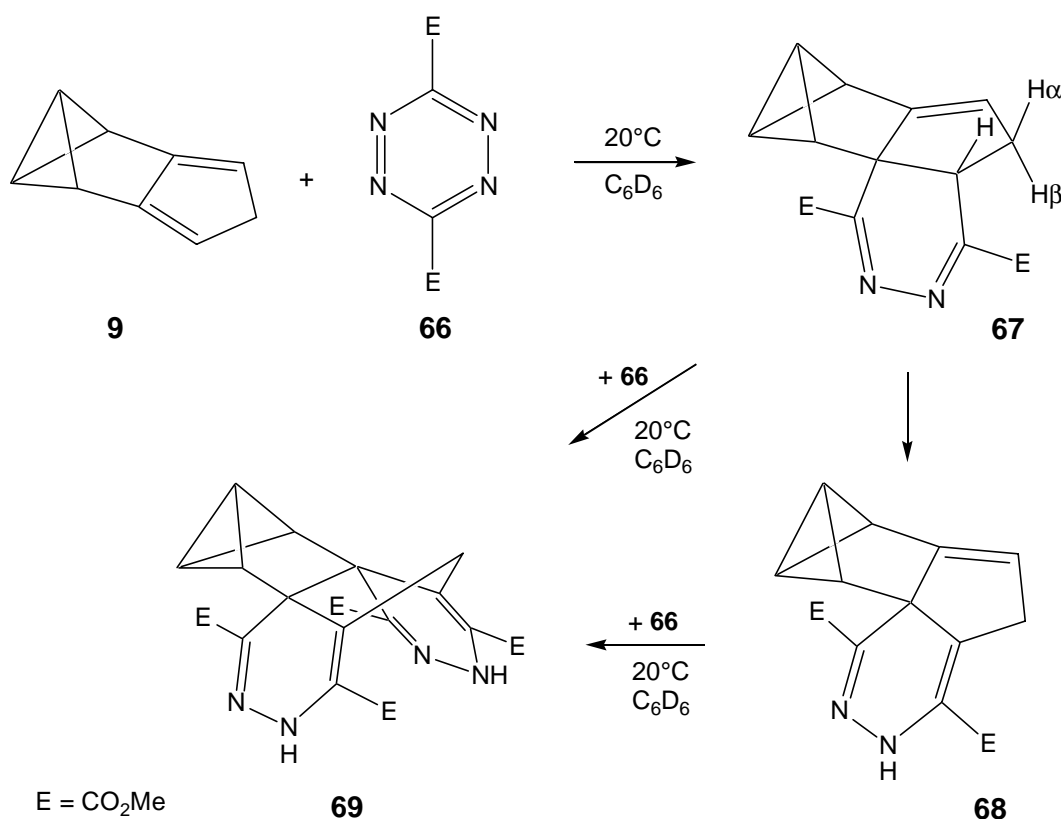
- V6** Setzte man eine Lösung von **9** in situ hergestelltem Dichlorketen aus, wurde kein Verbrauch von **9** beobachtet. Vermutlich polymerisierte in dieser Mischung entstehendes Dichlorketen, da **9** sich ihm gegenüber als zu unreaktiv erwies. Auch
- V7** von den 1,3-Dipolen **62**, **63**,^[82] **64**^[83] und sogar von dem als besonders reaktiv beschriebenen Nitron **65**^[84] (Schema 15) ließ sich **9** nicht zur Reaktion bewegen.



Schema 15: In Cycloadditionsversuchen mit **9** eingesetzte 1,3-Dipole

- V8** Mit Tetrazindicarbonsäuredimethylester (**66**)^[85] ging **9** unter Gasentwicklung eine Diels-Alder-Reaktion ein, in der es als Dienophil agiert. Das Primäraddukt ist nicht beobachtbar, sondern verliert Stickstoff unter Bildung von **67** (Schema 16). **67** geht in eine weitere Verbindung, deren Struktur nicht völlig gesichert ist, über,

vermutlich in für diese Substanzklasse typischer Weise in sein Tautomer **68**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum macht sich diese Umlagerung im Auftreten eines N-H-Signals, einer Tieffeldverschiebung aller Protonensignale (um ca. 0.2 ppm) und einer Vergrößerung der Differenz der Verschiebungen von 5- H_α , 5- H_β bemerkbar. Zweifel an der Strukturbestimmungen wirft die ^{13}C -chemische Verschiebung des C-4a zugeordneten Signals von **68** auf, die mit 80.6 um ca. 30 ppm niedriger als erwartet ausfällt. Bei Zugabe von überschüssigem **66** bildet sich eine dritte Komponente, der wahrscheinlich Struktur **69** zukommt, was aber letztlich aus den vorliegenden Daten nicht ohne Zweifel geklärt werden konnte (Schema 16). Der Schluß auf **69** beruht auf der in den NMR-Spektren erkennbaren C_s -Symmetrie, dem Auftreten einer weiteren N-H-Bande im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und der Tatsache, daß **69** offensichtlich aus **67** und/oder **68** entsteht. Eine zweifache Addition von **66** an Cyclopentadiene mit anschließender Tautomerie ist auch bereits in der Literatur beschrieben, die dort für 1,4-Hexadiene beschriebene, denkbare intramolekulare Tandemaddition an die zweite Doppelbindung tritt nicht auf.^[86]



Schema 16: Hetero-Diels-Alder-Reaktion mit **9** als Dienophil

4.2.1.2 Cycloadditionen von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen als Dien

Nachdem von **1** und verwandten Verbindungen eine Fülle von Diels-Alder-Addukten bekannt war (s. Kapitel 2.1), sollte nun die Eignung von **9** als Dien in derartigen Reaktionen geprüft werden. Aufgrund der hohen Energie des HOMO von **9** wurde eine gute Reaktivität gegenüber elektronenarmen Dienophilen erwartet. Hierbei mußte allerdings bedacht werden, daß sowohl die Säureempfindlichkeit von **9**, als auch die anzunehmende hohe Empfindlichkeit der aus **9** zu erwartenden Produkte (Benzvalenderivate!) gegenüber Säuren, Wärme und eventuell auch gegenüber Sauerstoff und anderen Oxidationsmitteln, bei der Wahl der Reaktionspartner erhebliche Einschränkungen auferlegt.

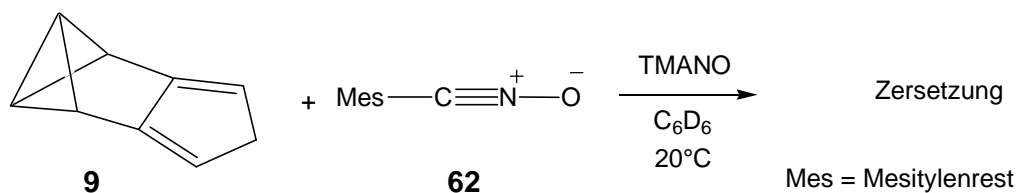
V9 Von Tetrahalogenocyclopropenen ist bekannt, daß sie mit Cyclopentadienen leicht Diels-Alder-Reaktionen unter *endo*-Selektivität eingehen.^[87] Tetrachlorcyclopropen^[88] zeigte sich bei 20 °C gegenüber **9** allerdings unreaktiv.

Nitrosoverbindungen sind in der Literatur hinlänglich als sehr reaktive Heterodienophile beschrieben.^[89] Da die reaktiveren Acylnitrosoverbindung wegen der bei ihrer Herstellung^[89] verwendeten Säuren und Oxidationsmittel nicht in Frage kamen, sollten Arylnitrosoverbindungen eingesetzt werden. Die Wahl fiel auf 2,4-Dinitronitrosobenzol, das mit Cyclopentadien selbst glatt in sehr guten Ausbeuten

V10 reagiert^[90] und dessen Addition im Gegensatz zu Nitrosobenzol^[91] auch irreversibel ist. Bei der Reaktion von 2,4-Dinitronitrosobenzol mit **9** bildete sich unter Verbrauch von **9** ein Gemisch, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte.

Während dieser Arbeiten wurde ein Zugang zu Acylnitrosoverbindungen durch Oxidation von Nitriloxiden mit Aminoxiden in Gegenwart des Diens bekannt, der mit der Empfindlichkeit unserer Verbindungen verträglich schien.^[92] Bei der

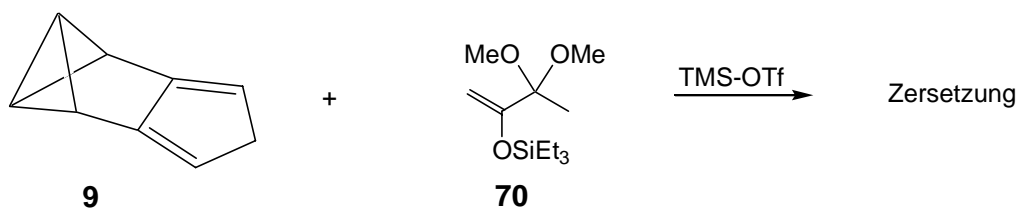
V11 Oxidation von **62**, das gegenüber **9** selbst unreaktiv war (siehe **V6**), mit Trimethylaminoxid in Gegenwart von **9**, beobachtete man zwar den Verbrauch des Ausgangsmaterials, aber kein neues Cycloadditionsprodukt. Das Scheitern dieser Versuche ist wahrscheinlich auf ET-Prozesse zwischen **9** oder daraus



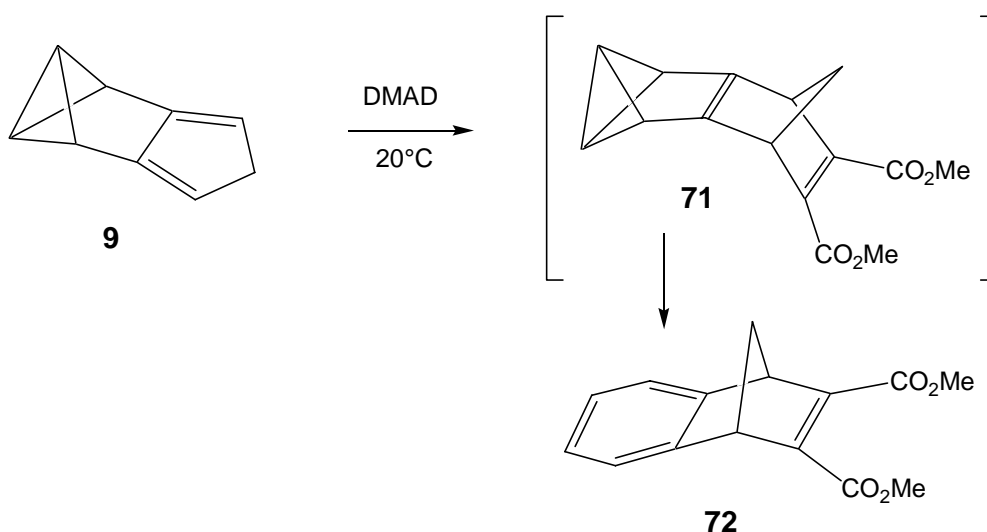
resultierenden Verbindungen und der als Oxidationsmittel wirkenden^[93] Nitroverbindung zurückzuführen.

Die [4+3]-Cycloaddition von Oxoallylkationen^[94] wird seit langem in der Synthese genutzt. Dank neuerer Arbeiten stand eine schonende und effektive Methode zur Erzeugung von Oxoallylkationen zur Verfügung,^[95] von der wir hofften, daß sie mit

V12 der Empfindlichkeit von **9** vereinbar sei. Es stellte sich jedoch heraus, daß sich **9** in der Mischung mit dem Enoetheracetal **70** und Trimethylsilyltriflat zersetzte. Wir führen dies auf die Umlagerung von **9** durch die katalytischen Mengen der Lewis-Säure Trimethylsilyltriflat zurück.

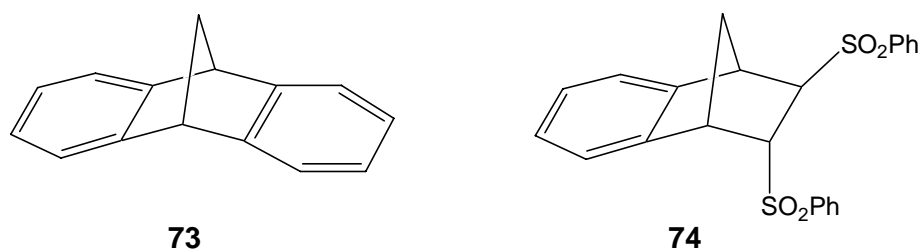


V13 Mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD) reagierte **9** bei Raumtemperatur bereitwillig. Man erhielt allerdings nicht das erwartete Diels-Alder-Addukt, sondern



dessen aromatisiertes Valenzisomer **72**, das bereits literaturbekannt ist.^[22] Das zunächst entstandene Benzvalenderivat **71** hatte wohl bereits bei Raumtemperatur in das Benzolderivat umgelagert, obwohl unsubstituiertes Benzvalen bei 30 °C eine Halbwertszeit von 48 h besitzt.^[96] Bei –40 °C unterblieb die Reaktion von DMAD und **9**, so daß die Zwischenstufe **71** nicht beobachtet werden konnte.

- V14** Auch bei der Reaktion von **9** mit Didehydrobenzol, das bei 40°C aus Diazonium-2-carboxylat freigesetzt wurde, wurde nur die bereits bekannte,^[22] aromatisierte Verbindung **73** gefunden (Schema 17). Die Reaktion von **9** mit *E*-Bis(phenylsulfonyl)ethen (**27**) ergab bei langsamen Verlauf über mehrere Tage ebenfalls nur das Umlagerungsprodukt **74** (Schema 17), das bereits bei der Reaktion von **27** mit Isoinden, dem Valenzisomer von **9**, aufgefunden worden war.^[97]



Schema 17: Isomerisierte Addukte von **9** an Didehydrobenzol und **27**

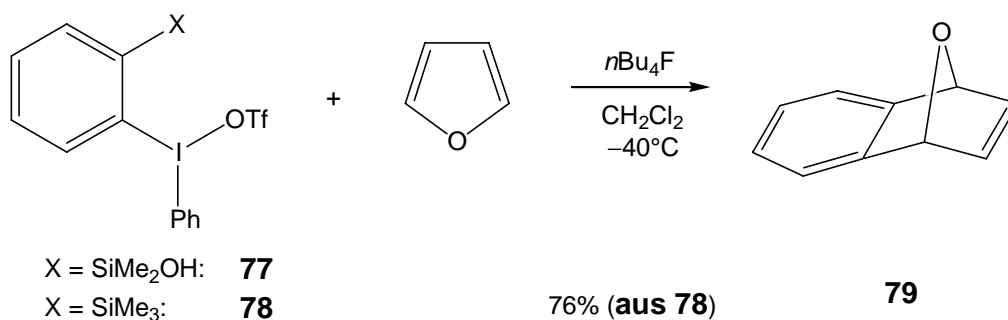
Mit diesem Ergebnis war ein möglicher Zugang zu den Stammkohlenwasserstoffen **75** und **76** der Diels-Alder-Addukte von **9**, der sich an die Synthesen der Sesquinorborene **4**, **26** und **28** durch reduktive Eliminierung der Sulfongruppen der Diels-Alder-Addukte von **1** und **2** anlehnt (s. Kapitel 2.1, Schema 5 und Schema 6), versperrt.



In der Hoffnung, daß bei tiefen Temperaturen entstehende Addukte zur Aufnahme der NMR-Spektren bei Raumtemperatur lang genug stabil sein könnten, wurde ein

Weg gesucht, Didehydrobenzol bei tiefen Temperaturen zu erzeugen. Mit den Vorläufern **77**^[98] und dem schwerer zugänglichen **78**^[99] standen Systeme zur Verfügung, die Didehydrobenzol bei Raumtemperatur mittels schonender

V16 Reagentien unter hoher Effizienz freisetzten. Testversuche mit Furan als Dien lieferten das erwartete Diels-Alder-Addukt **79** in bis zu 76% Ausbeute (im Falle von **78**).



V17 Bei der Reaktion von **9** mit dem aus **77** freigesetzten Didehydrobenzol bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurde jedoch im bei Raumtemperatur aufgenommenen NMR-Spektrum nur **73** als einziges Folgeprodukt von **9** beobachtet; das primär gebildete Benzvalenderivat lagerte also sehr schnell um. Die kurze Zeit bei der Aufarbeitung reichte hierzu völlig aus. **9** verhält sich gegenüber Didehydrobenzol wie **1** und nicht wie **2** (Kapitel 2.1, Schema 4). Somit wurde ein [2+2]-Abfallprodukt des intermediär gebildeten Benzvalenderivates nicht beobachtet und die Hoffnung auf einen chemischen Abfang des Intermediates enttäuscht.

Als Zwischenergebnis kann festgehalten werden, daß **9** zwar Diels-Alder-Reaktion eingeht, die zunächst gebildeten Benzvalenderivate aber sehr schnell in die Benzolderivate umlagern. Es war nicht möglich, auch bei tiefen Temperaturen dargestellte Benzvalenderivate bei Raumtemperatur zu beobachten. Die bisher eingesetzten Dienophile waren jedoch meist bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ nicht reaktiv genug, um an **9** zu addieren. Weitere Versuche mußten sich also auf sehr reaktive Dienophile beschränken, und die resultierenden Addukte sollten per Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie untersucht werden.

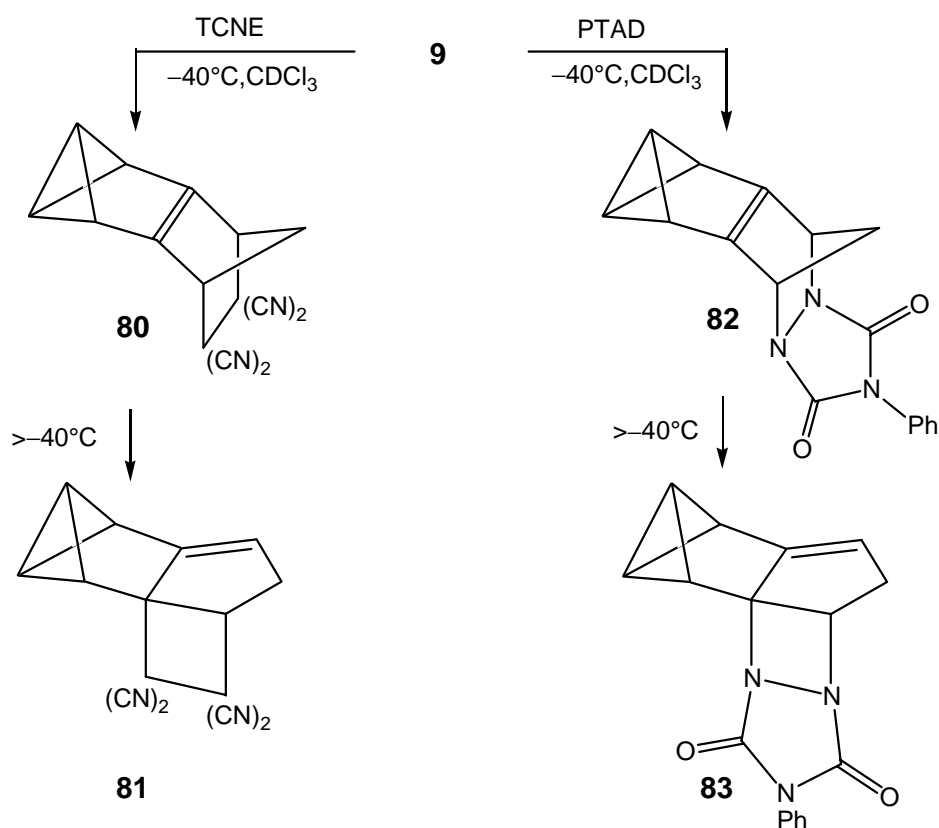
4.2.2 Cycloadditionen bei tiefen Temperaturen

4.2.2.1 Reaktionen von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen mit reaktiven Dienophilen

Für die Versuche bei tiefen Temperaturen wurden die Dienophile Tetracyanoethen (TCNE), 4-Phenyl-1,2,4-Triazol-3,5(4*H*)-dion (PTAD) und Singulett-Sauerstoff eingesetzt. In meiner Diplomarbeit war die Reaktion von **9** mit TCNE bereits bei -40°C durchgeführt worden, die bei Raumtemperatur vermessenen NMR-Spektren zeigten aber das [2+2]-Addukt **81** als einziges Produkt.^[81]

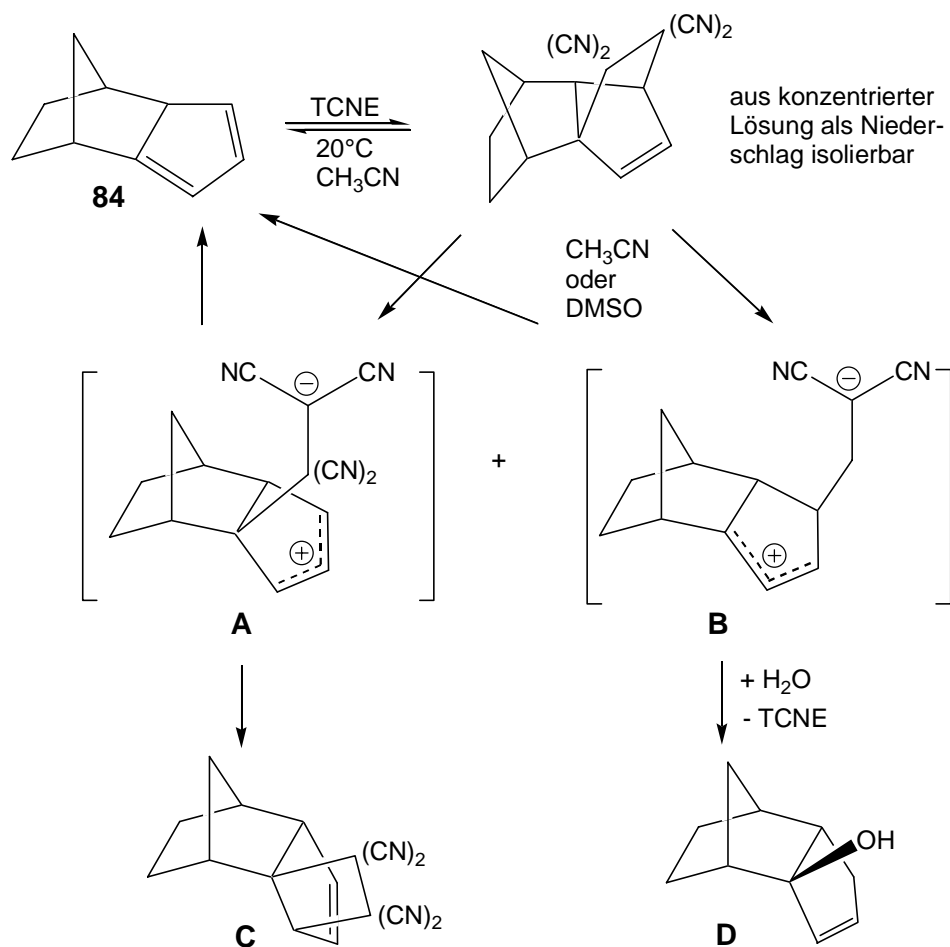
V18 Bei tiefer Temperatur ließen sich nun die [4+2]-Cycloaddukte von TCNE (**80**) und **V19** PTAD (**82**) mittels NMR-Spektroskopie beobachten. Charakteristisch für diese Benzvalen-Derivate sind neben der Symmetrie, die durch die NMR-Spektren angezeigt wird, die NMR-chemischen Verschiebungen der Bicyclobutan-Brückenkopf-CH-Gruppen. Wie beim Benzvalen selbst ($^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.85$, $^{13}\text{C-NMR}$ 48.3) treten sie bei extrem niedrigem Feld auf: $\delta = 4.38, 4.70$ und $4.09, 4.15$ (**80** bzw. **82**, $^1\text{H-NMR}$) sowie $\delta = 45.4, 65.4$ und $40.5, 63.5$ (**80** bzw. **82**, $^{13}\text{C-NMR}$). Beim Erwärmen auf Raumtemperatur gingen diese Benzvalenderivate aber nicht, wie bei den bisherigen Fällen beobachtet, in Benzolderivate über, sondern unter Erhalt des Bicyclobutan-Gerüsts in die formalen [2+2]-Addukte **81** bzw. **83** (Schema 18). Die NMR-Spektren dieser Verbindungen weisen keine Anomalien auf. So erscheinen die Signale der Bicyclobutan-Brückenkopf-CH-Gruppe bei $\delta = 3.07, 3.16$ und $2.78, 2.84$ (**81** bzw. **83**, $^1\text{H-NMR}$) sowie bei $\delta = 14.2, 15.3$ und $13.1, 13.3$ (**81** bzw. **83**, $^{13}\text{C-NMR}$).

Eine Reversibilität der [4+2]-Cycloaddition und anschließende „echte“ [2+2]-Cycloaddition wurde nicht durch ein wie in Kapitel 2.1, Schema 3 beschriebendes Kontrollexperiment ausgeschlossen, dennoch ist es wahrscheinlich, daß die Benzvalenderivate selbst direkt umlagern.



Schema 18: Diels-Alder-Addukte von 9 mit TCNE und PTAD

Diese Umlagerung der [4+2]-Cycloaddukte **80** und **82** in die [2+2]-Cycloaddukte **81** bzw. **83** erfolgt vermutlich via zwitterionische Intermediate in einer Weise, wie sie für die Umlagerung des Diels-Alder-Addukts von TCNE an das zu **1** tautomere **84** in das [2+2]-Addukt beschrieben und durch Abfang des intermediären Zwitterions belegt ist (Schema 19).^[8] Im ersten Schritt können aus dem Diels-Alder-Addukt die beiden Intermediate **A** und **B** hervorgehen. In Abwesenheit von Wasser wurde nur das aus der Zwischenstufe **A** hervorgehende [2+2]-Cycloaddukt **C** beobachtet, das somit stabiler ist als das denkbare, aus Zwischenstufe **B** hervorgehende [2+2]-Addukt. Die Zwischenstufe **B** geht nur in **84** oder das Diels-Alder-Addukt über. In Gegenwart von Wasser wird der Alkohol **D** gebildet, der nur durch Abfang der Zwischenstufe **B** gebildet werden kann. Als weiteres Nebenprodukt fällt wieder **C** an.

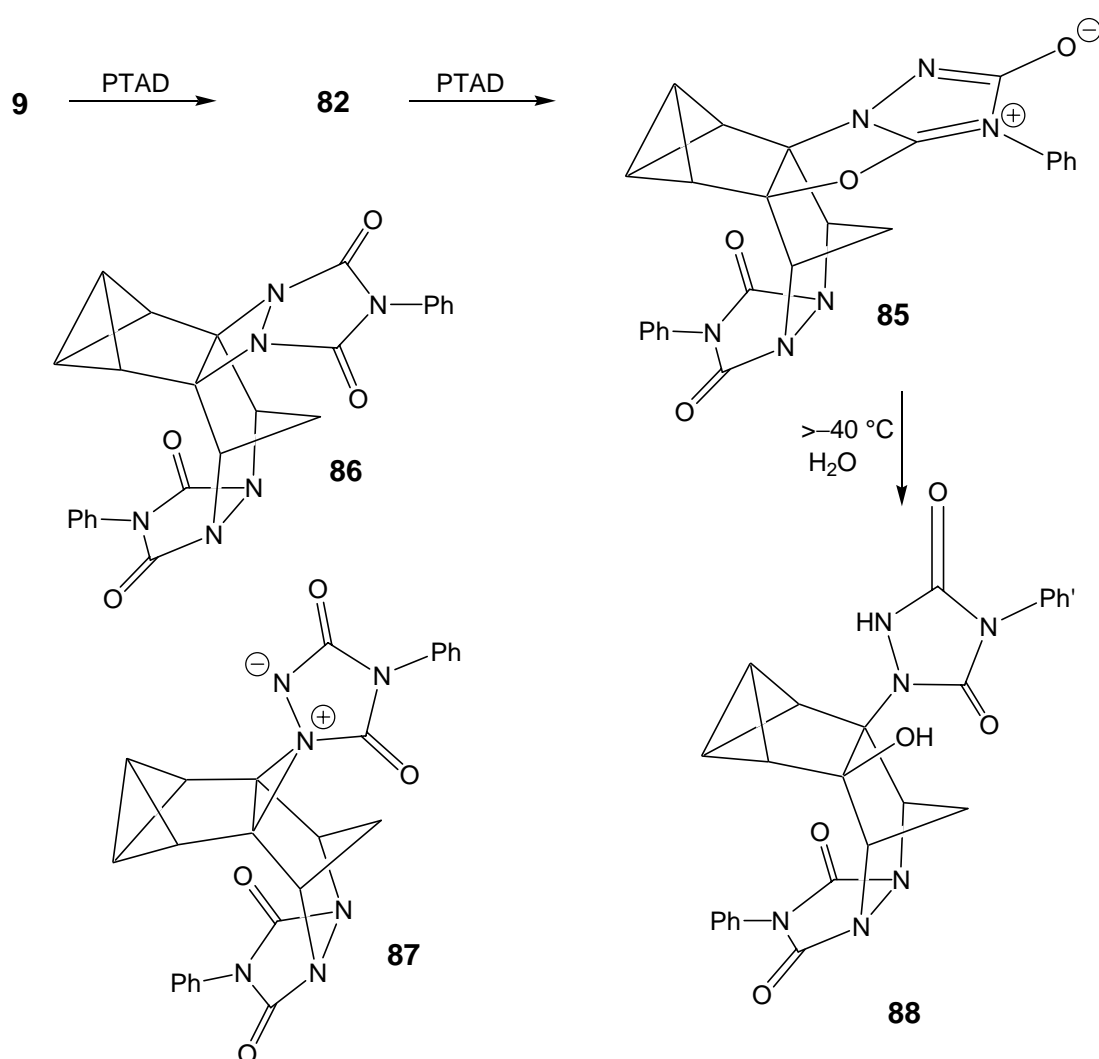


Schema 19: Umlagerung eines Diels-Alder-Addukts von TCNE in ein [2+2]-Addukt via zwitterionische Zwischenstufe

Zu **81** und **83** analoge [2+2]-Cycloaddukte von TCNE und PTAD waren auch von **3** gefunden worden, jedoch ohne daß die [4+2]-Addukte beobachtet wurden.^[3] Die Vermutung liegt nahe, daß auch von **3** durch Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie [4+2]-Addukte beobachtbar wären, da z.B. *E*-Bis(phenylsulfonyl)ethen (**27**) analog zu **9** ein solches Addukt bildet.^[3]

V20 Bei Einsatz von zwei Äquivalenten PTAD ließ sich bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Bisaddukt von PTAD an **9** beobachten. Die Zahl und Lage der NMR-Signale weisen auf eine völlig unsymmetrische Verbindung mit erhaltenem Bicyclobutangerüst hin. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von $\delta = 8.85$ und 9.88 der Bicyclobutan-Brückenkopf-Kohlenstoffe lassen den Schluß zu, daß es sich um ein gesättigtes Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-Derivat handelt. Folgeprodukte von **83** kommen für diese

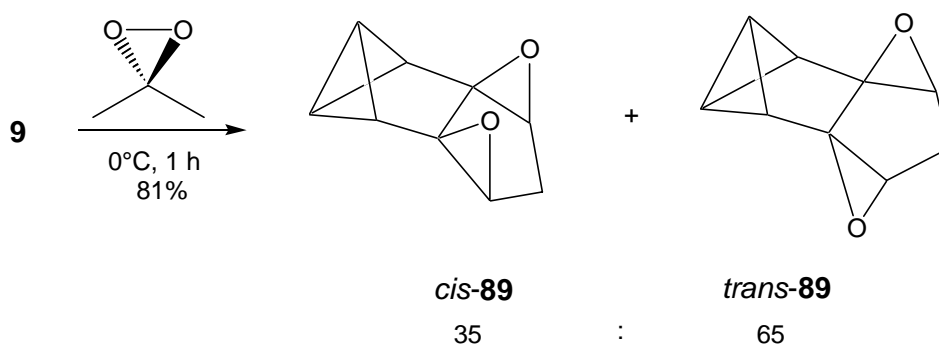
Verbindung nicht in Frage, da **83** selbst erst oberhalb der Meßtemperatur entsteht und alle Bis-[2+2]-Addukte über Symmetrieelemente (Spiegelebene oder zweizählige Drehachse) verfügen. Weder die erwartete 1,2-Azetidin-Struktur **86** noch eine Verbindung **87** mit der Struktur eines Aziriniumimids, wie sie bei der Addition von PTAD und MTAD an Bisadamantyliden^[100], *trans*-Cyclohepten^[101] und *trans*-Cycloocten^[102] gefunden wurde, kommen als Vorschlag für Folgeprodukte von **82** in Frage (Schema 20). **85** verfügt wohl über die seltene mesoionische 1,2,4-Triazolium-3-olat-Struktur (Schema 20), die auch für das Addukt von PTAD an Biquadricyclanlyden angenommen wird.^[103]



Schema 20: Reaktion von **9** mit 2 Äquivalenten PTAD und Folgereaktion; links denkbare, aber nicht entstandene Addukte.

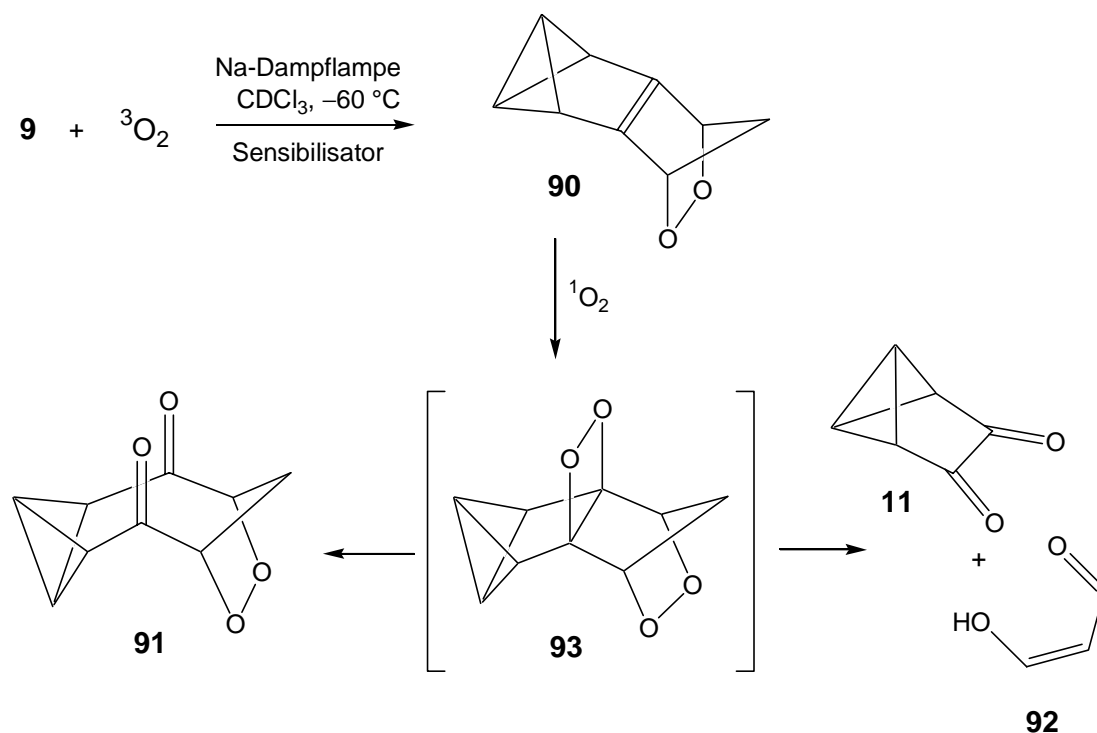
Besonders charakteristisch für **85** ist die starke Verschiebungsdifferenz von 32.9 ppm zwischen den beiden quartären O- bzw. N-substituierten Kohlenstoffatomen, von denen einer eine besonders tiefe chemische Verschiebung von $\delta = 115.9$ aufweist. Dieses Phänomen ist auch für die einzige andere bekannte Verbindung dieser Struktur beschrieben.^[103] Auf Grund der hohen Empfindlichkeit von **85** konnte die Struktur nicht sicher geklärt werden, denn beim Aufwärmen geht **85** in eine weitere Verbindung über, vermutlich durch Ringöffnung mit in der Probe vorhandenem Wasser (1.5 mg Wasser wären ausreichend gewesen) in den Alkohol **88** (Schema 20). Die Addition von Wasser oder Alkoholen und PTAD an Olefine ist, allerdings ohne direkte Beobachtung von Zwischenstufen, in der Literatur beschrieben.^[63,104]

Mit Singulett-Sauerstoff reagierte Isodicyclopentadien (**1**) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in einer Diels-Alder-Reaktion zu den stereoisomeren Endoperoxiden **32** und **33**; oberhalb von $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ entstanden die *cis*-Epoxide **34** und **35** sowie den Aldehyd **36** (siehe Kapitel 2.1, Schema 7). Wir erwarteten von **9** analoges Verhalten; um die Analyse eines zu erwarteten Produktgemischs zu erleichtern wurde zunächst versucht, das **V21** erwartete Epoxid *cis*-**89** auf anderem Wege herzustellen. Die Epoxidierung gelang mit zwei Äquivalenten Dimethyldioxiran (DMD), man erhielt ein 35:65-Gemisch von *cis*-**89** und *trans*-**89** in 81% Ausbeute. Die Zuordnung der NMR-Signale war aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie beider Verbindungen problemlos.



V22 Die Reaktion von **9** mit überschüssigem Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) in CDCl_3 bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ lieferte jedoch das Dioxonindion **91**, das α -Diketon **11**^[12,13] und das *cis*-Enol des Malondialdehyds (**92**).^[105] Mit einem internen Standard wurden die Ausbeuten an **91**, **11** und **92** zu 14, 16 bzw. 11% bestimmt. Verringerung der

Sauerstoffmenge führte zur Beobachtung des Endoperoxides **90** (Verhältnis **90:91:11:92:9** = 3.1:2.1:1.5:1.1:1.0) (Schema 21). Während der bei -40 °C über mehrere Stunden durchgeführten Messung der NMR-Spektren veränderte sich das Produktverhältnis nicht, bei höherer Temperatur zersetzen sich **91** und **92** unspezifisch.

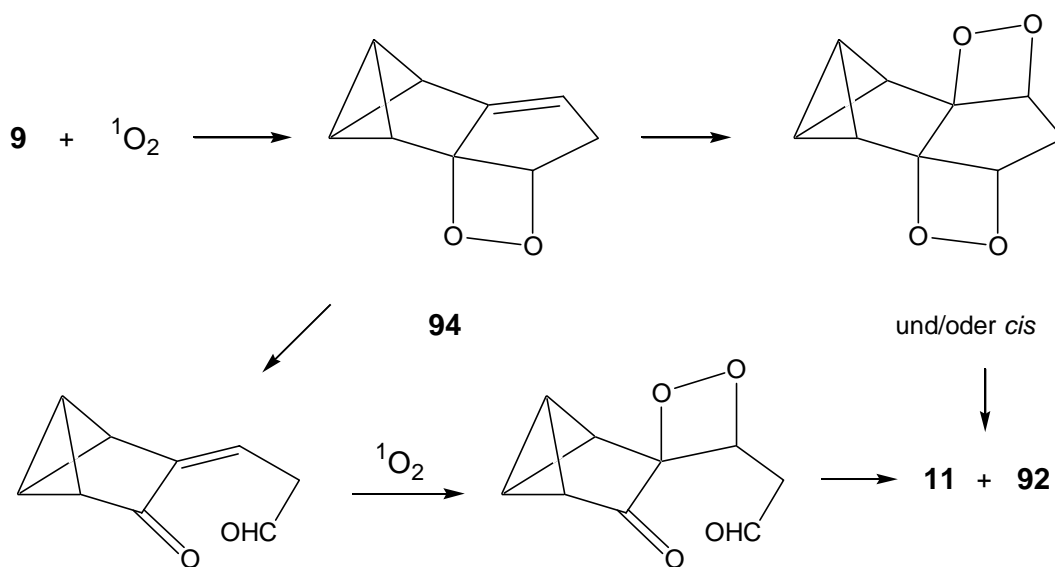


Schema 21: Produkte der Reaktion von **9** mit $^1\text{O}_2$ sowie denkbare die Zwischenstufe **93** auf dem Weg zu **91**, **11** und **92** (Sensibilisator = 5,10,15,20-Tetrakis-(pentafluorphenyl)porphyrin)

Die Produkte **91**, **92** und **11** erinnern zunächst an die Autoxidationsprodukte von Sesquinorbornenen (Kapitel 2.3, Schema 9). Der Verdacht, daß ja reichlich vorhandener Triplett-Sauerstoff intermediäres **90** über einen Radikalkettenmechanismus^[61] in die Folgeprodukte zersetzt, ließ sich durch Wiederholung des Experiments nach Zusatz von 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-Kresol, das derartige Reaktionen effektiv unterbindet,^[60,106] entkräften. Wir vermuten, daß **90** mit $^1\text{O}_2$ in für Endoperoxide bisher nicht bekannter [2+2]-Cycloaddition zum 1,2-Dioxetan **93** reagiert (Schema 21), das dann in Konkurrenzprozessen einerseits in **91** übergeht, andererseits in **11** und **92** zerfällt. Während der Übergang von **93**

nach **91** der Standardreaktion von 1,2-Dioxetanen entspricht,^[107] scheint die Bildung von **11** und **92** unter Bruch von vier Bindungen präzedenzlos zu sein. Am Nächsten verwandt ist die Entstehung von Succinaldehyd und Ethen bei der Blitzvakuumthermolyse von 2,3-Oxabicyclo[2.2.2]octan, wobei aber nur drei Bindungen gespalten werden.^[108]

Alternativ könnte das Dioxetan **94**, das aus **9** in für sehr elektronenreiche 1,3-Diene durchaus bekannter^[109] [2+2]-Cycloaddition in Konkurrenz zu **90** gebildet werden müsste, da **90** selbst bei der Reaktionstemperatur nicht in **94** übergeht (in der Literatur ist auch nur ein einziger Fall für eine derartige Umlagerung bekannt^[110]), als Vorstufe von **11** und **92** fungieren. In Folge müsste **94** in erneuter [2+2]-Cycloaddition mit $^1\text{O}_2$ in ein Bis(dioxetan) übergehen oder zunächst der [2+2]-Cycloreversion zu einem α,β -ungesättigtem Keton mit Aldehydfunktion unterliegen, das dann mit $^1\text{O}_2$ ein weiteres Dioxetan bilden müsste (Schema 22).



Schema 22: Alternativer Mechanismus zur Bildung von **11** und **92**. Keine der formulierten Zwischenstufen wurde beobachtet.

Die Spaltung dieser beiden Dioxetane würde die Bildung von **11** und **92** zwanglos erklären, jedoch sind weder Reaktionen von 1,3-Dienen zu Bis(dioxetanen) – es werden nur Monodioxetane gebildet^[109] – noch die von $^1\text{O}_2$ mit α,β -ungesättigten Ketonen bekannt.^[107] Zudem sollten zumindest einige dieser Intermediate nachweisbar sein, da einfache Dioxetane durchaus beobachtbar oder sogar

isolierbar sind.^[109] Der erste Mechanismus muß auch deshalb als wahrscheinlicher gelten, da er über eine beobachtbare Zwischenstufe die Bildung aller Produkte im gleichen Verhältnis aus der energiereichen Zwischenstufe **93**, deren konkurrierende Zerfallswege als gleich wahrscheinlich gelten können, erklärt. Das zu Isodicyclopentadien (**1**) abweichende Verhalten läßt sich durch die höhere Reaktivität der gegenüber der Norbornendoppelbindung der Sesquinorbornene **32** und **33** wesentlich elektronenreicheren Benzvalendoppelbindung von **90** gegen $^1\text{O}_2$ problemlos deuten. Bedenkt man, daß Norbornen selbst mit $^1\text{O}_2$ nur sehr träge unter Bildung des Epoxides als einzigem isolierbarem Produkt reagiert,^[111] Benzvalen aber bereitwillig das isolierbare 1,2-Dioxetan liefert,^[112] ist dieses Ergebnis nicht zu überraschend. Zuletzt sei noch auf das parallele Verhalten von PTAD, dessen Analogie zu $^1\text{O}_2$ in Reaktionen mit Olefinen und 1,3-Dienen durch zahlreiche Beispiele dokumentiert ist,^[113] gegenüber **9** hingewiesen.

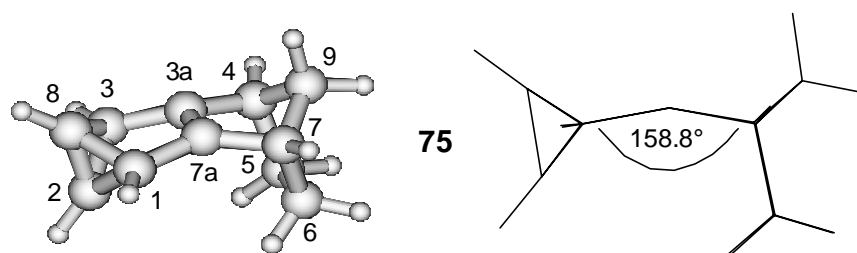
Da Sesquinorbornene gegenüber Sauerstoffüberträger zum Teil sehr reaktiv sind (siehe Kapitel 2.3) wurden Versuche zur Reaktivität der Diels-Alder-Addukte von **9** am Beispiel von **80** unternommen.

- V23** Durch gemäß **V18** erzeugte Lösungen von **80** wurde mehrere Stunden bei -40°C unter Lichtausschluß Sauerstoff geleitet; eine Reaktion trat jedoch nicht ein, es wurde nur **81** als einziges Produkt beobachtet. Bei der Verwendung von **V24** Dimethyldioxiran in Aceton oder Dichlormethan (*m*-Chlorperbenzoesäure schied aufgrund der Säureempfindlichkeit von **80** aus) beobachteten wir aber ebenfalls nur **81** als einziges Produkt. **80** scheint also, zumindest bei tiefen Temperaturen, gegenüber Sauerstoffüberträgern inert zu sein.

4.2.3 Struktur und NMR-Spektren der Diels-Alder-Addukte von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen

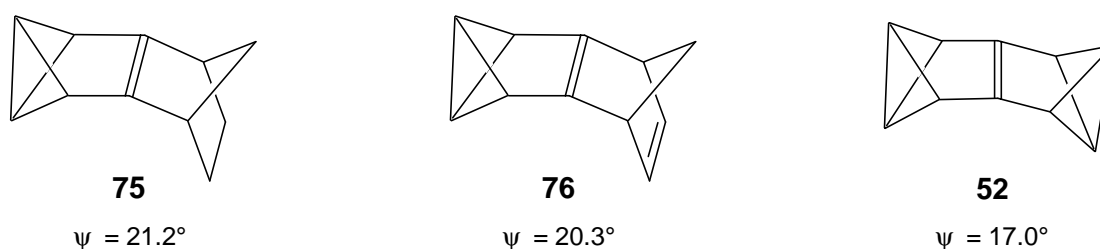
In Ermangelung unmittelbarer Strukturinformationen über die Diels-Alder-Addukte von **9** wurde die Geometrie der Grundkörper **75** und **76** dieser Verbindungen sowie des als Synthesziel ins Auge gefaßten Bisvalens **52**, von dem ebenfalls eine starke Pyramidalisierung der Doppelbindung erwartet wird, mittels quanten-

chemischer Rechnung bestimmt.* Aufgrund der Größe des Moleküls und der in Kapitel 2.2.2 ausführlich diskutierten Gründe entschieden wir uns für die Dichtefunktionaltheorie (UB3LYP) in Verbindung mit dem *cc*-pVDZ-Basissatz. Die berechnete Geometrie des Energieminimums von **75** zeigt Schema 23. Insbesondere illustriert die Projektion in Richtung der Doppelbindung deren erhebliche Pyramidalisierung.



Schema 23: Geometrie des Energieminimums von **75**: perspektivisches Bild (links) und Projektion in Richtung der Doppelbindung (C3a-C7a, rechts)

Die Abweichung Ψ des Interplanarwinkels von 180° beträgt bei **75** 21.2° , bei **76** 20.3° und für **52** „nur“ 17° . Der Wert von **75** ist erheblich höher als der des



entsprechenden Sesquinorbornens; der vergleichbare Wert der B3LYP-Rechnung für **4**^[58] beträgt nur 15.1° , das Ausmaß der Pyramidalisierung in **75** erreicht fast den Wert eines Sesquinorbornatriens (22.7°),^[5,6] wobei das verwendete Niveau der Theorie die genauer berechneten Abweichungen im Falle von **4** um ca. 1° unterschätzt. In **76** ist das Ausmaß der Pyramidalisierung vergleichbar mit der bei

* Detaillierte Energie und Atom-Koordinaten finden sich in Anhang A

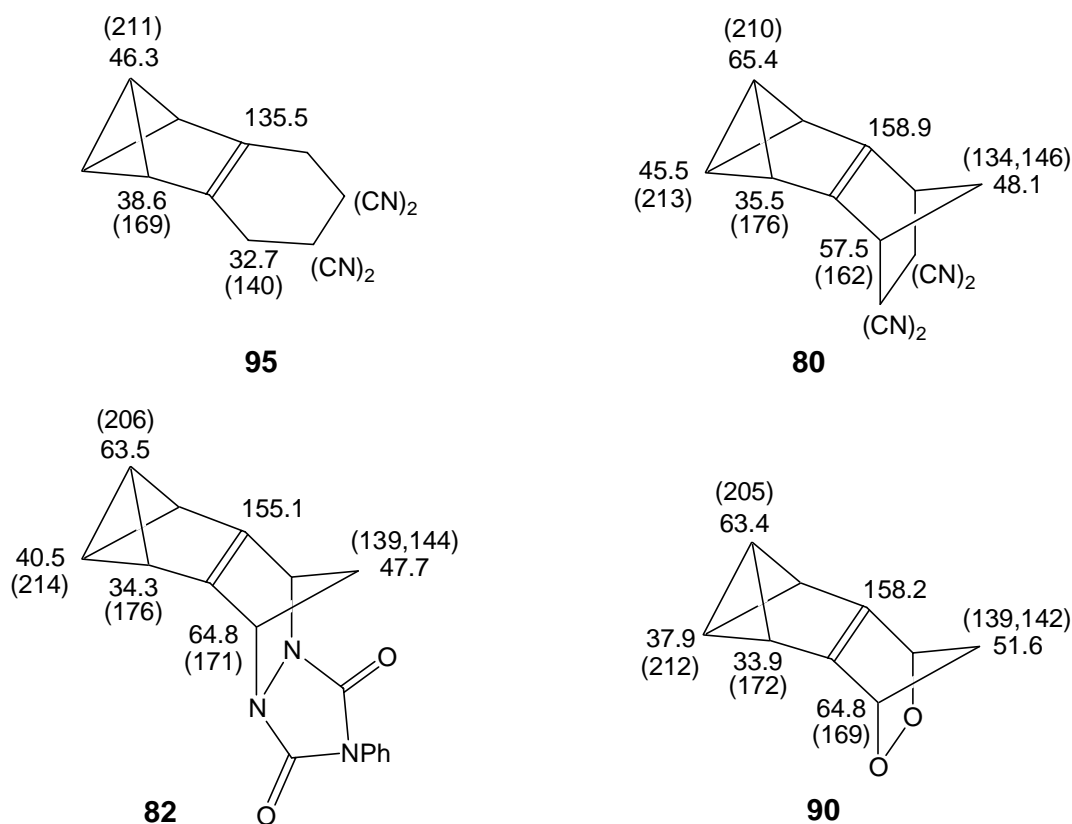
Sesquinorbornadienen (substituierte Verbindungen 16-22.1°).^[32,42,43,44] In **52** ist die Doppelbindung etwa ebenso stark gebeugt wie in **4** (siehe auch Kapitel 2.2.1).

Im Vergleich zu Sesquinorbornenen ist auffällig, daß Einführen einer zweiten Doppelbindung von **4** nach **26** zu einer Vergrößerung der Verbiegung führt, bei den Benzvalenen von **75** nach **76** sogar eine schwache Abnahme auftritt. Die Zunahme von **4** nach **26** ist durch Abnahme sterischer Wechselwirkung bedingt (Kapitel 2.2.1), im Benzvalen **75** ist die Interaktion der *endo*-ständigen Wasserstoffe des Norbornenteils mit den Bicyclobutan-Brückenköpfen wesentlich geringer, so daß das Entfernen der *endo*-Wasserstoffe (**75**→**76**) keinen Effekt mehr hat. Diese Tatsache könnte auch ein Hinweis darauf sein, daß die in Kapitel 2.2.1 angesprochenen „trough-bond“-Effekte der Pyramidalisierung eher entgegenwirken. Daß das Bisvalen **52** trotz geringster sterischer Beeinträchtigung doch nur um 17° aus der Ebene gebeugt ist, weist darauf hin, daß die elektronische Stabilisierung, die die Doppelbindung durch Wechselwirkung mit dem σ -Gerüst des überbrückenden Ringsystems erfährt, im Benzvalen geringer ist als im Norbornen.

Es muß angemerkt werden, daß der Aufwand zur Planarisierung der Doppelbindung relativ gering ist, die Wellenzahlen der entsprechende Schwingung von **75**, **76** und **52** haben mit 98, 94 und 84 cm⁻¹ relativ kleine Werte, im Falle von **52** wurde bei der Berechnung der Geometrie beginnend mit einer planaren Ausgangsgeometrie der planare Übergangszustand als erstes gefunden, nur mittels gebeugter Startgeometrie konnte die pyramidalisierte Struktur gefunden werden, die Potentialkurve ist also sehr flach.

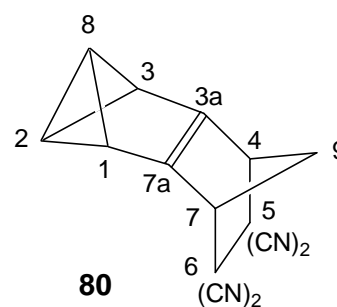
Die NMR-Spektren der Diels-Alder-Addukte **80**, **82** und **90** weisen gegenüber gewöhnlichen Benzvalenen wie **95**^[23,114] bemerkenswerte Unterschiede auf, für die möglicherweise die Pyramidalisierung dieser Alkene verantwortlich ist. In den ¹³C-NMR-Spektren weisen die Bicyclobutan-Brückenkopf-atome ungewöhnlich hohe Differenzen (20.0, 23.0 und 25.5) bei **80**, **82**, **90** auf (Schema 24). Einer der Brückenköpfe erfährt relativ zu **95** leichte Hochfeldverschiebung, der andere eine starke Verschiebung um ca. 16-17 ppm zu tiefem Feld. Darüber hinaus sind die olefinischen Kohlenstoffe stark entschirmt. Der Vergleich mit **95** unterstreicht die Besonderheit von **80**, **82**, **90**, der Unterschied in der Verschiebung beträgt **80**→**95** 23.6 ppm (Norbornen→Cyclohexen $\Delta\delta = 7.8$ ppm). Die lateralen Bicyclobutan-

Kohlenstoffe zeigen dagegen ähnliche chemische Verschiebungen wie gewöhnliche Benzvalene.



Schema 24: Ausgewählte ^{13}C -chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten über eine Bindung (in Klammer) von Benzvalenderivaten : Lösungsmittel CDCl_3 bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ im Fall von **80**, **82**, **90**; $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, $24\text{ }^\circ\text{C}$ im Fall von **95**

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen nur geringe Effekte. Bei **80** beträgt der Differenz der Verschiebungen der Bicyclobutan-Brückenkopf-Atome immerhin 0.32 ppm, bei **82** und **90** ist sie viel geringer. Auffällig ist noch die relativ große Kopplungskonstante zwischen diesen beiden Protonen (10.2 bzw. 10.8 Hz) und die Tatsache, daß die Kopplungen der lateralen Bicyclobutan-Protonen mit den Brückenkopf-Protonen unterschiedlich groß sind. Die spezifische Zuordnung der Signale der Bicyclobutan-Brückenkopf-CH-Gruppen ist nicht ohne weiteres möglich. Versuchsweise wurde die Zuordnung mit Hilfe der berechneten Geometrie von

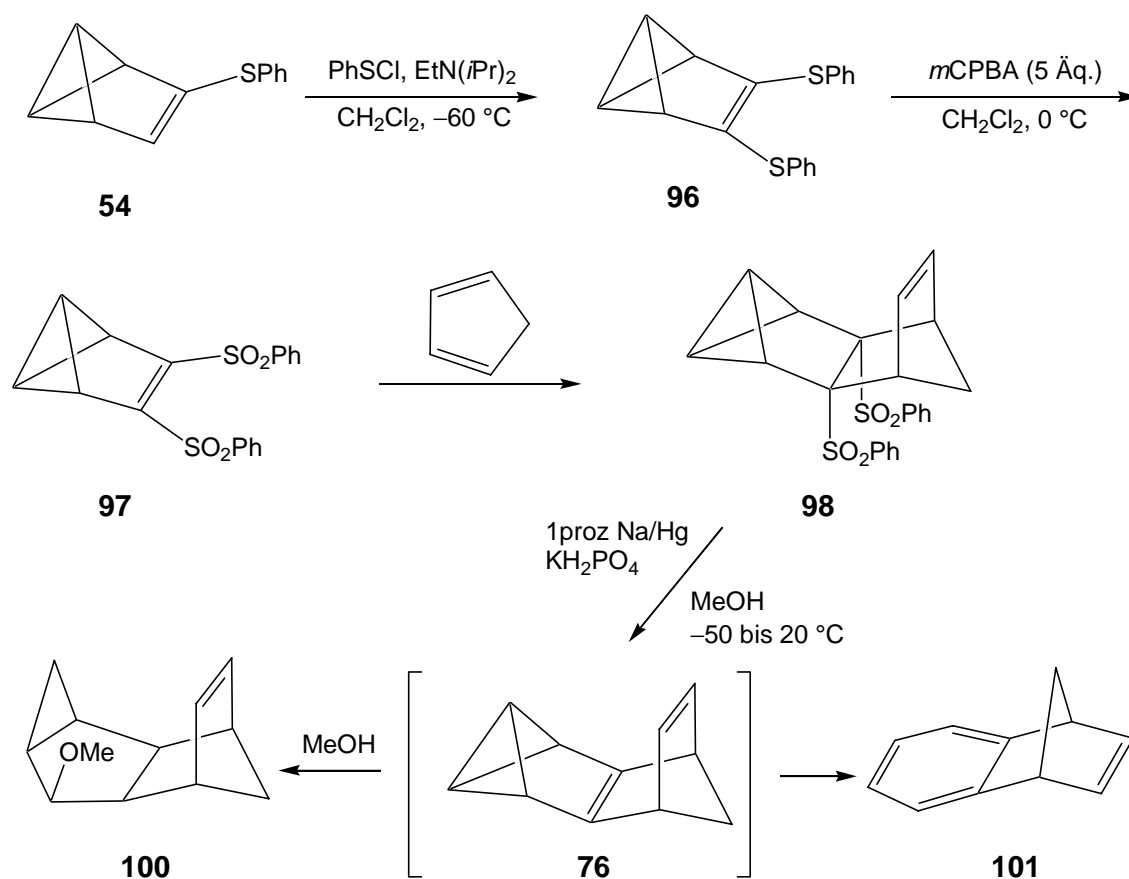


75, unter der Annahme, daß diese Ergebnisse auf **80** übertragbar sind und die Karplus-Conroy-Beziehung gilt, vorgenommen. In **75** belaufen sich die Interplanarwinkel H1-C1-C2-H2 und H1-C1-C8-H8 auf 15.0 bzw. 19.2°. Übertragen auf **80**, sollte aber 2-H die größere (1.8 Hz) und 8-H die kleinere (1.0 Hz) Kopplung zu 1-H aufweisen, und die ^{13}C -Signale lassen sich dann aufgrund eines C,H-COSY-Spektrums C-2 (45.4) und C-8 (65.4) zuordnen (siehe Schema 24). Die starke Entschirmung würde somit das Bicyclobutan-Brückenkopf-Kohlenstoffatom auf der Seite der höheren Elektronendichte der pyramidalisierten Doppelbindung erfahren.

Beim Übergang in die [2+2]-Cycloaddukte verschwindet die große Differenz zwischen den chemischen Verschiebungen der Bicyclobutan-Brückenköpfe, die Unterschiede sind bei **81** und **83** sehr gering. Die chemischen Verschiebungen der Bicyclobutan-Brückenkopfkohlenstoffe betragen erwartete $\delta = 14.2$ und 15.3 für **81** sowie 13.1 und 13.3 für **83**. Die Spektren weisen ansonsten keine Besonderheiten auf. Auch bei diesen Verbindungen war es nicht möglich, die ^1H - und ^{13}C -Signale der Bicyclobutan- und auch der Norbornen-Brückenkopf-atome spezifisch zuzuordnen.

4.2.4 Versuch zur Synthese des Stammkörpers 2,3,4,7-Tetrahydro-4,7-methano-1,2,3-metheno-1H-inden

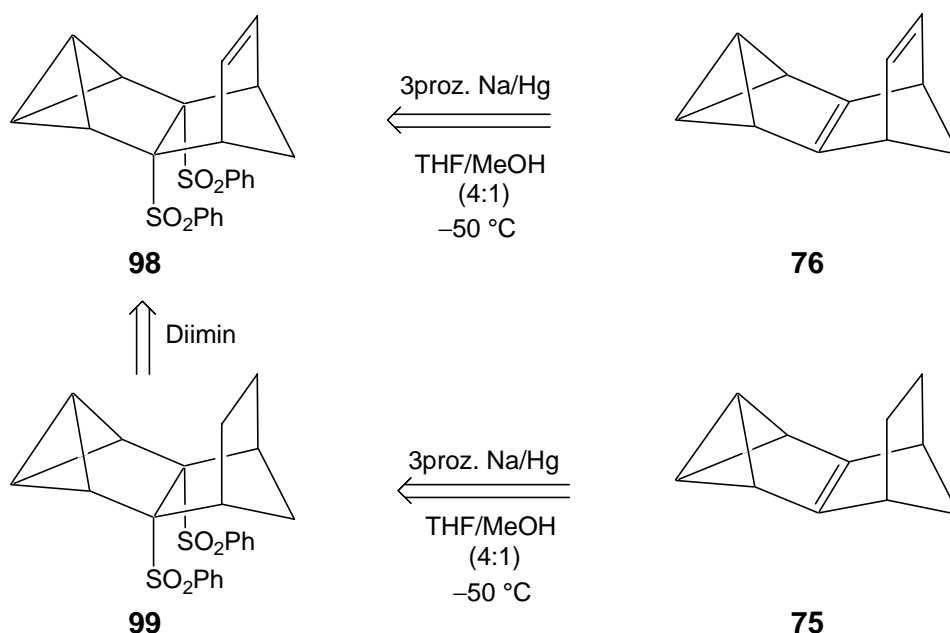
Nachdem die Geometrie der Stammkohlenwasserstoffe der Additionsprodukte von Acetylenen, 2,3,4,7-Tetrahydro-4,7-methano-1,2,3-metheno-1H-inden (**76**), und von Alkenen, 2,3,4,5,6,7-Hexahydro-4,7-methano-1,2,3-metheno-1H-inden (**75**), an **9** berechnet worden war, sollten diese Ergebnisse auch durch die Synthese von **75** und **76** überprüft werden. Ein erster denkbarer Weg war im Rahmen dieser Arbeit bereits an der Darstellung einer geeigneten Vorstufe gescheitert (s. Kapitel 4.2.1.2). *Krimm* hatte in seiner Dissertation^[115] den Versuch unternommen, **76** aus dem Bis(phenylsulfonyl)alken **98**, das er in drei Stufen aus Phenylsulfanylbenzvalen (**54**) erhalten hatte, durch reduktive Eliminierung darzustellen. Er fand jedoch nur das Methanol-Addukt **100**, das durch die Addition von Methanol an das Bicyclobutangerüst^[116] von zunächst gebildetem **76** entstehen dürfte, und Benzonorbornadien (**101**), das Produkt der thermischen Umlagerung von **76** (Schema 25).



Schema 25: Versuchte Mehrstufen-Synthese von **76** nach *Krimm*

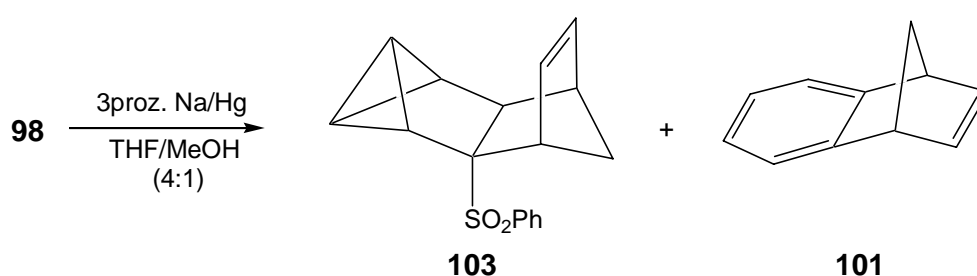
Krimms Versuche waren allerdings bei Raumtemperatur durchgef\u00fchrt oder aber zumindest aufgearbeitet worden, so da\u00df die Ergebnisse angesichts der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse \u00fcber die Stabilit\u00e4t von Derivaten von **76** nicht \u00fcbererraschen.

Durch erneute Durchf\u00fchrung und Aufarbeitung bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$, sowie direkte Messung der NMR-Spektren bei tiefen Temperaturen, sollte die thermische Umlagerung von **76** unterbunden werden. Die Verwendung von THF anstelle von Methanol als L\u00f6sungsmittel sollte das Auftreten von **100** verhindern. Allerdings mu\u00dfte Methanol als Kosolvens zugegeben werden, da aus der Literatur bekannt war, da\u00df derartige Eliminierungen ohne Zugabe von Methanol nicht gelingen. Nach Hydrierung von **98** zu **99** mittels Diimin und anschließender reduktiver Eliminierung hofften wir zu dem etwas stabiler als **76** erwarteten **75** zu gelangen (**Schema 26**).



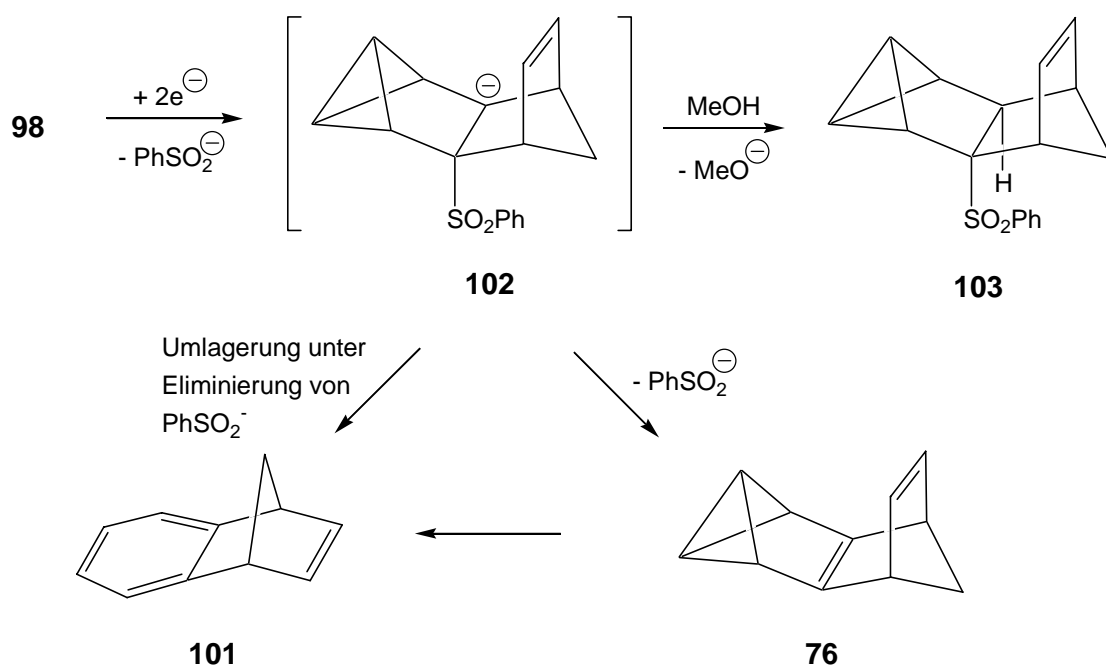
Schema 26: geplante Wege zu **75** und **76** aus **98** bei tiefen Temperaturen

V25 Der für **76** benötigte Vorläufer **98** wurde wie von *Krimm* beschrieben^[115] dargestellt. Beim Versuch, **76** aus **98** mit 3proz. Natriumamalgam in THF/Methanol (4:1) herzustellen, fanden wir aber nur das Monosulfon **103**^[115] und das Umlagerungsprodukt **101** im Verhältnis 1:1, neben unverändertem Ausgangsmaterial. Ersetzen von reinem Methanol durch THF/Methanol hatte zwar den



gewünschten Erfolg – Unterdrücken der Bildung von **100** – aber die Umlagerung von **96** in **101** ließ sich nicht verhindern. Daß bei der reduktiven Eliminierung von reaktionsträgeren Bissulfonen auch die Monosulfone entstehen können, hatten bereits *De Lucchi et al.* sowohl bei der Desulfonierung von **29** zu **31**,^[32,117] als auch in Fällen, bei denen bei der Reduktion auf Puffern der Lösung verzichtet wurde,^[118] beschrieben.

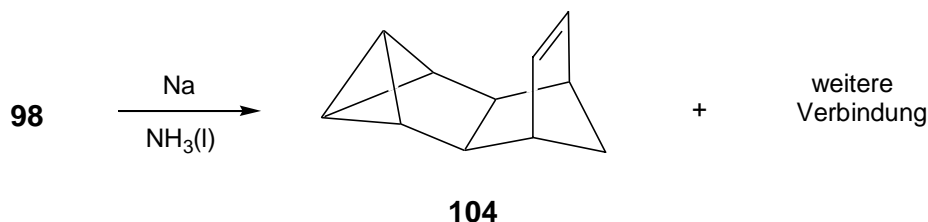
Dem von *De Lucchi* postulierten Mechanismus folgend,^[97,118] wird wohl das Bissulfon **98** durch zweifache Elektronenübertragung und Verlust des Phenylsulfoniumanions in das Anion **102** umgewandelt, welches dann entweder durch das Lösungsmittel Methanol unter Bildung von **103** protoniert wird, oder aber durch Austritt des zweiten Phenylsulfonations in **76** übergeht, das der thermischen Umlagerung zu **101** unterliegt. Da konsequent bei tiefen Temperaturen gearbeitet wurde, bei denen die thermische Umlagerung unwahrscheinlich scheint, ist nicht auszuschließen, daß **102** direkt unter Umlagerung des Bicyclobutan-Gerüsts und Austritt des Phenylsulfoniumanions in **101** übergeht (Schema 27). Der von den obigen Autoren formulierte alternative Mechanismus ist unwahrscheinlich, da er die Bildung von **103** nicht erklärt.^[118]



Schema 27: Wahrscheinlicher Mechanismus der Bildung der Produkte **103** und **101** nach De Lucchi^[118]

Nachdem **76** mit Natriumamalgam aus **98** nicht zugänglich war, wurde nun versucht, mit Natrium in flüssigem Ammoniak zum Ziel zu kommen. Bei der Reduktion von Bissulfonylethen-Addukten an Anthracen hatte *De Lucchi* mit diesem Reagenz zwar ein Gemisch aus Alkan (Substitution) und Alken (Eliminierung) erhalten,^[118] wir wollten aber doch nichts unversucht lassen, um **76** habhaft zu werden.

V26 Bei der Zugabe von **98** zu Natrium in Ammoniak entfärbte sich die blaue Lösung zunächst kurzzeitig, wir beobachteten aber im Tieftemperatur-NMR-Spektrum nur den desulfonierten Kohlenwasserstoff **104**, der bereits bekannt war,^[119] als



Hauptprodukt neben Ausgangsmaterial und einer weiteren, nicht genau identifizierbaren Verbindung, bei der es sich aber nicht um **76** handelte. Die Substitution überwog also die Eliminierung bei weitem.

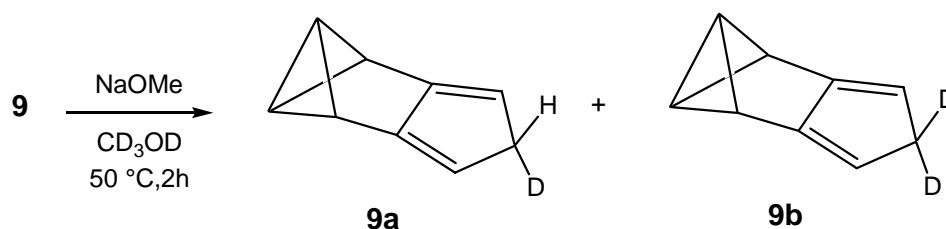
Eine neuere Methode, die mit Samariumdiodid in HMPA sehr effizient die Alkenbildung aus Bissulfonen erreicht,^[120] kam aufgrund der Kanzerogenität des Reagenzes nicht zum Einsatz. Der Versuch, **75** auf gleichem Wege darzustellen, scheiterte bereits an der Hydrierung von **98** zu **99**. Bei der Reaktion von **98** mit Diimin entstanden Produktgemische, die sich nicht in ihre Bestandteile (mindestens sieben Verbindungen) auftrennen ließen.

4.3 Versuche zur Erzeugung des Anions von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen

Wie in der Problemstellung angesprochen, war ein weiteres wichtiges Synthesziel die Darstellung des Anions **51** von **9**, zum einem aus spektroskopischem Interesse, zum anderen weil **51** als wichtige Zwischenstufe auf dem Weg zu **52** und Metallkomplexen des Typs **53** dienen sollte. Dabei sollten auch Methoden angewandt werden, bei denen nicht unbedingt auch das freie Anion **51** direkt auftreten muß.

4.3.1 Versuche zur Derivatisierung von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen über sein Anion

V27 Um Erfahrung über die Acidität von **9** und die Reaktivität von **51** zu sammeln, wurden vor Versuchen zur Darstellung des freien Anions einige Experimente zur Derivatisierung von **51** durchgeführt, die nicht immer über das freie Anion von **51** verlaufen müssen. Als erstes wurde die Deuterierung von **9** in Gegenwart von Natriummethoxid in $[D_4]$ Methanol untersucht. Bei Raumtemperatur trat keine Reaktion ein, erst bei 50 °C wurde nach 2 h ein Gemisch von Ausgangsmaterial



(**9**), monodeutერიertem **9a** und zweifach deutერიertem **9b** im Verhältnis 1.0:2.5:1.5 erhalten. Da die Signale aus dem Lösungsmittel Produktsignale überlagern, wurden die Spektren in $[D]$ Chloroform aufgenommen. Die Signale sind aufgrund der Vereinfachung der Spektren durch Deuterierung problemlos zuordnen. In **9a** beträgt die geminale Kopplung $J_{5D,5H}$ 3.4 Hz, woraus sich für **9** eine sehr große geminale Kopplung $J_{5H,5H}$ von ca. 22.1 Hz berechnen läßt ($J_{H,H} = 6.5 \times J_{H,D}$).^[121] Die durch Deuterierung induzierte Änderung der chemischen Verschiebung von 4,6-H beträgt in **9a** und **9b** je 0.004 ppm pro Deuterium, die von 2,7-H jeweils 0.003 ppm zu hohem Feld. Der geminale Isotopeneffekt in **9a** beläuft sich auf 0.0195 ppm zu hohem Feld. Diese Werte stimmen in Richtung und Betrag gut mit Literaturwerten überein,^[122] überraschend ist lediglich der hohe Wert für die doch weit entfernten 2,7-H von 0.003 ppm.

In Analogie zu Experimenten von *Brown* und *Occolowitz* zur Deuterierung von Bicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien^[123] ist anzunehmen, daß der beobachtete H/D-Austausch nicht über das freie Anion **51** verläuft, sondern im Verlauf der Deprotonierung bereits auf der anderen Seite des Rings ein CD_3OD -Molekül, welches dann das Deuterium überträgt, bereits richtig positioniert ist.

- V28** In Folge wurde versucht, analog zu den mit **1** durchgeführten Experimenten^[68,70] (siehe auch Kapitel 2.4) unter Verwendung von Natriummethoxid als Base mit Benzophenon das Diphenylfulven von **9** darzustellen. Nach 6 h Rühren in Methanol unter Rückfluß hatte sich **9** aber immer noch nicht umgesetzt.
- V29** Um weitere Basen zu testen, versuchten wir **9** in für Cyclopentadiene typischer Weise mit Trimethylsilylchlorid und Triethylamin bzw. Natriumhydrid zu silylieren. Auch hier verblieben die Ausgangsmaterialien unverändert.

4.3.2 Versuch des spektroskopischen Nachweises des Anions von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen

Nachdem mit schwächeren Basen außer Deuterierung keine Derivate von **9** erhalten werden konnten, wurde der Versuch der direkten Beobachtung von **51** durch NMR-Spektroskopie unternommen. Da auch **51** als Benzvalenderivat aufgefaßt werden kann, mußte mit einer Umlagerung des Anions in das Indenyl-Anion gerechnet werden.

- V30** In einem ersten Versuch wurde eine Mischung von Butyllithium und **9** in $[D_8]$ THF zunächst bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Probe wies unverändert **9** auf. Reaktion von **9** mit Butyllithium in Pentan (farblose Mischung) und anschließende Aufnahme der NMR-Spektren in $[D_8]$ THF (rote Lösung) lieferte ein komplexes Spektrum mehrerer Verbindungen (Abb.1), das auch intensive Banden von Verunreinigungen enthielt. Eine der Verbindungen ließ sich als das Indenyl-Anion identifizieren.^[124] Aufgrund ihrer ^1H - und ^{13}C -chemischen Verschiebungen lassen sich weitere drei Verbindungen mit der Struktur eines Cyclopentadienyl-Anions identifizieren. So weist das ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung 1) drei Gruppen von je zwei Signalen mit Intensitätsverhältnis 1:2 bei $\delta = 5.30\text{-}5.65$ auf, das ^{13}C -NMR-Spektrum enthält allerdings nur Signale bei $\delta = 94.5, 94.9, 95.6, 96.3, 103.4$ und 103.9 , was auch auf drei Cyclopentadienyl-Anionen hinweist.

Der Nachweis des Indenyl-Anions belegt, daß zwischenzeitlich **51** entstanden sein muß, welches anschließend bereits bei Raumtemperatur in das Indenyl-Anion umlagert. Der Vergleich einiger Verbindungen der Benzvalen-Reihe mit den entsprechenden Verbindungen der Bicyclo[2.1.1]hexan-Reihe zeigt, daß die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Bicyclobutan-Brückenköpfe gegenüber denen

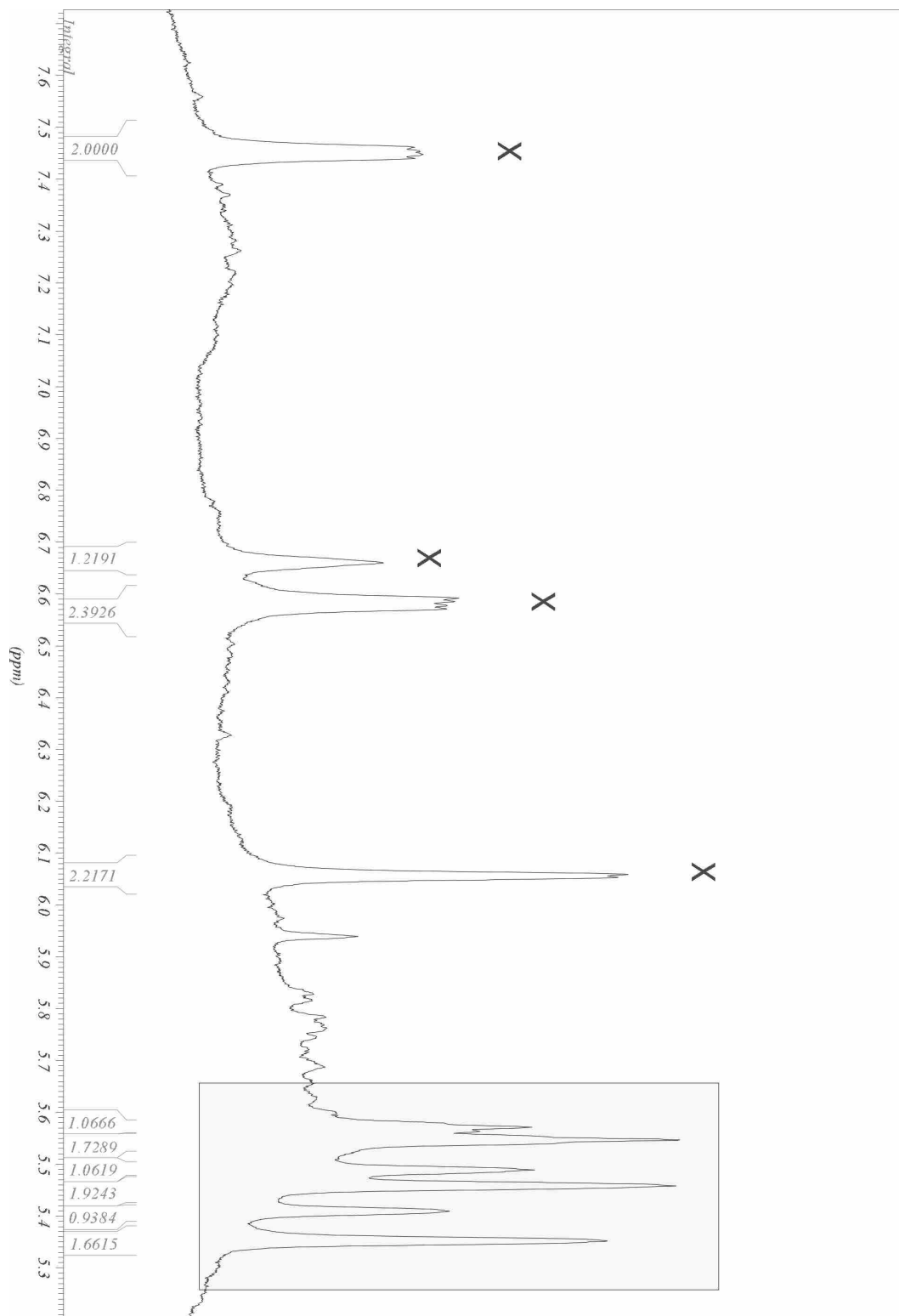
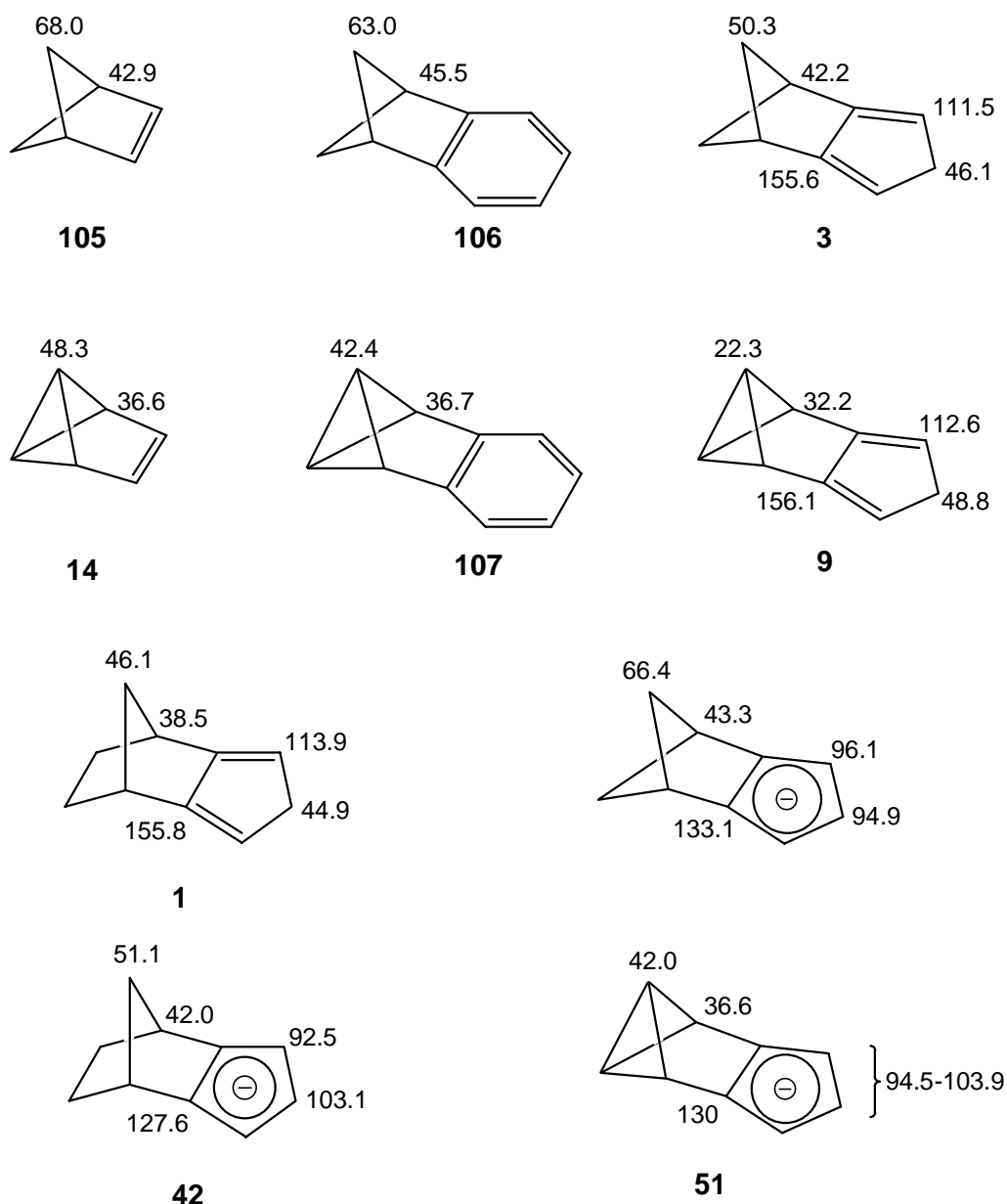


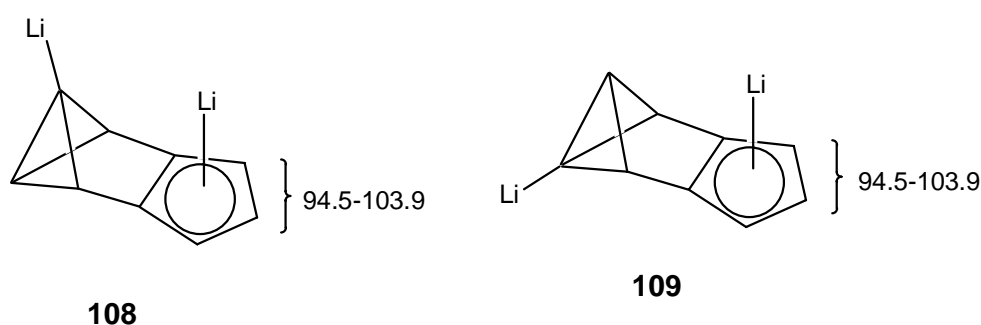
Abb. 1: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, $[\text{D}_8]\text{THF}$, 20°C) von **V30**, Signale des Indenyl-Anions (x) und weiterer Cyclopentadienyl-Anionen bei 5.3 bis 5.7 ppm.

der Methano-Brücke des Bicyclohexen-Gerüst um ca. 20 ppm nach hohem Feld verschoben sind, im Falle von **3** und **9** um 28 ppm (Schema 28). Zudem weisen die lateralen Kohlenstoffe des jeweiligen Gerüsts einen Verschiebungsunterschied von 6.3 bis 10.0 ppm auf. Die durch Deprotonierung von **3** bzw. **1** bewirkte Änderung der chemischen Verschiebung der lateralen Kohlenstoffe beträgt 1.1 bzw. 3.5 ppm (Schema 28).



Schema 28: ^{13}C -chemische Verschiebungen einiger Benzvalen- und Bicyclo[2.1.1]hexen-Derivate, sowie von **1** und **42**. Lösungsmittel für **105** und **14**,^[125] **1**,^[8] **3**,^[3] **106**,^[126] **107**^[127] und **9**^[17] war CDCl_3 , das Anion von **3** wurde in $[\text{D}_{10}]\text{Ethylenglykol}$,^[3] **42**^[9] und **51** in $[\text{D}_8]\text{THF}$.

Aufgrund dieser Tatsachen wird C-2,7 von **51** das Signal bei 42.0, C-1,3 das Signal bei 36.6 und C-4,5,6 zwei Signale bei 94.5 bis 103.9 ppm zugeordnet. Für C-3a,7a ist eine chemische Verschiebung von $\delta \approx 130$ zu erwarten (Schema 28) und entsprechende Signale sind vorhanden. Die Zuordnung der Signale der ^1H -NMR-Spektren ist nicht möglich, aber der Vergleich mit **42**, **43** und dem Anion von **3** läßt schließen, daß **51** als Halbsandwich-Komplex und nicht als Dimer vorliegt. Daß weitere Cyclopentadienyl-Anionen vorliegen, weist auf die Deprotonierung der Bicyclobutan-Brückenköpfe hin. Daß Bicyclobutane sich dort leicht und vor allem sehr schnell deprotonieren lassen ist hinlänglich bekannt^[128,129,130] und wird auf den hohen s-Charakter der C-H-Bindung zurückgeführt.^[130] Die Acidität korreliert mit der Größe der C-H-Kopplungskonstante dieser Bindung,^[130,131] so daß für **9** ($J_{\text{C,H}} = 219 \text{ Hz}$) eine recht hohe Acidität erwartet werden kann. Frühere Autoren hatten bei Molekülen ähnlicher Größe große Schwierigkeiten, das Verhältnis Butyllithium zu Bicyclobutan bei Substanzmengen unter 100 mg genau einzustellen, um die in einigen Fällen eintretende zweifache Deprotonierung zu vermeiden.^[128] Somit könnten die NMR-Signale den durch zweifache Deprotonierung entstanden Verbindungen **108** und **109** zugeordnet werden (^{13}C -chemische Verschiebungen des Cyclopentadienyl-Teils angegeben). Nicht auszuschließen ist, daß die Signale auf unterschiedliche Aggregate zurückzuführen sind, wie sie bei Lithiumsalzen von Bicyclobutanen häufig auftreten.^[128]



4.3.3 Ausblick

Die Versuche zur Deprotonierung von **9** lassen einige Frage offen, die nur durch weitere Experimente beantwortet werden können. Möglicherweise läßt sich **9** bei Temperaturen zwischen $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $0 \text{ }^\circ\text{C}$ deprotonieren und die folgende

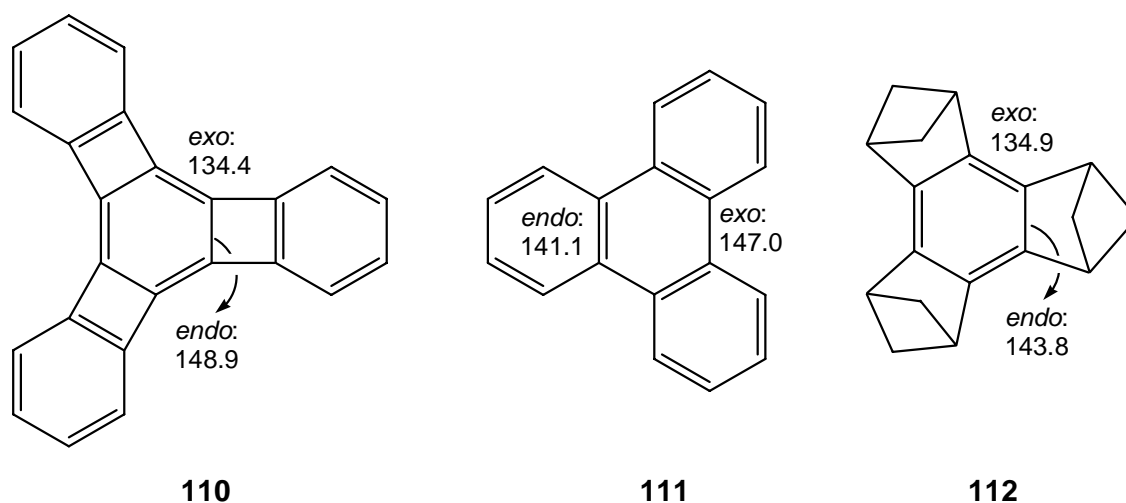
Umlagerung vermeiden. Die genaue Zusammensetzung der Mischung sollte sich durch Deuterierungs- und Silylierungsexperimente, wie sie von einigen Bicyclobutanen bekannt sind,^[128] ermitteln lassen. Zum Aufbrechen von möglichen Aggregaten ist die Zugabe komplexierender Lösungsmittel wie HMPA erforderlich. Erst dann sind Versuche zur Synthese von **52** möglich.

Teil II

Untersuchungen zur Bindungslängenalternanz in mit gespannten Ringen 1,2-überbrückten Aromaten

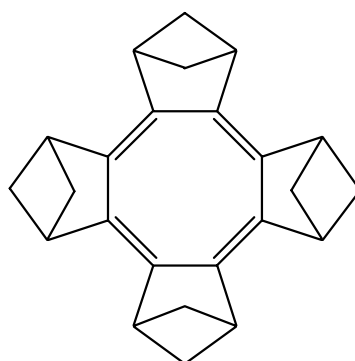
1. Einleitung

Neue Entwicklungen auf theoretischem Gebiet haben in letzter Zeit das Konzept der Aromatizität erneut in den Mittelpunkt des Interesses gerückt.^[132] Der Synthese von Verbindungen mit einer Cyclohexatrien-Struktur des benzoiden Kerns galt dabei in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit zahlreicher Forscher.^[133] Die Idee, daß bei Anellierung kleiner Ringe an Benzol deren Ringspannung alternierende Bindungslängen des Benzolkerns hervorrufen könnte, geht auf *Mills* und *Nixon* zurück (sogenannter „Mills-Nixon-Effekt“)^[134] und wurde lange ohne schlüssiges Ergebnis verfolgt.^[135] Erst in letzter Zeit konnten Kristallstrukturen einer Reihe von ein- und mehrfach kleinringanellierten Benzolen erhalten werden, die zeigen, daß in diesen Systemen keine signifikante Bindungslängenalternanz vorliegt.^[136,137,138] Diese Tatsache wurde durch das Vorliegen gebogener Bindungen erklärt, welche die Winkelspannung verringern.^[142] Starke Bindungslängenalternanz liegt dagegen in Starphenylen (**110**),^[139] Triphenylen (**111**)^[140] und in der Struktur von Trimethanotrinden (**112**)^[141] vor (Schema 29).



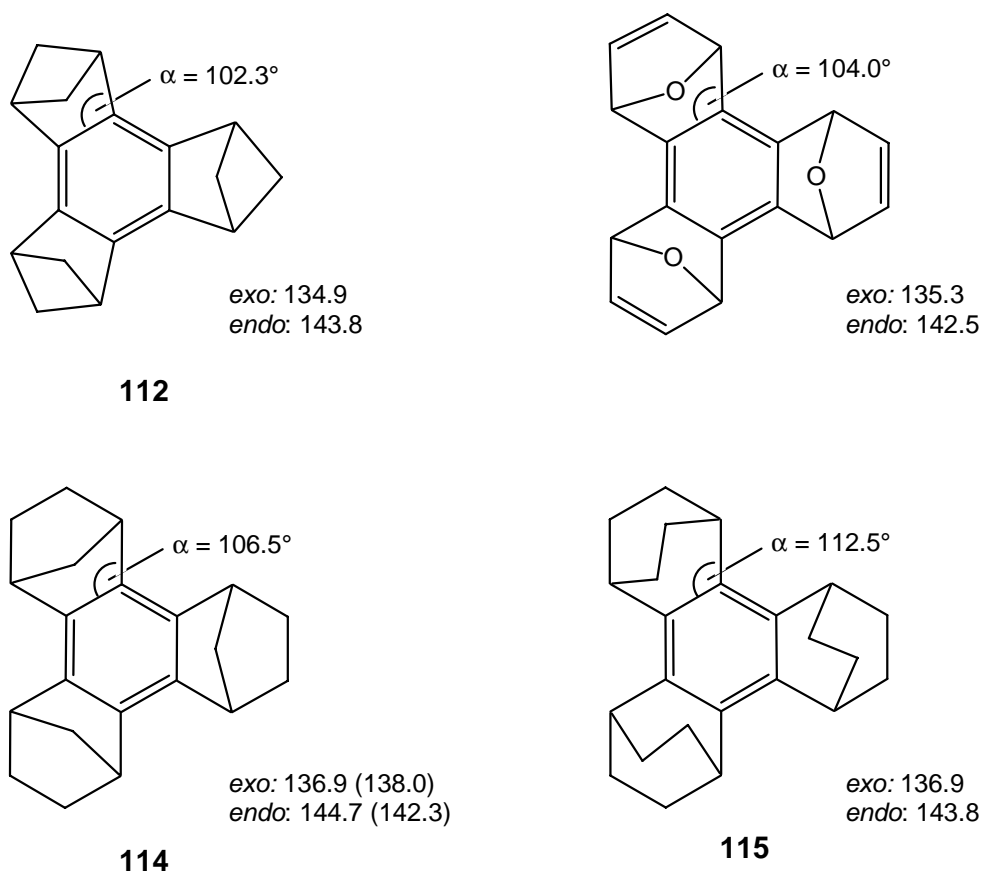
Schema 29: Einige Benzolderivate mit Cyclohexatrien-Struktur. Die Bindungslängen von **111** und **112** stammen aus Röntgenstrukturanalysen,^[140,141] die Bindungslängen von **110** sind berechnet,^[142] die tatsächliche Differenz von *exo*- und *endo*-Bindungslänge beträgt laut Röntgenstrukturanalyse 15.4 pm^[143]

Das Konzept, durch Anellierung von Bicyclen Veränderungen in der Elektronenstruktur von Aromaten zu bewirken, wurde auch auf Azulene^[144] und Dihydropyrene ausgedehnt.^[145] Kürzlich gelang *Komatsu* in Ausweitung dieser Strategie die Synthese des Cyclooctatetraens **113**, das durch die Anellierung aus der Wannenform in die planare [8]Annulenstruktur gezwungen wird und somit antiaromatisch ist.^[146] Das Ausmaß der Antiaromatizität wird allerdings durch stark alternierende Bindungslängen eingeschränkt.^[146]

**113**

2. Kenntnisstand

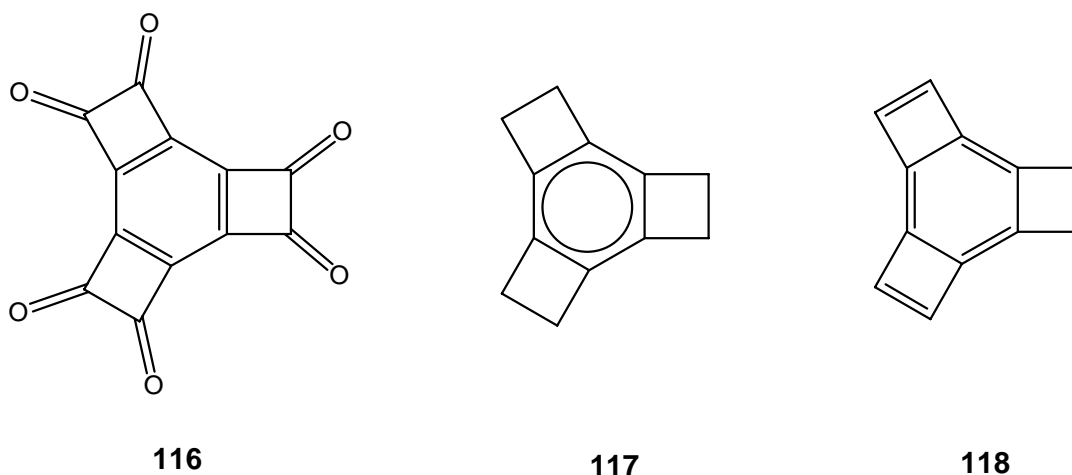
In der Literatur sind einige Strukturen von Phenylenen^[147] wie **110** und von bicyclisch anellierten Benzolen^[148,149,150,151] wie **112** bekannt (Schema 30), die alle ein gewisses Maß an Bindungslängenalternanz aufweisen. Die eigentlichen Ursachen für die Alternanz der Bindungen sind aber noch Gegenstand von Diskussionen.



Schema 30: Einige tris(bicyclisch) anellierte Benzole mit alternierenden Bindungslängen. Bindungslängen und Winkel stammen aus Lit. [141] (**112**), Lit. [149] (1,4:5,8:9,12-Trisepoxy-1,4,5,8,9,12-hexahydrotriphenylen), Lit. [148] (**114**, Werte aus b) in Klammern) und Lit. [150] (**115**).

Eine Erklärung für die Alternanz der Bindungen in **111** und in den Phenylenen sind Aromatizität/Antiaromatizitäts-Effekte.^[142,152] In **110** und **111** sind die *endo*-Bindungen des zentralen Benzolrings Teil eines anellierten π -Systems und die

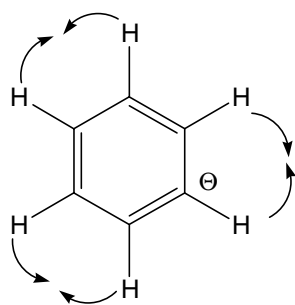
exo-Bindungen nicht. In **111** ist die Anellierung ein $4n+2$ -Elektronen-System (aromatisch) und die *endo*-Bindungen sind infolge dessen kürzer als die *exo*-Bindungen. Die Struktur von **110** besitzt $4n$ -Elektronen-Anellierungen (antiaromatisch), daher sind die *endo*-Bindungen länger als die *exo*-Bindungen. Die Verbindungen **116-118** wurden als Modellverbindungen herangezogen und ihre



Struktur berechnet.^[142] Tris(cyclobutabenzol) (**117**) ist elektronisch „neutral“, es besitzt kein anelliertes π -System. Sowohl in der Rechnung als auch in der Röntgenstrukturanalyse^[138] ergab sich keine signifikante Bindungslängenalternanz. Ersetzen der Ethano-Gruppe durch die Dioxoethano-Gruppe oder die Etheno-Gruppe erzeugt ein $4n+2$ -System ($n=0$) bzw. $4n$ -System ($n=1$). Die gerechnete Geometrie zeigte in **116** eine kurze *endo*-Bindung und eine lange *exo*-Bindung, in **118** einen sehr starken gegenteiligen Effekt. Dies wurde als Beleg gewertet, daß der aromatische Charakter als Triebkraft für die Molekülstruktur wirkt; in allen Fällen verzerrt sich die Struktur, um die Aromatizität von $4n+2$ -Systemen zu erhöhen und die Antiaromatizität von $4n$ -Systemen zu verringern.^[142] Modelle, bei denen die Anellierungen Heteroatome enthalten, lieferten hier kein einheitliches Ergebnis, da für Benzolderivate^[153] andere Effekte gefunden wurden als für [8]Annulene^[154] Eine Geometrieoptimierung von **118** unter Unterdrückung des Einflusses von π -Konjugation lieferte eine nur sehr schwache Alternanz der Bindungslängen, woraus geschlossen wurde, daß die Hauptursache für die starke Alternanz der Bindungslängen die Vermeidung antiaromatischen Charakters im Vierring ist.^[152]

Die starke Alternanz der Bindungslängen in **112** und anderen mit Bicyclen anellierten Benzolen wurde ebenfalls auf diesen Effekt zurückgeführt.^[145,146a] Eine Störungsanalyse der Wechselwirkung der Orbitale des Cyclobutans mit dem Benzolsystem zeigt eine destabilisierende Abstoßung zwischen besetzten σ -Orbitalen des Cyclobutylfragments und dem höchsten besetzten Orbital des Benzols. Es wurde angenommen, daß eine Lokalisierung der Doppelbindung *exo* zur Anellierungstelle diese Destabilisierung reduziert.^[145]

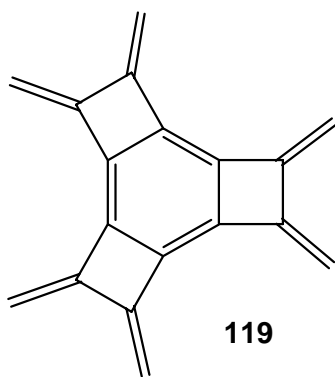
Im Widerspruch dazu wurde gezeigt, daß sich die Bindungslängenalternanz in Benzol auch durch reine Spannungseffekte auslösen läßt.^[155,156] Die Optimierung der Geometrie eines Benzols, dessen Struktur durch Veränderung der C-H-



Bindungswinkel (θ) in Richtung D_{3h} -Symmetrie verzerrt wird, wodurch die Spannung des σ -Gerüst des Benzols stark erhöht wird, ergab einen Benzolkern mit stark alternierenden Bindungslängen. Das Ausmaß der Alternanz hängt von der Änderung α des Bindungswinkel (θ) ab, wobei die C-C-Bindung, mit verkleinertem C-H-Bindungswinkeln, länger wird, die andere kürzer, wie es für einen Mills-Nixon-Effekt durch Anellierung kleiner Ringe zu erwarten ist. Es wurde eine quantitative Korrelation (Gl. 1) von Winkel und Bindungslänge postuliert.^[156]

$$\Delta R = A \sin^2 \alpha + B \quad \text{mit } \alpha = 120 - \theta, A = 0.94140 \text{ und } B = 6.81 \times 10^{-3} \quad (\text{Gl. 1})$$

Stanger postuliert, daß dieser Effekt auch für die Bindungslängenalternanz in **110** und **112** verantwortlich ist. Er nimmt an, daß die C-C-Bindungen, die zentralen Benzolkern und anelliertes System miteinander verknüpfen, bei **110**, da sie sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome verbinden, und bei **112**, da sie auf Brückenköpfe von Bicyclen ausgerichtet sind, der erhöhten Spannung nicht durch Verbiegung ausweichen können, und daher die Spannung vollständig auf den Benzolkern übertragen wird.^[156,157]



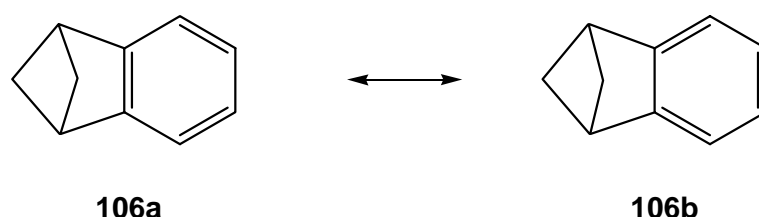
Andere Autoren berechneten aber, daß auch in anellierten Ringen wie z. B. **118** oder **119**, die nur sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome enthalten, gebogene Bindungen vorliegen. In **119** tritt auch keine Bindungslängenalternanz auf,^[152] was nach *Stanger* zu erwarten wäre.

Die theoretische Untersuchung des angeregten Zustands von **112** ergab, daß dieser nur geringe Bindungslängenalternanz aufweist. Diese Tatsache wurde als Beleg für eine erhebliche Mitbestimmung der π -Elektronen an der Bestimmung der Struktur von **112** interpretiert.^[158] Kürzlich unternahmen *Shaik et al.* eine gründliche Analyse der Bindungslängenalternanz in **112** auf der Basis ihres Benzolmodells, das die D_{6h} -Struktur von Benzol auf den Einfluß des σ -Gerüsts zurückführt, während die π -Elektronen ambivalentes Verhalten aufweisen, indem sie zum einen als „distortive Kraft“ die D_{3h} -Struktur bevorzugen, andererseits aber durch Resonanz stabilisiert werden.^[159]

Die Anellierung gespannter Ringe an Benzol hat hiernach zwei Effekte. Zum einen verursacht sie Spannung, die eine (schwache) Alternanz der σ -Bindungen hervorruft, zum anderen erhöht sie die störende Kraft der π -Elektronen. Ersterer Effekt entspricht dem Ansatz von *Stanger*,^[155,156] aber erst die Kombination beider Effekte bewirkt ein so großes Ausmaß an Bindungslängenalternanz wie in **112**.

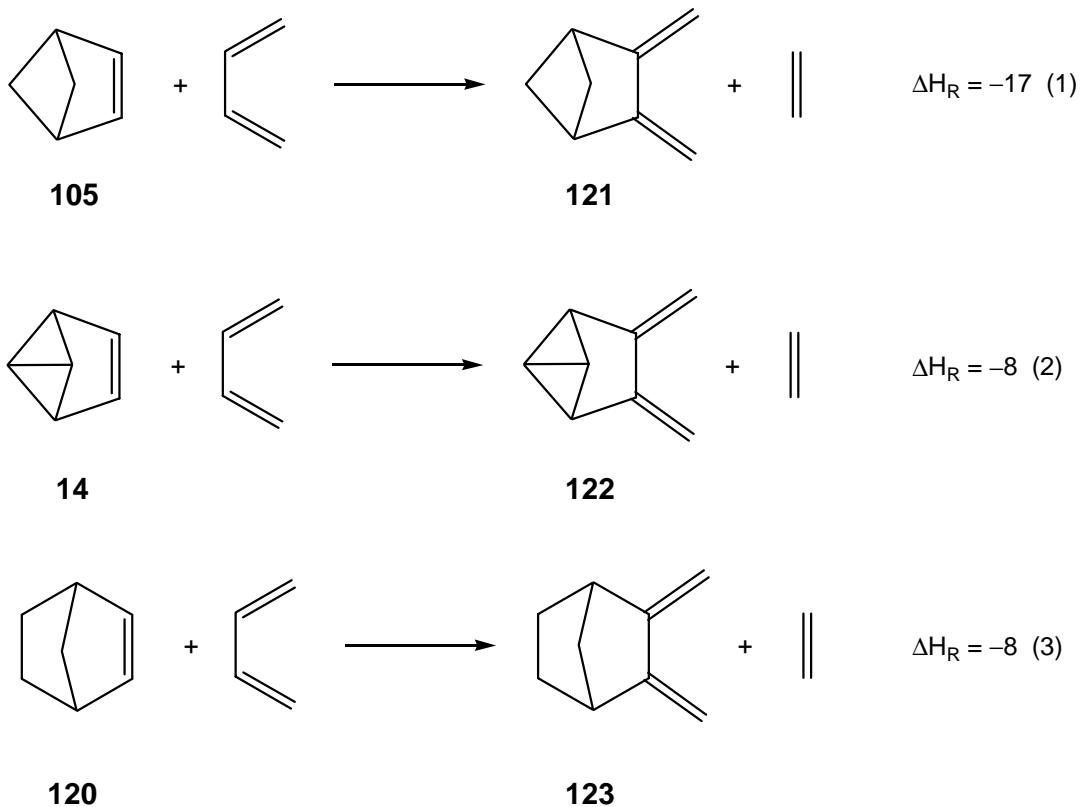
3. Problemstellung

Im Kenntnisstand wurde ausgeführt, daß gespannte σ -Systeme sowohl das σ -Gerüst, als auch das π -System des Benzols stören können und so Bindungslokalisation bewirken. Für ein einfach anelliertes System wie **106**, bedeutet dies, daß die Resonanzstruktur **106b** einen höheren Beitrag zum Grundzustand liefert als Struktur **106a**.



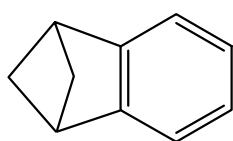
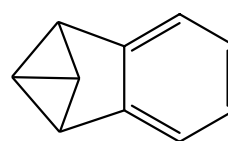
Als einfaches Modell für die Beiträge der Resonanzstrukturen zum Grundzustand können die untenstehenden, von *Jorgensen* und *Borden* untersuchten isodesmischen Reaktionen dienen (Schema 31).^[160] Je exothermer diese Reaktion für ein Cycloalkan ist, desto stärker ist der Beitrag der Struktur **106b** entsprechenden Resonanzstruktur zum Grundzustand, und um so größer ist das Ausmaß an Bindungslokalisation im entsprechend anellierten Benzol.

Die Berechnungen der Reaktionswärmen der einzelnen Reaktionen ergab eine wie in Schema 31 dargestellte Abfolge. Das Bicyclo[2.1.1]hexen (**105**) sollte die stärkste Bindungslängenalternanz erzwingen, für Norbornen (**120**) und Benzvalen (**14**) kann ein ähnlich großes Ausmaß an Bindungslokalisation erwartet werden. Die Abfolge zeigt die Bedeutung des Unterschieds der elektronischen Wechselwirkungen von σ - und π -System zwischen Bi- bzw. Tricycloalkanen und 1,2-Bismethylenbi- bzw. tricycloalkan. Offenbar kommt es nicht auf die inhärente Spannung des σ -Systems an, denn diese ist bei Bicyclo[1.1.0]butan viel größer als bei Cyclobutan oder -pentan. Die Photoelektronenspektren von **14** und **122** zeigen eine deutlich größere σ/π -Wechselwirkung als die von **105** und **121**.^[161] Dies gilt aber sowohl für Tri- bzw. Bicycloalkanen als auch für Bismethylen- bzw. bicycloalkan. Hinsichtlich der Reaktionswärme bevorzugt aber das Cyclobutan gemäß der Rechnungen^[154] die Überbrückung durch Butadien weitaus am stärksten.



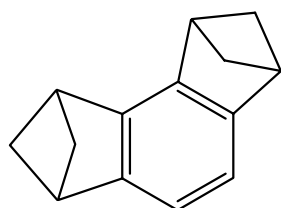
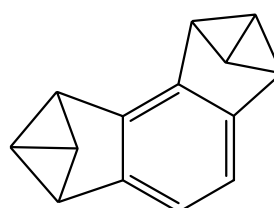
Schema 31: Reaktionswärmern der isodesmischen Reaktionen von *cis*-Buta-1,3-dien mit Bicyclo[2.1.1]hexen (**105**), Benzvalen (**14**) und Norbornen (**8**) unter Bildung von Ethen und den 2,3-verbrückten Buta-1,3-dienen **121-123**. Die Werte stammen von *Jorgensen* und *Borden* und wurden mittels extended Hückel-Rechnungen erhalten.^[160]

Die berechneten Daten sind allerdings sehr alt, so daß die Reaktionswärmern dieser isodesmischen Reaktionen auf hohem Niveau neu berechnet werden sollten. Um die Gültigkeit dieser isodesmischen Reaktionen als Modelle für die Beiträge der Resonanzstrukturen mit gespannten Ringen 1,2-überbrückter Benzole zu prüfen, planten wir die Synthese und Strukturuntersuchung des

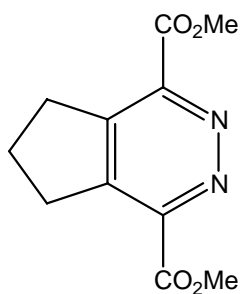
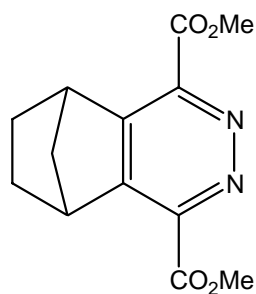
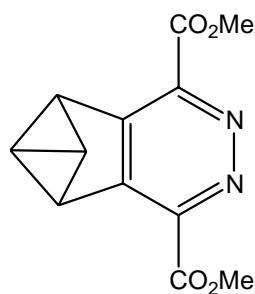
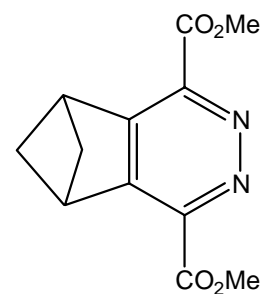
**106****107**

Dimethano-1*H*-indens **106** und des Naphthvalens (**107**). Damit würde zum ersten Mal ein Bicyclo[1.1.0]butan auch experimentell auf seine Fähigkeit, Bindungslängenalternanz hervorzurufen, geprüft. Allerdings handelte es sich bei **106** und **107** um Flüssigkeiten (bei 20 °C), so daß im Hinblick auf Röntgenstrukturanalysen mit Schwierigkeiten zu rechnen war.

Um die These der Additivität der Annelierungseffekte^[162] zu testen wollten wir auch zweifach anellierten Benzole **128** und **129** synthetisieren und ihre Struktur bestimmen lassen.

**128****129**

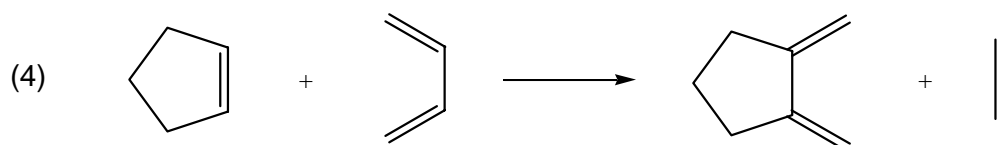
Aufgrund ihrer leichten Zugänglichkeit und ihrer guten Kristallisationsfähigkeit erschienen auch die Heterocyklen **124-127** als geeignete Ziele einer Synthese und Strukturuntersuchung. Mit dieser Serie könnte die Fähigkeit der einzelnen gespannten Ringsysteme, Bindungslängenalternanz zu erzwingen, verglichen werden. Verbindung **124** sollte dabei als nahezu spannungsfreies Modell dienen.

**124****125****126****127**

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Theoretische Vorarbeiten

Wir ließen die Reaktionswärmen der isodesmischen Gleichungen 1-3 aus Schema 31 und eine entsprechende Gleichung (Gl. 4) für das System Cyclopenten/1,2-Methylen-cyclopentan neu berechnen (Tabelle 1).*



Dabei wurden zunächst die Geometrien der stationären Punkte ohne Symmetriebeschränkungen mittels DFT-Rechnungen [B3LYP/6-31G(d)] ermittelt und die Schwingungs-, Temperatur- und Entropiekorrekturen bei 298 K berechnet. Die Reaktionsenergien wurden anschließend auch durch Einzelpunktrechnungen an diesen stationären Punkten mit Coupled-Cluster-Methoden [CCSD(T)/cc-pVDZ] ermittelt, wobei die Korrekturen aus der DFT-Rechnung verwendet wurden. Beide Methoden lieferten ähnliche Ergebnisse.

Gleichung	ΔH_R (Literatur) ^[160]	ΔH_R (CCSD)	ΔH_R (DFT)
1	-17	-14.8	-14.4
2	-8	-12.4	-12.3
3	-8	-8.6	-7.3
4			-0.2

* Die Rechnungen wurden von Dipl. Chem. Patrick W. Musch im Arbeitskreis von Prof. Dr. B. Engels vorgenommen. Ein Teil der DFT-Rechnungen wurde im Rahmen des Praktikums OC II von Tanja Auth, Claudia Geister und Matthias Mallak durchgeführt. Allen Beteiligten sei für ihre Mühe gedankt.

Tabelle 1: Berechnete Reaktionswärmern der isodesmischen Reaktionen Gl. 1-3 (Schema 31) und Gl. 4. (Die Werte sind in kcal/mol angegeben)

Wie schon in der früheren Arbeiten^[160] hat die Reaktionswärme der Reaktion von **120** zu **123** einen etwa halb so großen Betrag wie die Wärme der Reaktion von **105** zu **121**. Die Reaktion der Benzvalenderivate ist jedoch deutlich exothermer als vorher berechnet.^[160b] Der Effekt des Bicyclo[1.1.0]butan-Systems ist also nur ca. 2.4 kcal/mol geringer als der des Cyclobutan-Systems. Für das Naphthalen (**107**) und **126** ist also nur eine geringfügig schwächer ausgeprägte Bindungslängenalternanz zu erwarten als für **106** und **127**. Das Cyclopentan-System ist wie erwartet thermisch neutral, **124** sollte als elektronisch ungestörtes und spannungsfreies Pyridazin gelten, und somit die Vergleichsgeometrie für die anderen Pyridazine stellen.

4.2 Synthese der zu untersuchenden Verbindungen

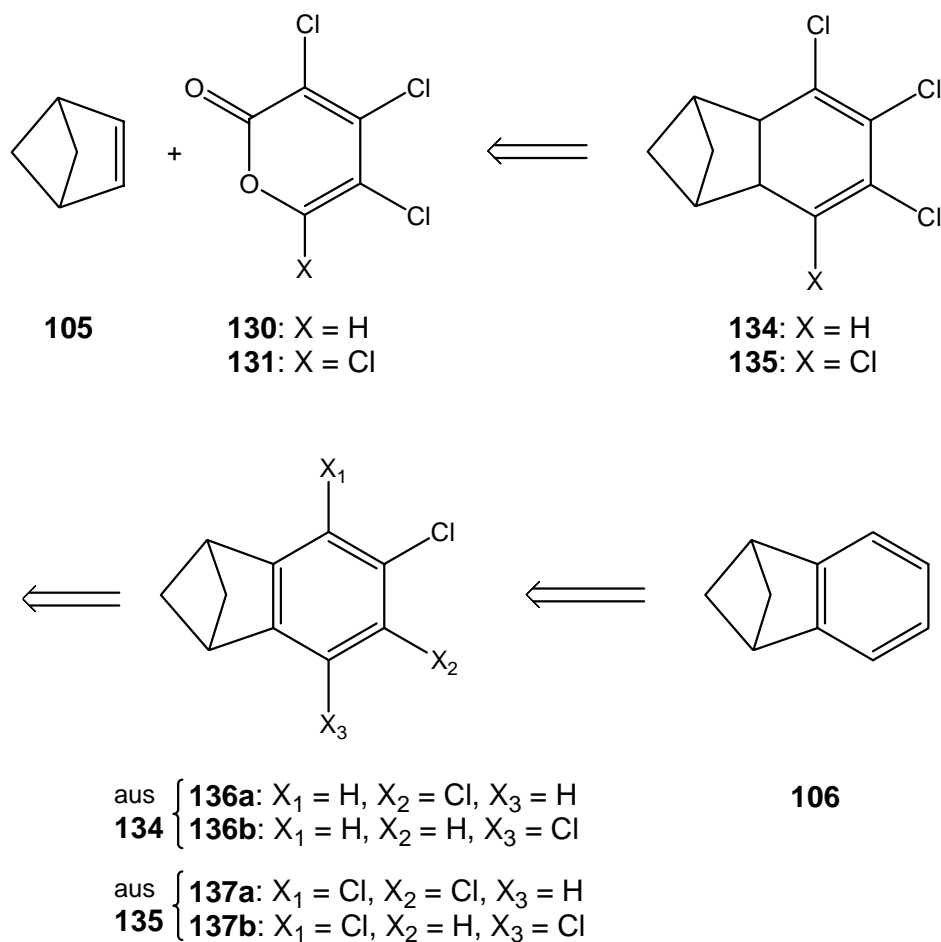
4.2.1 Synthese der Kohlenwasserstoffe der Bicyclo[2.1.1]hexen-Reihe

4.2.1.1 2,3-Dihydro-1,3-methano-1*H*-inden

In der Literatur waren bereits zwei ältere Synthesen von **106** bekannt.^[163,164] Durch Reaktion von Bicyclo[1.1.0]butan mit 1,2-Dehydrobenzol erhielt man **106** als Nebenprodukt in ca. 5% Ausbeute.^[164] Die zweite Synthese lieferte **106** unter erheblichen Aufwand in sieben Stufen durch Ringverengung von Benzonorbornadien in weniger als 2% Gesamtausbeute.^[163] In der Hoffnung auf Verbesserung von Ausbeute und Arbeitsaufwand wurde ein neuer Weg zu **106**, ausgehend von Bicyclo[2.1.1]hexen (**105**), das in fünf Stufen aus käuflichen Edukten zugänglich ist, begangen, der sich an die Darstellung von chlorierten Derivaten des Naphthalens (**107**)^[127] anlehnt.

Durch Diels-Alder-Reaktion mit den α -Pyrone **130** bzw. **131** und anschließender Cycloreversion unter Eliminierung von CO₂ sollten die Tetrahydro-1,3-methano-1*H*-indene **134** bzw. **135** zugänglich sein. Durch Eliminierung von Chlorwasserstoff zu den Aromaten **136a,b** bzw. **137a,b** und anschließender reduktiver Entfernung der Chloratome sollte das Ziel **106** erreicht werden (Schema 32). Im

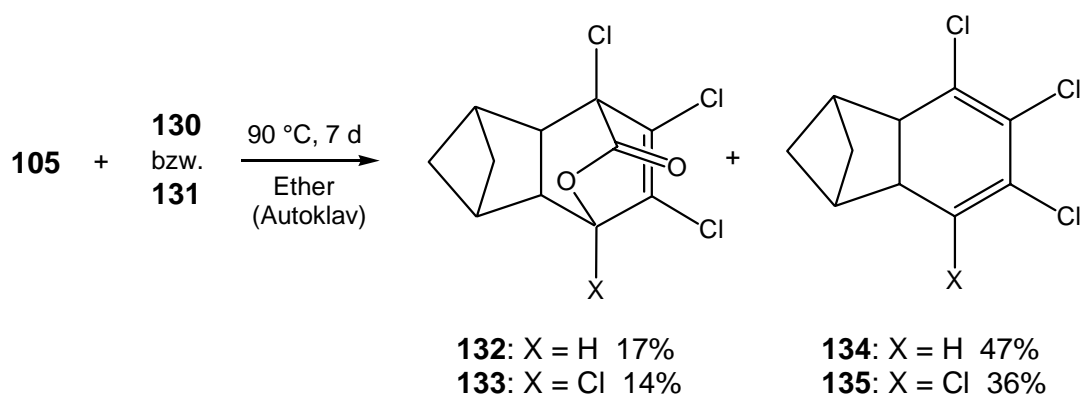
Falle des analogen Syntheseversuchs von **107** hatte der letzte Schritt zum Scheitern der Synthese geführt,^[81] da die Reduktion mit Natrium neben **107** erhebliche Mengen Naphthalin lieferte, was bei **106** nicht zu befürchteten war.



Schema 32: Geplante Synthese von **106** in Anlehnung an die Darstellung von Tri- bzw. Dichlorderivaten von **107**.^[127]

V31 Im Vergleich mit Norbornen (**120**) verlaufen Diels-Alder-Reaktionen von **105**
V32 langsamer.^[78] Daß dies auch im Vergleich mit Benzvalen (**14**) zutrifft, zeigen die Reaktionen **105** mit den α -Pyrone **130** und **131**. Während die Reaktionen von **14** bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden abgeschlossen sind, benötigten die Reaktionen von **105** mehrere Tage bei 90 °C, um vollständig abzulaufen. Nach 7 Tagen wurden die Diels-Alder-Addukte **132** (17% Ausbeute) bzw. **133** (14%) als Nebenprodukte isoliert; als Hauptprodukte wurden die Diene **134** (47%) bzw. **135** (36%), die in für derartige Verbindungen typischer Reaktion^[127] durch Verlust von

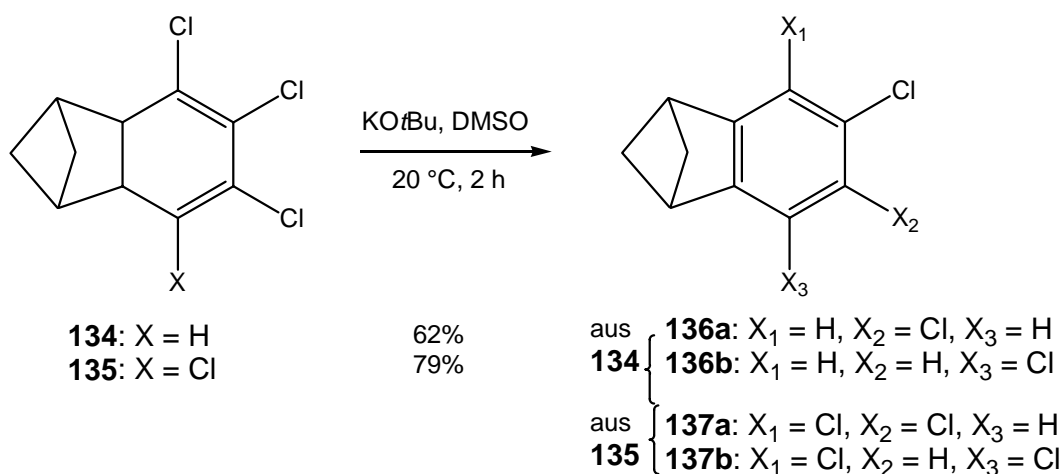
Kohlendioxid aus den β,γ -ungesättigten δ -Lactonen **132** bzw. **133** hervorgehen, erhalten. Nach zehn Tagen ließ sich im Fall der Reaktion von **105** mit **131** kein



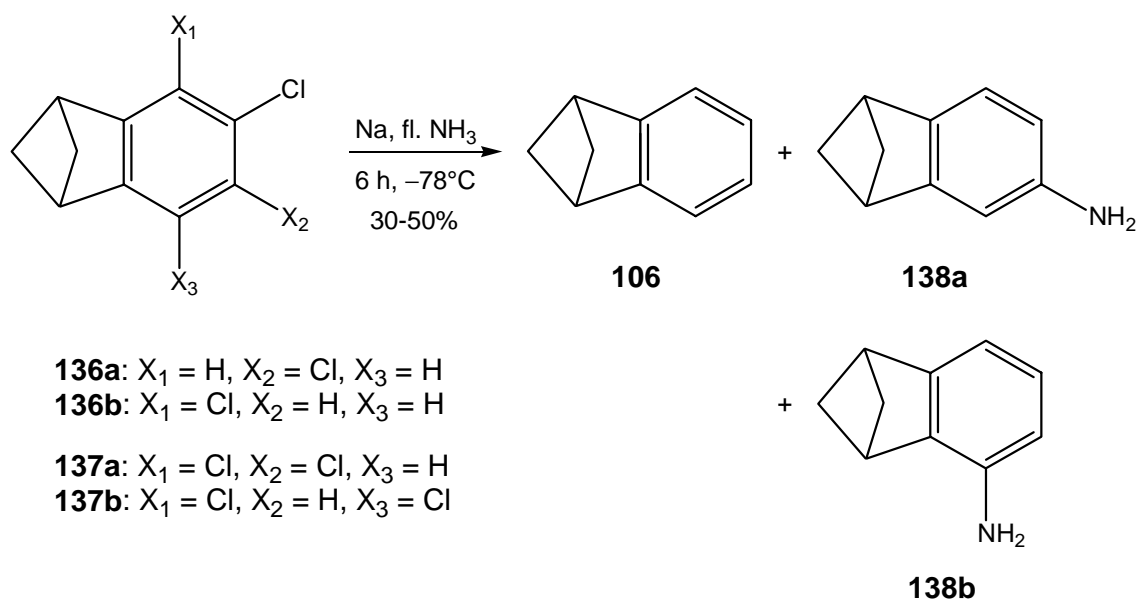
133 mehr beobachtete, sondern nur noch **135** in 47% Ausbeute.

Die Reaktionen wurden bewußt bei 90 °C durchgeführt, da bekannt ist, daß Bicyclo[2.1.1]hexen und seine Derivate thermisch sehr leicht umlagern.^[165] Von einigen verwandten Naphthvalenderivaten waren Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden; die Störung der Struktur durch die Chloratome ließ allerdings keine klaren Schlüsse auf eventuell vorliegende Bindungslängenalternanz zu,^[81] so daß hier auf Strukturanalysen verzichtet wurde.

Die anschließende Eliminierung mit Kalium-*tert.*-butoxid in DMSO verlief, wie bei den Benzvalenderivaten auch, problemlos. Eliminierung von Chlorwasserstoff aus **V33** **134** liefert ein Gemisch der Dichloride **136a** (52%) und **136b** (10%), das durch Blitzchromatographie getrennt werden konnte. Durch Eliminierung aus **135** ging in **V34** 78% Ausbeute ein 3:1-Gemisch von **137a** und **137b** hervor, dessen Trennung nicht gelang.

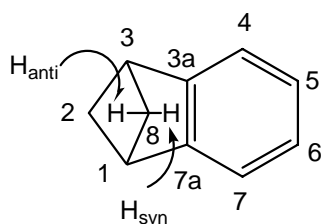


V35 Die anschließende reduktive Eliminierung mit Natrium in flüssigem Ammoniak ergab sowohl aus dem Gemisch **136a,b** als auch aus dem Gemisch **137a,b** in 30 bis 50% Ausbeute die gewünschte Verbindung **106**, die allerdings durch ein 2:1-Gemisch der Aminoverbindungen **138a** und **138b** verunreinigt war, das sich durch Destillation abtrennen ließ.



Die Bildung von **138a,b** ist vermutlich auf eine in Konkurrenz zur Reduktion verlaufende Substitution von Chlorid durch Amid-Ionen nach dem Arin-Mechanismus zu erklären, die auf verschiedenen Stufen der Reduktion ablaufen kann. Amid-Ionen bilden sich im Verlauf der Reduktion, da ja Ammoniak als Protonenquelle dient.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller 1,3-Methano-1*H*-indene **136-138** und **106** weisen für das Bicyclo[2.1.1]hexen-Gerüst ein AA'XX'-System auf, das noch mit den Protonen 1-H und 3-H wechselwirkt. Dies macht, will man die Kopplungskonstanten wissen, eine besondere Analyse notwendig.^[121] Das Spektrum von **106** zeigt auch für die Aromaten-Protonen ein AA'XX'-Spektrum. In



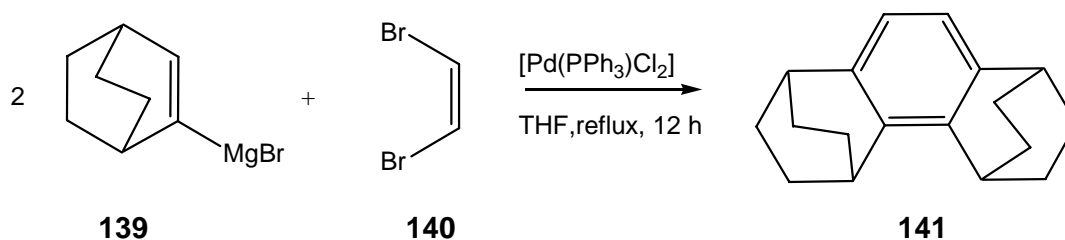
allen Verbindungen ist die Kopplung über vier Bindungen zwischen den *anti*-Protonen C-2 und C-8 Null, die Kopplung zwischen den *syn*-Protonen beträgt dagegen -9.9 bis -10.1 Hz. Die bisher publizierten Daten für **106** sind demnach falsch!^[163,164] Auffällig ist die in **106** gegenüber den anderen Verbindungen

geringere geminale Kopplung von 2-H,8-H mit 5.7 Hz (chlorierte Verbindungen – 6.1 bis –6.3 Hz). Eine kleine Kopplung der lateralen Cyclobutanprotonen von **136-138** rührt von einer Wechselwirkung über fünf Bindungen, d.h. 4-H mit 1-H und 3-H mit 7-H, her. Dies folgt aus der nur in **138b** möglichen genauen Zuordnung von C-3 und C-1 mittels des γ -(C-3) bzw. δ -Effektes (C-1) der Aminogruppe auf die ^{13}C -chemischen Verschiebungen dieser Kohlenstoffe und der dann aus der C,H-Korrelation resultierenden Zuordnung von 1-H und 3-H. Nur 3-H zeigt die Aufspaltung von 0.7 Hz durch 7-H.

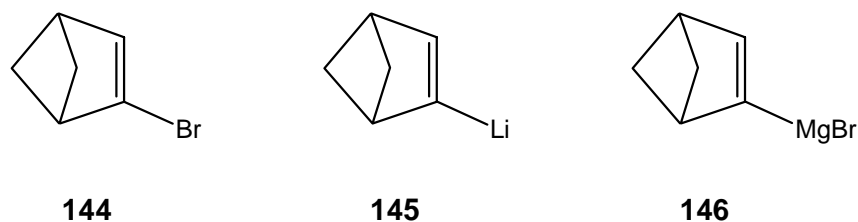
Das ^{13}C -Spektrum von **106** war noch nicht bekannt, die chemische Verschiebung für C-2, C-8 beträgt $\delta = 63.3$, die für C-1, C-3 45.4. Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen von C-2, C-8 in **136-138** sind nur unbedeutend kleiner ($\delta = 62.3-62.6$), d.h. der Einfluß der Substituenten am Benzolkern auf die Verschiebung der Kohlenstoffe des gespannten Anellanden ist, wie auch schon bei den Benzvalen-Derivaten,^[127] vernachlässigbar klein. Die Kohlenstoffe des Cyclobutanrings erfahren aufgrund des Cyclopenten-Effekts^[125] wie erwartet gegenüber Bicyclo[2.1.1]hexan eine starke Entschirmung (24.0 ppm); dies ist ein etwas geringerer Effekt als in Bicyclo[2.1.1]hexen (28.6 ppm). Die Verschiebung von C-2,C-8 in **106** war vor einiger Zeit berechnet worden,^[166] die Rechnung (55.5 ppm) unterschätzt den Tieffeldeffekt jedoch um 33%, wodurch belegt ist, daß das der Rechnung zugrunde liegende Orbitalmodell zu einfach ist^[167].

4.2.1.2 Versuch zur Synthese von 2,3,7,8-Tetrahydro-1,3:6,8-dimethano-1H,6H-as-indacen

Eine Synthese des Zielmoleküls **128** war in der Literatur nicht bekannt. *Kochi et al.* hatten durch Kupplung des Grignard-Reagenzes **139** mit *Z*-Dibromethen das Diethanophenanthren **141** in guten Ausbeuten erhalten.^[148b]



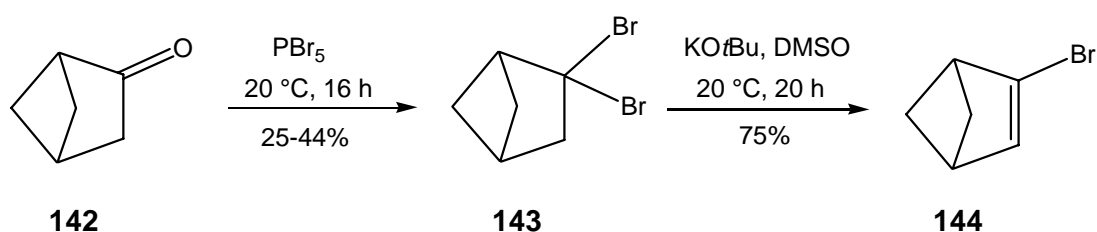
In analoger Weise sollte nun **128** dargestellt werden. Als geeignete Vorläufer für das in der Kupplung benötigte Grignard-Reagenz **146** kamen die Organolithiumverbindung **145** oder 2-Brombicyclo[2.1.1]hexen (**144**) in Frage.



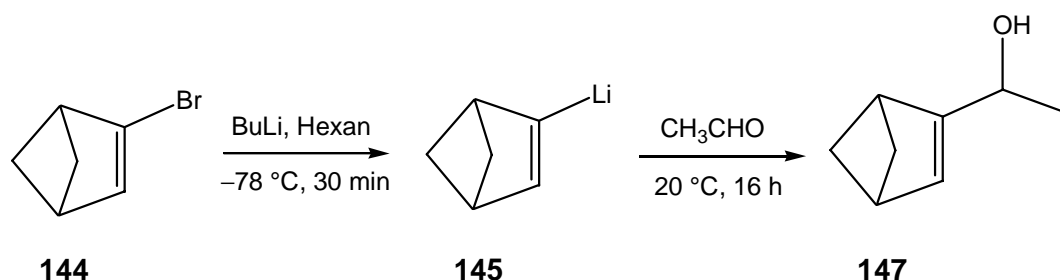
Die Verbindung **145** war bereits bekannt,^[3] aber die bei ihrer Herstellung anfallende Lösung enthält zahlreiche weitere Komponenten, die diese für eine Kupplung, bei der dieses Reagenz *in situ* erzeugt werden mußte, nicht rein genug erscheinen ließen. Die Wahl fiel daher auf das noch unbekannte **144**. Die Synthese lehnt sich an die Herstellung von 2-Chlorbicyclo[2.1.1]hexen^[168] an.

V36 Bicyclo[2.1.1]hexan-2-on^[169] (**142**) wurde mit Phosphorpentabromid in 25-44% Ausbeute in das Dibromid **143** überführt. Die Reaktion war bereits bekannt,^[170] es

V37 wurden aber einige Veränderungen der Vorschrift vorgenommen. Die Eliminierung von Bromwasserstoff mit Kalium-*tert*-butoxid in DMSO verlief problemlos, in 75% Ausbeute wurde 2-Brombicyclo[2.1.1]hexen (**144**) erhalten.

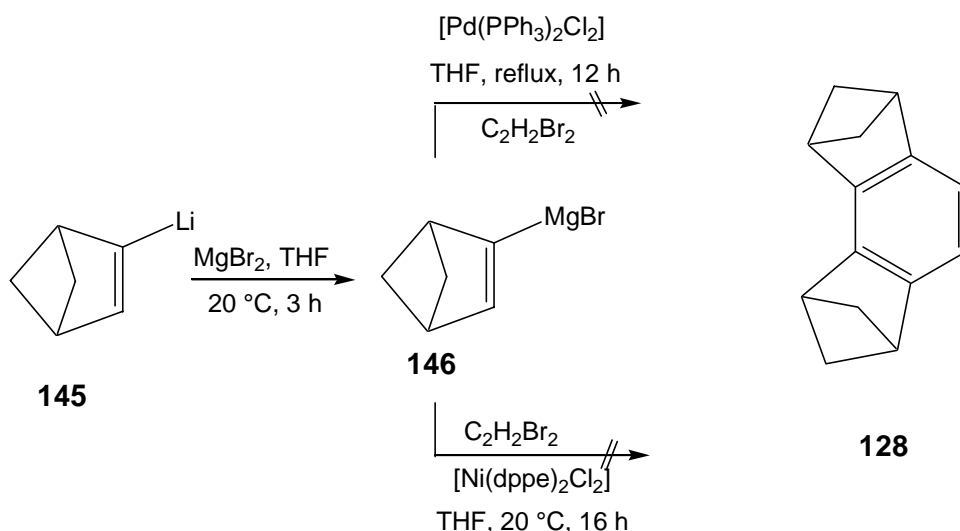


V38 Die Überführung von **144** in **146** gelang jedoch auch mit frisch aktiviertem Magnesium^[171] nicht. Daher wurde doch auf **145** zurückgegriffen. Allerdings wurde **145** auf „saubere“ Weise durch Halogen/Metall-Austausch mittels Butyllithium



hergestellt und zur Kontrolle mit Acetaldehyd umgesetzt. Die Reaktion mit Acetaldehyd war bereits mit auf anderem Wege hergestelltem **145** durchgeführt worden,^[78] die jetzt erhaltene Verbindung **147** war mit der damaligen Probe identisch.

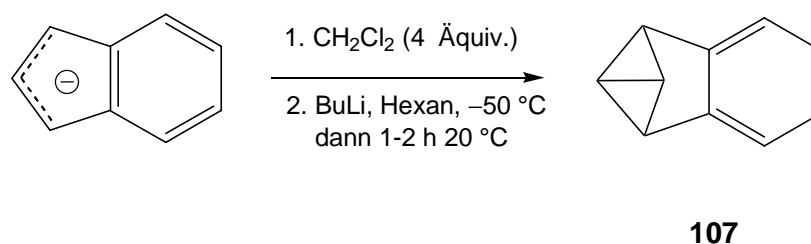
V39 Zur Kupplung wurde nun aus **144** erzeugtes **145** nach einer Vorschrift von *Szeimies*^[172] mit Magnesiumbromid in das Grignard-Reagenz **146** überführt. Die anschließende Kupplung führte aber weder nach *Kochi*,^[148b] noch in einer *Kumada*-Kupplung nach einer Vorschrift von *Szeimies*,^[172] die für die Reaktion besonders empfindlicher Bicyclo[1.1.0]butane ausgearbeitet worden war, zum Erfolg. Es wurden nur undefinierbare Gemische, deren Spektren keine Aromaten- oder Olefinprotonen zeigen, erhalten.



4.2.2 Synthese der Kohlenwasserstoffe der Tricyclo[3.1.0.^{2,6}]hexen-Reihe

4.2.2.1 2,3-Dihydro-1,2,3-metheno-1*H*-inden (Naphthvalen)

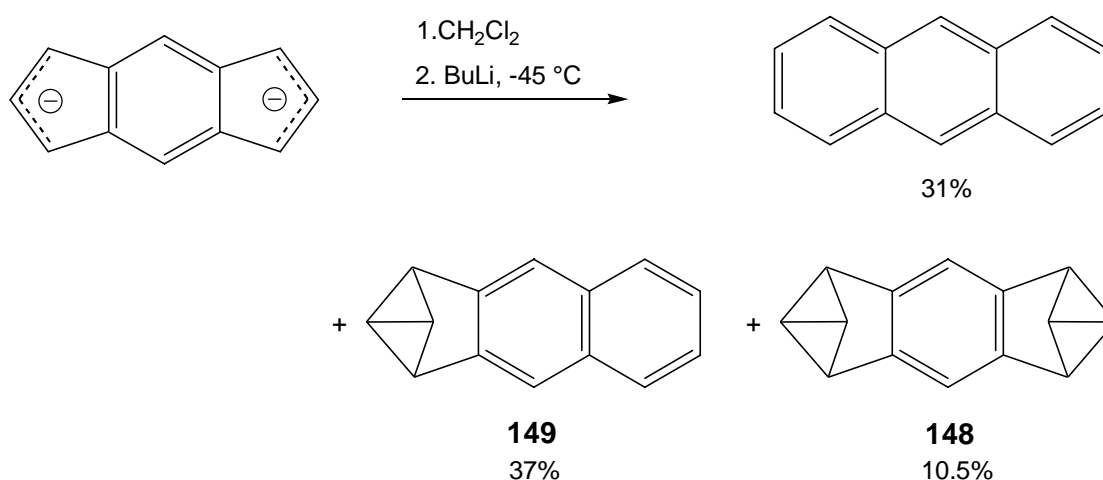
V40 Die Synthese von Naphthvalen (**107**) ist schon lange bekannt.^[173] Da bei der Durchführung aber oft Probleme durch nicht vollständig verbrauchtes Ausgangs-



material auftraten, wurden kleine Änderungen (längere Reaktionszeit, mehr Butyllithium) vorgenommen. Aus dem 2:1-Gemisch von Naphthalin und **107** wurde dann durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen Naphthalin entfernt, bis das Verhältnis 1:1 betrug. Diese Mischung ließ sich mittels reversed phase HPLC (Acetonitril/Wasser 80/20) in die einzelnen reinen Verbindungen Naphthalin und **107** auftrennen.

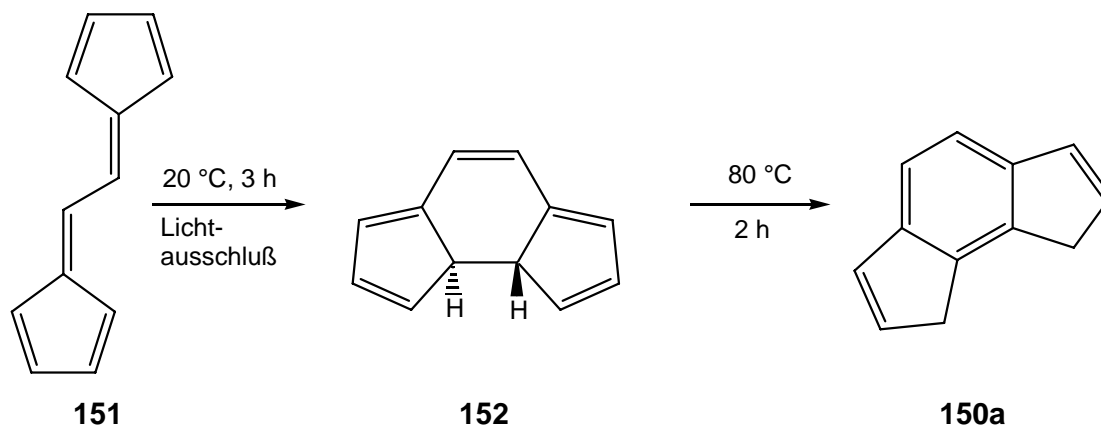
4.2.2.2 Versuch zur Synthese von 2,3,7,8-Tetrahydro-1,3:7,8-dimethano-as-1H,6H-as-indacen

Die Benzvalen-Synthese nach Katz wurde auf eine Vielzahl weiterer Valene ausgedehnt.^[79] Auch für das Bisvalen **148** des Anthracen konnte die Methode von *Burger* erfolgreich angewendet werden,^[174] die gewünschte Verbindung **148** war jedoch nur Minderkomponente in einem Gemisch mit Anthracen und dem Monovalen **149**.

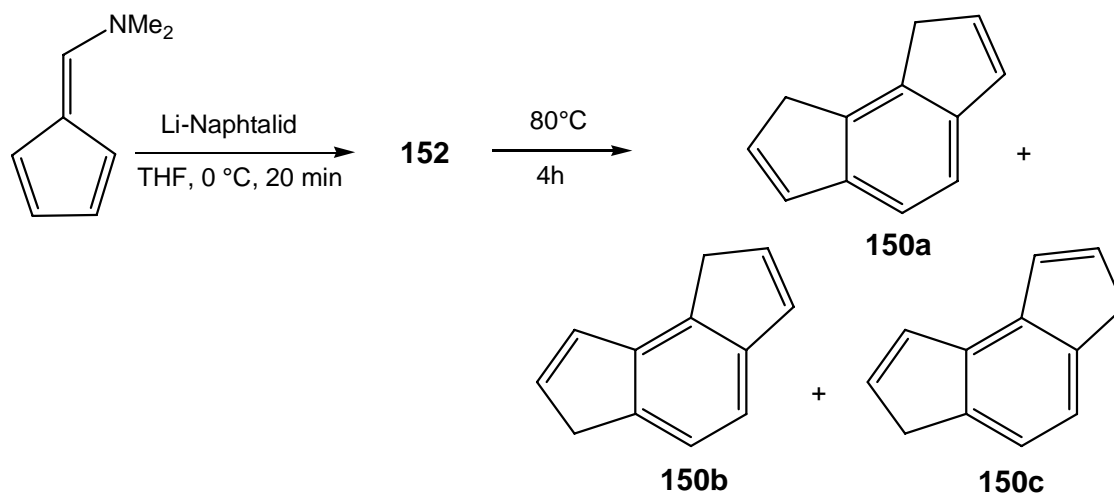


Auf analoge Weise sollte auch Zielverbindung **129** erhältlich sein. Als Ausgangsmaterial wurde ein Gemisch der Tautomere von Dihydro-as-indacen (**150a,b,c**) benötigt. Zwei Synthesen dieser Verbindung, eine von *Katz*,^[175] und die andere von *Prinzbach*,^[176] waren in der Literatur ebenso bekannt wie die Tatsache, daß sich das Gemisch **150a,b,c** zum Dianion deprotonieren läßt.^[175] Aufgrund ihrer Länge schien uns erstere Synthese als zu aufwendig. Der zweite Weg ließ sich schneller beschreiten, die niedrige Ausbeute und hohe Empfindlichkeit der ersten Zwischenstufe **151** erforderten jedoch einige Verbesserungen. *Prinzbach et al.*

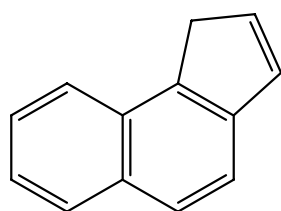
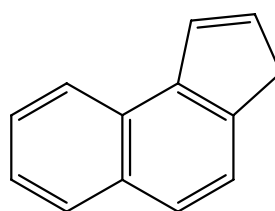
hatten beobachtet, daß **151** sich durch electrocyclischen Ringschluß in **152** umwandelt, welches sich thermisch durch zwei aufeinanderfolgende 1,5-H-Wanderungen in das Dihydro-as-indacen **150a** isomerisieren läßt. Die Darstellung von **151** verlief aber mit 2-5% Ausbeute unbefriedigend.



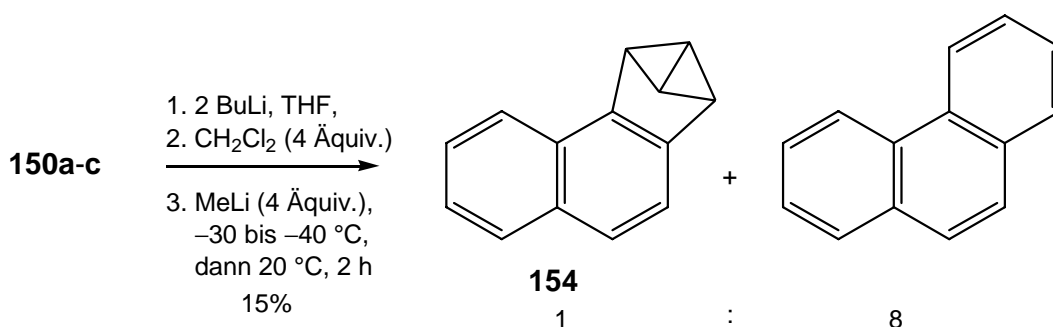
V41 In dieser Arbeit wurde **151** nach einer neueren Vorschrift^[177] durch Kupplung des 6-Dimethylaminofulvens^[178] mit Lithiumnaphtalid erzeugt und unter Schutzgas mit Cyclohexan extrahiert. Die Cyclisierung zu **152** und die anschließende [1,5]H-Verschiebung zu **150a** wurden dann durch Erhitzen dieses Extraktes ausgelöst. Es wurde ein 5.3:3.6:1.0-Gemisch der Isomere **150a,b,c** erhalten. Daß nicht nur **150a** beobachtet wird, ist darauf zurückzuführen, daß bereits bei der Darstellung von **151** etwas **150a** anfällt, das durch Basen, die im Gemisch vorhanden sind, (Dimethylamin, Lithiumdimethylamid, Lithiumhydroxid) leicht in seine Tautomere **150b,c** umgewandelt wird.^[176]



V42 Aus dem Isomerengemisch **150a-c** wurde das Indacenyl-Dianion hergestellt und dieses im Sinne der Benzvalen-Synthese^[79] mit Dichlormethan und Methyllithium oder Butyllithium umgesetzt. Vollständiger Umsatz ließ sich nur in THF und bei Verwendung von vier Äquivalenten Base erzielen. Bei Verwendung von weniger Äquivalenten Base oder Diethyl- bzw. Dimethylether als Lösungsmittel erhielt man noch **150a-c** und die unvollständig umgesetzten, literaturbekannten,^[179] Produkte **153a,b**.

**153a****153b**

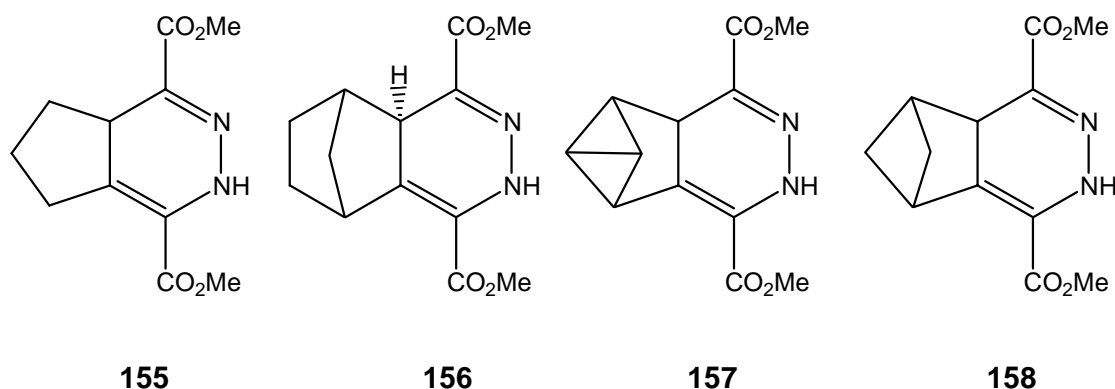
Bei vollständigem Umsatz erhielt man in nur 15% Ausbeute ein 8:1-Gemisch von Phenanthren und einem weiteren Produkt, dem aufgrund des ¹H-NMR-Spektrums (für ein ¹³C-NMR-Spektrum war die Menge zu gering) die Struktur **154** zugeschrieben wird. Die Ringerweiterungsreaktion dominiert also die Valenbildung. Im Vergleich mit dem linearen *sym*-Indacen^[174] fällt auf, daß die angulare Position der Cyclopentadienyl-Anionen offenbar zu einer verschlechterten Reaktivität und einer geringeren Neigung zur Valenbildung führt.



Weitere Versuche zur Bildung von **129** wurden nicht unternommen, es konnten daher nur die monoanellierten Kohlenwasserstoffe auf Bindungslängenalternanz untersucht werden, denn auch die Synthese von **128** war ja nicht erreicht worden.

4.2.3 Synthese der Pyridazine

Die Pyridazine **124-127** ließen sich alle durch Oxidation der Diels-Alder-Addukte von Cyclopenten, Norbornen, Bicyclo[2.1.1]hexen bzw. Benzvalen mit 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbon säuredimethylester (**66**) erhalten. Im Falle von **124** war aus der Literatur bekannt, daß es bei der Addition von Cyclopenten mit **66** nach Chromatographie über eine saure stationäre Phase ohne Beobachtung der Dihydropyridazin-Zwischenstufe **155** direkt anfällt.^[180] Das Benzvalenderivat **126** war bereits durch Oxidation des Diels-Alder-Addukts **157** von Benzvalen und **66** mit DDQ erhalten worden.^[127] Die Vorstufen **156** (und sein Tautomer)^[181] und **158**^[78] von **125** bzw. **127** waren ebenfalls bekannt.



V43 Die Reaktion von Cyclopenten mit **66** wurde wiederholt und die Zwischenstufe **155**
V44 wurde in 87% Ausbeute isoliert. Die Oxidation von **155** mit DDQ lieferte kein
reines **124**, aber mit Sauerstoff ließ sich **155** problemlos (97% Ausbeute) in
V45 analysenreines **124** überführen. Das aus Norbornen in 79% erhaltene Addukt **156**
V46 erwies sich gegenüber Sauerstoff als nicht empfindlich, die Oxidation wurde mit
V47 DDQ durchgeführt und **125** in 55% Ausbeute rein erhalten. Nach Oxidation von
158 mit DDQ erhielt man in 62% Ausbeute **127**. Das Benzvalenderivat **126** wurde
entsprechend der Literaturvorschrift dargestellt.^[127] Alle Verbindungen **124-127**
fielen in analysenreiner Form als gelbe Nadelchen oder Plättchen an.

4.3 Struktur der Aromaten

4.3.1 Struktur von 2,3-Dihydro-1,2,3-metheno-1*H*-inden (107)

Die Struktur der beiden isomeren Trichlor-2,3-Dihydro-1,2,3-metheno-1*H*-indene, von denen je zwei verschiedene Moleküle in der Elementarzelle kristallisierten, waren bereits bekannt.^[81,182] Trotz der störenden, weil der Bindungslokalisation entgegenwirkenden, Chlorsubstituenten weist der aromatische Kern eine schwache Bindungsalternanz auf. Die Bindungen *exo* zur Anellierungsstelle ist immer die kürzeste, die gemeinsame Bindung von Anelland und Benzolring ist die längste, in je einem Molekül der Isomere wird sie durch eine Bindung zwischen zwei chlorsubstituierten Kohlenstoffatomen übertroffen. Die Struktur des Grundkörpers **107**, der bei Raumtemperatur ein bläuliches Öl ist, wurde bei -70 °C gelöst (Abbildung 2).*

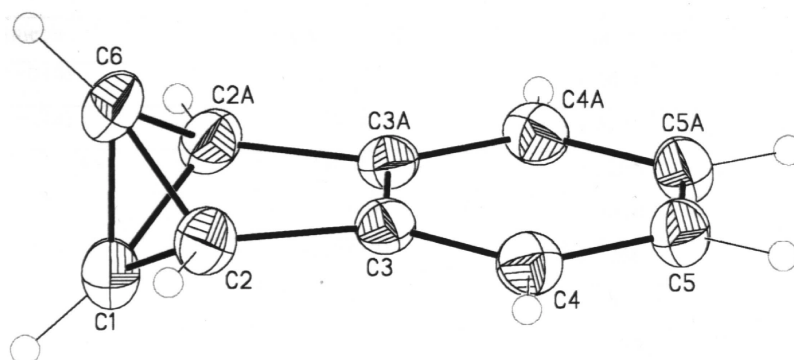


Abbildung 2: Molekülstruktur (C_{2v} -Symmetrie) von **107** im Kristall bei -70 °C (Die Numerierung stimmt nicht mit der systematischen Numerierung überein). Einige wichtige Bindungslängen (pm) und Winkel ($^{\circ}$): C1-C6 145.2(2), C1-C2 152.38(17), C2-C3 149.72(14), C2-C6 151.99(17), C3-C4 138.25(16), C3-C3A 139.2(3), C4-C5 141.10 (17), C5-C5A 136.9(3); C2-C3-C3A 105.14(8), C4-C3-C3A 121.51(8), C3-C4-C5 117.14, C5A-C5-C4 121.35(8).

* Die Struktur von **107** verdanken wir Prof. R. Boese und D. Bläser, Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen. Die Kristallisation wurde durch Zonenschmelzen bei 233 K mit einem IR-Laser auf dem Diffraktometer erreicht.

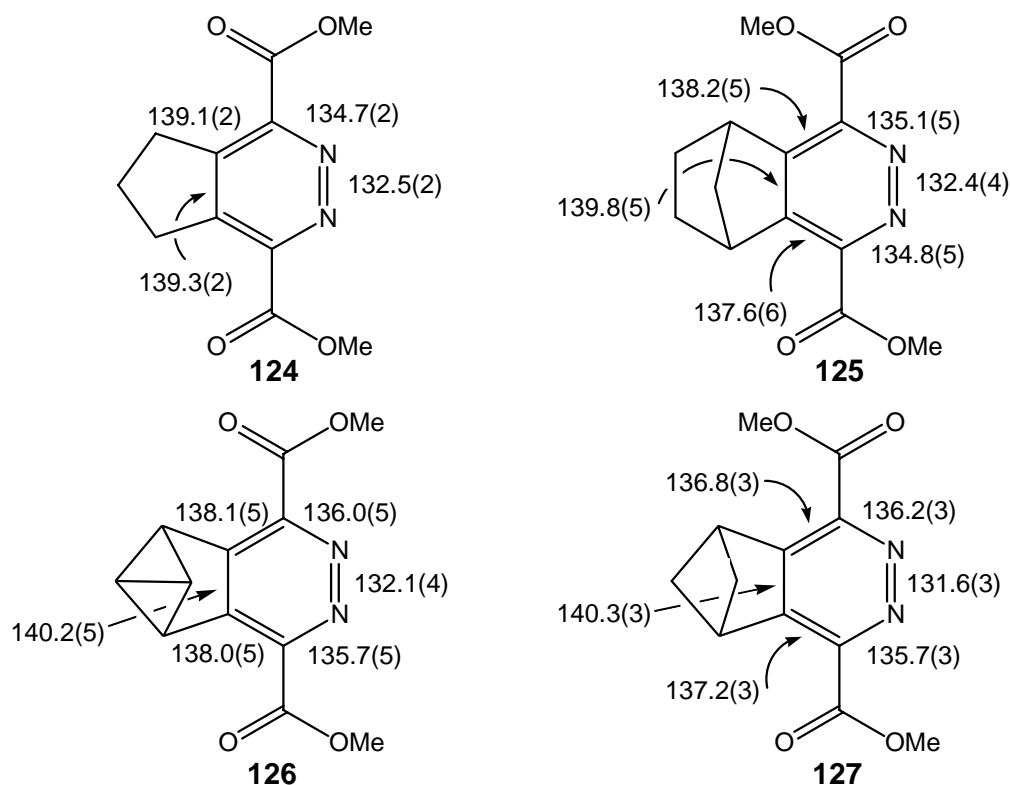
Einige der ermittelten Bindungslängen überraschen. Entgegen der Erwartung ist die Bindung zwischen den Brückenköpfen C3 und C3A nicht die längste und auch im Vergleich mit der Bindung in den Chlorderivaten sehr kurz (139.2 pm). Ebenso ist die am weitesten von der Anellierung entfernte Bindung, C5-C5A, die kürzeste und nicht die *exo*-Bindungen an der Anellierungsstelle. Die durchschnittliche Länge der Bindungen C3-C4, C3A-C4A und C5-C5A beträgt 137.8 pm, die der Bindungen C3-C3A, C4-C5 und C4A-C5A 140.5 pm. In Naphthalen liegt also eine signifikante Bindungslängenalternanz mit $\Delta R = 3.7$ pm vor. Im Vergleich hierzu beträgt der Wert von ΔR in Dihydrocyclobutabenzol 0.7 pm,^[137] also keine signifikante Alternanz, aber für Cyclobutabenzol wurde ein Wert von 8.8 pm berechnet.^[152] Allen Strukturen monoanellierter Benzole ist gemeinsam, daß die von der anellierten Stelle weiter entfernten Bindungen einen geringeren Effekt zeigen, d.h. geringere bis verschwindende Differenzen der Länge benachbarter Bindungen aufweisen.^[136,137,138,152] In **107** verhält es sich aber genau umgekehrt, da die Bindung C3-C3A die kürzeste der drei langen Bindungen ist! Dies gibt umso mehr zu denken, als anzunehmen ist, daß Spannung eine entscheidende Rolle bei der Bindungslängenslokalisierung in Aromaten spielt, aber der Spannungseffekt durch mehrere Bindungen abgeschwächt werden und mit zunehmender Entfernung von der Anellierungsstelle abnehmen sollte.

Leider ist die Ermittlung der geometrischen Parameter des 2,3-Didehydro-1,3-methano-1*H*-indens (**106**) durch Röntgenstrukturanalyse in der Gruppe von Prof. R. Boese bisher nicht gelungen, so daß der Vergleich seiner experimentellen Bindungslängen mit denen von **107** nicht möglich ist.

4.3.2 Struktur der Pyridazine

Von den Pyridazinen **126**^[183] und **127**^[184] waren bereits zu einem früheren Zeitpunkt Röntgenstrukturanalysen bei Raumtemperatur vorgenommen worden. Die Strukturen aller Pyridazine **124-127** wurden aber bei -80 °C neu bestimmt, um vergleichbare Daten zu erhalten. Bei der Bestimmung kleiner geometrischer Effekte sind die bei tiefen Temperaturen erhaltenen Daten verlässlicher, da sie in der Regel geringere experimentelle Standardabweichungen aufweisen.

In der folgenden Diskussion werden nur die Bindungslängen des Pyridazinteils von **124-127** besprochen,* perspektivische Abbildungen und vollständige Bindungslängen finden sich in Anhang B. Schema 33 zeigt die wichtigsten Bindungslängen.



Schema 33: Bindungslängen (pm) des Pyridazin-Teils der Verbindungen **124-127** nach Röntgenstrukturanalyse.

Die Ester-Gruppen sind in allen Verbindungen unterschiedlich angeordnet. In **127** sind sie koplanar zum aromatischen Ring, in den anderen Verbindungen sind sie etwas aus der Ebene gedreht (Diederwinkel: in **126** 12.3° und 16.1°, in **125** 13.7° und 4.5°, in **124** 0.7°). Die Konformation der Ester-Gruppen ist in **127** und **125** transoid, in **126** und **124** cisoid. Ein Einfluß dieser Unterschiede auf die Bindungs-

* Die Strukturbestimmungen wurden im Arbeitskreis von Prof. D. Stalke im Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg von C. Selinka und B. Walforth durchgeführt. Allen Beteiligten sei gedankt.

längen der Pyridazin-Einheiten ist nicht auszuschließen, weshalb die sich anschließende Diskussion unter diesem Vorbehalt steht.

Im Folgenden werden die Differenzen zwischen der *endo*- und der *exo*-Bindung an der Anellierungsstelle und der C-N- und N-N-Bindung des Rings besprochen. In Verbindung **124** besteht kein Unterschied zwischen *exo*- und *endo*-Bindung. Von **125** zu **126** zu **127** bildet sich schrittweise zunehmend eine Verlängerung der *endo*-Bindung und eine Verkürzung der *exo*-Bindung aus. In **127** ist die Differenz ΔR_1 mit 3.3 pm maximal. Der gleiche Trend findet sich auch für die Differenz von C-N- und N-N-Bindung. Beträgt sie in **124** noch 2.2 pm, so erreicht sie in **127** mit 4.4 pm ihren höchsten Wert. Alle Werte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

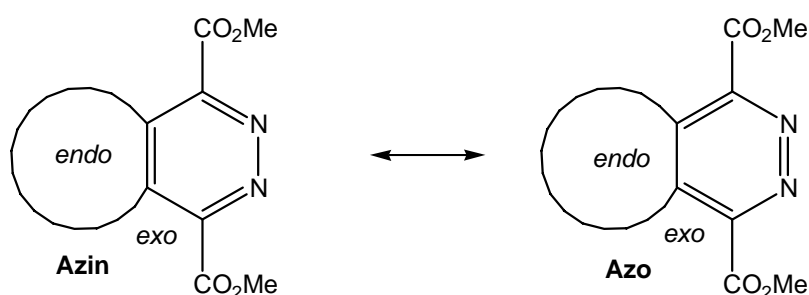
Nr.	ΔR_1	ΔR_2	α	Gl.	ΔH_R (DFT)
124	0.2	2.2	111.0	4	0
125	1.9	2.8	106.7	3	-7
126	2.2	3.9	104.9	2	-12
127	3.3	4.4	103.2	1	-14

Tabelle 2: Bindungslängendifferenzen (pm; $\Delta R_1 = d(\textit{endo}) - d(\textit{exo})$, $\Delta R_2 = d(\text{N-N}) - d(\text{C-N})$), Innenwinkel α zwischen den Kohlstoffatomen der anellierten Bindung und dem benachbarten Kohlenstoffatom des anellierten Rings und Energien der isodesmischen Gleichungen 1-4.

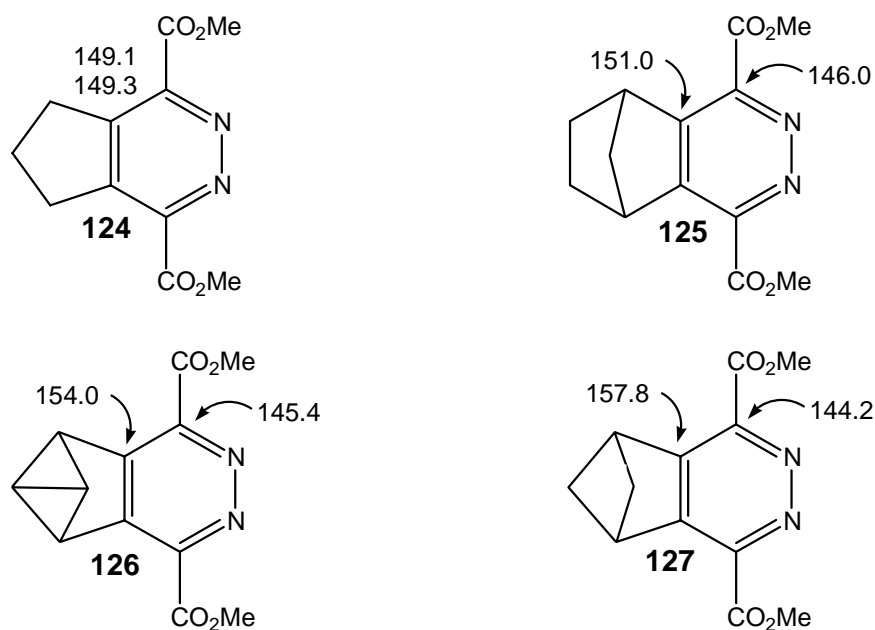
Wie die Tabelle zeigt, wird die Zunahme der Bindungslängendifferenzen durch die Zunahme des Innenwinkels α , der den Einfluß der durch die Anellierung induzierten Ringspannung repräsentiert, als auch durch die Energien der isodesmischen Gleichungen 1-4 zumindest qualitativ gut modelliert. Eine Separation von Spannungseffekten und elektronischen Effekten ist nicht möglich, da die Bicyclo[2.1.1]hexen-Anellierung neben dem stärksten elektronischen Einfluß auch die größte Spannung in das Pyridazin-System induziert. Entgegen den Ergebnissen der alten Rechnungen von *Jorgensen* und *Borden* hatten die neu berechneten Werte einen deutlichen Unterschied zwischen Benzvalen- und Norbornen-Anellierung in der Fähigkeit, Bindungslängenalternanz zu bewirken,

vorhergesagt. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen diese theoretische Vorhersage, was sich vor allem in dem deutlichen größeren ΔR_2 zeigt.

Die Veränderungen in den Bindungslängen geben einen von **124** zu **127** zunehmenden Beitrag der Grenzstruktur **Azo** und einen abnehmenden Beitrag der Grenzstruktur **Azin** zum Grundzustand wieder.



Die Veränderungen der Bindungslängen korrelieren auch mit den ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Pyridazin-Einheit. Während die Differenz der Verschiebungen in **124** sehr gering ist (0.2 ppm), beträgt sie in **125** bereits 5.0 ppm, in **126** 8.5 ppm und in **127** 13.6 ppm (Schema 34).



Schema 34: ^{13}C -chemische Verschiebungen ($\delta(\text{ppm})$, CDCl_3) der Pyridazin-Einheit. Die Zuordnungen wurden aufgrund eines gekoppelten ^{13}C -Spektrums von **127** getroffen und entsprechend auf die anderen Verbindungen übertragen.

Experimenteller Teil

1. Charakterisierung von Substanzen

1.1 Kernresonanzspektren

¹H-NMR-Spektren: *Bruker AC 200* (200.1 MHz), *Bruker AC 250* (250.1 MHz), *Bruker Avance 400* (400.1 MHz), *Bruker DMX 600* (600.1 MHz).

¹³C-NMR-Spektren: *Bruker AC 200* (50.3 MHz), *Bruker AC 250* (62.9 MHz), *Bruker Avance 400* (100.6 MHz), *Bruker DMX 600* (151.0 MHz).

Alle chemischen Verschiebungen sind δ -Werte. Als interner Standard dienen die jeweiligen Lösungsmittelsignale (ppm):

¹H-NMR-Spektren: Chloroform (7.26), [D₅]Benzol (7.16), [D₅]DMSO (2.50), [D₅]Aceton (2.05), [D₇]THF (1.73, 3.58), [D₃]Methanol (3.31).

¹³C-NMR-Spektren: [D]Chloroform (77.0), [D₆]Benzol (128.0), [D₆]DMSO (39.6), [D₆]Aceton (29.3), [D₈]THF (25.5, 67.7).

Zur Beschreibung der Signalmultiplizität finden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multipllett. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben.

1.2 Infrarotspektren

IR-Spektren wurden auf einem *Perkin-Elmer 1605 FT-IR-Spectrometer* aufgenommen. Zur Beschreibung der Bandenintensität wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br. = breit.

1.3 Massenspektren

Massenspektren wurden am Institut für organische Chemie der Universität Würzburg von Frau Dr. G. Lange oder Herrn F. Dadrich aufgenommen. Es wurde die Geräte *Finnigan MAT 90* und *Finnigan MAT 8200* verwendet.

1.4 Elementaranalysen

Die Messungen erfolgten an einem *LECO Elemental Analyzer CHNS-932* im Institut für anorganische Chemie durch Frau R. Schedl oder Herrn C. Kneiss.

1.5 Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Heiztischmikroskop nach Kofler, Fa. Opt. Werke C. Reichert AG, Wien* bestimmt. Sofern eine CHN-Analyse vorhanden ist, beziehen sich die Werte auf dieses Material. Die angegebenen Werte sind korrigiert.

2. Allgemeine praktische Hinweise

Alle Umsetzungen in wasserfreien Lösungsmitteln wurden – sofern nicht anders angegeben – in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Beim Arbeiten „unter Schutzgasatmosphäre“ wurden die Reaktionsapparaturen i. Vak. (10 mbar) ausgeheizt und mit über Phosphorpentoxid und anschließend über Kaliumhydroxid getrocknetem Stickstoff – oder wenn angegeben Argon – befüllt.

Lösungsmittel wurden nach in der Literatur beschriebenen^[185] Methoden vom Wasser befreit und unter Stickstoffatmosphäre destilliert und aufbewahrt. Es wurden folgende Trockenmittel verwendet (Lösungsmittel – Trockenmittel): Dichlormethan, DMF, DMSO, Triethylamin – Calciumhydrid; Benzol, Cyclohexan,

Hexan, Pentan, Petrolether – Natriumhydrid-Dispersion; Essigsäure, Essigsäureanhydrid – Phosphorpentoxid; Diethylether, MTBE, Dekalin – Natrium; THF – Natrium/Kaliumlegierung; Ethanol, Methanol – Magnesium.

Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert. Der Begriff „Petrolether“ (PE) bezieht sich auf die Fraktion mit Siedepunkt 40-65 °C. Wenn eine andere Fraktion verwendet wurde, geschah dies bewußt, und ist z.B. als PE 30/50 (Sdp. 30-50 °C) angegeben. Der Terminus „das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert“ bezeichnet Abdestillieren im Membranpumpenvakuum (10-15 mbar) und bei Raumtemperatur.

Zur Dünnschichtchromatographie (DC) benutzte man Fertigfolien (Polgram SIL G/UV₂₅₄, 0.25 mm Kieselgel mit Fluoreszenzindikator, 40 x 80 mm und Polgram ALOX N/UV₂₅₄, 0.2 mm Aluminiumoxid mit Fluoreszenzindikator, 40 x 80 mm) der Firma Macherey-Nagel, Düren.

Für die Säulenchromatographie oder -filtration wurde Kieselgel der Korngröße 0.063-0.032 mm oder basisches Aluminiumoxid der in der Versuchsbeschreibung angegebenen Aktivität benutzt. Für Filtrationen wurden Alihnsche Rohre mit Durchmesser 1 cm bzw. Pasteurpipetten von 0.5 cm Durchmesser benutzt. Die Blitzchromatographie wurde bei ca. 0.8-1.0 bar Überdruck durchgeführt und die Fraktionen bei 254 nm mit einem *Bruker* UV-Detektor analysiert. Für Kieselgelmengen bis 60 g wurden Säulen mit Durchmesser 2.5 cm, für größere Mengen Säulen mit Durchmesser 4 cm verwendet. Wenn nicht weiter angegeben, beziehen sich R_F-Werte der Substanzen auf das bei der Blitzchromatographie verwendete Laufmittelgemisch.

Folgende Reagentien wurden auf nachstehende Weise gereinigt:

DDQ: Umkristallisation aus Essigester

Kalium-*tert*-butoxid: Sublimation bei 10 mbar/Bunsenbrennerflamme

Natriumhydrid: Waschen mit PE (10 × 10 ml/g) unter Schutzgasatmosphäre

TCNE: Sublimation bei 80 °C/10 mbar

Tetrabutylammoniumfluorid in THF: 3 d Rühren bei Raumtemperatur über Molekularsieb 4 Angstrøm

Tris(dimethylamino)phosphan: Destillation im Membranpumpenvakuum

Trimethylsilylchlorid: Destillation nach Zugabe von 10% Chinolin

3. Versuchsbeschreibungen

Versuch 1

1,2,3,3a,4,6a-Hexahydro-3a-(phenylsulfanyl)-1,2,3-methenopentalen-4-on (15)
und 1,2,3,3a,4,6a-Hexahydro-6a-(phenylsulfanyl)-1,2,3-methenopentalen-4-on
(55)

28.7 g (83.9 mmol) Dicobaltoctacarbonyl wurden in wasserfreiem Dichlormethan (400 ml) gelöst. Die Lösung wurde in einer Acetylen-Atmosphäre (Acetylen wurde durch eine Kühlfalle ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) und ein Überdruckventil eingeleitet) 3 h im Eisbad gerührt. In einem anderen Kolben wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 16.5 g eines Gemischs von 3-Phenylsulfanylbenzvalen^[80] (54) und Diphenylsulfid (62.0 mmol an 54) sowie 18.9 g (252 mmol) wasserfreies TMANO^[186] in wasserfreiem Diethylether (1 l) gelöst bzw. suspendiert. Der im ersten Kolben gebildete Cobalt-Acetylen-Komplex wurde innerhalb von 15 min zu dieser Mischung getropft. Die Mischung wurde 6 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 12 h unter Auftauen gerührt. Anschließend wurde 4 h lang Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Die Mischung wurde durch Celite filtriert und das Filtrat wurde mit Wasser (3 x 500 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde durch Blitzchromatographie gereinigt (250 g Kieselgel, PE:MTBE 4:1 \rightarrow 2:1 \rightarrow 1:1). Man erhielt 6.41 g (43%, $R_F = 0.60$) 15 (Lit. : 11 - 36%) und auch 640 mg (4%) eines Gemischs von 15 und 55 ($R_F = 0.47$). (Alle R_F -Werte wurden mit PE:MTBE 2:1 bestimmt). Die Fraktionen wurden vereinigt, um spätere Stufen zu vereinfachen. Bei weiteren Versuchen lagen die Gesamtausbeuten von 15 und 55 bei 36 - 41%.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (200.1 MHz, CDCl_3) sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[16]

Versuch 2

1,2,3,3a,4,6a-Hexahydro-3a-(phenylsulfanyl)-1,2,3-methenopentalen-*exo*-4-ol (*exo*-**56**), 1,2,3,3a,4,6a-Hexahydro-3a-(phenylsulfanyl)-1,2,3-methenopentalen-*endo*-4-ol (*endo*-**56**) und 1,2,3,3a,4,6a-Hexahydro-6a-(phenylsulfanyl)-1,2,3-methenopentalen-*endo*-4-ol (*endo*-**59**)

7.05 g (29.6 mmol) des Gemisches von **15** und **55** wurden in wasserfreiem PE (500 ml) und wasserfreiem Dichlormethan (100 ml) gelöst. 44.0 mmol (44.0 ml einer 1M Lösung in Hexan) DIBAH wurden bei 0 °C zugetropft, und die Mischung wurde weitere 2 h unter Kühlung im Eisbad gerührt. Anschließend wurde die Mischung vorsichtig mit Methanol (200 ml) hydrolisiert. Man rührte noch 1 h bei Raumtemperatur. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. abdestilliert, und der Rückstand wurde mit MTBE (4 × 100 ml) extrahiert. Unlösliches wurde i. Vak. durch Celite abfiltriert. Die Lösung wurde mit 5proz. Natrium-Kaliumtartratlösung (2 x 200 ml) und Wasser (2 x 200 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. abdestilliert. Nach Blitzchromatographie (70 g Kieselgel, PE:MTBE 2:1) des Rückstands erhielt man 1.99 g (28%, $R_F = 0.62$) (Lit. : 21%) *exo*-**56**, 2.71 g (38%, $R_F = 0.52$) (Lit. : 43%) *endo*-**56** und 758 mg (11%, $R_F = 0.29$) *endo*-**59**. Bei weiteren Ansätzen wurde an *exo*-**56** 21-25%, an *endo*-**56** 34-38% und an *endo*-**59** 7-9% erhalten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller Verbindungen (200.1 MHz, CDCl_3) sind in Übereinstimmung mit der Literatur.^[16]

Versuch 3

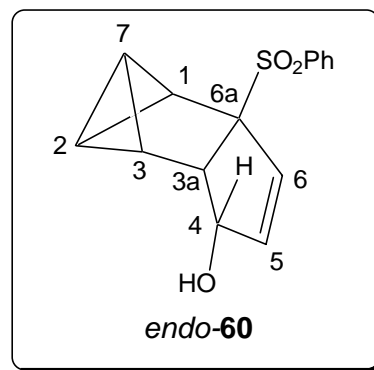
1,2,3,3a,4,6a-Hexahydro-6a-(phenylsulfonyl)-1,2,3-methenopentalen-*endo*-4-ol (*endo*-**60**)

Analog zur Literatur^[17] wurden 540 mg (2.24 mmol) *endo*-**59** mit 1.26 g (4.91 mmol) 67proz. *m*CPBA umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde entsprechend der Literatur aufgearbeitet. Man erhielt 490 mg (80%) *endo*-**60** als weißen Feststoff. Das Rohprodukt wurde ungereinigt weiter umgesetzt, ein kleiner Teil wurde durch Blitzchromatographie (20 g Kieselgel, EE = PE 10 : 1) gereinigt, in

MTBE gelöst und mit PE bis zur Trübung versetzt. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ kristallisierte *endo*-**60** in feinen weißen Nadeln mit Schmp. $144\text{--}146\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 2.10$ (dq, $J_{1,3} = 5.1$, Mittelwert von $J_{3,3a}$, $J_{3,7}$ und $J_{2,3} = 1.5$; 3-H), $2.21\text{--}2.24$ (m; 2-H, 7-H), 2.45 (dt, $J_{1,3} = 5.1$, $J_{1,2} = J_{1,7} = 1.8$; 1-H), 2.95 (dq $J_{3a,4} = 7.9$, Mittelwert von $J_{3a,3}$, $J_{2,3a}$ und $J_{3a,7a} = 1.1$; 3a-H), 4.50 (dt, $J_{3a,4} = 7.9$, $J_{4,5} = J_{4,6} = 1.7$; 4-H), 5.72 (dd, $J_{5,6} = 5.8$, $J_{4,6} = 1.7$; 6-H), 5.84 (dd, $J_{5,6} = 5.8$, $J_{4,5} = 1.8$; 5-H), 7.52 (m; *m*-H), 7.62 (tt, *p*-H), 7.82 (m; *o*-H).



$^{13}\text{C-NMR}$ (63.0 MHz, CDCl_3):

$\delta = 3.7$, 8.9 (C-2, C-7), 33.9 (C-3), 40.9 (C-1), 49.9 (C-3a), 74.7 (C-4), 89.7 (C-6a), 128.0 (C-6), 128.8 (*o*-C), 129.6 (*m*-C), 133.6 (*p*-C), 137.8 (*i*-C), 140.5 (C-5).

Die Zuordnungen werden durch ein C,H-COSY-Spektrum gestützt.

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3463$ (s), 3098 (s), 3056 , 2962 , 2877 (m), 1448 (m), 1401 (w), 1346 (w), 1308 (m), 1281 (s), 1262 (m), 1245 (m), 1146 (s), 1116 (s), 1088 (s), 1052 (s), 1026 (m), 871 (m), 817 (m), 789 (m), 767 (m), 754 (m), 736 (m), 720 (m), 689 (m), 610 (s), 598 (s), 529 (m).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (274.3)	Ber. C 65.67	H 5.14S 11.69
	Gef. C 64.60	H 5.10S 10.18

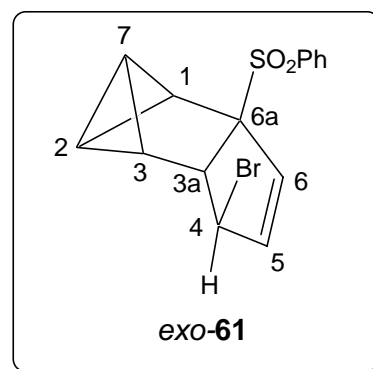
Versuch 4

Exo-4-Brom-1,2,3,3a,4,6a-hexahydro-6a-(phenylsulfonyl)-1,2,3-metheno-pentalen (*exo*-**61**)

Analog zur Vorschrift für die Regioisomere^[17] wurden 490 mg (1.79 mmol) *endo*-**60**, 710 mg (2.14 mmol) Tetrabromethan und 216 mg (2.14 mmol, 0.27 ml) Triethylamin mit 583 mg (3.57 mmol, 0.65 ml) Tris(dimethylamino)phosphan umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde entsprechend der Literatur aufgearbeitet. Nach Blitzchromatographie (25 g Kieselgel, Dichlormethan), erhielt man 280 mg (47%) *endo*-**61** als farbloses Pulver mit Schmp. 177–182 °C.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃):

δ = 2.19 (dq, $J_{2,7} = 8.4$, Mittelwert von $J_{1,2}$, $J_{2,3}$ und $J_{2,3a} = 1.8$; 2-H), 2.28 (dq, $J_{1,3} = 5.1$, Mittelwert von $J_{2,3}$, $J_{3,7}$ und $J_{3,3a} = 1.7$; 3-H), 2.51 (dtd, $J_{2,7} = 8.4$, $J_{1,7} = J_{3,7} = 1.7$, $J_{3a,7} = 0.5$; 7-H), 2.70 (dt, $J_{1,3} = 5.1$, $J_{1,2} = J_{1,7} = 1.8$; 1-H), 3.16 (m; 3a-H), 4.46 (ddd, $J_{4,6} = 2.3$, $J_{4,6} = 1.3$, $J_{3a,4} = 0.9$; 4-H), 5.82 (ddd, $J_{5,6} = 5.6$, $J_{4,5} = 2.4$, $J = 0.5$; 5-H), 5.91 (br. d, $J_{5,6} = 5.6$; 6-H), 7.52 (m; *m*-H), 7.61 (tt; *p*-H), 7.85 (m, *o*-H).

**¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):**

δ = 2.4, (C-2), 10.1 (C-7), 37.6 (C-3), 40.3 (C-1), 52.1 (C-4), 59.0 (C-3a), 89.3 (C-6a), 128.7 (*m*-C), 129.7 (*o*-C), 130.5 (C-6), 133.8 (*p*-C), 137.55 (*i*-C), 137.62 (C-5).

Die Zuordnungen werden durch ein C,H-COSY-Spektrum gestützt.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3143 cm⁻¹ (m), 3061 (m), 1448 (m), 1349 (w), 1294 (s), 1282 (s), 1235 (w), 1216 (w), 1170 (m), 1147 (s), 1134 (s), 1122 (s), 1088 (s), 1040 (w), 844 (w), 789 (s), 758 (s), 718 (s), 692 (s), 608 (s), 556 (s).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 257 (8) [M⁺]-Br, 197 (29), 195 (30), 116 (51), 115 (100), 89 (15), 77 (12), 65 (8), 63 (12), 62 (5), 52 (4), 51 (11), 50 (5), 44 (9), 40 (8), 39 (11).

C ₁₅ H ₁₃ O ₂ SBr (337.2)	Ber.	C 53.42	H 3.89	S 9.51
	Gef.	C 53.18	H 3.83	S 9.18

Versuch 51,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen (**9**)

240 mg (0.714 mmol) *exo*-**61** wurden in wasserfreiem THF (5 ml) gelöst, und anschließend wurde wasserfreies Methanol (1.65 ml) zugegeben. 2.61 g 3proz. Natrium-Amalgam wurden bei -20 °C in kleinen Portionen zugegeben, und die Mischung 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Wasser (20 ml) und PE (20 ml) wurden zugegeben, und nach Ende der Gasentwicklung wurde die Mischung vom Quecksilber abdekantiert. Die wässrige Phase wurde mit PE (3 x 10 ml) extrahiert, die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Wasser (3 x 10 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Das Rohprodukt wurde in PE (5 ml) gelöst und mit Stickstoffüberdruck über basisches Aluminiumoxid (Akt. III) filtriert. Die Säule wurde mit PE nachgewaschen (3 x 10 ml). Man erhielt 16 mg (19%) **9** als weißen Feststoff.

Die spektroskopischen Daten sind im Einklang mit der Literatur.^[17]

Versuch 6Versuch zur Addition von Dichlorketen an **9**

Zur Lösung von 10.0 mg (86.1 µmol) **9** in wasserfreiem PE (1 ml) wurden 9.78 mg (96.7 µmol, 13.7 µl) wasserfreies Triethylamin gegeben. Bei Raumtemperatur

tropfte man eine Lösung von 12.7 mg (86.1 μmol , 8.3 μl) Dichloracetylchlorid in wasserfreiem PE (1 ml) zu. Die Mischung wurde 2 d bei Raumtemperatur gerührt (DC-Kontrolle, Aluminiumoxid, PE, $R_F(\mathbf{9}) = 0.80$). Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200.1 MHz, CDCl_3) zeigte das Vorliegen von unverbrauchtem **9**, aber keiner neuen Verbindung an.

Versuch 7

Versuche zu 1,3-dipolaren Cycloadditionen von **9**

10.0 mg (86.1 μmol) **9** wurden in einem geeigneten Lösungsmittel (0.7 ml, siehe Tabelle) in einem NMR-Rohr gelöst und 1 Äquivalent des 1,3-Dipols zugegeben. Die Mischungen wurden bei Raumtemperatur stehengelassen. In keinem Fall wurde anhand $^1\text{H-NMR}$ -Analyse eine Reaktion beobachtet (nur unverbrauchtes **9** und 1,3-Dipol). Im Falle von 2,4,6-Trinitrophenylazid wurde die Reaktion in CH_2Cl_2 durchgeführt und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert.

Eingesetzter 1,3-Dipol	Lösungsmittel	Reaktionszeit
2,4,6-Trimethylbenzonnitril-N-oxid (62) ^[82]	C_6D_6	14 d
2,4,6-Trimethoxybenzo- nitril-N-oxid (63) ^[82]	CDCl_3	20 h
2,4,6-Trinitrophenylazid (64) ^[83]	CH_2Cl_2	2 d
N-Phenyl-C-benzoylnitron (65) ^[84]	C_6D_6	3 d

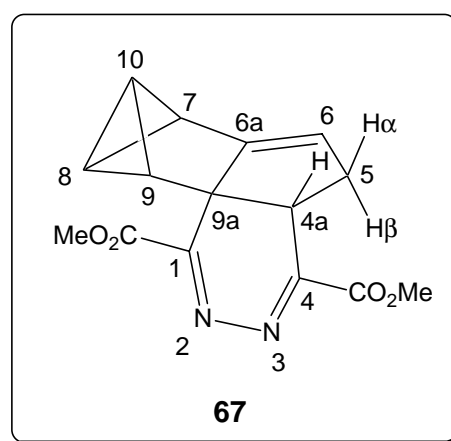
Versuch 8

Reaktion von **9** mit 1,2,4,5-Tetrazin-3,6-dicarbon säuredimethylester (**66**): (4aS*,9aS*)-5,7,8,9-Tetrahydro-7,8,9-metheno-4a*H*-pentaleno[1,6a-*d*]pyridazin-1,4-dicarbon säuredimethylester (**67**), 5,7,8,9-Tetrahydro-7,8,9-metheno-3*H*-pentaleno[1,6a-*d*]pyridazin-1,4-dicarbon säuredimethylester (**68**) und 9α,13α-5,7,11,12-Tetrahydro-10,11,12-metheno-3*H*,10*H*-pentaleno[1,6a-*d*:3,3a-*d'*]dipyridazin-1,4,6,9-tetracarbon säuretetramethylester (**69**)

10.0 mg (86.1 μmol) **9** wurden in [D₆]Benzol (1 ml) gelöst und mit 20.0 mg (101 μmol) **66**^[85] versetzt. Es trat sofort eine Gasentwicklung ein. Nach 2 d Stehen lassen bei Raumtemperatur war die zunächst rote Lösung farblos. Ein ¹H-NMR-Spektrum belegte noch restliches **9** und zwei neue Verbindungen im Verhältnis von ca. 2:1, die versuchsweise als **67** und **68** angesprochen werden. In einem einige Zeit später aufgenommenen Spektrum war das Verhältnis **67** : **68** = 1:1, und im ¹³C-NMR-Spektrum, das wohl nach dem zweiten ¹NMR-Spektrum aufgenommen worden war, sind keine Intensitätsunterschiede der Signale von **67** und **68** mehr erkennbar. Auf Zusatz von weiterem **66** entstand nach einiger Zeit eine Lösung von **67**, **68** und einer dritten Komponente, vermutlich **69**, im Verhältnis 2 : 2 : 1. Eine Trennung dieser Gemische durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Akt.-Stufe III) gelang nicht; es trat Zersetzung ein.

67:**¹H-NMR (600.1 MHz, C₆D₆):**

δ = 1.59 (dddd, $J_{4,9} = 4.1$, $J_{7,8}$ und $J_{7,10} = 1.7$ und 1.8, $J_{6,7} = 0.7$; 7-H), 1.98 (dt, $J_{8,10} = 8.0$, $J = 1.7$; 10-H), 2.21 (dt, $J_{7,9} = 4.1$, Mittelwert von $J_{8,9}$ und $J_{9,10} = 1.8$; 9-H), 2.32 (dt, $J_{8,10} = 8.0$, $J = 1.8$; 8-H oder 10-H), 2.59 (ddd, $J_{5\alpha,5\beta} = 15.0$, $J = 9.5$, $J = 1.8$), 2.61 (ddd, $J_{5\alpha,5\beta} = 15.0$, $J = 7.8$, $J = 3.4$) (5-H₂), 3.09 (dd, $J = 9.5$, $J = 7.8$; 4a-H), 3.43 (OMe), 3.45 (OMe), 5.05 (br. t, Mittelwert von 2 $J_{5,6} = 2.6$; 6-H).



Einige Kopplungskonstanten wurden aus einem $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, C_6D_6) der gleichen Probe bestimmt.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.6 MHz, C_6D_6):

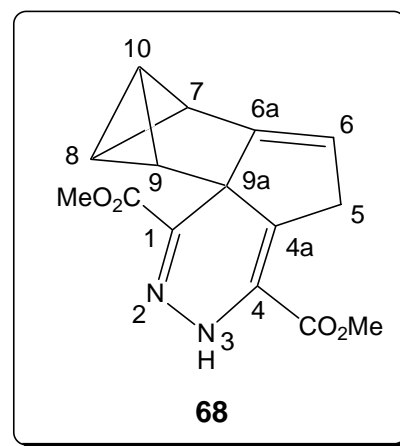
$\delta = 9.0$ und 14.8 (C-8,C-10), 35.7 (C-9), 37.4 (C-7), 40.3 (C-4a), 44.1 (C-5), 52.1 und 52.4 ($2 \times \text{OMe}$), 115.8 (C-6).

Die Zuordnungen werden durch ein H,H-COSY- und ein C,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt.

68:

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, C_6D_6):

$\delta = 2.25$ (dt, $J_{8,10} = 8.0$, $J_{7,10} = J_{9,10} = 1.6$; 10-H), 2.41 (dt, $J_{7,9} = 4.2$, $J_{8,9} = J_{9,10} = 1.6$, 9-H), 2.42 (verdeckt; 5-H), 2.51 (dt, $J_{8,10} = 8.0$, $J_{7,8} = J_{8,9} = 1.7$; 8-H), 2.55 (br. dt, $J_{7,9} = 4.2$, $J_{7,8} = J_{7,10} = 1.6$; 7-H), 2.81 (verdeckt; 5-H), 3.29 (s; OMe), 3.50 (s; OMe), 5.13 (br. d, $J_{5,6} = 3.6$; 6-H), 7.55 (s, N-H).



$^{13}\text{C-NMR}$ (150.6 MHz, C_6D_6):

$\delta = 10.4$ und 16.4 (C-8, C-10), 36.0 (C-9), 38.9 (C-7), 40.0 (C-5), 51.3 und 52.1 ($2 \times \text{OMe}$), 112.9 (C-6).

Die Zuordnungen werden durch ein H,H-COSY- und ein C,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt.

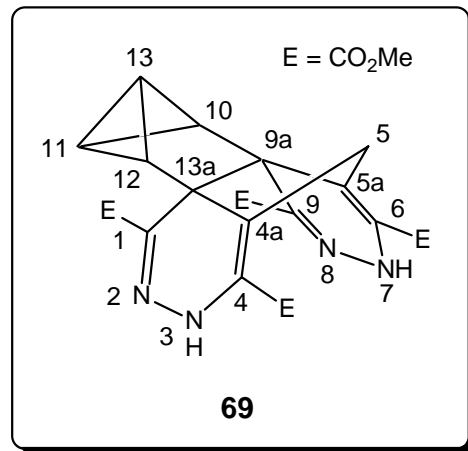
NMR-Signale, die wohl von **67** und **68** stammen, aber nicht spezifisch zugeordnet werden können: $\delta = 55.2$ und 57.6 im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum passen jeweils zu C-9a. $\delta = 50.7$ korreliert mit einem $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei $\delta = 2.80$. $\delta = 80.6$ müsste C-4a von **68** zugeordnet werden, jedoch ist von der Struktur her ein Signal bei ca. $\delta = 110$ zu erwarten. Weitere $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale von C-Atomen die kein H-Atom

tragen: $\delta = 141.9, 157.7, 158.0, 158.1, 158.6, 164.8, 165.0, 166.3, 170.1$. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt noch ein breites Signal bei ca. $\delta = 4.25$.

69:

^1H -NMR (600.1 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.73$ (dt, $J_{11,13} = 7.2, J = 1.6$; 13-H), 2.80 (verdeckt; 11-H), 1.96 (t, $J_{10,11} = J_{10,13} = J_{11,12} = J_{12,13} = 1.6$; 10-H, 12-H), 2.13 (d, $J_{5\alpha,5\beta} = 13.4$), 2.43 (verdeckt) (5-H₂), 3.46 (OMe), 3.57 (OMe), 7.90 (N-H).



^{13}C -NMR (150.6 MHz, C_6D_6):

$\delta = 6.9$ und 10.7 (C-11, C-13), 26.5 (C-5), 40.7 (C-10, C-12), 51.3 und 52.5 (OMe), Signale quartärer C-Atome: 56.3, 81.7, 139.1, 164.8, 168.7; die Banden bei 159.2 und 160.6 haben eine auffallend geringe Intensität.

Die Zuordnungen werden durch ein H,H-COSY- und ein C,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt.

Versuch 9

Versuch zur Umsetzung von **9** mit Tetrachlorcyclopropan

20.0 mg (172 μmol) **9** wurden in Dichlormethan (2 ml) gelöst und unter Kühlung im Eisbad mit 31.0 mg (172 μmol) Tetrachlorcyclopropan versetzt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Das ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) zeigte nur die Signale von **9**.

Versuch 10

Reaktion von **9** mit 2,4-Dinitronitrosobenzol

Zur Lösung von 16.0 mg (135 μmol) **9** in wasserfreiem Aceton (1 ml) wurde unter Kühlung im Eisbad eine Lösung von 27.0 mg (135 μmol) 2,4-Dinitronitrosobenzol^[187] in wasserfreiem Aceton (2 ml) getropft (Farbumschlag von grün nach orange), und die Mischung wurde 6 h im Eisbad gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Das ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) wies neben den Signalen von unverbrauchtem **9** noch weitere Signale auf, die aber keiner bestimmten Verbindung zugeordnet werden konnten.

Versuch 11

Reaktion von **9** mit Trimethylaminoxid (TMANO) und **62**

Zur NMR-Probe von **9** mit **62** (siehe **V7**) wurden 11.0 mg (99.1 μmol) TMANO \times 2 H_2O ^[188] gegeben. Bei erneuter Messung nach einem Tag hatte sich laut ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, C_6D_6) alles **9** umgesetzt. Ein definiertes Produkt konnte aber nicht identifiziert werden.

Versuch 12

Reaktion von **9** mit einem Oxyallylkation

Unter Stickstoffatmosphäre wurden zur Lösung von 20.0 mg (172 μmol) **9** und 37.0 mg (156 μmol) 2,2-Dimethoxy-3-triethylsilyloxy-but-3-en (**70**)^[189] in wasserfreiem Dichlormethan (2 ml) bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 2 Tropfen Trimethylsilyltriflat gegeben und die Mischung 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Die Mischung wurde in eine gesättigte wässrige Lösung von Natriumhydrogencarbonat (20 ml) gegossen und mit Dichlormethan (3×10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Das ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) zeigte den vollständigen Verbrauch von **9** aber keine definierten Produkte an.

Versuch 13

Reaktion von **9** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (DMAD): 1,4-Dihydro-1,4-methanonaphthalin-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**72**)

Man rührte eine Mischung von 12.0 mg (103 μmol) **9** und 20.0 mg (140 μmol) DMAD in Dichlormethan (2 ml) 20 h bei Raumtemperatur. Nach Abdestillieren flüchtiger Verbindungen i. Vak. blieben 23.0 mg (86%) **72** als gelbes Öl zurück. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) ist im Einklang mit der Literatur.^[22] Bei einem Versuch bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ trat keine Reaktion ein.

Versuch 14

9,10-Dihydro-9,10-methanoanthracen (**73**) aus **9** und Benzoldiazonium-2-carboxylat

Eine Suspension von 48.0 mg (327 μmol) Benzoldiazonium-2-carboxylat^[190] und eine Lösung von 19.0 mg (163 μmol) **9** in wasserfreiem Dichlormethan (12 ml) wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Mischung mit Wasser (20 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. ($0\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ mbar}$) abdestilliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) des Rohprodukts belegt das Vorliegen von **73**^[22] als überwiegendes Produkt. Nach Filtration über eine Säule mit neutralem Aluminiumoxid ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{PE} = 1:5$) erhielt man 19.0 mg (60%) **73** als braunen Feststoff.

Versuch 15

Reaktion von **9** mit *E*-Bis(phenylsulfonyl)ethen: *trans*-2,3-Bis(phenylsulfonyl)-1,2,3,4-tetrahydro-1,4-methanonaphthalin (**74**)

In einem NMR-Rohr wurden 10.0 mg (86.0 μmol) **9** und 26 mg (84.0 μmol) *E*-Bis(phenylsulfonyl)ethen (**27**) in C_6D_6 (1 ml) gemischt. Nach 10 d Stehenlassen bei Raumtemperatur war kein **9** mehr vorhanden (NMR-Kontrolle). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 27.0 mg (74%) farbloser Feststoff zurück, der neben **74** etwas **27** enthielt.

$^1\text{H-NMR}$ - (400.1 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100.6 MHz, CDCl_3) von **74** sind im Einklang mit der Literatur.^[22]

Versuch 16

1,4-Dihydro-1,4-epoxynaphthalin (**79**) aus Furan und [2-(Hydroxydimethylsilyl)-phenyl](phenyl)iodoniumtriflat (**77**) bzw. [2-Trimethylsilylphenyl](phenyl)iodoniumtriflat (**78**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden bei -40 °C zu einer Lösung von 10.0 mg (146 μmol) Furan und 73.0 mg (146 μmol) **77**^[98] in Dichlormethan (1 ml) 176 μmol (176 μl einer 1M Lösung in wasserfreiem THF) Tetrabutylammoniumfluorid zugetropft. Man rührte 4 h bei -40 °C und gab dann Wasser (10 ml) zu. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan (3 x 5 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, mit Wasser (3 x 20 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Man erhielt 14.0 mg **79** als braunes Öl, das noch durch Tetrabutylammoniumtriflat verunreinigt war.

Verwendete man anstatt **77** den Vorläufer **78**,^[99] so erhielt man bei gleicher Durchführung und einer anschließenden Säulenfiltration 16 mg (76%) **79** als farbloses Öl.

$^1\text{H-NMR}$ - (400.1 MHz, CDCl_3) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (100.6 MHz, CDCl_3) von **79** sind mit der Literatur im Einklang.^[99]

Versuch 17

9,10-Dihydro-9,10-methanoanthracen (**73**) aus **9** und [2-(Hydroxydimethylsilyl)-phenyl](phenyl)iodoniumtriflat (**77**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Lösung von 10.0 mg (86.1 μmol) **9**, einem Tropfen Triethylamin und 86.0 mg (172 μmol) **77** in wasserfreiem Dichlormethan (2 ml) bei -40 °C tropfenweise 104 μmol (104 μl einer 1M Lösung von in wasserfreiem THF) Tributylammoniumfluorid gegeben. Diese Mischung wurde weitere 4 h bei -40 °C gerührt. Man arbeitete auf wie in **V16**. Der

Rückstand enthielt laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) neben Iodbenzol und Tetrabutylammoniumtriflat **73**^[22] als einziges Folgeprodukt von **9**, weshalb auf eine weitere Reinigung verzichtet wurde.

Versuch 18

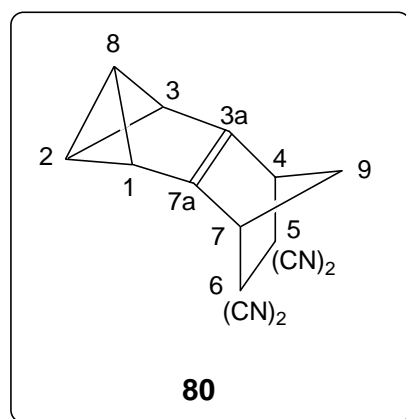
Reaktion von **9** mit TCNE: 2,3,4,7-Tetrahydro-4,7-methano-1,2,3-metheno-1*H*-inden-5,5,6,6-tetracarbonitril (**80**) und 3,5,6,7-Tetrahydro-5,6,7-metheno-2*aH*-cyclobuta[*c*]pentalen-1,1,2,2-tetracarbonitril (**81**)

Unter Stickstoffatmosphäre wurde zur Lösung von 22.0 mg (189 μmol) **9** in Dichlormethan (1 ml) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von 22.0 mg (171 μmol) TCNE in Dichlormethan (3 ml) getropft und die Mischung weitere 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum (0.1 mbar) bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abdestilliert und der Rückstand mit kaltem ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) $[\text{D}]\text{Chloroform}$ aufgenommen. Die NMR-Spektren zeigen das Vorliegen von nur wenig verunreinigtem **80**. Ein kurz nach dem Auftauen auf Raumtemperatur gemessenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz) zeigte die Signale von **80** und **81**. 1 h nach Auftauen auf Raumtemperatur wurde im NMR-Spektrum nur das bereits bekannte **81**^[81] beobachtet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 32.0 mg (73%) nicht ganz reines **81** als hellbraunen Feststoff.

80 :

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 293 K) :

$\delta = 2.07, 2.20$ (jeweils dt, $J_{9\text{syn},9\text{anti}} = 11.4$, $J_{4,9\text{anti}} = J_{7,9\text{anti}} = J_{4,9\text{syn}} = J_{7,9\text{syn}} = 1.5$; 9- H_{anti} , 9- H_{syn}), 2.36 (\approx t, Mittelwert von $J_{2,3}$, $J_{3,8}$, $J_{1,2}$ und $J_{1,8} = 1.4$; 1-H, 3-H), 4.14 (t, $J_{4,9} = J_{7,9} = 1.5$; 4-H, 7-H), 4.37 (dt, $J_{2,8} = 10.1$, $J_{1,2} = J_{2,3} = 1.8$; 2-H), 4.71 (dt, $J_{2,8} = 10.1$, $J_{1,8} = J_{1,8} = 1.0$; 8-H).



$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 233 K) :

$\delta = 2.11$ (br. d, $J_{9\text{syn},9\text{anti}} = 11.5$, 9- H_{anti}), 2.18 (br. d, $J_{9\text{syn},9\text{anti}} = 11.5$; 9- H_{syn}), 2.39 (br. s; 1-H, 3-H), 4.22 (br. s; 4-H, 7-H), 4.38 (br. d, $J_{2,8} = 10.2$; 2-H), 4.70 (br. d, $J_{2,8} = 10.2$; 8-H).

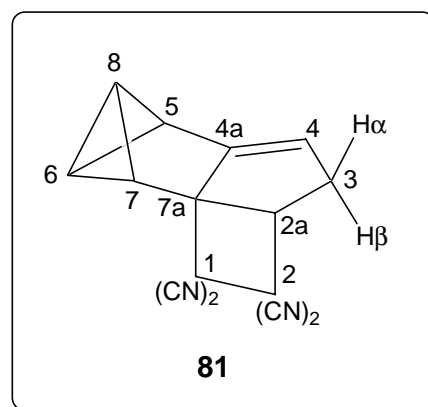
 $^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , 233 K) :

$\delta = 35.5$ (ddt, $^1J_{\text{C,H}} = 176$, $^3J_{\text{C,H}} = 11$, $^2J_{\text{C,H}} = 3$; C-1, C-3), 45.4 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 213$, $^2J_{\text{C,H}} = 4$, C-2), 46.7 (m; C-5, C-6), 48.1 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 146$, $^1J_{\text{C,H}} = 134$; C-9), 57.5 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 162$, $^3J_{\text{C,H}} = 10$; C-4, C-7), 65.4 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 210$, $^2J_{\text{C,H}} = 4$; C-8), 110.7 und 111.8 (jeweils d, $J = 1$; $4 \times \text{CN}$), 158.9 (m; C-3a, C-7a).

Die Zuordnungen werden durch ein H,H-COSY- und ein C,H-COSY-NMR-Spektrum (233 K) gestützt. Die Zuordnung von 2-H, 8-H und C-2 und C-8 muss eventuell vertauscht werden.

81 : **$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3) :**

$\delta = 2.69$ (dt, $J_{5,7} = 3.9$, $J_{6,7}$ und $J_{7,8} = 1.8$, 2.0; 7-H), 2.81 (dtd, $J_{5,7} = 3.9$, $J_{5,6}$ und $J_{5,8} = 1.8$, 2.0, $J = 0.7$; 5-H), 3.07 (dt, $J_{6,8} = 8.0$, $J = 1.8$), 3.16 (br. d, $J_{6,8} = 8.0$) (6-H, 8-H), 3.28 (ddd, $J_{3\alpha,3\beta} = 19.3$, $J_{2a,3\alpha} = 10.9$, $J_{3\alpha,4} = 3.2$, 3- H_α), 3.41 (dd, $J_{2a,3\alpha} = 10.9$, $J_{2a,3\beta} = 4.3$; 2a-H), 3.45 (br. ddt, $J_{3\alpha,3\beta} = 19.3$, $J_{2a,3\beta} = 4.2$, Mittelwert von $J_{3\beta,4}$ und $J_{3\beta,8}$ oder $J_{3\beta,6} = 1.0$; 3 β -H), 5.75 (br. dd, $J_{3\alpha,4} = 3.2$, $J_{3\beta,4} = 1.5$; 4-H).

 **$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) :**

$\delta = 14.2$ und 15.3 (C-6, C-8), 32.7 (C-7), 37.0 (C-5), 45.2 (C-3), 48.0 (C-2a), 53.4, 57.8 (C-1, C-2), 73.3 (C-7a), 109.12, 109.14, 109.4 und 111.5 ($4 \times \text{CN}$), 122.0 (C-4), 154.1 (C-4a).

Die Zuordnung ist durch ein C,H-COSY-Spektrum und ein protonengekoppeltes Spektrum gesichert.^[81]

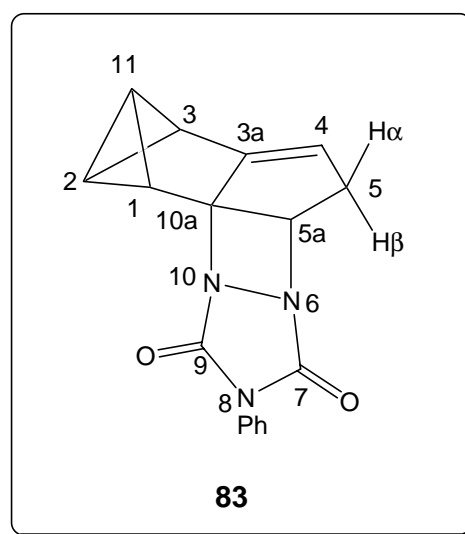
^{13}C -NMR (150.9 MHz, CDCl_3 , 223 K):

$\delta = 34.3$ (ddt, $^1J_{\text{C,H}} = 176$, $^3J_{\text{C,H}} = 11$, $^2J_{\text{C,H}} = 3$; C-6, C-8), 40.5 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 214$, $^2J_{\text{C,H}} = 4$; C-7 oder C-12), 47.7 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 144$; $^1J_{\text{C,H}} = 139$; C-11), 63.5 (dm, $^1J_{\text{C,H}} = 206$; C-7 oder C-12), 64.8 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 171$, $^3J_{\text{C,H}} = 9$; C-5, C-9), 124.6 (ddd, $^1J_{\text{C,H}} = 164$, $^3J_{\text{C,H}} = 8$, $^2J_{\text{C,H}} = 6$; *o*-C), 128.2 (dtm, $^1J_{\text{C,H}} = 163$, $^3J_{\text{C,H}} = 7$; *p*-C), 129.2 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 163$, $^3J_{\text{C,H}} = 7$; *m*-C), 130.8 (m; *ipso*-C), 155.1 (m; C-5a, C-8a), 158.9 (s, C=O).

Die Zuordnungen beruhen auf einem C,H-COSY-Spektrum.

83: **^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3):**

$\delta = 2.50$ (dtd, $J_{1,3} = 4.0$, $J_{2,3} = J_{3,11} = 1.8$, $J_{3,4} = 0.8$; 3-H), 2.55 (dt, $J_{1,3} = 4.0$, $J_{1,2}$ und $J_{1,11} = 1.5$ und 1.9 ; 1-H), 2.66 (ddd, $J_{5,5} = 15.0$, $J_{5,5a} = 7.1$, $J_{4,5} = 3.8$), 3.45 (br. dd, $J_{5,5} = 15.0$, $J_{5,5a} = 8.2$) (5-H₂), 2.78 (dt, $J_{2,11} = 8.5$, Mittelwert von $J_{1,11} = J_{3,11}$ oder $J_{1,2} = J_{2,3} = 1.8$), 2.84 (br. d, $J_{2,11} = 8.5$) (2-H, 11-H), 4.54 (dd, $J_{5,5a} = 8.2$, 7.1 ; 5a-H), 5.34 (br. d, $J_{4,5} = 3.8$; 4-H), 7.32 - 7.55 (m; Phenyl-H).

 **^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3):**

$\delta = 13.1$ und 13.3 (C-2, C-11), 32.9 (C-1), 38.4 (C-5), 39.9 (C-3), 57.8 (C-5a), 91.3 (C-10a), 115.6 (C-4), 125.0 (*o*-C), 128.0 (*p*-C), 129.1 (*m*-C), 131.5 (*ipso*-C), 151.7 und 152.7 (C=O), 155.6 (C-3a).

Die Zuordnungen werden durch ein H,H-COSY- und ein C,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt.

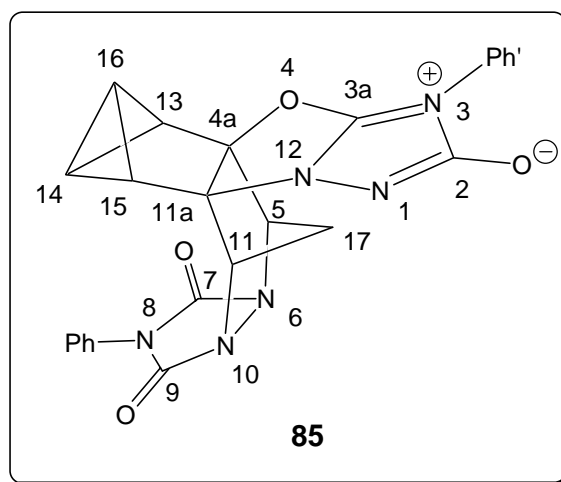
Versuch 20

Umsetzung von **9** mit zwei Äquivalenten 4-Phenyl-1,2,4-triazol-3,5(4*H*)-dion (PTAD): 4a,5, 11,11a-Tetrahydro-2-oxido-3,8-diphenyl-7*H*-4a,11a-[endo-2,endo-4]bicyclo[1.1.0]butano-5,11-methano-(oxazolo[3',2':2,3][1,2,4]triazolium)[4,5-*d*][1,2,4]triazolo[1,2-*a*]pyridazin-7,9-dion (**85**) und 2,3,5a,6,7,8,8a,9-Octahydro-8a-[tetrahydro-4-phenyl-3,5-dioxo-1,2,4-triazol-1-yl]-2-phenyl-6,7,8-metheno-5,9-methano-1*H*,5*H*-cyclopenta[*d*]-[1,2,4]-triazolo[1,2-*a*]pyridazin-1,3-dion (**88**)

Zur Lösung von 10.0 mg (86.1 μmol) **9** in [D]-Chloroform (1 ml) wurden bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 31.0 mg (176 μmol) PTAD gegeben und die Mischung wurde 2 h bei dieser Temperatur gerührt (die Farbe der Lösung hellte von rot nach orangerot auf). Ein sofort aufgenommenes Tieftemperatur-NMR-Spektrum (s.u.) steht im Einklang mit dem Vorliegen von **85** als weitüberwiegende Hauptkomponente und einigen Verunreinigungen. Nach Lagern über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zeigten bei Raumtemperatur aufgenommene NMR-Spektren das Vorliegen einer Nebenkomponente, wohl **88**, (Verhältnis **88** : **85** = 1 : 4). Nach einigen Tagen bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zeigten die Raumtemperatur-NMR-Spektren das Vorliegen von **88** als Hauptkomponente neben einigen Verunreinigungen an; **85** war vollständig verschwunden.

85: **$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 223 K):**

$\delta = 2.29$ (br. d, $J_{17,17} = 12.7$) und 2.71 (br. d, $J_{17,17} = 12.7$) (17- H_2), 2.75 (br. d, $J_{14,16} = 7.6$; 14-H oder 16-H), 2.81 (s) und 3.01 (s) (13-H, 15-H), 3.05 (br. d, $J_{14,16} = 7.6$; 15-H oder 17-H), 5.03 (s) und 5.26 (s) (5-H, 11-H), 7.34 - 7.60 (m, $2 \times \text{C}_6\text{H}_5$).

 **$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , 223 K):**

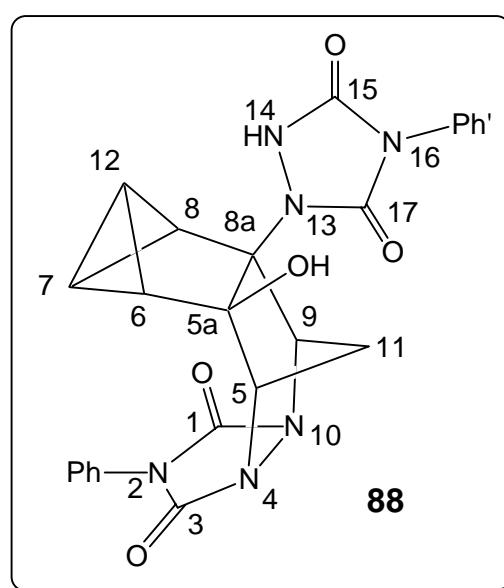
$\delta = 8.8$ (dm, $^1J_{\text{C,H}} = 227$) und 9.9 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 227$, $^3J_{\text{C,H}} = 3$) (C-14, C-16), 36.0 (ddm, $^1J_{\text{C,H}} = 177$, $^3J_{\text{C,H}} = 12$) und 36.5 (ddm, $^1J_{\text{C,H}} = 177$, $^3J_{\text{C,H}} = 12$) (C-13, C-15),

41.9 (t, $^1J_{C,H} = 141$; C-17), 60.4 (dd, $^1J_{C,H} = 164$, $J_{C,H} = 4$) und 60.7 (dd, $^1J_{C,H} = 164$, $J_{C,H} = 5$) (C-5, C-11), 83.0 (m) und 115.9 (m) ((C-4a; C-11a), 122.8 (dt, $^1J_{C,H} = 163$, $^3J_{C,H} = 5$; o' -C), 124.0 (dt, $^1J_{C,H} = 166$, $^3J_{C,H} = 6$; p' -C), 125.0 (ddd, $^1J_{C,H} = 163$, $^3J_{C,H} = 8$, $^3J_{C,H} = 6$; o -C), 129.37 und 129.41 (je dd, $^1J_{C,H} = 164$, $J_{C,H} = 8$; m -C, m' -C), 128.9 (dt, $^1J_{C,H} = 163$, $J_{C,H} = 8$; p -C), 130.1 und 130.5 (m; i -C, i' -C), 150.0 (s; C-2), 155.34 und 155.38 (s; C-7, C-9), 158.0 (s; C-3a). Wegen einiger zusätzlicher Signale (Verunreinigungen) gibt es für die Phenylgruppen und die C-Atome der Triazol-Einheiten alternative Zuordnungsmöglichkeiten

88:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 2.24$ (br. d, $J_{11,11} = 12.5$; 11-H_{anti} oder 11-H_{syn}), 2.49-2.52 (m, 2 H), 2.57 (dt, $J_{6,8} = 4.2$, $\underline{J} = 1.8$) (6- oder 8-H), 2.71 (m, 1 H), 2.98 (br. d, $J_{11,11} = 12.5$; 11-H_{anti} oder 11-H_{syn}), 7.00 (tt, p -H), 7.18 („t“, m -H) und 7.23 („dd“, o -H) (1 Phenylgruppe), 7.39 („tt“, p -H), 7.46 („t“, m -H) und 7.49 („dd“, o -H) (1 Phenylgruppe), 7.58 oder 7.81 (jeweils br. s; N-H).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 7.3$ (d, $^1J_{C,H} = 224$) und 8.3 (dd, $^1J_{C,H} = 226$, $^2J_{C,H} = 3$) (C-7, C-12), 36.2 (ddm, $^1J_{C,H} = 175$, $^3J_{C,H} = 13$) und 36.6 (ddm, $^1J_{C,H} = 174$, $^3J_{C,H} = 13$) (C-6, C-8), 41.9 (t, $^1J_{C,H} = 141$; C-11), 61.1 (ddd, $^1J_{C,H} = 164$, $J_{C,H} = 6$, $J_{C,H} = 3$) und 61.6 (ddd, $^1J_{C,H} = 165$, $J_{C,H} = 8$, $J_{C,H} = 2$) (C-5, C-9), 79.6 (quint, $J_{C,H} = 5$) und 96.7 (m) (C-5a, C-8a), 119.8 (dm, $^1J_{C,H} = 163$; o' -C), 123.9 (dm, $^1J_{C,H} = 163$; p' -C), 125.1 (ddd, $^1J_{C,H} = 164$, $^3J_{C,H} = 8$, $^3J_{C,H} = 4$; o -C), 128.5 (dm, $^1J_{C,H} = 162$; p' -C), 129.0 (dd, $^1J_{C,H} = 162$, $^3J_{C,H} = 8$; m' -C), 129.3 (dd, $^1J_{C,H} = 163$, $^3J_{C,H} = 7$; m -C), 131.3 (t, $^1J_{C,H} = 7$, i -C), 137.4 (t, $J_{C,H} = 9$; i' -C), 154.7 (d, $^2J_{C,H} = 7$; C-15), 155.1 (s) und 155.2 (s) (C-1, C-3), 157.0 (s; C-17).

Versuch 21

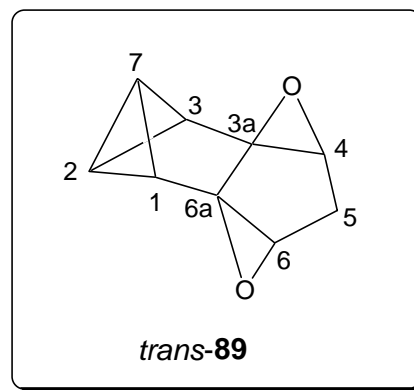
Reaktion von **9** mit Dimethyldioxiran: *cis*- und *trans*-3a,4:6,6a-Diepoxyperhydro- - 1,2,3-methenopentalen (**89**)

Zu einer Lösung von 12.0 mg (103 μ mol) **9** in Dichlormethan (1 ml) wurden bei 0 °C 239 μ mol (2.9 ml einer 0.08 M Lösung in Aceton) Dimethyldioxiran^[191] getropft. Nach 1 h Rühren unter Kühlung mit einem Eisbad wurden die Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Man erhielt 12.3 mg (81%) eines 35 : 65 - Gemischs von *cis*-**89** und *trans*-**89**. Eine Reinigung mißlang aufgrund der Empfindlichkeit der Substanzen.

trans-**89** :

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) :

δ = 2.24 (pseudo-t, Linienabstand 1.0; 5-H₂),
2.34 (t, $J_{1,2} = J_{1,7} = J_{2,3} = J_{3,7} = 1.8$; 1-H, 3-H),
3.12 (t, $J_{1,2} = J_{1,7} = J_{2,3} = J_{3,7} = 1.8$; 2-H, 7-H),
3.79 (pseudo-t, Linienabstand 1.0; 4-H, 6-H).

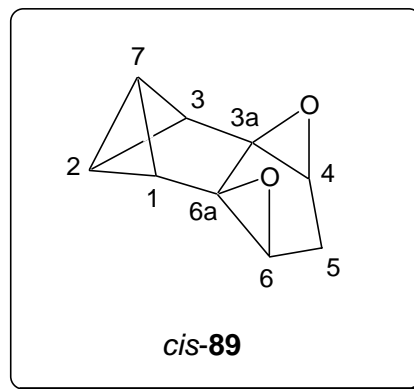
**¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) :**

δ = 9.7 (dd, $^1J_{C,H} = 224$, $^3J_{C,H} = 4$; C-2, C-7), 30.6 (dm, $^1J_{C,H} = 177$; C-1, C-3), 39.3 (tt, $^1J_{C,H} = 131$, $^2J_{C,H} = 9$; C-5), 56.9 (dq, $^1J_{C,H} = 191$, $^2J_{C,H}$ und $^3J_{C,H} = 4$; C-4, C-6), 83.0 (C-3a, C-6a).

cis-**89** :

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) :

δ = 1.78 (dt, $J_{5\alpha,5\beta} = 16.7$, $J_{4,5\beta} = J_{5\beta,6} = 3.0$; 5-H _{β}), 2.14 (dd, $J_{1,7} = J_{3,7}$ und $J_{1,2} = J_{1,7} = 1.5$, 2.3; 1-H, 3-H), 2.19 (d, $J_{5\alpha,5\beta} = 16.7$; 5-H _{α}), 2.69 (dt, $J_{2,7} = 8.1$, $J_{1,2} = J_{2,3}$ oder $J_{1,7} = J_{3,7} = 2.3$), 3.10 (dt, $J_{2,7} = 8.1$, $J_{1,2} = J_{2,3}$ oder $J_{1,7} = J_{3,7} = 1.5$) (2-H, 7-H), 3.71 (d, $J_{4,5\beta} = J_{5\beta,6} = 3.0$; 4-H, 6-H).



^{13}C -NMR(100.6 MHz, CDCl_3) :

$\delta = 3.7$ (d; C-7), 13.6 (d; C-2), 29.7 (d; C-1,C-3), 31.9 (t; C-5), 64.3 (d; C-4, C-6a), 74.0 (C-3a, C-6a).

Für die Auswertung des gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrums war die Signalintensität zu gering. Die Zuordnungen werden durch ein C,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt.

Versuch 22

Photooxygenierung von **9**: 4,5,6,7,8,9-Hexahydro-3,9-methano-5,6,7-metheno-3*H*-1,2-dioxin-4,9-dion (**91**) und 4,5,6,7-Tetrahydro-1,4-methano-5,6,7-metheno-1*H*-cyclopenta[*d*][1,2]dioxin (**90**)

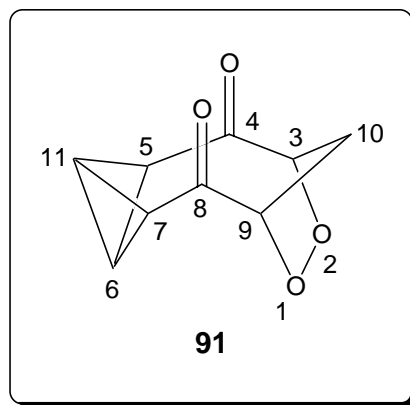
Eine Lösung von 15.0 mg (129 μmol) **9** und ein Kristall Perfluortetraphenylporphin in CDCl_3 (1 ml) wurde 1.5 h lang bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ (Badtemperatur) mit einer Natriumdampflampe (800 W) belichtet, während ein stetiger Sauerstoffstrom durch die Mischung geleitet wurde. Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ wurden dann NMR-spektroskopisch das *cis*-Enol von Malondialdehyd (**92**), Tricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan-3,4-dion (**11**) und das bisher nicht bekannte **91** nachgewiesen, und zwar bei verschiedenen Experimenten im Verhältnis 1.0 : 1.4 : 1.4. Die Ausbeuten wurden in einem Fall gegen Pentachlorbenzol als internem Standard bestimmt: es ergaben sich für **11** 16%, für **92** 10% und für **91** 14% Ausbeute.

Nach einer Verkürzung der Reaktionszeit auf 30 min wiesen die NMR-Spektren bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ **9**, Spuren von **11** und **91** sowie als Hauptprodukt **90** auf.

Belichtete man die Mischung 30 min lang in Gegenwart von 25.0 mg (113 μmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-kresol, so entstanden **92**, **11**, **91** und **90** im Verhältnis 5.7 : 3.3 : 6.0 : 1.0. Nach einer Verkürzung der Reaktionszeit auf 30 min wiesen die NMR-Spektren bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ auf **90** als Hauptprodukt hin. Das Verhältnis von **9**, **92**, **11**, **91** sowie **90** betrug 1.0 : 1.1 : 1.5 : 2.1 : 3.1.

91 : **$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 233 K) :**

$\delta = 2.69$ (dt, $J_{6,11} = 8.9$, $J = 4.0$; 6-H oder 11-H),
 2.89 (m, 5-H, 7-H, 6-H oder 11-H), 3.03 (d, $J_{10,10} = 12.6$),
 3.27 (dt, $J_{10,10} = 12.3$, $J_{3,10} = J_{9,10} = 9.1$)
 (10-H₂), 4.85 (br. d, $J_{3,10} = J_{9,10} = 8.9$; 3-H, 9-H).

 **$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 293 K):**

$\delta = 2.67$ (dt, $J_{6,11} = 9.1$, $J = 4.0$), 2.84 (dt, $J_{6,11} = 9.1$, $J = 2.5$) (6-H, 11-H), 2.83 (m,
 5-H, 7-H), 3.00 (d, $J_{10,10} = 12.6$), 3.21 (dt, $J_{10,10} = 12.3$, $J_{3,10} = J_{9,10} = 8.9$), (10-H₂),
 4.78 (br. d, $J_{3,10} = J_{9,10} = 8.9$; 3-H, 9-H).

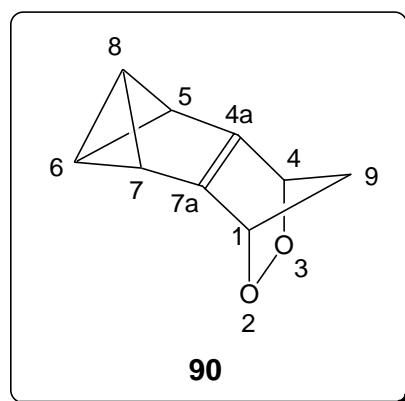
 $^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , 233 K) :

$\delta = 12.0$ (dm, $^1J_{\text{C,H}} = 216$) und 16.5 (dm, $^1J_{\text{C,H}} = 213$) (C-6, C-11), 48.4 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 155$,
 $J_{\text{C,H}} = 15$; C-5, C-7), 50.3 (t, $^1J_{\text{C,H}} = 142$; C-10), 82.6 (dt, $^1J_{\text{C,H}} = 156$, $^2J_{\text{C,H}} = 5$;
 C-3, C-9), 213.4 (d, $^2J_{\text{C,H}} = 7$; C-4, C-8).

Die Zuordnungen werden durch ein H,H-COSY- und ein C,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt.

90 : **$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 233 K) :**

$\delta = 2.10$ (dt, $J_{9,9} = 9.2$, $J_{1,9} = J_{4,9} = 2.2$), 2.19 (dt,
 $J_{9,9} = 9.1$, $J_{1,9} = J_{4,9} = 0.7$) (9-H₂), 2.22 (dd, $J = 1.9$,
 1.0; 5-H, 7-H), 4.04 (dt, $J_{6,8} = 10.8$, $J_{5,6} = J_{6,7}$
 oder $J_{5,8} = J_{7,8} = 1.9$), 4.38 (dt, $J_{6,8} = 10.7$, $J_{5,6} = J_{6,7}$
 oder $J_{5,8} = J_{7,8} = 1.0$) (6-H, 8-H), 5.42 (br. d,
 $J_{1,9} = J_{4,9} = 2.2$; 1-H, 4-H).



^{13}C -NMR (150.9 MHz, CDCl_3 , 233 K) :

$\delta = 33.9$ (ddm, $^1J_{\text{C,H}} = 172$, $^3J_{\text{C,H}} = 9$; C-5, C-7), 37.9 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 212$, $^2J_{\text{C,H}} = 4$; C-6), 51.6 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 142$, $^1J_{\text{C,H}} = 139$; C-9), 63.4 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 205$, $^2J_{\text{C,H}} = 3$; C-8), 82.4 (d, $^1J_{\text{C,H}} = 168$; C-1, C-4), 158.2 (C-4a, C-7a).

Versuch 23

Versuch zur Oxidation von **80** mit Luftsauerstoff

Durch eine wie in **V18** erhaltene Lösung von **80** wurde 5 h lang unter Lichtausschluss bei -40 °C Sauerstoff geleitet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) aufgenommen, das lediglich das Vorliegen von **81** anzeigte.

Versuch 24

Versuch zur Oxidation von **80** mit Dimethyldioxiran

Unter Stickstoffatmosphäre wurde zur Lösung von 10.0 mg (86.0 μmol) **9** in Dichlormethan (2 ml) bei -40 °C eine Lösung von 11.0 mg (86.0 μmol) TCNE in Dichlormethan (3 ml) getropft und die Mischung 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Man tropfte nun 172 μmol (2.86 ml einer 0.06 M Lösung in Aceton) Dimethyldioxiran^[191] zu und ließ weitere 5 h bei -50 °C rühren. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) aufgenommen, das lediglich das Vorliegen von **81** anzeigte. Ein Versuch, das Addukt von 10.0 mg (86.0 μmol) **9** und 11.0 mg (86.0 μmol) TCNE mit 100 μmol (0.87 ml einer 0.115 M Lösung in Dichlormethan) Dimethyldioxiran in Dichlormethan^[192] unter gleichen Bedingungen zu oxidieren führte zu demselben Ergebnis.

Versuch 25

Reduktion von (3 α ,4 α ,7 α ,7 α)-3a,7a-Bis(phenylsulfonyl)-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1,2,3-metheno-1*H*-inden (**98**) mit Natriumamalgam

Zur Lösung von 70 mg (165 μmol) **98** in 4 ml wasserfreiem THF bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ gab man 1 ml wasserfreies Methanol und anschließend 500 mg 3proz. Natriumamalgam. Man rührte 6 h bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel bei $-40\text{ }^\circ\text{C}/0.01\text{ mbar}$ versetzte man den Rückstand mit vorgekühltem PE 30/50. Nach Abdekantieren vom Unlöslichen wurde das Lösungsmittel bei $-40\text{ }^\circ\text{C}/0.01\text{ mbar}$ abdestilliert und der Rückstand in [D]Chloroform aufgenommen. Nach Lagern über Nacht bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Tieftemperatur-NMR-Spektrum (223 K) aufgenommen. Es ergab sich ein 0.8 : 1.0 : 1.0 - Gemisch von **98**, **101** und **103**, das nicht weiter gereinigt wurde.

Versuch 26

Reduktion von (3 α ,4 α ,7 α ,7 α)-3a,7a-Bis(phenylsulfonyl)-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-1,2,3-metheno-1*H*-inden (**98**) mit Natrium in flüssigem Ammoniak.

Zu 20 ml flüssigem Ammoniak gab man bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 20.0 mg (868 μmol) Natrium. Nach dessen Auflösen gab man unter Rühren 80.0 mg (188 μmol) pulveriges **98** zu, wobei sich die Mischung lokal rapide entfärbte. Man rührte noch 30 min und gab dann sehr vorsichtig Ammoniumchlorid zu, bis die Lösung farblos war. Das Ammoniak wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ i. Vak. (Wasserstrahlpumpe) abdestilliert. Man löste den Rückstand in vorgekühltem [D]Chloroform und nahm sofort Tieftemperatur-NMR-Spektren (223 K) auf. Diese zeigten das Vorliegen eines komplexen Gemisches an. Hauptkomponente war **104**.^[119] Neben diesen Signalen waren noch die von **98** (Intensität 20% der von **104**) und die eines weiteren Produkts (intensität ebenfalls 20% derjenigen von **104**), AA'BB'-System bei $\delta = 7.05$ und 7.15) charakteristisch. Die NMR-Probe und der Rückstand wurden nach dem Aufwärmen auf Raumtemperatur vereinigt; das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde mit PE extrahiert und der Extrakt über basisches Aluminiumoxid (Akt. IV) filtriert. Ein zweites Eluat wurde durch Waschen der Säule mit Dichlormethan erhalten. Die Dichlormethan-Fraktion enthielt hauptsächlich (4 mg) **98**, die PE-Fraktion (6 mg) enthielt **104** und das oben genannte weitere Produkt.

Versuch 27

1,2,3-Trihydro-5-deutero-1,2,3-methenopentalen (**9a**) und 1,2,3-Trihydro-5-dideutero-1,2,3-methenopentalen (**9b**)

In einem NMR-Rohr wurden zur Lösung von 15 mg (130 μmol) **9** in $[\text{D}_4]$ -Methanol (0.7 ml) 15 mg (278 μmol) Natriummethoxid gegeben. Man ließ das Rohr bei Raumtemperatur 12 h stehen. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte keine Veränderung. Anschließend wurde 2 h auf 50 °C erhitzt. Die Lösung wurde in Wasser (5 ml) eingegossen und die wässrige Lösung mit PE (3 x 5 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (3 x 10 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei 0 °C i. Vak. abdestilliert. Man erhielt 15 mg eines 1.0 : 2.5 : 1.5 - Gemischs von **9**, **9a** und **9b** (Verhältnisse ermittelt aus dem Signal für 5-H₂, 5-H und dem gemeinsamen Signal für 2-H, 7-H).

 ^1H -NMR (600.1 MHz, CDCl_3):**9a:**

$\delta = 2.57$ (t, $J_{1,7} = J_{3,7} = J_{1,2} = J_{2,3} = 1.7$; 1-H, 3-H), 3.334 (pseudo-q, Linienabstand 1.7, 2-H, 7-H) 3.37 (t von pseudo-quintett, $J_{5\text{D},5\text{H}} \approx 3.4$, * Linienabstand des quint = 1.7; 5-H), 5.541 (br. d, $J_{4,5} = 1.7$; 4-H, 6-H).

*Abgeschätzt aus der Linienbreite des Signals.

9b:

$\delta = 2.57$ (1-H, 3-H, gemeinsam mit 1-H, 3-H von **9a** und **9**), 5.537 (s; 4-H, 6-H). Signal von 2-H, 7-H verdeckt durch Signale von **9a**.

Versuch 28

Versuch zur Darstellung des Diphenylfulvens von **9**

Zur Lösung von 20.0 mg (172 μmol) **9** und 31.0 mg (170 μmol) Benzophenon in wasserfreiem Methanol (2 ml) wurden 11.0 mg (204 μmol) Natriummethoxid gegeben und die Mischung wurde unter Rückfluß erhitzt. Der Verlauf wurde mit

DC (Aluminiumoxid, PE, $R_F(\mathbf{9}) = 0.80$) kontrolliert. Nach 6 h wurde mit Wasser (10 ml) verdünnt und die Mischung mit Diethylether (3 x 10 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) zeigte nur **9** und Benzophenon, ein neues Produkt war nicht entstanden.

Versuch 29

Versuch zur Silylierung von **9** mit Trimethylsilylchlorid und verschiedenen Basen

Zur Lösung von 20.0 mg (172 μmol) **9** und 32.0 mg (320 μmol , 44.0 μl) wasserfreiem Triethylamin in wasserfreiem Dichlormethan (2 ml) wurden 24.0 mg (220 μmol , 27.0 μl) Trimethylsilylchlorid (von Chinolin abdestilliert) zugetropft und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Ein nach 6 h aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200.1 MHz, CDCl_3) zeigte keine Veränderung. Man wiederholte den Versuch und ersetzte Triethylamin durch Natriumhydrid. Es ergab sich keine Verbesserung bezüglich des Umsatzes.

Versuch 30

Versuch zur Erzeugung des freien Anions von **9**

Zur Lösung von 15 mg (130 μmol) **9** in 2 ml wasserfreiem Cyclopentan tropfte man 142 μmol (70.0 μl einer 2.0 M Lösung in Cyclopentan) Butyllithium bei -40°C . Man ließ auf Raumtemperatur auftauen und rührte die farblose Mischung 2 h bei dieser Temperatur. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand wurde unter Schutzgasatmosphäre mit 1 ml $[\text{D}_8]\text{THF}$ gelöst (rote Lösung). Die Mischung wurde unter Schutzgasatmosphäre in ein am Kolben angeschmolzenes NMR-Rohr (ohne Fritte) dekantiert und das NMR-Rohr wurde abgeschmolzen. Die sofort aufgenommenen NMR-Spektren wiesen große Mengen an Verunreinigungen aus Butyllithium, aber auch die Signale des Indenyl-Anions auf. Im $^1\text{H-NMR}$ traten im Bereich der für Cyclopentadienyl-Anionen charakteristischen chemischen Verschiebungen drei Paare von Signalen im Intensitätsverhältnis von ca. 1:2 auf, die möglicherweise auf das Vorliegen von Anionen von **9** hindeuten.

Das Verhältnis der Signalintensitäten des Indenyl-Anions zu denen dieser Signale betrug ca. 1:0.75. Das ^{13}C -NMR weist ebenfalls Signale im für Cyclopentdienide typischen Bereich auf. Die intensiven Banden der Verunreinigungen ließen eine weitere Interpretation nicht zu. Mischte man **9** und Butyllithium bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ in $[\text{D}_8]\text{THF}$ und spektroskopierte bei dieser Temperatur ohne vorheriges Erwärmen, so war **9** unverändert zu beobachten.

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3) :

$\delta = 5.43$ (t, $J = 3$ Hz, 1 H), 5.41 (t, $J = 3$ Hz, 2 H), 5.35 (br. s, 1 H), 5.32 (br. s, 2 H), 5.27 (br. s, 1H), 5.21 (br. s, 2 H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) :

128.5, 127.9, 127.6, 103.9, 103.4, 96.3, 95.6, 94.9, 94.5, 43.7, 42.0, 36.6 und möglicherweise 42.0 und 65.0 (sehr breite Signale).

Versuch 31

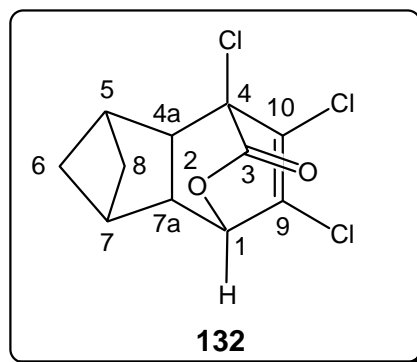
4,5,6-Trichlor-2,3,3a,7a-tetrahydro-1,3-methano-1*H*-inden (**134**) und 4,9,10-Trichlor-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1,4-etheno-5,7-methano-cyclopenta[*c*]pyran-3-(1*H*)-on (**132**)

Eine Lösung von 1.00 g (12.5 mmol) **105** und 2.30 g (11.5 mmol) **130**^[193] in Diethylether (70 ml) wurde im Autoklaven 7 d bei $90\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand, bestehend aus einem 1 : 3 - Gemisch aus **132** und **134**, wurde in PE aufgenommen, die Lösung wurde über basisches Aluminiumoxid (Akt. III) filtriert und die Säule mit PE (3 x 20 ml) nachgewaschen. Anschließend wurde die Säule mit MTBE (3 x 20 ml) gespült. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. abdestilliert. Die PE-Fraktion enthielt 1.28 g (47%) **134** als farbloses Öl, die MTBE-Fraktion enthielt durch **130** geringfügig verunreinigte 552 mg (17%) **132** als farblose Kristalle.

Versuche, durch Blitzchromatographie (50 g Kieselgel, PE:MTBE 8:1) analysenreines **132** zu erhalten, schlugen fehl.

132 :**¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):**

$\delta = 1.20$ (ddd, $J_{6\text{syn},8\text{syn}} = 10.9$, $J_{6\text{syn},6\text{anti}} = 7.0$, $J_{6\text{syn},8\text{anti}} = 1.2$; 6-H_{syn}), 1.57 (dtq, $J_{8\text{syn},8\text{anti}} = 9.5$, $J_{7,8\text{anti}} = J_{5,8\text{anti}} = 2.4$, $J_{6\text{syn},8\text{anti}} = J_{7\text{a},8\text{anti}} = J_{4\text{a},8\text{anti}} = 1.2$; 8-H_{anti}), 1.75 (dd, $J_{6\text{syn},8\text{syn}} = 10.9$, $J_{8\text{syn},8\text{anti}} = 9.5$; 8-H_{syn}), 1.96 (dt, $J_{6\text{anti},6\text{syn}} = 7.0$, $J_{5,6\text{anti}} = J_{6\text{anti},7} = 2.8$; 6-H_{anti}), 2.62 - 2.75 (m; 5-H, 7-H, 7a-H), 2.88 (br. d, $J_{4\text{a},7\text{a}} = 9.3$; 4a-H), 5.24 (dd, $J = 0.6, 1.6$; 1-H).

**¹³C-NMR (62.9 MHz, CDCl₃):**

$\delta = 30.1$ (C-8), $40.6, 42.5$ (C-5, C-7), 46.0 (C-6), 46.1 (C-7a), 51.7 (C-4a), 72.5 (C-4), 81.5 (C-1), für die ungesättigten C-Atome (C-3, C-9, C-10 ist eine Zuordnung nicht möglich, da die vorhandenen Signale ($\delta = 131.4, 144.6, 150.7, 167.1$) auch von der Verunreinigung stammen könnten.

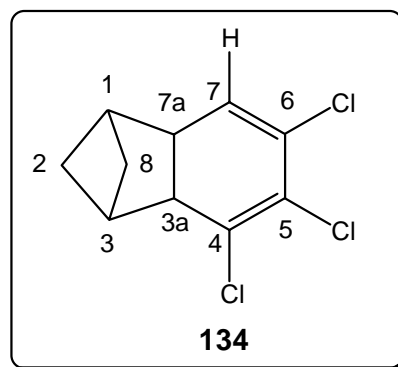
Die Zuordnungen der Signale werden durch ein C,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt.

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 282, 280, 278 (0.05, 0.14, 0.15) [M⁺], 236 (5), 234 (5), 195 (22), 193 (23), 182 (12), 180 (12), 80 (45), 79 (23), 54 (100), 39 (14).

134 :**¹H-NMR (250.1 MHz, CDCl₃):**

$\delta = 0.86$ (dd, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = 10.1$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = 7.2$; 2-H_{syn}), 1.35 (dd, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = 10.1$, $J_{8\text{syn},8\text{anti}} = 7.9$; 8-H_{syn}), 1.57 (dt, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = 7.2$, $J_{1,2\text{anti}} = J_{2\text{anti},3} = 2.8$; 2-H_{anti}), 1.59 (dtt, $J_{8\text{syn},8\text{anti}} = 8.0$, $J_{1,8\text{anti}} = J_{3,8\text{anti}} = 2.8$, $J_{4\text{a},8\text{anti}} = J_{7\text{a},8\text{anti}} = 1.4$; 8-H_{anti}), 2.58 (dtd, $J_{1,3} = 7.0$, $J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.7$, $J_{3,3\text{a}} = 1.4$; 3-H), 2.87 (dtdd, $J_{1,3} = 7.0$, $J_{1,2\text{anti}} =$



$J_{1,8\text{anti}} = 2.8$, $J_{1,7a} = J_{1,3a} = 1.4$, $J_{1,7} = 0.8$; 1-H), 2.99 (ddt, $J_{3a,7a} = 11.7$, $J_{7a,7} = 4.4$, $J_{1,7a} = J_{7a,8\text{anti}} = 1.4$; 7a-H), 3.10 (dt, $J_{3a,7a} = 11.7$, $J_{3,3a} = J_{3a,8\text{anti}} = 1.4$; 3a-H), 5.94 (dd, $J_{7a,7} = 4.4$, $J_{1,7} = 0.8$; 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3):

$\delta = 33.2$ (C-8), 35.7 (C-2), 41.7 (C-7a), 46.7 (C-1), 46.9 (C-3a), 47.2 (C-3), 126.4 (C-7), 124.2, 126.2, 134.2 (C-4, C-5, C-6).

Die Zuordnungen der Signale werden durch ein C,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt. Die Zuordnungen für 1-H, 3-H und ebenso C-1, C-3 sind vertauschbar.

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 2982$ (s), 2947 (s), 2909 (s), 2879 (s), 1624 (s), 1586 (s), 1472 (w), 1441 (m), 1337 (w), 1323 (w), 1304 (s), 1286 (m), 1254 (s), 1224 (w), 1210 (m), 1179 (s), 1152 (s), 1098 (s), 1061 (s), 1009 (m), 984 (m), 921 (m), 876 (m), 840 (s), 816 (s), 768 (s), 733 (m).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 240, 238, 236, 234 (0.4, 4, 7, 8) [M^+], 199, 197, 195, 193 (2, 10, 27, 29), 186, 184, 182, 180 (1, 4, 11, 12), 129 (6), 128 (8), 127 (6), 54 (100), 53 (6), 51 (7), 39 (15).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_3$ (235.5)	Ber.	C 50.99	H 3.85
	Gef.	C 51.03	H 4.11

Versuch 32

4,5,6,7-Tetrachlor-2,3,3a,7a-tetrahydro-1,3-methano-1*H*-inden (**135**) und 1,4,9,10-Tetrachlor-4,4a,5,6,7,7a-hexahydro-1,4-etheno-5,7-methanocyclopenta[*c*]pyran-3-(1*H*)-on (**133**)

Eine Lösung von 1.00 g (12.5 mmol) **105** und 2.92 g (12.5 mmol) **131** in Diethylether (60 ml) wurde im Autoklaven 7 d bei 90 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde in PE (20 ml)

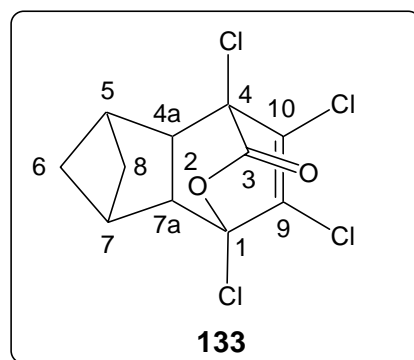
aufgenommen, über eine Säule mit basischem Aluminiumoxid (Akt. III) filtriert und die Säule mit PE (3 x 10 ml) nachgewaschen. Man erhielt nach erneuter Säulenfiltration dieses Eluats (20 g Kieselgel, PE, $R_F = 0.95$) 1.23 g (36%) **135** als farbloses Öl. Anschließend wurde die erste Säule mit MTBE (3 x 30 ml) gewaschen. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. abdestilliert. Man erhielt ein Gemisch aus **131** und **133**, das durch Blitzchromatographie (20 g Kieselgel, PE:MTBE 30:1) getrennt wurde. Man erhielt 556 mg (14%, $R_F = 0.43$) **133** als weiße Kristalle.

In einem zweiten Versuch wurden 2.00 g (25.0 mmol) **105** mit 5.85 g (25.0 mmol) **131** umgesetzt und 10 d bei 95 °C gerührt. Nach Filtration der PE-Lösung über basisches Aluminiumoxid (Akt. III), Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation des erhaltenen Rückstands aus Pentan bei -35 °C erhielt man 3.05 g (45%) **135** als farblose Quader vom Schmp. 75–77 °C. **131** konnte nicht mehr beobachtet werden.

133 :

¹H-NMR (200.1 MHz, CDCl₃):

$\delta = 1.21$ (ddd, $J_{6\text{syn},8\text{syn}} = 10.9$, $J_{6\text{syn},6\text{anti}} = 7.1$, $J_{6\text{syn},8\text{anti}} = 1.2$; 6-H_{syn}), 1.63 (dtq, $J_{8\text{anti},8\text{syn}} = 9.8$, $J_{5,8\text{anti}} = J_{7,8\text{anti}} = 2.6$, $J_{4a,8\text{anti}} = J_{7a,8\text{anti}} = J_{6\text{syn},8\text{anti}} = 1.2$; 8-H_{anti}), 1.84 (dd, $J_{6\text{syn},8\text{syn}} = 10.9$, $J_{8\text{anti},8\text{syn}} = 9.8$; 8-H_{syn}), 2.01 (dt, $J_{6\text{syn},6\text{anti}} = 7.1$, $J_{5,6\text{anti}} = J_{6\text{anti},7} = 2.6$; 6-H_{anti}), 2.74 (dtd, $J_{5,7} = 6.8$, $J_{7,8\text{anti}} = J_{6\text{anti},7} = 2.6$, $J_{7,7a} = 1.3$; 7-H), 2.86 (dtd, $J_{5,7} = 6.8$, $J_{5,6\text{anti}} = J_{5,8\text{anti}} = 2.6$, $J_{4a,5} = 1.2$; 5-H), 2.88 (dt, $J_{4a,7a} = 9.3$ Hz, $J_{4a,8\text{anti}} = J_{4a,5} = 1.2$; 4a-H), 2.94 (dt, $J_{4a,7a} = 9.3$, $J_{7a,8\text{anti}} = J_{7a,7} = 1.2$; 7a-H).



Die Zuordnung für 4a-H und 7a-H sowie 5-H und 7-H ist vertauschbar.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃):

$\delta = 30.2$ (C-8), 41.0 (C-5), 41.9 (C-7), 45.2 (C-6), 53.0 und 54.2 (C-4a, C-7a), 71.7 (C-4), 99.6 (C-1), 132.7 und 133.6 (C-9, C-10), 164.1 (C-3).

Die Zuordnungen der Signale werden durch ein C,H-COSY-NMR- und ein H,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2988 (s), 2930 (s), 1788 (s), 1592 (m), 1262 (s), 1173 (m), 1086 (s), 1058 (s), 970 (s), 871 (m), 803 (m), 783 (w).

MS (EI, 70 eV):

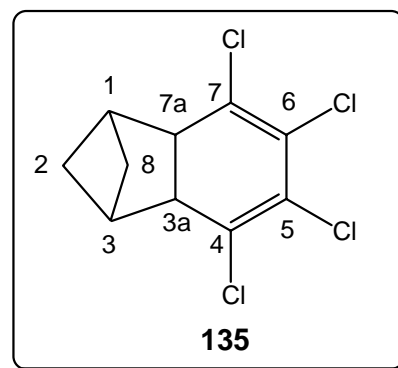
m/z (%) = 316, 314, 312 (0.5, 0.9, 0.7) [M^+], 229 (10), 149 (12), 81 (17), 80 (33), 79 (35), 77 (11), 71 (12), 68 (31), 67 (19), 57 (18), 55 (15), 54 (100), 53 (10), 41 (17), 39 (20).

$C_{11}H_8Cl_4O_2$ (314.0)	Ber.	C 40.65	H 3.35
	Gef.	C 42.08	H 2.57

135 :

1H -NMR (600.1 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.96 (dd, $J_{2syn,8syn} = 10.1$, $J_{2syn,2anti} = 7.4$; 2- H_{syn}), 1.33 (dd, $J_{2syn,8syn} = 10.1$, $J_{8syn,8anti} = 8.2$; 8- H_{syn}), 1.62 (dt, $J_{8syn,8anti} = 8.2$, $J_{1,8anti} = J_{3,8anti} = 2.6$, $J_{3a,8anti} = J_{7a,8anti} = 1.3$; 8- H_{anti}), 1.68 (dt, $J_{2syn,2anti} = 7.4$, $J_{1,2anti} = J_{2anti,3} = 3.0$; 2- H_{anti}), 2.93 (t; Mittelwert von $J_{1,2anti}$, $J_{1,8anti}$, $J_{2anti,3}$ und $J_{3,8anti} = 2.8$; 1-H, 3-H), 3.21 (br. s; 3a-H, 7a-H).



Die Zuordnung wird durch ein H,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt.

^{13}C -NMR (150.9 MHz, $CDCl_3$):

δ = 33.3 (C-8), 36.2 (C-2), 47.5 (C-1, C-3), 48.1 (C-3a, C-7a), 123.7 (C-5, C-6), 132.4 (C-4, C-7).

Die Zuordnungen der Signale werden durch ein C,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2976 (s), 1612 (s), 1437 (w), 1343 (w), 1249 (w), 1210 (m), 1173 (w), 1111 (s), 1061 (w), 1020 (w), 791 (w), 758 (w), 673 (w), 643 (w).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 274, 272, 270, 268 (0.6, 3, 8, 5) [M^+], 231 (13), 229 (25), 227 (20), 216 (11), 198, 200, 202 (3, 1, 0.3), 54 (100), 39 (19).

$C_{10}H_8Cl_4$ (270.0)	Ber.	C 44.49	H 2.99
	Gef.	C 44.05	H 3.11

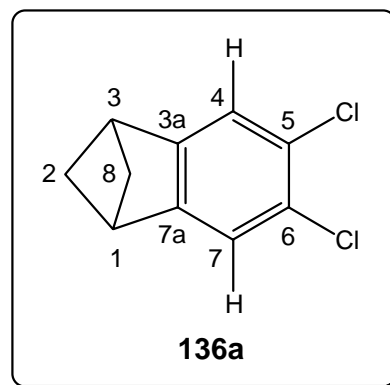
Versuch 33

5,6-Dichlor-2,3-dihydro-1,3-methano-1*H*-inden (**136a**) und 4,6-Dichlor-2,3-dihydro-1,3-methano-1*H*-inden (**136b**)

680 mg (6.06 mmol) Kalium-*tert*-butoxid wurden in wasserfreiem DMSO (20 ml) gelöst und zu 500 mg (2.12 mmol) **134** in wasserfreiem DMSO (10 ml) getropft. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur 2 h gerührt und anschließend auf Eis (200 ml) gegossen. Die braune Flüssigkeit wurde mit Cyclohexan (4 x 60 ml) extrahiert. Von Unlöslichem wurde durch Celite abfiltriert, und der Filtrückstand mit Cyclohexan (3 x 20 ml) nachgewaschen. Die organische Phase wurde mit Wasser (5 x 50 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Ein NMR-Spektrum des Rückstandes belegte das Vorliegen eines 5 : 1 - Gemisches aus **136a** und **136b**, das durch Blitzchromatographie (35 g Kieselgel, PE) getrennt wurde. Man erhielt 44.0 mg (10%, $R_F = 0.88$) **136b** als farbloses Öl und 218 mg (52%, $R_F = 0.81$) **136a** als farblosen Feststoff mit Schmp. 34-35 °C.

136a : **$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3):**

$\delta = 2.30$ (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -10.1$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -6.1$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.6$; 2- H_{syn} , 8- H_{syn}),
 2.77 (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -10.1$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -6.1$, $J_{1,2\text{anti}} = J_{1,8\text{anti}} = J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.6$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.6$; 2- H_{anti} , 8- H_{anti}),
 3.16 (t, $J_{1,2\text{anti}} = J_{1,8\text{anti}} = J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.6$; 1-H, 3-H),
 7.22 (s; 4-H, 7-H).

 **$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3):**

$\delta = 45.4$ (C-1, C-3), 62.6 (C-2, C-8), 121.2 (C-4, C-7), 126.8 (C-5, C-6), 153.0 (C-3a, C-7a).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2999, 2939, 2880, 1581$ (m), 1433 (s), 1360 (m), 1342 (m), 1251 (m), 1237 (m), 1188 (m), 1173 (m), 1128 (s), 1096 (s), 1041 (s), 896 (m), 876 (s), 855 (m), 761 (m), 653 (s), 544 (s), 494 (m).

MS (EI, 70 eV):

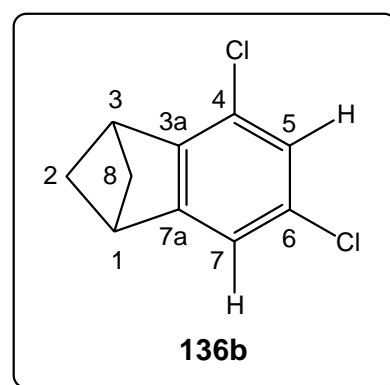
m/z (%) = 202, 200, 198 (4, 23, 40) [M^+], 187, 185, 183 (1, 7, 11), 165 (30), 164 (22), 163 (100), 162 (42), 150, 129 (10), 128 (85), 75 (10), 74 (10), 63 (12), 62 (4).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$ (199.1) : Ber. C 60.33 H 4.05

 Gef. C 59.98 H 4.05

136b : **$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3):**

$\delta = 2.38$ (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -10.1$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -6.1$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.5$; 2- H_{syn} , 8- H_{syn}),
 2.80 (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -10.1$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -$



6.1, $J_{1,2\text{anti}} = J_{1,8\text{anti}} = J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.6$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.5$; 2- H_{anti} , 8- H_{anti}), 3.20 (dt, $J_{1,3} = 7.5$, $J_{2\text{anti},1} = J_{1,8\text{anti}} = 2.6$; 1-H), 3.36 (dtd, $J_{1,3} = 7.5$, $J_{3,2\text{anti}} = J_{3,8\text{anti}} = 2.6$, $J_{3,7} = 0.8$; 3-H), 6.93 (d, $J_{5,7} = 1.5$; 5-H), 7.06 (dd, $J_{5,7} = 1.5$, $J_{3,7} = 0.8$; 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3):

$\delta = 44.1$ und 46.3 (C-1, C-3), 62.7 (C-2, C-8), 118.5 (C-7), 124.2 (C-5), 125.4 (C-4), 129.9 (C-6), 148.9 (C-3a), 156.5 (C-7a).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 2984$ (s), 2946 (s), 2914 (s), 2876 (s), 1582 (s), 1429 (s), 1391 (m), 1336 (w), 1262 (s), 1236 (w), 1214 (s), 1190 (m), 1167 (w), 1135 (s), 1083 (m), 1035 (m), 906 (m), 867 (s), 841 (s), 826 (s), 747 (w), 698 (s).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 202, 200, 198 (3, 15, 24) [M^+], 187, 185, 183 (2, 7, 13), 165 (29), 164 (19), 163 (91), 162 (34), 128 (100), 127 (93), 126 (24), 81 (10), 75 (12), 73 (26), 63 (26), 51 (13).

HRMS : $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$ ber. : 198.0003 gef. : 198.0006

Versuch 34

4,5,6-Trichlor-2,3-dihydro-1,3-methano-1*H*-inden (**137a**) und 4,5,7-Trichlor-2,3-dihydro-1,3-methano-1*H*-inden (**137b**)

Zu 365 mg (1.35 mmol) **135** in wasserfreiem DMSO (20 ml) wurde eine Lösung von 365 mg (3.25 mmol) Kalium-*tert*-butylat in wasserfreiem DMSO (30 ml) über 15 min getropft. Die Mischung wurde 90 min bei Raumtemperatur gerührt und dann auf Eis (150 ml) gegossen. Die braune Flüssigkeit wurde mit Cyclohexan (4 x 50 ml) extrahiert, und Unlösliches wurde über Celite abfiltriert. Die organische Phase wurde mit Wasser (5 x 50 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert, der Rückstand bestand laut NMR-Spektroskopie im Wesentlichen aus **137a** und **137b** im Verhältnis 3 : 1. Ein Versuch, die Isomere mittels Blitzchromatographie (30 g Kieselgel, PE) zu

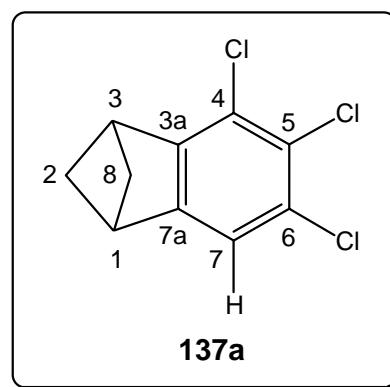
trennen, war nur insofern erfolgreich, als die Isomere angereichert werden konnten.

In einem zweiten Versuch wurden 3.05 g (11.3 mmol) **135** umgesetzt. Ohne Reinigung erhielt man 2.10 g (79%) des 3 : 1 - Gemischs aus **137a** und **137b**, das rein genug für weitere Umsetzungen war.

137a:

¹H-NMR (250.0 MHz, CDCl₃):

$\delta = 2.39$ (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -10.1$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -6.3$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.7$; 2-H_{syn}, 8-H_{syn}), 2.80 (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -10.1$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -6.3$, $J_{1,2\text{anti}} = J_{1,8\text{anti}} = J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.5$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.7$; 2-H_{anti}, 8-H_{anti}), 3.21 (dt, $J_{1,3} = 7.5$, $J_{2\text{anti},1} = J_{1,8\text{anti}} = 2.5$; 1-H), 3.39 (dtd, $J_{1,3} = 7.5$, $J_{3,2\text{anti}} = J_{3,8\text{anti}} = 2.5$, $J_{3,7} = 0.6$; 3-H), 7.18 (d, $J_{3,7} = 0.7$; 7-H).



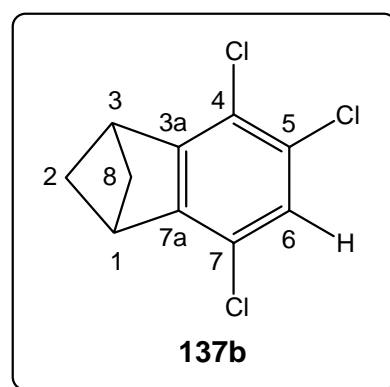
¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

$\delta = 45.5, 46.1$ (C-1, C-3), 62.5 (C-2, C-8), 119.9 (C-7), $125.1, 126.0$ und 128.8 (C-4, C-5, C-6), 151.0 und 153.2 (C-3a, C-7a).

137b :

¹H-NMR (250.0 MHz, CDCl₃):

$\delta = 2.46$ (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -10.2$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -6.1$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.5$; 2-H_{syn}, 8-H_{syn}), 2.83 (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -10.2$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -6.1$, $J_{1,2\text{anti}} = J_{1,8\text{anti}} = J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.5$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.5$; 2-H_{anti}, 8-H_{anti}), 3.38 und 3.43 (jeweils dt, $J_{1,3} = 7.8$ Hz, $J_{1,2\text{anti}} = J_{1,8\text{anti}} = J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.5$; 1-H, 3-H), 7.06 (s; 6-H).



¹³C-NMR (63 MHz, CDCl₃):

δ = 45.1 und 46.2 (C-1, C-3), 62.8 (C-2, C-8), 122.9 und 123.8 (C-4, C-7), 126.2 (C-6), 128.6 (C-5), 150.5 (C-7a), 154.0 (C-3a).

C ₁₀ H ₇ Cl ₃ (233.5) (Gemisch)	Ber.	C 51.43	H 3.02
	Gef.	C 52.31	H 3.03

Versuch 35

2,3-Dihydro-1,3-methano-1*H*-inden (**106**), 5-Amino-2,3-dihydro-1,3-methano-1*H*-inden (**138a**) und 4-Amino-2,3-dihydro-1,3-methano-1*H*-inden (**138b**).

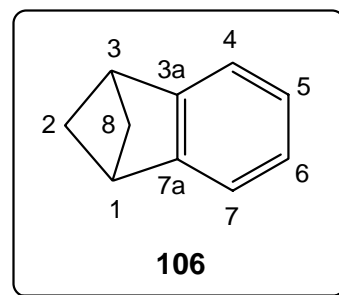
Unter Stickstoff wurde Ammoniak (100 ml) bei -78 °C in den Reaktionskolben einkondensiert und 1.20 g (51.4 mmol) frisch geschnittenes Natrium wurden hinzugegeben. 1.00 g (4.28 mmol) des Gemischs von **137a** und **137b** aus **V34**, gelöst in wenig Diethylether, wurde tropfenweise zugegeben und die Mischung 6 h bei -78 °C gerührt. 3.00 g (56.0 mmol) Ammoniumchlorid wurden zugegeben, und der Ammoniak wurde unter Erwärmen im Eisbad verdampft. Man gab Pentan (50 ml) zu und versetzte vorsichtig mit Wasser (40 ml). Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Pentan extrahiert (2 x 20 ml), die organischen Phasen wurden vereinigt, die vereinigten Extrakte wurden mit Wasser gewaschen (3 x 20 ml) und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. unter Eiskühlung abdestilliert. Destillation in ein Kugelrohr (100 °C/10 mbar) lieferte 280 mg (50%) eines 10 : 1 : 0.5 - Gemischs von **106**, **138a** und **138b** als farbloses Öl von stark aromatischem Geruch. Erneute fraktionierende Destillation von 140 mg des Gemischs in ein Kugelrohr (10 mbar) lieferte 105 mg reines **106** als farbloses Öl (Badtemperatur 20-50°C) und 15 mg eines 2 : 1 - Gemisches von **138a** und **138b** als braunes Öl (Badtemperatur 70-100 °C), das noch leicht verunreinigt war.

Bei Einsatz von 265 mg (1.33 mmol) **136a** und 184 mg (8.00 mmol) Natrium erhielt man 177 mg eines 4 : 1 - Gemischs von **106** und **138a** (Vergleich der NMR-Signale bei 6.93 (**106**) und 6.22 (**138a**)) als gelbes Öl, das durch Blitzchromatographie getrennt wurde (28 g Kieselgel, PE:MTBE 5:1). Man erhielt 23.0

mg (13%, $R_F = 0.44$) **106** und 43.0 mg (22%, $R_F = 0.16$) **138a** als farblose Öle (alle R_F -Werte wurden in PE:MTBE 2:1 bestimmt).

106: **$^1\text{H-NMR}$ (250.0 MHz, CDCl_3):**

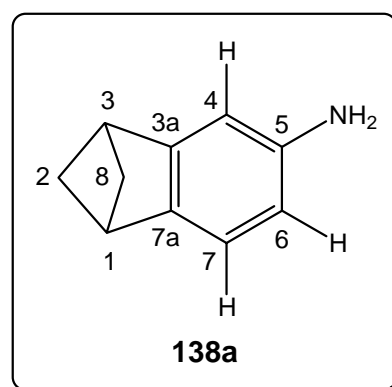
$\delta = 2.34$ (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -9.9$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -5.7$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.6$; 2- H_{syn} , 8- H_{syn}), 2.77 (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -9.9$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -5.7$, $J_{1,2\text{anti}} = J_{1,8\text{anti}} = J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.6$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.6$; 2- H_{anti} , 8- H_{anti}), 3.17 (t, $J_{1,2\text{anti}} = J_{1,8\text{anti}} = J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.5$; 1-H, 3-H), 6.94 (5-H, 6-H), 7.16 (4-H, 7-H) (AA'XX'-Spektrum, $J_{5,6} = +7.8$, $J_{6,7} = J_{4,5} = +7.2$, $J_{5,7} = J_{4,6} = +1.1$, $J_{4,7} = +0.7$); die Zuordnung der Signale zu 4-H, 7-H und 5-H, 6-H beruht auf der größeren Linienbreite der Bande bei $\delta = 7.16$, die von einer nichtaufgelösten Kopplung zu 1-H, 3-H herrührt.

 **$^{13}\text{C-NMR}$ (63.0 MHz, CDCl_3):**

$\delta = 45.5$ (br. dt, $^1J_{\text{C,H}} = 156$, $^3J_{\text{C,H}} = 11$; C-1, C-3), 63.3 (dddd, $^1J_{\text{C,endo-H}} = 145$, $^1J_{\text{C,exo-H}} = 137$, $^3J_{\text{C,H}} = 13$, 4; C-2, C-7), 118.6 (d eines Pseudoquintetts, $^1J_{\text{C,H}} = 157$, Linienabstand im Pseudoquintett 5 Hz; C-4, C-7), 123.9 (dd, $^1J_{\text{C,H}} = 159$, $^3J_{\text{C,H}} = 7$; C-5, C-6), 153.0 (m; C-3a, C-7a).

138a: **$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):**

$\delta = 2.25$ (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -10.1$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -5.6$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.5$; 2- H_{syn} , 8- H_{syn}), 2.73 (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = -10.1$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -5.6$, $J_{1,2\text{anti}} = J_{1,8\text{anti}} = J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.5$, $J_{2\text{syn},8\text{anti}} = J_{2\text{anti},8\text{syn}} = +0.5$; 2- H_{anti} , 8- H_{anti}), 3.08 und 3.09 (jeweils dtd, $J_{1,2\text{anti}} = J_{1,8\text{anti}}$ bzw. $J_{2\text{anti},3} = J_{3,8\text{anti}} = 2.5$, $J_{3,7}$ bzw. $J_{1,4} = 0.4$) (1-H, 3-H), 6.24 (dd, $J_{6,7} = 7.3$, $J_{4,6} = 2.1$; 6-H), 6.68 (br.d, $J_{4,6} = 2.1$; 4-H), 6.95 (br. d, $J_{6,7} = 7.4$; 7-H).

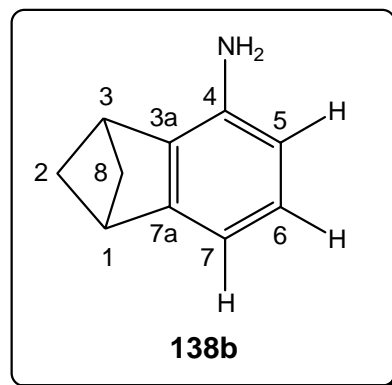


^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3):

$\delta = 44.8$ und 45.6 (C-1, C-3), 62.3 (C-2, C-8), 108.6 (C-6), 108.9 (C-4), 118.8 (C-7), 142.6 und 143.1 (C-5, C-7a), 154.6 (C-3a).

138b: **^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3):**

$\delta = 2.33$ (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = 10.0$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -5.6$, $J_{2\text{anti},8\text{syn}} = J_{2\text{syn},8\text{anti}} = +0.4$; 2- H_{syn} , 8- H_{syn}),
 2.76 (m, $J_{2\text{syn},8\text{syn}} = 10.0$, $J_{2\text{syn},2\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -5.6$, $J_{2\text{anti},8\text{syn}} = J_{2\text{syn},8\text{anti}} = +0.4$; 2- H_{anti} , 8- H_{anti}),
 3.13 (dt, $J_{1,3} = 7.3$, $J_{1,2} = J_{1,8} = 2.5$; 1-H), 3.23 (dtd, $J_{1,3} = 7.3$, $J_{2,3} = J_{3,8} = 2.5$, $J_{3,7} = 0.7$; 3-H), 6.40 (dd, $J_{5,6} = 8.0$, $J_{5,7} = 1.0$; 5-H), 6.74 (dt, $J_{6,7} = 6.9$, $J_{5,7} = 0.9$, $J_{3,7} = 0.7$; 7-H), 6.79 (dd, $J_{5,6} = 8.0$, $J_{6,7} = 6.9$; 6-H).

 **^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3):**

41.5 (C-3), 45.7 (C-1), 62.9 (C-2, C-8), 110.9 (C-7), 113.8 (C-5), 124.9 (C-6), 136.1 und 137.5 (C-3a, C-4), 154.3 (C-7a).

Die Zuordnungen werden durch ein H,H-COSY- und ein C,H-COSY-NMR-Spektrum (jeweils 250.1 MHz) gestützt.

138a/138b :**MS (EI, 70 eV):**

m/z (%) = 145 (68) [M^+], 144 (100) [M^+]-H, 143 (33), 130 (59), 128 (16), 127 (27), 117 (15), 116 (11), 115 (28), 103 (13), 72 (20).

HRMS : $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}$ ([M^+]-H) ber. : 144.0813 gef. : 144.0809

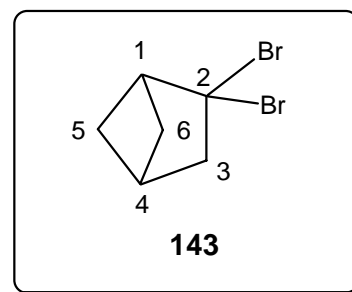
Versuch 36**2,2-Dibrombicyclo[2.1.1]hexan (143)**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu 11.9 g (27.7 mmol) Phosphorpentabromid 2.00 g (20.8 mmol) Bicyclo[2.1.1]hexan-2-on^[169] gegeben und die Mischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann verdünnte man das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan (30 ml) und goß die so erhaltene Mischung auf eine Natriumcarbonat/Eis-Verreibung. Nach dem Schmelzen des Eises wurde die organische Phase abgetrennt, und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (4 × 20 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, und die Lösung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung (2 × 50 ml), Wasser (100 ml) und ges. Natriumchloridlösung (100 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel wurden i. Vak. abdestilliert. Destillation des Rückstandes in einem Kugelrohr (0.1 mbar/20-50 °C) lieferte 1.95 g (39%) **143** als farbloses Öl. Längere Lagerung führte zur Zersetzung.

Bei weiteren Ansätzen lag die Ausbeute bei 25-44%.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) :

$\delta = 1.69$ (m, $J_{5\text{syn},5\text{anti}} = -10.4$, $J_{5\text{syn},5\text{anti}} = J_{6\text{syn},6\text{anti}} = -7.8$, $J_{5\text{syn},6\text{anti}} = J_{5\text{anti},6\text{syn}} = +0.7$; 5-H_{syn}, 6-H_{syn}), 1.88 (m, 5-H_{anti}, 6-H_{anti}), 2.60 (dt, $J_{1,4} = 6.8$, $J_{4,5\text{anti}} = J_{4,6\text{anti}} = 3.0$, $J_{3,4} = 1.5$; 4-H), 2.93 (pseudo-quartett, Linienabstand 1.5 Hz; 3-H₂), 3.25 (dt, $J_{1,4} = 6.8$, $J_{1,5\text{anti}} = J_{1,6\text{anti}} = 2.5$; 1-H).

**¹³C-NMR (63.0 MHz, CDCl₃) :**

$\delta = 40.1$ (C-5, C-6), 40.6 (C-4), 53.4 (C-3), 60.6 (C-1), 66.7 (C-2).

IR (Film) :

$\tilde{\nu} = 2987$ cm⁻¹ (vs), 2967 (s), 2888 (m), 1479 (w), 1447 (s), 1296 (m), 1268 (s), 1233 (s), 1208 (m), 1132 (w), 1078 (s), 1055 (s), 1020 (w), 1001 (w), 925 (vs), 858 (w), 841 (w), 813 (s), 692 (vs).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 242, 240, 238 (0.5, 1.4, 0.7) [M^+], 161, 159 (29, 30) [M^+-Br], 80 (32), 79 (100), 77 (39), 55 (4), 54 (7), 53 (15), 51 (19), 50 (12), 41 (15), 39 (32).

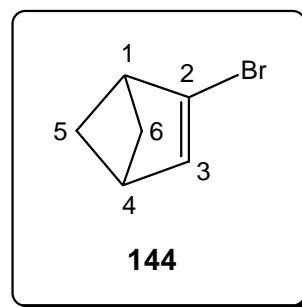
C ₆ H ₈ Br ₂ (239.9)	Ber.	C 30.04	H 3.36
	Gef.	C 30.03	H 3.28

Versuch 37**2-Brombicyclo[2.1.1]hexen (144)**

Zur Lösung von 4.74 g (19.8 mmol) **143** in wasserfreiem DMSO (30 ml) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 2.67 g (23.8 mmol) Kalium-*tert*-butoxid in wasserfreiem DMSO (30 ml) getropft und die Mischung 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Man goß die Mischung auf Eiswasser (200 ml) und extrahierte mit Diethylether (5 × 100 ml). Die vereinigten organische Phasen wurden mit Wasser (5 × 200 ml) gewaschen, und der Diethylether wurde bei Normaldruck abdestilliert (Badtemperatur max. 50 °C). Verdampfen der flüchtigen Anteile des Rückstands (20 °C/0.2 mbar) und Kondensieren in eine auf -70 °C gekühlte Vorlage lieferte 960 mg (75%) **144** als gelbliche Flüssigkeit. Die Substanz ließ sich nicht für längere Zeit unzersetzt lagern.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) :

δ = 2.58 (m, $J_{5syn,6syn} = -9.1$, $J_{5syn,5anti} = J_{6syn,6anti} = -5.4$, $J_{5anti,6syn} = J_{5syn,6anti} = +1.1$; 5-H_{syn}, 6-H_{syn}), 2.62 (Pseudo quintett, mittlerer Linienabstand 2.3 Hz; 1-H, 4-H), 2.65 (m, 5-H_{anti}, 6-H_{anti}), 6.85 (Pseudo t, Linienabstand 2.3 Hz; 3-H).

**¹³C-NMR (63.0 MHz, CDCl₃) :**

δ = 44.2 (C-4), 51.6 (C-1), 67.1 (C-5, C-6), 134.2 (C-2), 139.7 (C-3).

IR (Film) :

$\tilde{\nu}$ = 2976 cm⁻¹ (s), 2863 (s), 1700 (m), 1648 (m), 1562 (s), 1505 (m), 1454 (m), 1267 (s), 1196 (s), 1085 (s), 1031 (m), 961 (m), 903 (m), 849 (m), 808 (m).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 160, 158 (8, 9) [M⁺], 120 (20), 105 (53), 91 (13), 80 (6), 78 (42), 77 (100), 52 (15), 51 (25), 50 (17), 39 (17).

HRMS : C₆H₇⁷⁹Br Ber.: 157.9731 Gef.: 157.9728

C₆H₇Br (159.0) Ber. C 45.32 H 4.44

 Gef. C 46.06 H 5.44

Versuch 381-(Bicyclo[2.1.1]hex-2-en-2-yl)-ethanol (**147**)

Bei -78 °C wurden zur Lösung von 400 mg (2.52 mmol) **144** in wasserfreiem THF (10 ml) 5.60 mmol (5.60 ml einer 1.0 M Lösung in Hexan) Butyllithium getropft. Man rührte die Mischung 30 min bei dieser Temperatur und tropfte dann 266 mg (6.03 mmol) Acetaldehyd (verdünnt mit 1 ml wasserfreiem THF) zu und ließ auf Raumtemperatur auftauen. Man rührte noch 16 h bei dieser Temperatur. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen und die Mischung nach dessen Schmelzen mit Diethylether (3 × 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2 × 100 ml) und gesättigter Natriumchloridlösung (2 × 100 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Aus dem Rückstand destillierten (Kugelrohr, 50-100 °C/10mbar) 176 mg (56%) **147** als farbloses Öl

Die ¹H-NMR-(400.1 MHz, CDCl₃) und ¹³C-NMR-(100.6 MHz, CDCl₃)-Spektren sind im Einklang mit der Literatur.^[78]

Versuch 39

Versuche zur Kupplung von **144** mit E/Z-Dibromethen

(a) Darstellung des Grignard-Reagens 146

Zur Lösung von 400 mg (2.52 mmol) **144** in wasserfreiem THF (10 ml) wurden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 2.52 mmol (2.15 ml einer 1.17 M Lösung in Hexan) Butyllithium getropft. Man rührte die Mischung weitere 30 min bei dieser Temperatur. Anschließend gab man 464 mg (2.52 mmol) wasserfreies Magnesiumbromid zu und rührte nach Auftauen der Lösung auf Raumtemperatur noch 3 h.

(b) Kupplung mit Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid

Das Grignard-Reagens **146** aus (a) wurde zur Lösung von 214 mg (1.15 mmol, 95.0 μmol) Dibromethen (E/Z-Gemisch) und 10 mg Bis(triphenylphosphan)palladiumdichlorid in wasserfreiem THF (10 ml) getropft und die Mischung 16 h unter Rückfluß gerührt. Man goß die Reaktionsmischung auf ges. Ammoniumchloridlösung (50 ml) und extrahierte mit Dichlormethan (3×20 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser (2×50 ml) und ges. Natriumchloridlösung (2×50 ml) gewaschen. Man trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat und destillierte das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand (zähes gelbes Öl) erwies sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) als komplexes Gemisch.

(c) Kupplung mit Bis(diphenylphosphino)ethannickeldichlorid

Das Grignard-Reagens **146** aus (a) wurde unter Eiskühlung zur Lösung von 214 mg (1.15 mmol, 95.0 μmol) Dibromethen (E/Z-Gemisch) und 10 mg Bis(diphenylphosphino)ethannickeldichlorid in wasserfreiem THF (10 ml) getropft und die Mischung 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gab 2N Salzsäure (10 ml) zur Mischung und extrahierte mit Diethylether (4×20 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. Natriumhydrogencarbonat (4×20 ml) und ges. Natriumchloridlösung (30 ml) gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand (zähes

gelbes Öl) erwies sich laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3) als komplexes Gemisch.

Versuch 40

2,3-Dihydro-1,2,3-metheno-1*H*-inden (**107**)

Es wurden 43.0 mmol (38.0 ml einer 1.12 M Lösung in Hexan) Butyllithium im Ölpumpenvakuum vom Lösungsmittel befreit und mit wasserfreiem Diethylether (200 ml) versetzt. 5.00 g (43.0 mmol) Inden wurden langsam bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugetropft und die Mischung wurde unter Auftauen 20 min gerührt. Man kühlte auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ab und tropfte wasserfreies Dichlormethan (11 ml) zu. Anschließend wurden 171 mmol (152 ml einer 1.12 M Lösung in Hexan) Butyllithium so zugetropft, daß die Innentemperatur -60 bis $-50\text{ }^\circ\text{C}$ betrug. Nach 1 h Rühren unter Auftauen wurde Wasser (100 ml) zugegeben und die entstandenen Phasen wurden getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Natriumsulfat getrocknet und der Diethylether wurde i. Vak. abdestilliert. Durch Destillation in einem Kugelrohr (Raumtemperatur, 0.05-0.001 mbar) erhielt man 1.20 g (22%) eines 1 : 2 -Gemischs von **107** und Naphthalin. Durch wiederholtes Kristallisieren von Naphthalin aus Pentan bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ließ sich **107** auf ein Verhältnis von 1 : 1 anreichern. Nach Trennung dieses Gemisches durch HPLC (Phenomenex Prodigy 10 u ODS-PREP, $60 \times 21.2\text{ mm} \times 10\text{ }\mu$, Acetonitril/Wasser = 80 : 20) erhielt man reines Naphthalin ($T_R \sim 16.6\text{ min}$) als bläuliches Öl und Naphthalin ($T_R \sim 19.8\text{ min}$).

Die spektroskopischen Daten sind im Einklang mit der Literatur.^[127,173]

Versuch 41

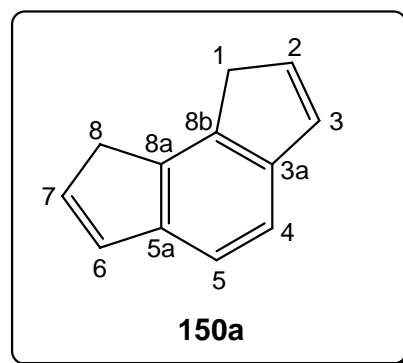
1,8-Dihydro-*as*-indacen (**150a**), 1,6-Dihydro-*as*-indacen (**150b**) und 3,6-Dihydro-*as*-indacen (**150c**)

Alle Operationen wurden unter Argon durchgeführt. Es wurden 3.20 g (24.8 mmol) Naphthalin in wasserfreiem und entgastem THF (50 ml) gelöst und 350 mg (49.7

mmol) Lithium in kleinen Stücken zugegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden unter Kühlung im Eisbad 5.00 g (41.3 mmol) Dimethylaminofulven (**151**) zur Mischung gegeben und die Mischung wurde 20 min im Eisbad gerührt. Man gab 150 ml entgastes Eiswasser zu und extrahierte die Mischung mit entgastem Cyclohexan (4 x 100 ml). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit entgastem Wasser (5 x 200 ml) gewaschen und 12 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gelagert. Die Lösung wurde noch 4 h unter Lichtausschluß und Rückfluß gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Durch Blitzchromatographie (400 g Kieselgel, PE; die Fraktionen können an Luft gelagert werden) erhielt man 1.36 g (43%) eines Gemischs von **150a-c** als orangefarbenen Feststoff. Das Produktverhältnis betrug **150a** : **150b** : **150c** = 5.3 : 3.6 : 1.0. Die Mischung ließ sich bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ und an Luft über 6 Monate ohne Veränderung lagern.

150a : **$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3) :**

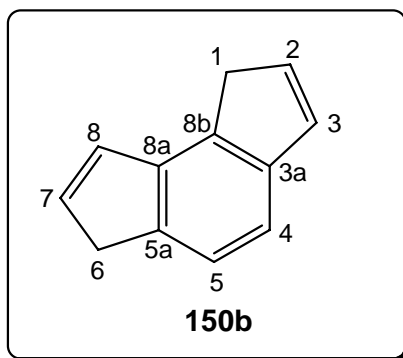
δ = 3.41 (t, $J_{1,2} = J_{1,3} = J_{6,8} = J_{7,8} = 2.0$; 1-H, 8-H),
6.49 (dt, $J_{2,3} = J_{6,7} = 5.6$, $J_{2,3} = J_{7,8} = 2.0$; 2-H, 7-H),
6.91 (dt, $J_{2,3} = J_{6,7} = 5.6$, $J_{1,3} = J_{6,8} = 2.0$; 3-H,
6-H), 7.32 (s; 4-H, 5-H).

 **$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3) :**

δ = 37.3 (C-1, C-8), 119.9 (C-4, C-5), 132.4, 132.5 (C-2, C-3, C-6, C-7).

150b : **$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3) :**

δ = 3.47 (t, $J_{6,7} = J_{6,8} = 2.0$, $J_{5,6} = 0.8$; 6-H), 3.49 (t, $J_{1,2} = J_{1,3} = 2.0$; 1-H), 6.54 (dt, $J_{7,8} = 5.6$, $J_{6,7} = 2.0$; 7-H), 6.64 (dt, $J_{2,3} = 5.6$, $J_{1,2} = 2.0$; 2-H), 6.94 (dt, $J_{2,3} = 5.5$, $J_{1,3} = 2.0$; 3-H), 7.00 (dtd, $J_{7,8} = 5.6$, $J_{6,8} = 2.0$, $J_{5,8} = 0.8$; 8-H), 7.27 (d, $J_{4,5} = 7.6$; 4-H), 7.41 (dq, $J_{4,5} = 7.6$, $J_{5,6} = J_{5,8} = 0.8$; 5-H).

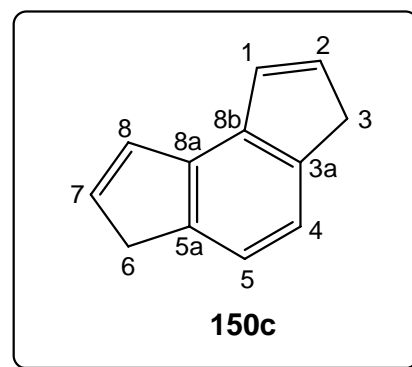


$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3)

$\delta = 37.3$ (C-1), 39.0 (C-8), 117.4 (C-5), 121.6 (C-4), 132.8 (C-2), 135.6 (C-7).

150c : **$^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz, CDCl_3) :**

$\delta = 3.45$ (t, $J_{1,3} = J_{2,3} = J_{6,7} = J_{6,8} = 2.0$; 3-H, 6-H), 6.60 (dt, $J_{1,2} = J_{7,8} = 5.6$, $J_{2,3} = J_{7,8} = 2.0$; 2-H, 7-H), 7.10 (dt, $J_{1,2} = J_{7,8} = 5.6$, $J_{1,3} = J_{6,8} = 2.0$; 1-H, 8-H), 7.33 (s; 5-H, 6-H).

 **$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3) :**

$\delta = 119.8$ (C-4, C-5).

Die Zuordnungen werden durch ein H,H-COSY- und ein C,H-COSY-NMR-Spektrum gestützt. Nicht angegebene Signale lassen sich nicht zweifelsfrei zuordnen oder sind durch Signale der Isomere verdeckt. Es treten noch 12 weitere Signale auf.

Versuch 42

Versuch zur Synthese von 1,2,6,7-Tetrahydro-1,2,3:6,7,8-dimetheno-as-indacen (**129**)

Zur Lösung von 200 mg (1.29 mmol) des Isomerengemisches **150a-c** in wasserfreiem THF (20 ml) gab man bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 2.85 mmol (2.10 ml) einer 1.36 M Lösung in Hexan) Butyllithium. Man rührte 1 h unter Auftauen auf Raumtemperatur und 20 min bei Raumtemperatur. Die resultierende klare, orangefarbene Lösung wurde auf $-40\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt, man gab wasserfreies Dichlormethan (0.7 ml) zu und tropfte anschließend 10.3 mmol (7.40 ml einer 1.40 M Lösung in Ether) Methylithium so zu, daß die Temperatur im Bereich von $-40\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-30\text{ }^\circ\text{C}$ blieb. Die jetzt braune Mischung ließ man auf Raumtemperatur auftauen und rührte weitere 2 h. Man versetzte das Gemisch mit Wasser (20 ml) und anschließend mit

Dichlormethan (20 ml) und trennte die Phasen. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert (3×20 ml). Die organischen Phasen wurden vereinigt und mit Wasser (3×50 ml) gewaschen und das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert.

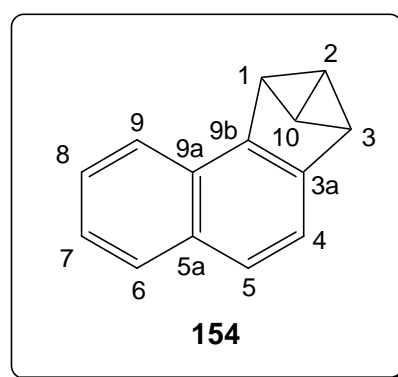
Der zurückbleibende orangene Feststoff (230 mg) wurde durch Filtration durch eine Säule (basisches Aluminiumoxid (Akt. IV, PE) gereinigt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. blieben 40 mg (15%) eines 8 : 1 Gemisches von Phenanthren und **154**. Versuche, das Gemisch durch Blitzchromatographie (Magnesia : Cellite 2:1, n-Pentan) bei -30 °C zu trennen blieben erfolglos.

Ersetzen von Methyllithium durch Butyllithium in Hexan und dessen Zutropfen bei -60 °C führte zum gleichen Ergebnis. Verwendete man anstelle von THF Diethylether oder Dimethylether und gab erst die 2. Charge Butyllithium und dann das Dichlormethan zu, so isolierte man überwiegend Ausgangsmaterial.

Verwendete man nur 5.16 mmol Methyllithium, so fand man ein 15 : 3.4 : 3.4 : 2.0-Gemisch von Phenanthren, **153a**, **153b** und **154**.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3):

$\delta = 2.74$ (dt, $J_{1,3} = 5.4$, $J_{1,2} = J_{1,10} = 1.5$; 1-H), 3.10 (dtd, $J_{1,3} = 5.4$, $J_{2,3} = J_{3,10} = 1.5$, $J_{3,4} = 0.5$; 3-H), 4.38 (t, $J_{1,2} = J_{2,3} = J_{1,10} = J_{3,10} = 1.5$; 2-H, 10-H), 7.25 (td, $J_{6,7} = J_{7,8} = 7.5$, $J_{7,9} = 1.3$; 7-H), 7.35 (ddd, $J_{7,8} = 8.3$, $J_{8,9} = 6.7$, $J_{6,8} = 1.3$; 8-H), 7.40 (d, $J_{4,5} = 8.0$; 4-H), 7.45 (d, $J_{4,5} = 8.0$; 5-H).



Die übrigen Signale sind durch die von Phenanthren und Naphthalin (aus dem Ausgangsmaterial) verdeckt, die Zuordnung für 7-H und 8-H ist vertauschbar. Aufgrund der geringen Substanzmengen konnte kein aussagekräftiges $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **154** gemessen werden.

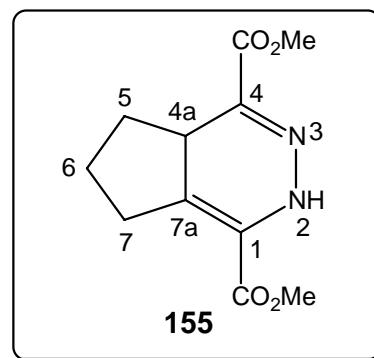
Versuch 43**4a,5,6,7-Tetrahydro-2H-cyclopenta[d]pyridazin-1,4-dicarbonsäuredimethylester (155)**

Zur Lösung von 200 mg (1.01 mmol) **66** in Dichlormethan (5 ml) wurden 200 μ L (2.25 mmol) Cyclopenten getropft (heftige Gasentwicklung) und nach Entfärben der Lösung wurde noch 10 min gerührt. Die Mischung wurde durch basisches Aluminiumoxid (Akt. III) filtriert und die Säule wurde mit Methanol gewaschen. Die Fraktionen wurden vereinigt, die Lösungsmittel wurden i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand wurde durch Lösen in Essigsäureethylester und erneutes Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. kristallisiert. Man erhielt 210 mg (87%) **155** als gelbes Pulver mit Schmp. 109 °C.

Durch die starke Oxidationsempfindlichkeit gegenüber Sauerstoff ist **155** immer durch etwas **124** verunreinigt.

 $^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3) :

δ = 1.67-1.79 (m, 2 H), 1.86 (m, 1 H), 2.66 (m, 1 H), 2.70-2.80 (m, 2 H), 3.11 (ddt, J = 10.5, 7.2, 2.8; 4a-H), 3.83 (s; OCH_3), 3.84 (s; OCH_3), 8.18 (s; N-H).

 **$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3) :**

δ = 24.3 (C-6), 29.4 (C-5), 31.6 (C-7), 39.4 (C-4a), 52.2 (OCH_3), 122.4 (C-7a), 131.0, 131.7 (C-1, C-4), 161.8, 164.5 (C=O).

IR (KBr) :

$\tilde{\nu}$ = 3347 cm^{-1} (vs), 2953 (s), 1716 (vs), 1583 (s), 1439 (s), 1349 (s), 1275 (m), 1202 (s), 1123 (s), 960 (m), 915 (m), 876 (m), 819 (m), 779 (m), 701 (m), 593 (w), 549 (w), 481 (w).

MS (EI, 70 eV) :

m/z (%) = 238 (20) [M^+], 210 (45), 195 (49), 179 (100), 178 (17), 152 (26), 93 (31), 92 (19), 66 (22), 65 (21), 59 (18), 39 (17).

C ₁₁ H ₁₄ N ₂ O ₄ (238.2)	Ber.	C 55.46	H 5.92N 11.76
	Gef.	C 54.50	H 5.15N 11.58

Versuch 44

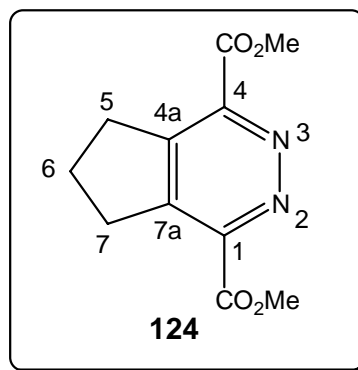
6,7-Dihydro-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin-1,4-dicarbonsäuredimethylester (**124**)

Ansatz A : 180 mg (756 μ mol) **155** wurden in wasserfreiem Benzol (50 ml) gelöst und nach Zugabe von 200 mg (881 μ mol) DDQ 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen filtrierte man von einem Feststoff ab, wusch den Filtrückstand mit Benzol nach und wusch das Filtrat mit 38proz. Natriumbisulfitleuge (2 x 80 ml) und anschließend mit Wasser (100 ml). Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Zurück blieben 104 mg (58%) braunes Pulver, das laut ¹H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl₃) nur aus **124** bestand, sich aber nicht in analysenreiner Form kristallisieren ließ.

Ansatz B : 180 mg (756 μ mol) **155** wurden in Dichlormethan (10 ml) bei Raumtemperatur unter Sauerstoffatmosphäre gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels i. Vak. blieben 174 mg (97%) **124** als gelbes Pulver zurück. Durch Kristallisation aus Essigsäureethylester wurden 96.0 mg (54%) analysenreines **124** mit Schmp. 193-194 °C erhalten (Lit. 186-189 °C)^[180].

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) :

δ = 2.18 (pseudo quint, Linienabstand 7.8 Hz; 6-H),
 3.35 (pseudo t, Linienabstand 7.8 Hz; 5-H, 6-H),
 4.03 (s; OCH₃).

**¹³C-NMR (50.3 MHz, CDCl₃) :**

δ = 23.4 (C-6), 32.5 (C-5, C-7), 53.0 (OCH₃), 149.1, 149.3 (C-1, C-4, C-4a, C-7a),
 164.6 (2 × C=O).

IR (KBr) :

$\tilde{\nu}$ = 2942 cm⁻¹(m), 1725 (vs), 1449 (s), 1402 (m), 1361 (m), 1273 (vs), 1243 (s),
 1149 (s), 1126 (m), 1038 (m), 985 (m), 820 (m), 785 (m), 509 (m).

MS (EI, 70eV) :

m/z (%) = 236 (4) [M⁺], 206 (5), 179 (5), 178 (38), 120 (10), 119 (100), 92 (5), 91
 (6), 65 (6), 59 (6), 40 (18), 39 (6).

C₁₁H₁₂N₂O₄ (236.2)

Ber. C 55.93

H 5.12N 11.86

Gef. C 55.78

H 5.31N 11.93

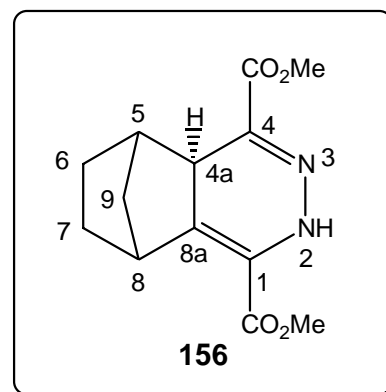
Versuch 45

exo-2,4a,5,6,7,8-Hexahydro-5,8-methanophtalazin-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (**156**)

Zu einer Lösung von 200 mg (1.01 mmol) **66** in Dichlormethan (5 ml) wurden portionsweise 100 mg (1.06 mmol) Norbornen zugegeben (heftige Gasentwicklung). Nach Entfärben der Lösung wurde noch 10 min gerührt und anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Kristallisation aus Methanol (−30 °C) erhielt man 210 mg (79%) **156** als farblose Nadelchen mit Schmp. 122–123 °C (Lit. : 120–121 °C).^[181]

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) :

δ = 1.18 (dq, $J_{9\text{syn},9\text{anti}} = 9.9$, Mittelwert von $J_{5,9\text{syn}}$, $J_{8,9\text{syn}}$, $J_{6\text{endo},9\text{syn}}$ und $J_{7\text{endo},9\text{syn}} = 1.9$; 9-H_{syn}), 1.35 (dddd, $J_{6\text{exo},6\text{endo}} = 11.1$, $J_{6\text{endo},7\text{endo}} = 8.1$, $J_{6\text{endo},7\text{exo}} = 3.5$, $J_{6\text{endo},9\text{syn}} = 1.9$; 6-H_{endo}), 1.51 (dq, $J_{9\text{syn},9\text{anti}} = 9.9$, Mittelwert von $J_{5,9\text{anti}}$, $J_{8,9\text{anti}}$ und $J_{4a,9\text{anti}} = 1.8$; 9-H_{anti}), 1.57 (dddd, $J_{7\text{exo},7\text{endo}} = 11.1$, $J_{6\text{endo},7\text{endo}} = 8.1$, $J_{6\text{exo},7\text{endo}} = 4.0$, $J_{7\text{endo},9\text{syn}} = 1.9$; 7-H_{endo}), 1.79 (tt, Mittelwert von $J_{6\text{exo},6\text{endo}}$ und $J_{6\text{exo},7\text{exo}} = 12.1$ ($J_{6\text{exo},6\text{endo}} = 13.2$), Mittelwert von $J_{6\text{exo},7\text{endo}}$ und $J_{5,6\text{exo}} = 4.2$; 6-H_{exo}), 1.87 (tt, Mittelwert von $J_{7\text{exo},7\text{endo}}$ und $J_{6\text{exo},7\text{exo}} = 12.1$ ($J_{7\text{exo},7\text{endo}} = 13.2$), Mittelwert von $J_{6\text{endo},7\text{exo}}$ und $J_{7\text{exo},8} = 4.0$; 7-H_{exo}) 2.10 (br. d, $J_{4a,9\text{anti}} = 1.8$; 4a-H), 3.50 (br. d, $J_{5,6\text{exo}} = 3.6$; 5-H), 3.62 (br. d, $J_{7\text{exo},8} = 3.6$; 8-H), 3.83 (s; OCH₃), 3.85 (s; OCH₃), 8.52 (br. s; 2-H)

**¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃) :**

δ = 26.2 (C-6), 28.9 (C-7), 37.5 (C-5), 41.3 (C-8), 42.2 (C-9), 43.3 (C-4a), 52.20 und 52.22 (2 x OCH₃), 120.9 (C-8a), 128.6 (C-1), 132.2 (C-4), 162.0 und 164.1 (2 x C=O).

IR (KBr) :

$\tilde{\nu}$ = 3331 cm⁻¹(s), 3013 (w), 2954 (m), 2837 (w), 1713 (vs), 1660 (s), 1570 (m), 1561 (m), 1514 (m), 1431 (s), 1337 (s), 1279 (m), 1202 (s), 1138 (s), 1108 (s), 1038 (m), 955 (m), 820 (m), 773 (s), 709 (w), 615 (m), 515 (m).

MS (EI, 70 eV) :

m/z (%) = 264 (12) [M⁺], 249 (12), 224 (13), 223 (100), 205 (12), 191 (40), 79 (13), 65 (12), 59 (18), 40 (19).

C₁₃H₁₆N₂O₄ (264.3) Ber. C 59.08 H 6.10N 10.60

 Gef. C 58.79 H 6.02N 10.43

Versuch 46

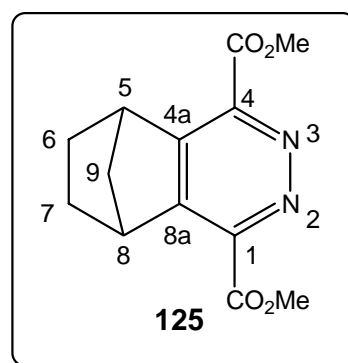
5,6,7,8-Tetrahydro-5,8-methano-phtalazin-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (**125**)

Analog zu **V44A** wurden 200 mg (757 μ mol) **156** mit 190 mg (837 μ mol) DDQ umgesetzt. Die analoge Aufarbeitung erbrachte nach Kristallisation aus Methanol (-30 °C) 110 mg (55%) **125** als gelbe Nadelchen mit Schmp. 175-176 °C.

Beim Versuch, die Oxidation von **156** zu **125** mit Sauerstoff zu bewerkstelligen, erhielt man nach 16 h Rühren in einer O₂-Atmosphäre bei Raumtemperatur nur Edukt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃) :

δ = 1.22 (m; 6-H_{endo}, 7-H_{endo}), 1.69 (dt, $J_{9syn,9anti}$ = 9.8, $J_{5,9anti}$ = $J_{8,9anti}$ = 1.1 Hz; 9-H_{anti}), 1.80 (dq, $J_{9syn,9anti}$ = 9.8, Mittelwert von $J_{6endo,9syn}$, $J_{7endo,9syn}$, $J_{5,9syn}$ und $J_{8,9syn}$ = 1.8; 9-H_{syn}), 2.16 (m; 6-H_{exo}, 7-H_{exo}), 4.08 (s; OCH₃), 4.18 (m; 5-H, 8-H).



^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) :

δ = 24.9 (C-6, C-7), 42.3 (C-5, C-8), 48.3 (C-9), 53.1 (OCH_3), 146.0 und 151.0 (C-1, C-4, C-4a, C-8a), 164.7 (2 x C=O).

Die Zuordnungen werden durch DEPT- und H,H-COSY-Spektren gestützt.

IR (KBr) :

$\tilde{\nu}$ = 2990 cm^{-1} (m), 2947 (m), 1723 (vs), 1448 (s), 1404 (s), 1361 (s), 1269 (s), 1242 (s), 1151 (s), 1037 (s), 983 (s), 913 (m), 821 (m), 783 (m).

MS (EI, 70 eV) :

m/z (%) = 262 (6)[M^+], 232 (6), 231 (4), 205 (8), 204 (52), 176 (12), 175 (4), 174 (5), 146 (12), 145 (100), 118 (5), 117 (34), 116 (7), 91 (4), 90 (6), 89 (5), 59 (7), 40 (4), 39 (5).

$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ (262.3) Ber. C 59.54 H 5.38N 10.68

 Gef. C 59.74 H 5.19N 10.57

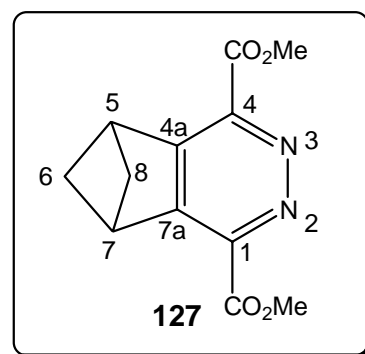
Versuch 47

6,7-Dihydro-5,7-methano-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin-1,4-dicarbonsäuredimethylester (**127**)

Analog zu **V44A** wurden 180 mg (719 μmol) **158** mit 180 mg (793 μmol) DDQ 15 h unter Rückfluß erhitzt. Nach analoger Aufarbeitung und nach Umkristallisation des Rückstandes aus Essigsäureethylester erhielt man 110 mg (62%) **127** als gelbe Plättchen vom Schmp. 179–180 °C.

 ^1H -NMR (200.1 MHz, CDCl_3) :

δ = 2.58 (m, $J_{6\text{syn},8\text{syn}} = -10.2$, $J_{6\text{syn},6\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -6.8$, $J_{6\text{syn},8\text{anti}} = J_{6\text{anti},8\text{syn}} = +0.6$; 8- H_{syn} , 6- H_{syn}), 3.00 (m, $J_{6\text{syn},8\text{syn}} = -10.2$, $J_{6\text{syn},6\text{anti}} = J_{8\text{syn},8\text{anti}} = -6.8$, $J_{5,6\text{anti}} = J_{5,8\text{anti}} = J_{6\text{anti},7} = J_{7,8\text{anti}} = 2.5$, $J_{6\text{syn},8\text{anti}} =$



$J_{6\text{anti},8\text{syn}} = +0.6$; 8- H_{anti} , 6- H_{anti}), 3.97 (t, $J_{5,6\text{anti}} = J_{5,8\text{anti}} = J_{6\text{anti},7} = J_{7,8\text{anti}} = 2.5$; 5-H, 7-H), 4.06 (s; OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz, CDCl_3) :

$\delta = 45.6$ (C-5, C-7), 53.0 (OCH_3), 63.6 (C-2, C-8), 144.2 und 157.8 (C-1, C-4, C-4a, C-7a), 164.6 (C=O).

IR (KBr) :

$\tilde{\nu} = 3034 \text{ cm}^{-1}$ (w), 2955 (w), 2889 (w), 1741 (vs), 1720 (s), 1430 (s), 1382 (m), 1345 (m), 1290 (w), 1248 (m), 1226 (vs), 1194 (s), 1140 (s), 1119 (w), 1095 (s), 1039 (m), 967 (m), 865 (m), 823, 810, 788 (m), 778 (w).

MS (EI, 70 eV):

m/z (%) = 248 (13) [M^+], 218 (14), 191 (10), 190 (98), 189 (5), 132 (14), 131 (100), 129 (24), 104 (38), 103 (10), 79 (13), 77 (18), 59 (15), 51 (12), 40 (15).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$ (248.2)	Ber.	C 58.06	H 4.87N 11.28
	Gef.	C 57.86	H 4.85N 10.96

Anhang A: Hinweise zu den quantenchemischen Rechnungen

Die Geometrieoptimierungen wurden mit analytischen Gradienten ausgeführt. Dabei fand Beckes Drei-Parameter-Funktional Becke3 (B3)^[194] in Kombination mit den gradientenkorrigierten Korrelationsfunktionalen von Lee, Yang und Parr (LYP)^[195] in der Implementierung des Gaussian 98-Programmpakets^[196] Anwendung. Es wurde Dunning's Basis cc-pVDZ^[197] verwendet.

Stationäre Punkte wurden mit Hilfe analytisch berechneter Frequenzen als Minima (keine imaginären Frequenzen) oder Übergangsstrukturen (eine imaginäre Frequenz) identifiziert. Die Stabilität der Wellenfunktion wurde überprüft.^[198]

Sämtliche Rechnungen wurden mit dem Unrestricted-Formalismus unter Verwendung von Unrestricted-Broken-Spin-Symmetry-Wellenfunktionen (UBS) durchgeführt.

Energien werden in atomaren Einheiten angegeben (Umrechnung in kcal/mol durch Multiplikation mit 627.509) und beziehen sich auf optimierte Strukturen. Korrekturen der Energien und Enthalpien sind explizit aufgeführt. Enthalpien und freie Enthalpien sind als Absolutwerte angegeben. Untenstehende Geometrien sind in kartesischen Koordinaten angegeben.

2,3,4,5,6,7-Hexahydro-4,6-methano-1,2,3-metheno-1H-inden (75)

DFT-Energie = -426.268664626; $S^2 = 0.0000$

Nullpunktskorrektur : 0.196962, thermische Korrektur zur Energie: 0.204601, thermische Korrektur zur Enthalpie: 0.205545, thermische Korrektur zur Gibbs freien Enthalpie: 0.164754.

Nullpunktsenergie: -426.071703, Energie (E): -426.064064, Enthalpie (H): -426.063120, freie Enthalpie (G): -426.103910.

Nummer	Atom	Koordinaten (Angström)		
		X	Y	Z
1	C	-2.579157	-0.000136	-0.483562
2	C	-1.611058	1.090800	-0.029958
3	C	-0.234414	0.676557	-0.470582
4	C	-0.234482	-0.675727	-0.470697
5	C	-1.610655	-1.090772	-0.029855
6	C	-2.180556	-0.000043	0.913324
7	H	-1.960440	-2.121261	0.058132
8	C	1.202624	-1.141689	-0.384356
9	C	1.203128	1.141645	-0.384391
10	H	-1.961392	2.121113	0.058067
11	H	-2.751987	-0.000135	1.843498
12	H	-3.534104	-0.000247	-1.007419
13	C	1.690090	0.779651	1.066681
14	C	1.689692	-0.779757	1.066607
15	C	1.881453	-0.000273	-1.188407
16	H	1.430222	-2.171290	-0.692202
17	H	1.431317	2.171116	-0.692218
18	H	2.702851	-1.178702	1.237634
19	H	1.029845	-1.208972	1.835078
20	H	2.703450	1.178108	1.237638
21	H	1.030469	1.209387	1.835052
22	H	2.979760	-0.000419	-1.090855
23	H	1.600022	-0.000236	-2.251236

2,3,4,7-Tetrahydro-4,6-methano-1,2,3-metheno-1H-inden (76)

DFT-Energie = -425.019648973; $S^2 = 0.0000$

Nullpunktskorrektur : 0.172945, thermische Korrektur zur Energie: 0.180225,
thermische Korrektur zur Enthalpie: 0.181169, thermische Korrektur zur Gibbs
freien Enthalpie: 0.141091.

Nullpunktenergie: -424.846704, Energie (E): -424.839424, Enthalpie (H): -424.838480, freie Enthalpie (G): -424.878558.

Nummer	Atom	Koordinaten (Angström)		
		X	Y	Z
1	C	-1.905834	0.000897	-1.163860
2	C	-1.259560	1.136854	-0.302606
3	C	0.191747	0.674853	-0.412717
4	C	0.191603	-0.674345	-0.413312
5	C	-1.259852	-1.136295	-0.304032
6	C	1.579213	1.090438	-0.016611
7	C	2.537446	0.000031	-0.495860
8	C	1.579002	-1.090477	-0.017415
9	C	2.175075	-0.000436	0.910389
10	C	-1.783589	-0.669591	1.087650
11	C	-1.783048	0.668013	1.088504
12	H	1.929282	2.121474	0.063092
13	H	1.928876	-2.121639	0.061568
14	H	2.767571	-0.000839	1.827370
15	H	3.477216	0.000099	-1.046940
16	H	-1.493351	2.174557	-0.572666
17	H	-1.493693	-2.173514	-0.575942
18	H	-2.060364	1.338979	1.901599
19	H	-2.059850	-1.341360	1.900467
20	H	-3.004472	0.001016	-1.109941
21	H	-1.564440	0.001578	-2.209388

1,2,3,4,5,6-Hexahydro-1,2,3:4,5,6-dimethenopentalen (52)

Bei der Optimierung der Geometrie von **52** erhielt man zunächst die untenstehende planare Form, die sich als Übergangszustand erwies.

DFT-Energie: -385.654863414; $S^2 = 0.0000$

Nullpunktskorrektur : 0.141527, thermische Korrektur zur Energie: 0.147502, thermische Korrektur zur Enthalpie: 0.148446, thermische Korrektur zur Gibbs freien Enthalpie: 0.111374.

Nullpunktsenergie: -385.513337, Energie (E): -385.507361, Enthalpie (H): -385.506417, freie Enthalpie (G): -385.543489.

Nummer	Atom	Koordinaten (Angström)		
		X	Y	Z
1	C	1.443771	1.091364	0.000228
2	C	0.000000	0.672417	-0.000554
3	C	0.000000	-0.672416	-0.000553
4	C	1.443771	-1.091364	-0.000256
5	C	2.252022	-0.000177	0.726888
6	C	2.252339	0.000177	-0.726459
7	C	-1.443770	-1.091364	0.000198
8	C	-2.251965	0.000178	0.726919
9	C	-1.443771	1.091364	-0.000287
10	C	-2.252396	-0.000178	-0.726427
11	H	1.801977	2.122313	0.000491
12	H	1.801978	-2.122313	-0.000360
13	H	3.040954	-0.000364	1.481367
14	H	3.041522	0.000363	-1.480667
15	H	-1.801979	-2.122312	0.000468
16	H	-3.041647	-0.000366	-1.480564
17	H	-1.801979	2.122313	-0.000384
18	H	-3.040831	0.000365	1.481467

Durch Optimierung mit bereits gekrümmter Eingabegeometrie wurde untenstehendes Minimum erreicht.

DFT-Energie: -385.655232362 ; $S^2 = 0.0000$

Nullpunktskorrektur : 0.141873, thermische Korrektur zur Energie: 0.148582, thermische Korrektur zur Enthalpie: 0.149526, thermische Korrektur zur Gibbs freien Enthalpie: 0.110706.

Nullpunktsenergie: -385.513360 , Energie (E): -385.506650 , Enthalpie (H): -385.505706 , freie Enthalpie (G): -385.544526 .

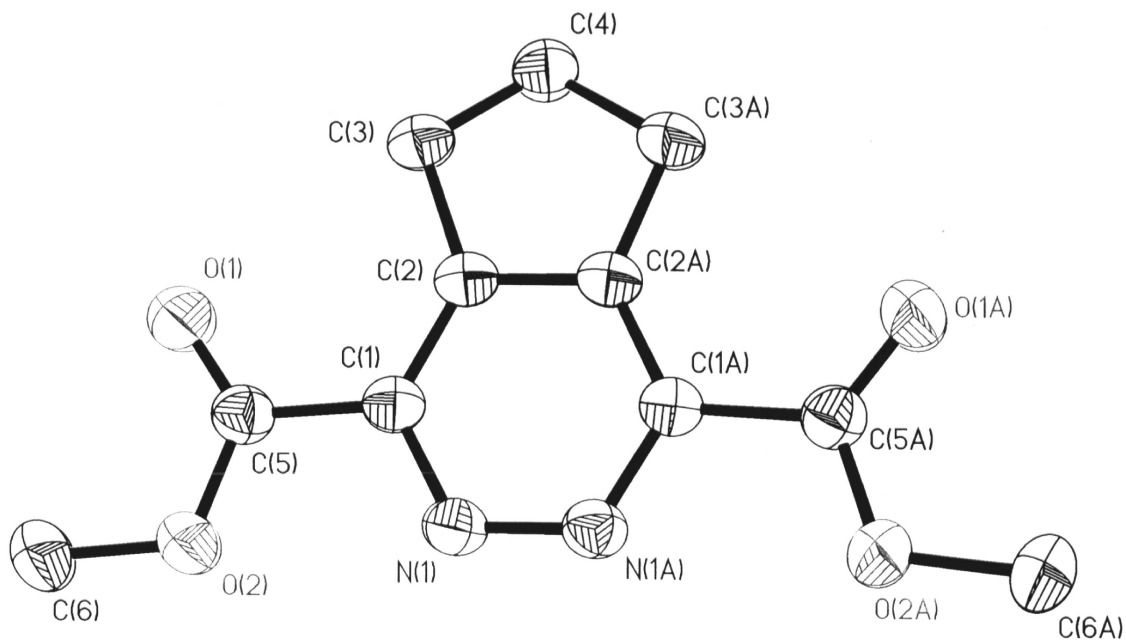
Nummer	Atom	Koordinaten (Angström)		
		X	Y	Z
1	C	2.138704	-0.000089	0.821939
2	C	1.427559	-1.090471	-0.018214
3	C	0.000006	-0.674659	-0.231554
4	C	0.000004	0.674649	-0.231393
5	C	1.427524	1.090549	-0.018231
6	C	2.315386	0.000016	-0.621032
7	C	-1.427575	-1.090493	-0.018242
8	C	-2.315355	0.000114	-0.621157
9	C	-1.427512	1.090503	-0.017910
10	C	-2.138739	-0.000122	0.821828
11	H	-1.784426	2.121485	0.017502
12	H	-1.784584	-2.121454	0.016845
13	H	-3.178425	0.000211	-1.286896
14	H	-2.845469	-0.000221	1.654611
15	H	1.784495	-2.121470	0.016981
16	H	2.845482	-0.000593	1.654681
17	H	1.784451	2.121557	0.016821
18	H	3.178466	0.000491	-1.286753

Anhang B: Molekülstrukturen der Pyridazine 124-127

Die untenstehenden Strukturen wurden von Carola Selinka und Bernhard Walforth im Arbeitskreis von Prof. D. Stalke, Institut für anorganische Chemie der Universität Würzburg, bestimmt. Die Röntgenstrukturanalysen wurden an Kristallen bei -80°C durchgeführt. Details sind der untenstehenden Tabelle zu entnehmen.

	127	126	125	124
CCDC no.	186742	1867743	186744	186745
Dimension [mm]	$0.4 \times 0.3 \times 0.2$	$0.3 \times 0.2 \times 0.1$	$0.3 \times 0.3 \times 0.15$	$0.3 \times 0.3 \times 0.3$
Kristallsystem	orthorhombic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Raumgruppe, Z	Pnma, 4	P2(1)/c, 4	P2(1)/c, 4	C2/c, 4
a [pm]	2148.32(3)	1141.04(5)	698.27(9)	1360.85(9)
b [pm]	684.370(10)	1310.86(5)	827.21(11)	1247.91(8)
c [pm]	780.360(10)	757.50(3)	2099.60(27)	687.91(5)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	90	106.848(3)	93.631(2)	110.4820(10)
γ [°]	90	90	90	90
V [nm ³]	1.14732(3)	1.08439 (8)	1.2103(3)	1.09437(13)
ρ_{calcd} [Mg m ⁻³]	1.437	1.508	1.439	1.434
gesammelte Reflexe	10170	9620	12807	3195
unabhängige Reflexe	1072	1872	2099	1309
$2\Theta_{\text{max}}$ [°]	24.76	24.84	24.84	28.77
Nr. der Parameter	115	181	202	83
R1, wR2 für [I > 2 σ (I)]	0.0447, 0.1159	0.0849, 0.1743	0.0690, 0.1752	0.0444, 0.1253
Restelektronendichte [10 ⁻⁶ e pm ⁻³]	0.174	0.292	0.417	0.234
goodness of fit	1.125	1.313	1.099	1.063

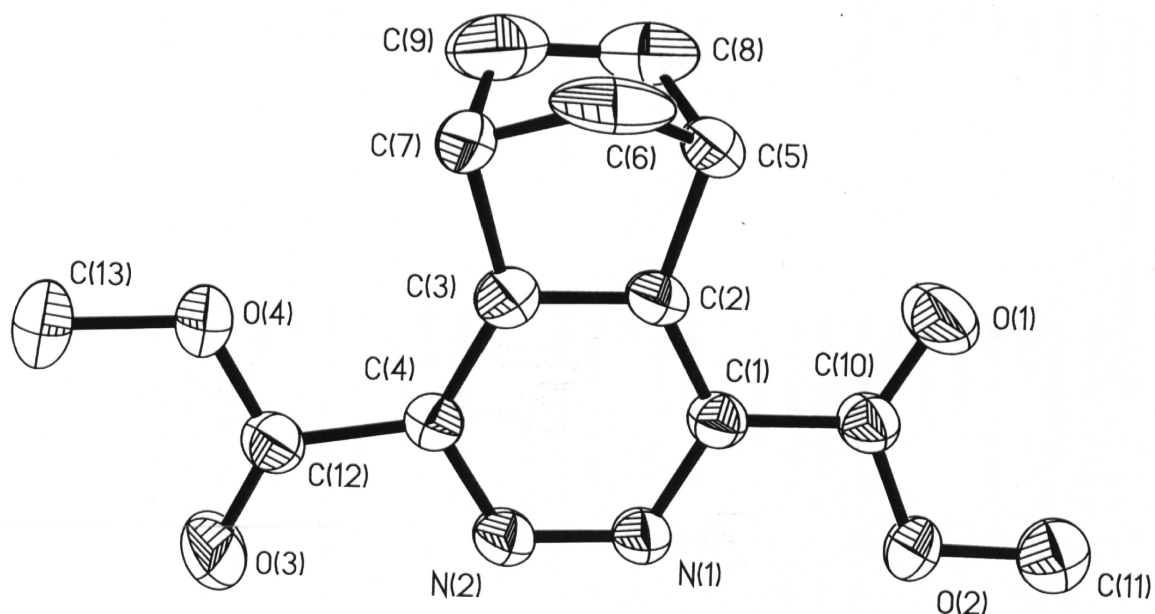
Struktur von 6,7-Dihydro-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin-1,4-dicarbon säure dimethylester (124)



Bindungslängen (pm): N1-N1A 132.5(2), N1-C1 134.70(15), C1-C2 139.08(16), C1-C5 150.14(18), C2-C2A 139.3(2), C2-C3 150.13(16), C3-C4 146.7(8), C5-O1 120.04(16), C5-O2 132.36(15), O2-C6 144.68(17), C4-C3A 159.0(7).

Bindungswinkel (°): N1A-N1-C1 119.90(7), N1-C1-C2 122.81(12), N1-C1-C5 116.07(10), C2-C1-C5 121.11(11), C1-C2-C2A 117.28(7), C1-C2-C3 131.70(12), C2A-C2-C3 111.02(7), C4-C3-C2 105.1(3), O1-C5-O2 124.38(12), O1-C5-C1 123.00(11), O2-C5-C1 112.62(10), C5-O2-C6 114.90(11), C3-C4-C3A 107.8(2).

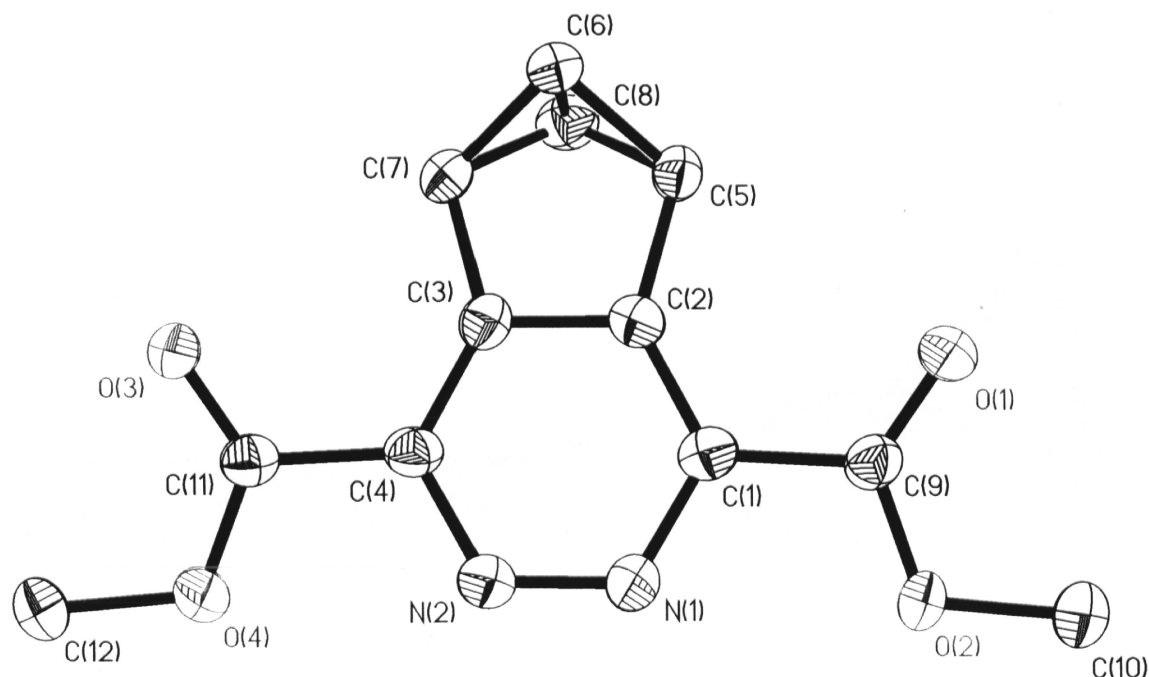
Struktur von 5,6,7,8-Tetrahydro-5,8-methano-phtalazin-1,4-dicarbonsäure-dimethylester (125)



Bindungslängen (pm): N1-N2 132.3(4), N1-C1 134.8(5), N2-C4 135.1(5), C1-C2 137.6(6), C1-C10 148.7(5), C2-C3 139.8(5), C2-C5 150.6(6), C3-C4 138.2(5), C3-C7 153.8(6), C4-C12 149.7(5), C5-C8 149.1(7), C5-C6 155.1(7), C6-C7 157.5(7), C7-C9 150.8(7), C8-C9 144.2(8), C10-O1 120.1(5), C10-O2 131.7(5), O2-C11 144.9(5), C12-O3 118.6(5), C12-O4 132.0(5), O4-C13 144.0(5).

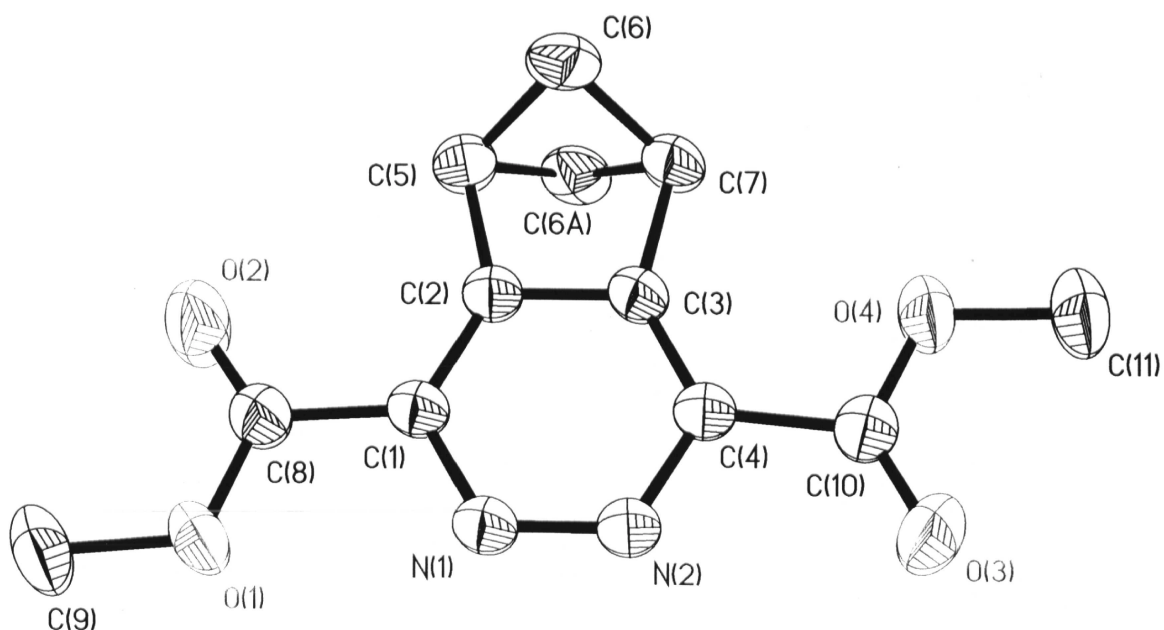
Bindungswinkel (°): N2-N1-C1 119.8(3), N1-N2-C4 120.6(3), N1-C1-C2 122.2(3), N1-C1-C10 117.1(3), C2-C1-C10 118.0(4), C1-C2-C5 135.3(4), C3-C2-C5 106.7(4), C4-C3-C2 117.4(4), C4-C3-C7 136.8(4), C2-C3-C7 105.8(3), N2-C4-C3 121.8(3), N2-C4-C12 124.7(4), C3-C4-C12 124.7(4), C8-C5-C2 104.4(4), C8-C5-C6 101.8(4), C2-C5-C6 100.8(3), C5-C6-C7 92.0(4), C9-C7-C3 103.5(4), C9-C7-C6 100.3(4), C3-C7-C6 99.8(4), C9-C8-C5 105.6(4), C8-C9-C7 105.6(4), O1-C10-O2 123.3(4), O1-C10-C1 122.9(4), O2-C10-C1 113.8(3), C10-O2-C11 116.6(3), O3-C12-O4 123.2(4), O3-C12-C4 125.2(4), O4-C12-C4 111.6(3), C12-O4-C13 117.2(3).

Struktur von 6,7-Dihydro-5,6,7-metheno-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin-1,4-dicarbon säuredimethylester (126)



Bindungslängen (pm): N1-N2 132.1(4), N1-C1 136.0(5), N2-C4 135.7(5), C1-C2 138.1(5), C1-C9 150.0(5), C2-C3 140.2(5), C2-C5 147.9(5), C3-C4 138.0(5), C3-C7 147.8(5), C4-C11 150.1(5), C5-C8 151.8(6), C5-C6 151.7(5), C6-C8 141.9(6), C6-C7 150.6(6), C7-C8 150.6(6), C9-O1 119.3(5), C9-O2 132.4(5), O2-C10 145.4(5), C11-O3 120.6(5), C11-O4 131.0(4), O4-C12 145.7(5).

Bindungswinkel (°): N2-N1-C1 120.5(3), N1-N2-C4 120.1(3), N1-C1-C2 121.6(4), N1-C1-C9 117.5(3), C2-C1-C9 120.9(3), C1-C2-C3 118.0(4), C1-C2-C5 137.0(4), C3-C2-C5 104.9(3), C4-C3-C2 117.7(4), C4-C3-C7 137.0(4), C2-C3-C7 105.3(3), N2-C4-C3 122.0(4), N2-C4-C11 116.9(3), C3-C4-C11 121.1(3), C2-C5-C6 108.4(3), C2-C5-C8 107.5(3), C6-C5-C8 55.7(3), C8-C6-C7 61.9(3), C8-C6-C5 62.2(3), C7-C6-C5 91.9(3), C3-C7-C6 108.3(3), C3-C7-C8 107.8(3), C6-C7-C8 56.2(3), C6-C8-C7 61.9(3), C6-C8-C5 62.1(9), C7-C8-C5 91.8(3), O1-C9-O2 125.4(4), O1-C9-C1 122.1(3), O2-C9-C1 112.5(3), C9-O2-C10 114.7(3), O3-C11-O4 124.9(4), O3-C11-C4 121.2(7), O4-C11-C4 113.4(3), C11-O4-C12 115.4(3).

Struktur von 6,7-Dihydro-5,7-methano-5*H*-cyclopenta[*d*]pyridazin-1,4-dicarbon säuredimethylester (127)

Bindungslängen (pm): N1-N2 131.6(3), N1-C1 135.7(3), N2-C4 136.2(3), C1-C2 137.2(3), C1-C8 149.4(3), C2-C3 140.3(3), C2-C5 150.4(3), C3-C4 136.8(3), C3-C7 151.5(3), C4-C10 150.3(3), C5-C6A 155.8(3), C5-C6 155.8(3), C6-C7 155.8(3), C6A-C7 155.8(3), C8-O2 118.9(3), C8-O1 132.1(3), O1-C9 145.4(3), C10-O3 118.8(3), C10-O4 132.4(3), O4-C11 144.0(3).

Bindungswinkel (°): N2-N1-C1 120.49(19), N1-N2-C4 120.14(18), N1-C1-C2 121.7(2), N1-C1-C8 117.4(2), C2-C1-C8 120.9(2), C1-C2-C3 117.9(2), C1-C2-C5 138.9(2), C3-C2-C5 103.18(19), C4-C3-C2 118.1(2), C4-C3-C7 139.8(2), C2-C3-C7 102.1(2), N2-C4-C3 121.7(2), N2-C4-C10 113.77(19), C3-C4-C10 124.5(2), C2-C5-C6A 99.45(14), C2-C5-C6 99.45(14), C6A-C5-C6 85.54(19), C7-C6-C5 82.90(14), C3-C7-C6 99.55(15), C3-C7-C6A 99.55(15), C6-C7-C6A 85.52(19), O2-C8-O1 123.5(2), O2-C9-C1 123.0(2), O1-C8-C1 113.5(2), C8-O1-C9 116.1(2), O3-C10-O4 124.6(2), O3-C10-C4 124.9(2), O4-C10-C4 110.5(2), C10-O4-C11 117.3(2).

Literaturverzeichnis

- [1] K. Alder, F. H. Flock, P. Janssen, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 2689.
- [2] T. J. Katz, M. Rosenberger, R. K. O'Hara, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 249.
- [3] M. Christl, H. Reuchlein, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1090; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1035.
- [4] E. R. Hickey, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 163 und zitierte Literatur.
- [5] L. A. Paquette, C.-C. Shen, J. A. Krause, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2351 und zitierte Literatur.
- [6] L. A. Paquette, C.-C. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1159.
- [7] J. C. Gallucci, O. Gobley, F. Zaegel, P. Meunier, B. Gautheron, H. Lange, R. Gleiter, N. Kozmina, L. A. Paquette, *Organometallics* **1998**, 17, 111 und zitierte Literatur.
- [8] P. D. Bartlett, C. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 100.
- [9] L. A. Paquette, W. Bauer, M. R. Sivik, M. Bühl, M. Feigel, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8776.
- [10] D. F. Taber, B. Balijepalli, K.-K. Liu, S. Kong, A. L. Rheingold, F. R. Ashkam, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 4527.
- [11] F. Lanzendörfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1984**.
- [12] M. Christl, A. Kraft, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1369.
- [13] A. Kraft, Dissertation, Universität Würzburg, **1989**.
- [14] M. Christl, M. Türk, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1639.
- [15] M. Türk, Dissertation, Universität Würzburg, **1994**.
- [16] T. Fischer, Dissertation, Universität Würzburg, **1996**.
- [17] U. Kunz, Dissertation, Universität Würzburg, **1998**.
- [18] L. A. Paquette, M. Gugelchuk, M. L. McLaughlin, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4732.
- [19] J. Ipaktschi, J. Herber, H.-O. Kalinowski, R. Boese, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 305.

- [20] V. K. Singh, S. Prathap, V. V. Kane, C. C. Stessman, R. B. Bates, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3681.
- [21] L. A. Paquette, R. V. C. Carr, P. Charumilind, J. F. Blount, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4922.
- [22] M. C. Böhm, R. V. C. Carr, R. Gleiter, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7218.
- [23] F. Lanzendörfer, M. Christl, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 896; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 871.
- [24] P. Vogel, L. Schwager, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 1176.
- [25] P. Vogel, O. Pilet, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2563.
- [26] D. N. Butler, R. A. Snow, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 795.
- [27] L. A. Paquette in *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π -Electrons* (Hrsg. W. H. Watson), Verlag Chemie International, Deerfield, **1983**, S. 41.
- [28] R. Subramanyam, P. D. Bartlett, G. Y. M. Iglesias, W. H. Watson, J. Galloy, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4491.
- [29] L. A. Paquette, T. M. Kravetz, M. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1250.
- [30] J.-P. Hagenbuch, P. Vogel, A. A. Pinkerton, D. Schwarzbach, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1818.
- [31] L. A. Paquette, R. V. C. Carr, M. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1186.
- [32] L. A. Paquette, H. Künzer, K. E. Green, O. de Lucchi, G. Licini, L. Pasquato, G. Valle, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3453.
- [33] E. L. Clennan, K. Matusuno, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3483-3485.
- [34] L. A. Paquette, R. V. C. Carr, E. Arnold, J. Clardy, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4907.
- [35] S. J. Hathaway, L. A. Paquette, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 2037.
- [36] M. Balci, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 91.
- [37] W. Adam, M. Balci, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 833.
- [38] L. A. Paquette, L. Y. Hsu, J. C. Gallucci, J. D. Korp, I. Bernal, T. M. Kravetz, S. J. Hathaway, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5743.
- [39] L. A. Paquette, T. M. Kravetz, L. Y. Hsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6598.

- [40] L. A. Paquette, M. Gugelchuk, Y. L. Hsu, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3864.
- [41] H. Irgartinger, J. Denter, P. Charumilind, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9236.
- [42] L. A. Paquette, K. E. Green, R. Gleiter, W. Schäfer, J. C. Gallucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8232.
- [43] P. D. Bartlett, G. L. Combs, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 625.
- [44] W. H. Watson, J. Galloy, D. A. Crossie, P. D. Bartlett, G. L. Combs, *Acta Crystallogr.* **1984**, *C40*, 1050.
- [45] M. Gajhede, F. S. Jorgensen, K. R. Kopecky, W. H. Watson, R. P. Kashyp, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4395.
- [46] W. H. Watson, J. Galloy, P. D. Bartlett, A. A. M. Roof, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2022.
- [47] L. A. Paquette, P. C. Hayes, P. Charumilind, M. C. Böhm, R. Gleiter, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3148.
- [48] O. Ermer, C.-D. Brödecker, *Helv. Chem. Acta* **1983**, *66*, 943.
- [49] L. A. Paquette, K. E. Green, L. Y. Hsu, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3650.
- [50] K. N. Houk, N. G. Rondan, F. K. Brown, W. L. Jorgensen, J. D. Madura, D. C. Spellmeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5980.
- [51] C. A. Johnson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1135.
- [52] O. Ermer, C. D. Bödecker, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 943.
- [53] R. Gleiter, J. Spanget-Larsen, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 927.
- [54] U. Burkert, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 572.
- [55] A. Rastelli, M. Cocchi, E. Schiatti, R. Gandolfi, M. J. Burdisso, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1990**, *86*, 783.
- [56] C. R. Castro, R. Dutler, A. Rauk, H. Wieser, *THEOCHEM* **1987**, *152*, 241.
- [57] M. C. Holthausen, W. Koch, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10021.
- [58] I. Anatol, M. Eckert-Maksic, D. Margetic, Z. B. Maksic, K. Kowski, P. Rademacher, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1403.
- [59] P. D. Bartlett, A. J. Blakeney, G. L. Combs, J. Galloy, A. A. M. Roof, R. Subramanyam, W. H. Watson, W. J. Winter, C. Wu in *Stereochemistry and Reactivity of Systems Containing π -Electrons* (Hrsg. W. H. Watson), Verlag Chemie International, Deerfield, **1983**, S. 75.

- [60] L. A. Paquette, R. V. C. Carr, *J. Am. Chem.* **1980**, *102*, 7553.
- [61] P. D. Bartlett, R. Banavali, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6043.
- [62] P. D. Bartlett, A. J. Blakeney, M. Kimura, W. H. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1383.
- [63] A. G. Griesbeck, T. Deufel, G. Hohlneicher, R. Rebentisch, J. Steinwascher, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1759.
- [64] L. A. Paquette, P. Charumilind, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3749.
- [65] F. Zaegel, J. C. Gallucci, P. Meunier, B. Gautheron, M. R. Sivik, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6466.
- [66] J. C. Gallucci, M. R. Sivik, L. A. Paquette, F. Zaegel, P. Meunier, B. Gautheron, *Acta Crystallogr.* **1996**, *C52*, 1673.
- [67] L. A. Paquette, P. Charumilind, T. M. Kravetz, M. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *103*, 3126.
- [68] R. Riemschneider, K. Heymons, *Monatsh. Chem.* **1961**, *92*, 1080.
- [69] L. A. Paquette, P. Charumilind, J. C. Gallucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *103*, 7364.
- [70] J. C. Gallucci, T. M. Kravetz, K. E. Green, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6592.
- [71] O. Goble, S. Gentil, J. D. Schloss, R. D. Rogers, J. C. Gallucci, P. Meunier, B. Gautheron, L. A. Paquette, *Organometallics* **1999**, *18*, 2531.
- [72] R. Riemschneider, *Z. Naturforsch. B* **1962**, *17B*, 133.
- [73] L. A. Paquette, P. F. T. Schwirch, S. J. Hathaway, L. Y. Hsu, J. C. Gallucci, *Organometallics* **1986**, *5*, 490.
- [74] J. C. Gallucci, B. Gautheron, M. Gugelchuk, P. Meunier, L. A. Paquette, *Organometallics* **1987**, *6*, 15.
- [75] L. A. Paquette, S. J. Hathaway, P. F. T. Schirch, J. C. Gallucci, *Organometallics* **1986**, *5*, 500.
- [76] L. A. Paquette, K. J. Moriarty, P. Meunier, B. Gautheron, C. Sornay, K. D. Rogers, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1988**, *7*, 1873.
- [77] L. A. Paquette, K. J. Moriarty, P. Meunier, B. Gautheron, V. Crocq, *Organometallics* **1989**, *8*, 2159.
- [78] H. Reuchlein, Dissertation, Universität Würzburg, **1990**.

- [79] T. J. Katz, R. J. Roth, N. Acton, E. J. Carnahan, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7663.
- [80] U. Kunz, S. Krimm, T. Fischer, T. Kottke, D. Stalke, M. Christl, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2171.
- [81] C. Cohrs, Diplomarbeit, Universität Würzburg, **1998**.
- [82] C. Grundmann, J. M. Dean, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2809.
- [83] K. J. Shea, J. S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4846.
- [84] R. Huisgen, H. Hauck, H. Seidl, M. Burger, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 1117.
- [85] D. L. Boger, R. S. Coleman, F. X. Huber, J. Sauer, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5377.
- [86] A. Kotschy, D. M. Smith, A. Cs. Bényei, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1045 und zitierte Literatur.
- [87] D. C. F. Law, S. W. Tobey, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2376.
- [88] S. W. Tobey, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2481.
- [89] a) J. Streit, A. Defoin, *Synthesis* **1994**, 1107, zitierte Literatur; b) D. L. Boger, S. M. Weinreb, *Cycloaddition Reactions in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford, **1990**.
- [90] G. Just, L. Cutrone, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 867.
- [91] M. Ahmad, J. Hamer, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 2831.
- [92] P. Quadrelli, M. Mella, A. Gamba Invernizzi, P. Caramella, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 10497.
- [93] G. W. Kirby, *Chem. Soc. Rev.* **1977**, *6*, 1.
- [94] a) S. Sendelbach, R. Schnetzler-Raschke, A. Radl, R. Kaiser, G. H. Henle, H. Korfant, S. Reiner, B. Föhlich, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3398; b) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 29; c) R. Noyori, Y. Hoyakawa, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5879; d) J. Mann, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4611.
- [95] C. B. W. Stark, S. Pierau, R. Wartschow, H. M. R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **2000**, 684.
- [96] a) U. Burger, G. Gandillon, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4279; b) U. Burger, G. Gandillon, J. Mareda, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 844.
- [97] O. DeLucchi, V. Lucchini, L. Pasquato, G. Modena, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 596.
- [98] T. Kitamura, Z. Meng, Y. Fujiwara, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6611.

- [99] T. Kitamura, M. Yamane, K. Inoue, M. Todaka, N. Fukatsu, Z. Meng, Y. Fujiwara, *J. Am. Chem.* **1999**, *121*, 11674.
- [100] S. F. Nelsen, D. L. Kapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5548.
- [101] M. Squillacote, M. Mooney, J. De Felippis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5364.
- [102] T. H. W. Poon, S. Park, Y. Elemes, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10468.
- [103] K.-H. Lehr, J. Werp, H. Bingmann, C. Krüger, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1835.
- [104] F. Jensen, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6376.
- [105] S. H. Bertz, G. Dabbagh, *J. Org. Chem.* **1990**, *50*, 5161.
- [106] a) E. T. Denisov, I. V. Khudyakov, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1313; b) E. T. Denisov, *Russ. Chem. Rev.* **1996**, *65*, 505.
- [107] C. R. Saha-Möller, W. Adam in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*, Vol. 1B (Hrsg. A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, A. Padwa), Pergamon Press, Oxford, **1996**, 1041.
- [108] A. J. Bloodworth, D. S. Baker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 547.
- [109] a) E. L. Clennan, K. Nagraba, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4312; b) E. L. Clennan, R. P. L'Esperance, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5178.
- [110] M. Matsumoto, T. Ishihara, N. Watanabe, T. Hiroshima, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4571.
- [111] C. W. Jefford, A. F. Boschung, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 2257.
- [112] a) H. Leininger, M. Christl, D. Wendisch, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 681; b) K. Gollnick, A. Griesbeck, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 725.
- [113] J. S. Chen, K. N. Houk, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9852 und zitierte Literatur.
- [114] F. Lanzendörfer, Dissertation, Universität Würzburg, **1984**.
- [115] S. Krimm, Dissertation, Universität Würzburg, **1990**.
- [116] M. Christl, *Adv. Strain Org. Chem.* **1995**, 163.
- [117] O. De Lucchi, G. Licini, L. Pasquato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 418.
- [118] O. De Lucchi, L. Pasquato, *Gazz. Chim. Ital.* **1984**, *114*, 349.

- [119] M. Christl, H.-J. Lüddeke, A. Nagyrevi-Neppel, G. Freitag, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 3745.
- [120] H. Kuenzer, M. Stahnke, G. Sauer, R. Wiechert, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1949.
- [121] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Auflage, Thieme, Stuttgart, **1992**.
- [122] a) H. Batiz-Hernandez, R. A. Bernheim, *Progr. in NMR Spectroscopy* **1967**, *3*, 63; b) H. H. Mantsch, H. Saito, I. C. P. Smith, *Progr. in NMR Spectroscopy* **1977**, *11*, 211; c) W. Saur, H. L. Crespi, J. J. Katz, *J. Magn. Res.* **1970**, *2*, 47.
- [123] J. M. Brown, J. L. Occolowitz, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 411.
- [124] a) J. B. Grutzner, J. M. Lawlor, L. M. Jackman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2306; b) U. Edlund, *Org. Magn. Res.* **1977**, *9*, 593.
- [125] M. Christl, R. Herbert, *Org. Magn. Res.* **1979**, *12*, 150.
- [126] Die ¹³NMR-Daten für **106** entstammen dem zweiten Teil dieser Arbeit, Versuch 35.
- [127] M. Christl, S. Freund, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 979.
- [128] a) A.-D. Schlüter, H. Huber, G. Szeimies, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 406; *Angew. Chemie Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 404; b) A.-D. Schlüter, Dissertation, Universität München, **1984**.
- [129] a) R. P. Zerger, G. D. Stucky, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 44; b) D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 308.
- [130] a) G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2022; b) G. L. Closs, R. B. Larabee, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 287.
- [131] L. Craciun, J. E. Jackson, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 3738 und zitierte Literatur.
- [132] a) *Aromaticity* (Hrsg.: P. von R. Schleyer): *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115; der ganze Band ist diesem Thema gewidmet; b) *Tetrahedron Symposium in Print on Novel Aromatic Compounds* (Hrsg.: L. T. Scott, J. S. Siegel): *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3507; c) K. B. Wiberg, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1317; d) P. von R. Schleyer, H. Jiao, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209; e) V. I. Minkin, M. N. Glukhovtsev, B. Y. Simmkin, *Aromaticity and Antiaromaticity*, Wiley, New York, **1994**.
- [133] N. L. Frank, J. S. Siegel, *Advances In Theoretically Interesting Molecules*, Vol. 3 (Hrsg. R. P. Thummel), JAI, Greenwich (USA), **1995**, S. 209.
- [134] H. Mills, G. N. Nixon, *J. Chem. Soc.* **1930**, 2510.

- [135] J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1721 und zitierte Literatur.
- [136] R. Neidlein, D. Christen, V. Poignee, R. Boese, D. Bläser, A. Crieren, C. Ruiz-Perez, T. Hübner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 294.
- [137] R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 304.
- [138] R. Boese, D. Bläser, W. E. Billups, M. M. Haley, A. H. Maulitz, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 313.
- [139] R. Dierks, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3150.
- [140] G. Fillipini, *J. Mol. Struct.* **1985**, *130*, 117.
- [141] H.-B. Bürgi, K. K. Baldrige, K. Hardcastle, N. L. Frank, P. Gantzel, J. S. Siegel, J. Ziller, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1454.
- [142] K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9583.
- [143] D. Holmes, S. Kumaraswamy, A. J. Matzger, K. P. C. Vollhardt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3399.
- [144] Y. Lu, D. M. Lemal, J. P. Jasinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2440.
- [145] R. H. Mitchell, Y. Chen, V. S. Iyer, D. Y. K. Lau, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2907.
- [146] a) theoretische Vorhersage der Struktur: K. K. Baldrige, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1768; b) Synthese und Struktur: A. Matsuura, K. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1768; c) Diskussion der Eigenschaften: F.-G. Klärner, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4099; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3977.
- [147] a) C. Eickmeier, D. Homes, H. Junga, A. J. Matzger, F. Scherhag, M. Shim, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 856; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 800; b) R. Boese, A. J. Matzger, D. L. Mohler, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1150; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1478.
- [148] a) N. L. Frank, K. K. Baldrige, P. Gantzel, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3489; b) R. Rathore, S. V. Lindeman, A. S. Kumar, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6012.

- [149] F. Cardullo, D. Giuffrida, F. H. Kohnke, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 339.
- [150] K. Komatsu, Y. Zinbu, G. R. Gillette, R. West, *Chem. Lett.* **1988**, 2029.
- [151] S. Cossu, O. DeLucchi, V. Lucchini; G. Valle, M. Balci, A. Dustan, B. Demirci, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5319.
- [152] R. Faust, E. D. Glendening, A. Streitwieser, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8263.
- [153] A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12034.
- [154] K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5514.
- [155] A. Stanger, K. P. C. Vollhardt, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4890.
- [156] A. Stanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8277.
- [157] A. Stanger, R. Boese, N. Askenazi, P. Stellberg, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 19.
- [158] A. Shurki, S. Shaik, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2205.
- [159] S. Shaik, A. Shurki, D. Danovich, P. C. Hiberty, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1501.
- [160] a) W. Jorgensen, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6649; b) W. Jorgensen, W. T. Borden, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 223.
- [161] R. Gleiter, P. Bischof, K. Gubernator, M. Christl, L. Schwager, P. Vogel, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5064.
- [162] E. Jemmings, B. Kiran, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9006.
- [163] a) H. Tanida, Y. Hata, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4289; b) Y. Hata, H. Tanida, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1170.
- [164] M. Pomerantz, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5349.
- [165] a) B. H. Newmann-Evans, R. J. Simon, B. K. Carpenter, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 695; b) H. Tanida, Y. Hata, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6775; c) T. Bond, L. Scerbo, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2789.
- [166] C. F. Wilcox, R. Gleiter, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2688.
- [167] M. Christl, C. Herzog, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3067.
- [168] N. L. Frank, K. K. Baldridge, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2102.

- [169] a) W. Trautmann, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1976**; b) W. Trautmann, H. Musso, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 982.
- [170] M. Barfield, S. E. Brown, E. D. Canada Jr., N. D. Ledford, J. L. Marshall, S. R. Walter, E. Yakali, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3355.
- [171] K. V. Baker, J. M. Brown, N. Hughes, A. K. Skarnulis, A. Sexton, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 698.
- [172] G. Kottirsch, G. Szeimies, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1495.
- [173] a) T. J. Katz, E. J. Wang, N. Acton, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3982; b) U. Burger, J. Mareda, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 177.
- [174] G. Gandillon, B. Bianco, U. Burger, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 51.
- [175] T. J. Katz, V. Balogh, J. Schulman, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 734.
- [176] H. Sauter, B. Gallenkamp, H. Prinzbach, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 1382.
- [177] T. Kawase, N. Nisato, M. Oda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1145.
- [178] K. Hafner, K. H. Völpel, G. Ploss, C. König, *Org. Synth.* **1967**, *46*, 52.
- [179] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, C. F. Smith, *Austr. J. Chem.* **1992**, *45*, 1315.
- [180] M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marcia, C. D. Nenitzescu, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2248.
- [181] a) J. Sauer, G. Heinrichs, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 4979; b) W. Dittmar, G. Heinrichs, A. Steigel, T. Troll, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1623.
- [182] K. Peters, E.-M. Peters, C. Cohrs, M. Christl, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, *215*, 51.
- [183] K. Peters, E. M. Peters, C. Cohrs, M. Christl, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, *215*, 53.
- [184] K. Peters, E. M. Peters, C. Cohrs, H. Reuchlein, M. Christl, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, *215*, 601.
- [185] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [186] J. A. Soderquist, C. L. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3961.
- [187] W. Borsche, *Chem. Ber.* **1923**, *56*, 1494.
- [188] W. J. Hickinbottom, *Reactions of Organic Compounds*, Longmanns, London, **1936**, S. 227.
- [189] S. Pierau, H. M. R. Hoffmann, *Synlett* **1999**, 213.

- [190] M. Stiles, R. G. Miller, U. Burckhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1792.
- [191] W. Adam, J. Bialas, L. Hadjiarapoglou, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2377.
- [192] M. Gibert, M. Ferrer, F. Sanchez-Baeza, A. Messeguer, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 8643.
- [193] a) A. Roedig, G. Märkl, *Liebigs Ann. Chem.* **1962**, *659*, 8; b) A. Roedig, G. Märkl, R. Kohlhaupt, *Chem. Ber.* **1966**, *99*, 698.
- [194] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [195] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [196] *Gaussian 98 (Revision A.7)*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheesema, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, A. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cieslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, 1998, *Gaussian Inc.*, Pittsburgh, Pa.
- [197] T. H. Dunning Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 1007.
- [198] a) R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3045; b) R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1996**, *104*, 9047.

Publikationsliste

Aus der Dissertation:

- **Fachzeitschriften:**

[1] T. Fischer, U. Kunz, S. E. Lackie, C. Cohrs, D. D. Palmer, M. Christl, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, 41, 2969.

[2] „Crystal structure of 6,7-dihydro-5,6,7-metheno-5*H*-cyclopenta[*d*]-pyridazin-1,4-dicarboxylic acid methyl ester, (C₄H₄)[C₄N₂(CO₂CH₃)₂]“, K. Peters, E.-M. Peters, C. Cohrs, M. Christl, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 53.

[3] „Crystal structure of 6,7-dihydro-5,7-metheno-5*H*-cyclopenta[*d*]-pyridazin-1,4-dicarboxylic acid methyl ester, C₁₂H₁₂N₂O₄“, K. Peters, E.-M. Peters, C. Cohrs, H. Reuchlein, M. Christl, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 601.

- **Poster:**

[4] „Synthese und Reaktionen von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen“, C. Cohrs, T. Fischer, U. Kunz, M. Christl, GDCH-Jahrestagung, Sonder-symposium der Universität Würzburg, Würzburg, 23.-29.9.2001.

[5] „Synthese und Reaktionen von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen“, C. Cohrs, T. Fischer, U. Kunz, M. Christl, ORCHEM, Bad Nauheim, 14.-16.9.2000.

Weitere Veröffentlichungen in Fachzeitschriften:

[6] „*endo,endo*- and *exo,exo*-Bicyclo[1.1.0]butane-2,4-dimethanol Dimesylate: Synthesis, Structure and Solvolysis“, T. W. Bentley, G. Llewellyn, T. Kottke, D. Stalke, C. Cohrs, E. Herberth, U. Kunz, M. Christl, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1279.

[7] „Crystal structure of 4,5,6-trichloro-2,3-dihydro-1,2,3-metheno-1*H*-indene, (C₄H₄)(C₆HCl₃)“, K. Peters, E.-M. Peters, C. Cohrs, M. Christl, *Z. Kristallogr. NCS* **2000**, 215, 51.

Dank

Herrn *Prof. Dr. Manfred Christl* danke ich herzlich für das stete Interesse an dieser Arbeit, die interessanten Themenstellungen, für Anregung und Diskussionsbereitschaft.

Den Mitgliedern bzw. ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises *Edith Herberth, Eduard Güllük, Christel Oehrlein, Oliver Deeg, Joanna Spuziak, Eva Stehle, Katrin Leipold-Büttner* und auch *Stefan Groetsch* danke ich für das angenehme Arbeitsklima und ihre Hilfsbereitschaft.

Für ihre tatkräftige Unterstützung bei den Laborarbeiten bin ich meinem *Erasmus-Praktikanten Daniel D. Palmer* und den allesamt hervorragenden Auszubildenden *Sascha Stellwag, Kerstin Brödner, Nadine Schoberth, Roswitha Skrabala* und *Kristina Hartner* zu besonderem Dank verpflichtet.

Bei *Prof. Dr. Roland Boese, Dietrich Bläser* (Institut für Anorganische Chemie der Universität Essen), *Bernhard Walfort* und *Carola Selinka* (Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg), *Dr. Eva Maria Peters* und *Dr. Karl Peters* (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) bedanke ich mich für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen. Herrn *Prof. Dr. Rolf Gleiter* (Institut für organische Chemie der Universität Heidelberg) danke ich für das Photoelektronenspektrum. *Dipl. Chem. Patrick Musch* (Arbeitskreis *Prof. Engels*) danke ich für seinen Privatkurs „Einführung in die theoretische Chemie“ und seine Hilfe bei den von mir durchgeführten Rechnungen, sowie für die Zusammenarbeit bei den Rechnungen aus Teil II dieser Arbeit. *Simon Schambony* und *Sara Bosio* danke ich für die Hilfe bei den Singulett-Sauerstoff-Experimenten.

Ferner bedanke ich mich bei den Angestellten der Institute für Organische und Anorganische Chemie für die Aufnahme von NMR-Spektren, vor allem Frau *Elfriede Ruckdeschel* für die Aufnahme der Tieftemperatur-Spektren, Massenspektren und die Durchführung von Elementaranalysen.

Besonderer Dank gilt meiner lieben Familie, die mich während des Ausbildungs-marathons immer unterstützt hat.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Carsten Cohrs
Geburtstag und –ort: 2.6.1972 in Tübingen
Staatszugehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1978-1982 Grundschohle in Ammerbuch-Entringen
1982-1991 Wildermuth-Gymnasium in Tübingen (musischer Zweig)
12.6.1991 Abschluß: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst:

1.7-1.10.1991 Zivildienst an der Berufsgenossenschaftlichen
Unfallklinik Tübingen (Abt. Querschnittslähmung)

Studium:

Nov. 1992-Okt. 1998 Studiengang Chemie an der Bayrischen Julius-
Maximilians-Universität Würzburg
30.10.1995 Diplom-Vorprüfung
23.10.1998 Diplomprüfung
Thema der Diplomarbeit (Arbeitsgruppe Prof. Dr. M.
Christl): „Strukturuntersuchungen an 2,3-Dihydro-1,2,3-
metheno-1*H*-indenen und das Tetracyanethylen-Addukt
des 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalens“
seit Nov. 1998 Promotionsstudium
Thema der Dissertation „Synthese und Reaktionen von
1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methenopentalen und Unter-
suchungen zur Bindungslängenalternanz in mit
gespannten Ringen 1,2-überbrückten Aromaten“

Tätigkeiten

SS 1996 und 1997 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische
Chemie der Universität

1.11.1998-28.9.2.2002 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Organische Chemie

Würzburg, den 11.9.2002

Carsten Cohrs

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die Dissertation „Synthese und Reaktionen von 1,2,3,5-Tetrahydro-1,2,3-methanopentalen und Untersuchungen zur Bindungs-längenalternanz in mit gespannten Ringen 1,2-überbrückten Aromaten“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, daß diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsverfahren urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den