

CHEMISCHE BERICHTE

GEGRÜNDET 1868

118. JAHRGANG

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

K. HAFNER · W. KIRMSE · H. MUSSO · H. NÖTH ·
J. SAUER · E. WINTERFELDT

UNTER MITWIRKUNG VON

W. BECK · H. A. BRUNE · H. BUDZIKIEWICZ · W. LÜTTKE

REDAKTION: H. ZAHN

mit H. SCHILL, J. STREHLOW und A. WIELAND

**VCH**
Verlagsgesellschaft

1985
HEFT 2

INHALT VON HEFT 2

118. Jahrgang 1985

ANORGANISCHE CHEMIE

<i>Diercks</i> Rainer und <i>Dieck tom</i> Heindirk: Diazadiene als Steuerliganden in der homogenen Katalyse, IX: Katalytische Cyclotetramerisierung von Propiolsäureestern	428
<i>Beck</i> Wolfgang, <i>Ambach</i> Eberhard und <i>Nagel</i> Ulrich: Palladium- und Platin(II)-Komplexe mit den Anionen von 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3 <i>H</i>)-on-2,2-dioxid und <i>N</i> -2-Pyrimidinylsulfanilamid	444
<i>Huppmann</i> Peter und <i>Seppelt</i> Konrad: Übergangsmetallverbindungen mit der Gruppe = N – TeF ₅	457
<i>Kumpfmüller</i> Fritz, <i>Nölle</i> Dieter, <i>Nöth</i> Heinrich, <i>Pommerening</i> Hans und <i>Staudigl</i> Rudolf: Beiträge zur Chemie des Bors, 146: Über die Reaktion von Tetrazadiborinanen mit Heterokumulenen: Pseudodipolare [2 + 3]-Cycloadditionen	483
<i>Weber</i> Lothar und <i>Wewers</i> Dietmar: Übergangsmetallkomplexe instabiler Ylide, V: Neuartige Doppelylide des Phosphors als Chelatliganden in Chromkomplexen	541
<i>Lentz</i> Dieter: Tetrakis(trifluormethylisocyanid)nickel, Ni(CNCF ₃) ₄ , und Bis[μ-(trifluormethylisocyanid)-(η-cyclopentadienyl)nickel], [Ni(μ-CNCF ₃)(η-C ₅ H ₅)] ₂	560
<i>Brink</i> Klaus und <i>Mattes</i> Rainer: Mesylhydroxylamine, VI: Oxidation von <i>N</i> -Mesylhydroxylaminen – Schwingungsspektren und Kristallstruktur von 1,2-Dimesyl-1,2-dimethoxyhydrazin	564
<i>Lang</i> Heinrich, <i>Mohr</i> Gerhard, <i>Scheidsteger</i> Olaf und <i>Huttner</i> Gottfried: Halogen-Metall-Austausch an komplex gebundenen Halogenphosphanen: Darstellung von „Phosphiniden“-Komplexen	574
<i>Boese</i> Roland, <i>Köster</i> Roland und <i>Yalpani</i> Mohamed: Die Farbe von Bor-Chelaten. Röntgenstruktur-Untersuchung von Bis(4-methylphenyl)boryl- und 9-Borabicyclo[3.3.1]-nonyl-acetylacetonaten	670
<i>Wadepohl</i> Hubert, <i>Pritzkow</i> Hans und <i>Siebert</i> Walter: Synthese und Struktur Platinhaltiger Tripeldecker- und Tetradecker-Komplexe	729
<i>Appel</i> Rolf, <i>Knoch</i> Falk und <i>Zimmermann</i> Rolf: Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 29: Diels-Alder-Reaktion von 2,3-Dimethylbutadien mit stabilen Phosphalkenen als Dienophilen	814

ORGANISCHE CHEMIE

<i>Lösel</i> Walter und <i>Daniel</i> Helmut: 3,4-Dihydroisochinoline, I: 5,6-Dihydropyrrolo[2,1- <i>a</i>]-isochinoline durch Umlagerung von 1-(3-Furyl)-3,4-dihydroisochinolin	413
<i>Diercks</i> Rainer und <i>Dieck tom</i> Heindirk: Diazadiene als Steuerliganden in der homogenen Katalyse, IX: Katalytische Cyclotetramerisierung von Propiolsäureestern	428
<i>Wamhoff</i> Heinrich, <i>Wald</i> Klemens, <i>Kirfel</i> Armin, <i>Farkas</i> Lajos, <i>Samimi</i> Nabi und <i>Will</i> Georg: Reaktionen von Uracilen, 5: Verbrückte 1,2,5,6-Tetrazocane mit Uracil- und Urazolbrücken durch Dimerisierung von 5-(1,2,4-Triazolidin-1-yl)uracilen	436

<i>Zarkadis Antonios K., Neumann Wilhelm P., Marx Rainer und Uzick Wolfram: Über sterisch gehinderte freie Radikale, XII: Das Radikal tert-Butyldiphenylmethyl, sein Dimeres sowie deren Autoxidation. Eine Neuuntersuchung</i>	450
<i>Kaupp Gerd und Knichala Bernd: Quantitative [1,3,2,3]-Eliminierung von Wasser aus Oxazepam</i>	462
<i>Effenberger Franz und Brodt Werner: 2(1H)-Pyridon als Austrittsgruppe bei Acylierungsreaktionen – Anwendungen in der Peptidchemie</i>	468
<i>Weiske Thomas, Halim Hermann und Schwarz Helmut: C – C-Spaltungen bei ionisierten Carbonsäuren als Umkehrung der [1,4]Addition von Alkyl-Radikalen an protonierte α,β-ungesättigte Carbonsäuren: Zur Rolle von Enol-Radikalkationen als reaktive Zwischenstufen bei Isomerisierungs-/Dissoziationsprozessen in der Gasphase</i>	495
<i>Döpp Dietrich, Krüger Carl, Makedakis George und Nour-el-Din Ahmed Moukhtar: Indoleninoxide, IX: Neuartige polycyclische linear konjugierte Cyclohexadienimine durch Umlagerung instabiler Tetrahydroisoxazolo[2,3-a]indole</i>	510
<i>Quast Helmut und Nahr Uwe: Photochemische Stickstoff-Eliminierung aus 1,4-Dihydro-1-phenyl-5H-tetrazol-5-onen und -thionen. Benzimidazolone und Carbodiimide</i>	526
<i>Sohár Pál, Lázár János und Bernáth Gábor: Isolierung und Strukturaufklärung eines bei der Aminomethylierungsreaktion von α-Methylstyrol entstehenden Nebenproduktes</i>	551
<i>Siegel Herbert, Eisenhuth Ludwig und Hopf Henning: Alkine und Cumulene, XVII: Photoadditionen von Vinylacetylen an andere ungesättigte Kohlenwasserstoffe</i>	597
<i>Anke Lutz und Weyerstahl Peter: Inter- versus intramolekulare Friedel-Crafts-Reaktion von phenylsubstituierten Dichlorcyclopropanen</i>	613
<i>Daub Jörg, Lüdemann Hans-Dietrich, Michna Martin und Strobl Reinhard M.: Über das korrespondierende Verhalten von heteroatom-stabilisierten Carbokationen und dem Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht</i>	620
<i>Hoffmann Reinhard W. und Barth Wolfgang: Carben-Reaktionen, XVII: Nitrilylide durch 1,1-Eliminierung</i>	634
<i>Kupfer Rainer, Würthwein Ernst-Ulrich, Nagel Michael und Allmann Rudolf: 1-Alkoxy-2-azaallenium-Salze: Röntgenographische und quantenmechanische Strukturuntersuchungen</i>	643
<i>Verkoyen Carl und Rademacher Paul: Reduktion von β-Lactamen, III: Darstellung von β-Thiolactamen und Reduktion mit Raney-Nickel</i>	653
<i>Yalpani Mohamed und Wilke Günther: Hydratisierte Oxokohlenwasserstoffe, IV: Silylierung von 1,1-Dihydroxy-Verbindungen</i>	661
<i>Boese Roland, Köster Roland und Yalpani Mohamed: Die Farbe von Bor-Chelaten. Röntgenstruktur-Untersuchung von Bis(4-methylphenyl)boryl- und 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl-acetylacetonaten</i>	670
<i>Horner Leopold und Lindel Hans: Phosphororganische Verbindungen, 111: Phosphin- und Thiophosphinsäure-cyanide als fluoreszierende SH-selektive Reagenzien</i>	676
<i>Bäuml Englbert und Mayr Herbert: Silbertrifluoracetat-initiierte Reaktionen von Chlortriphenylallen mit Cyclopentadien – Vinylkation-analoge Cycloadditionen von Allenylkationen</i>	683

<i>Bäumel</i> Englbert und <i>Mayr</i> Herbert: Cycloadditionen des Triphenylallenyl-Kations mit Cyclopentadien – Studium des Reaktionsmechanismus unter stabilen Ionen-Bedingungen	694
<i>Maier</i> Günther, <i>Roth</i> Cornelia und <i>Schmitt</i> Reinhart K.: Diastereoselektivität bei der Hydridreduktion acyclischer Diketone (1,2-, 1,3-, 1,4- und 1,5-Induktion)	704
<i>Maier</i> Günther, <i>Schmitt</i> Reinhart K. und <i>Seipp</i> Ulrich: Umkehrung der Diastereoselektivität bei der Hydridreduktion acyclischer Diketone	722
<i>Effenberger</i> Franz, <i>Ziegler</i> Thomas und <i>Schönwälder</i> Karl-Heinz: Enolether, XVI: Synthese von 4-Hydroxy-2 <i>H</i> -pyran-2-onen	741
<i>Lenoir</i> Dieter und <i>Frank</i> Robert M.: Polare Effekte von 4-Substituenten bei der Solvolyse von Tetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodecan-11-yl-triflaten. Through-space-Effekt im Vergleich zum induktiven Effekt	753
<i>Bauer</i> Walter, <i>Laube</i> Thomas und <i>Seebach</i> Dieter: Kristall- und Molekülstruktur eines mit THF solvatisierten dimeren Lithiumenolats eines Carbonsäureamids	764
<i>Gotthardt</i> Hans, <i>Feist</i> † Ulrich und <i>Schoy-Tribbensee</i> Sabine: Synthese und Eigenschaften stabiler neuer mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one	774
<i>Gotthardt</i> Hans und <i>Feist</i> † Ulrich: Ein neuer Zugang zu Alkylthio(trifluoracetyl)furanen durch thermische [3 + 2]-Cycloadditionen neuer mesoionischer 1,3-Oxathiol-4-one an Alkine	785
<i>Staab</i> Heinz A., <i>Jörns</i> Manfred, <i>Krieger</i> Claus und <i>Rentzea</i> Marina: Elektron-Donor-Acceptor-Verbindungen, XXXVI: Chinone und Chinhydrone der [2.2]- und [3.3]-Metaparacyclophan-Reihen	796
<i>Eilbracht</i> Peter, <i>Balß</i> Erika und <i>Acker</i> Michael: Zur Regio- und Stereoselektivität der hydrocarbonylierenden Cyclisierung von 1,4-Dienen mit Kohlenmonoxid: Synthese des (±)-(α)-Cuparenons	825
<i>Hashem</i> Md. Abul, <i>Hülskämper</i> Ludwig und <i>Weyerstahl</i> Peter: Thermolyse und Photolyse von Hexachlor-tris-σ-homotropon und verwandten Verbindungen	840
<i>Griesbaum</i> Karl und <i>Meister</i> Martin: Beweise gegen postulierte ungewöhnlich stabile Primärozonide von 1,4-Dichlor-2-butenen	845

CONTENTS OF No. 2

INORGANIC CHEMISTRY

<i>Diercks Rainer and Dieck tom Heindirk: Diazadienes as Controlling Ligands in Homogeneous Catalysis, IX: Catalytic Cyclotetramerization of Propynoic Esters</i>	428
<i>Beck Wolfgang, Ambach Eberhard, and Nagel Ulrich: Palladium and Platinum(II) Complexes with the Anions of 6-Methyl-1,2,3-oxathiazin-4(3H)-one 2,2-Dioxide and N-2-Pyrimidinylsulfanilamide</i>	444
<i>Huppmann Peter and Seppelt Konrad: Transition Metal Compounds with the Ligand = N - TeF₅</i>	457
<i>Kumpfmüller Fritz, Nölle Dieter, Nöth Heinrich, Pommerening Hans, and Staudigl Rudolf: Contributions to the Chemistry of Boron, 146: Reactions of Tetrazadiboranes with Heterocumulenes: Pseudodipolar [2 + 3]-Cycloadditions</i>	483
<i>Weber Lothar and Wewers Dietmar: Transition Metal Complexes of Instable Ylides, V: Novel Double Ylides of Phosphorus as Chelating Ligands in Chromium Complexes</i> .	541
<i>Lentz Dieter: Tetrakis(trifluoromethyl isocyanide)nickel, Ni(CNCF₃)₄, and Bis[μ-(trifluoromethyl isocyanide)-(η-cyclopentadienyl)nickel], [Ni(μ-CNCF₃)(η-C₅H₅)]₂</i> ...	560
<i>Brink Klaus and Mattes Rainer: Mesylhydroxylamines, VI: Oxidation of N-Mesylhydroxylamines - Vibrational Spectra and Structure of 1,2-Dimesyl-1,2-dimethoxyhydrazine</i>	564
<i>Lang Heinrich, Mohr Gerhard, Scheidsteger Olaf, and Huttner Gottfried: Halogen-Metal Exchange in Coordinated Halophosphanes: Synthesis of "Phosphinidene" Complexes</i>	574
<i>Boese Roland, Köster Roland, and Yalpani Mohamed: The Colour of Chelates of Boron. An X-Ray Structural Investigation of Bis(4-methylphenyl)boryl and 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl Acetylacetonates</i>	670
<i>Wadepohl Hubert, Pritzkow Hans, and Siebert Walter: Synthesis and Structure of Platinum-Containing Triple-Decker and Tetra-Decker Complexes</i>	729
<i>Appel Rolf, Knoch Falk, and Zimmermann Rolf: Low Coordinated Phosphorus Compounds, 29: Diels-Alder Reactions of 2,3-Dimethylbutadiene with Stable Phosphalkenes as Dienophiles</i>	814

ORGANIC CHEMISTRY

<i>Lösel Walter and Daniel Helmut: 3,4-Dihydroisoquinolines, I: 5,6-Dihydropyrrolo[2,1-a]isoquinolines via Rearrangement of 1-(3-Furyl)-3,4-dihydroisoquinolines</i> ...	413
<i>Diercks Rainer and Dieck tom Heindirk: Diazadienes as Controlling Ligands in Homogeneous Catalysis, IX: Catalytic Cyclotetramerization of Propynoic Esters</i>	428
<i>Wamhoff Heinrich, Wald Klemens, Kirfel Armin, Farkas Lajos, Samimi Nabi, and Will Georg: Reactions of Uracils, 5: Bridged 1,2,5,6-Tetrazocanes with Uracil and Urazole Bridges by Dimerization of 5-(1,2,4-Triazolidin-1-yl)uracils</i>	436
<i>Zarkadis Antonios K., Neumann Wilhelm P., Marx Rainer, and Uzick Wolfram: Sterically Hindered Free Radicals, XII: The Radical <i>tert</i>-Butyldiphenylmethyl, Its Dimer, and Their Autoxidation. A Reinvestigation</i>	450

<i>Kaupp</i> Gerd and <i>Knichala</i> Bernd: Quantitative [1,3,2,3]-Elimination of Water from Oxazepam	462
<i>Effenberger</i> Franz and <i>Brodt</i> Werner: 2(1 <i>H</i>)-Pyridone as Leaving Group in Acylation Reactions – Applications in Peptide Synthesis	468
<i>Weiske</i> Thomas, <i>Halim</i> Hermann, and <i>Schwarz</i> Helmut: C–C Cleavage of Ionized Carboxylic Acids as Reversal of [1,4] Additions of Alkyl Radicals to Protonated α,β -Unsaturated Acids. – On the Role of Enol Cation Radicals as Reactive Intermediates in Isomerization/Dissociation Reactions in the Gas Phase	495
<i>Döpp</i> Dietrich, <i>Krüger</i> Carl, <i>Makedakis</i> George, and <i>Nour-el-Din</i> Ahmed Moukhtar: Indolenine Oxides, IX: Novel Polycyclic Linearly Conjugated Cyclohexadiene Imines from Rearrangement of Unstable Tetrahydroisoxazolo[2,3- <i>a</i>]indoles	510
<i>Quast</i> Helmut and <i>Nahr</i> Uwe: Photoextrusion of Nitrogen from 1,4-Dihydro-1-phenyl-5 <i>H</i> -tetrazol-5-ones and -thiones. Benzimidazolones and Carbodiimides	526
<i>Sohár</i> Pál, <i>Lázár</i> János, and <i>Bernáth</i> Gábor: Isolation and Structure Elucidation of the By-Product Formed in the Aminomethylation of α -Methylstyrene	551
<i>Siegel</i> Herbert, <i>Eisenhuth</i> Ludwig, and <i>Hopf</i> Henning: Alkynes and Cumulenes, XVII: Photoaddition of Vinylacetylene to other Unsaturated Hydrocarbons	597
<i>Anke</i> Lutz and <i>Weyerstahl</i> Peter: Inter- versus Intramolecular Friedel-Crafts Reaction of Phenyl-substituted Dichlorocyclopropanes	613
<i>Daub</i> Jörg, <i>Lüdemann</i> Hans-Dietrich, <i>Michna</i> Martin, and <i>Strobl</i> Reinhard M.: On the Correspondence of Heteroatom-stabilized Carbocations and the Cycloheptatriene-Norcaradiene Equilibrium	620
<i>Hoffmann</i> Reinhard W. and <i>Barth</i> Wolfgang: Carbene Reactions, XVII: Nitrile Ylides via 1,1-Elimination	634
<i>Kupfer</i> Rainer, <i>Würthwein</i> Ernst-Ulrich, <i>Nagel</i> Michael, and <i>Allmann</i> Rudolf: 1-Alkoxy-2-azaallenium Salts: X-Ray Crystallographic and Quantum Mechanical Structure Studies	643
<i>Verkoyen</i> Carl and <i>Rademacher</i> Paul: Reduction of β -Lactams, III: Synthesis of β -Thiolactams and Reduction with Raney Nickel	653
<i>Yalpani</i> Mohamed and <i>Wilke</i> Günther: Hydrated Oxocarbons, IV: Silylation of 1,1-Dihydroxy Compounds	661
<i>Boese</i> Roland, <i>Köster</i> Roland, and <i>Yalpani</i> Mohamed: The Colour of Chelates of Boron. An X-Ray Structural Investigation of Bis(4-methylphenyl)boryl and 9-Borabicyclo[3.3.1]nonyl Acetylacetonates	670
<i>Horner</i> Leopold and <i>Lindel</i> Hans: Organophosphorus Compounds, 111: Phosphinic and Thiophosphinic Cyanides as Fluorescent SH-selective Reagents	676
<i>Bäumli</i> Engibert and <i>Mayr</i> Herbert: Silver Trifluoroacetate Initiated Reactions of Chlorotriphenylallene with Cyclopentadiene – Vinyl Cation Type Cycloadditions of Allenyl Cations	683
<i>Bäumli</i> Engibert and <i>Mayr</i> Herbert: Cycloadditions of the Triphenylallenyl Cation with Cyclopentadiene – Investigation of the Reaction Mechanism under Stable Ion Conditions	694
<i>Maier</i> Günther, <i>Roth</i> Cornelia, and <i>Schmitt</i> Reinhart K.: Stereoselectivity in the Hydride Reduction of Acyclic Diketones (1,2-, 1,3-, 1,4-, and 1,5-Induction)	704

<i>Maier</i> Günther, <i>Schmitt</i> Reinhart K., and <i>Seipp</i> Ulrich: Reversal of the Diastereoselectivity in the Hydride Reduction of Acyclic Diketones	722
<i>Effenberger</i> Franz, <i>Ziegler</i> Thomas, and <i>Schönwälder</i> Karl-Heinz: Enol Ethers, XVI: Synthesis of 4-Hydroxy-2 <i>H</i> -pyran-2-ones	741
<i>Lenoir</i> Dieter and <i>Frank</i> Robert M.: Polar Effects of 4-Substituents in the Solvolysis of Tetracyclo[6.2.1.1 ^{3,6} .0 ^{2,7}]dodecan-11-yl Triflates. Through-Space vs. Inductive Model	753
<i>Bauer</i> Walter, <i>Laube</i> Thomas, and <i>Seebach</i> Dieter: Crystal and Molecular Structure of a THF-solvated Lithium Amide Enolate Dimer	764
<i>Gotthardt</i> Hans, <i>Feist</i> † Ulrich, and <i>Schoy-Tribensee</i> Sabine: Synthesis and Properties of Stable New Mesoionic 1,3-Oxathiol-4-ones	774
<i>Gotthardt</i> Hans and <i>Feist</i> † Ulrich: A New Entry to Alkylthio(trifluoroacetyl)furans by Way of Thermal [3 + 2]Cycloaddition Reactions of New Mesoionic 1,3-Oxathiol-4-ones to Alkynes	785
<i>Staab</i> Heinz A., <i>Jörns</i> Manfred, <i>Krieger</i> Claus, and <i>Rentzea</i> Marina: Electron Donor-Acceptor Compounds, XXXVI: Quinones and Quinhydrones of the [2.2]- and [3.3]-Metaparacyclophane Series	796
<i>Eilbracht</i> Peter, <i>Balß</i> Erika, and <i>Acker</i> Michael: Regio- and Stereoselectivity of the Hydrocarbonylating Cyclization of 1,4-Dienes with Carbon Monoxide: Synthesis of (±)-(α)-Cuparenone	825
<i>Hashem</i> Md. Abul, <i>Hülskämper</i> Ludwig, and <i>Weyerstahl</i> Peter: Thermolysis and Photolysis of Hexachloro-tris-σ-homotropone and Related Compounds	840
<i>Griesbaum</i> Karl and <i>Meister</i> Martin: Disproof of Claimed Unusually Stable Primary Ozonides of 1,4-Dichloro-2-butenes	845

AUTORENREGISTER

<i>Acker, M. s. Eilbracht, P.</i>	825	<i>Huppmann, P. und Seppelt, K.</i>	457
<i>Allmann, R. s. Kupfer, R.</i>	643	<i>Huttner, G. s. Lang, H.</i>	574
<i>Ambach, E. s. Beck, W.</i>	444	<i>Jörns, M. s. Staab, H. A.</i>	796
<i>Anke, L. und Weyerstahl, P.</i>	613	<i>Kaupp, G. und Knichala, B.</i>	462
<i>Appel, R., Knoch, F. und</i>		<i>Kirfel, A. s. Wamhoff, H.</i>	436
<i>Zimmermann, R.</i>	814	<i>Knichala, B. s. Kaupp, G.</i>	462
<i>Bäuml, E. und Mayr, H.</i>	683, 694	<i>Knoch, F. s. Appel, R.</i>	814
<i>Balß, E. s. Eilbracht, P.</i>	825	<i>Köster, R. s. Boese, R.</i>	670
<i>Barth, W. s. Hoffmann, R. W.</i>	634	<i>Krieger, C. s. Staab, H. A.</i>	796
<i>Bauer, W., Laube, T. und Seebach, D.</i> ..	764	<i>Krüger, C. s. Döpp, D.</i>	510
<i>Beck, W., Ambach, E. und Nagel, U.</i> ...	444	<i>Kumpfmüller, F., Nölle, D., Nöth, H.,</i>	
<i>Bernáth, G. s. Sohár, P.</i>	551	<i>Pommerening, H. und Staudigl, R.</i> .	483
<i>Boese, R., Köster, R. und Yalpani, M.</i> ..	670	<i>Kupfer, R., Würthwein, E.-U.,</i>	
<i>Brink, K. und Mattes, R.</i>	564	<i>Nagel, M. und Allmann, R.</i>	643
<i>Brodts, W. s. Effenberger, F.</i>	468	<i>Lang, H., Mohr, G., Scheidsteger, O.</i>	
<i>Daniel, H. s. Lösel, W.</i>	413	<i>und Huttner, G.</i>	574
<i>Daub, J., Lüdemann, H.-D.,</i>		<i>Laube, T. s. Bauer, W.</i>	764
<i>Michna, M. und Strobl, R. M.</i>	620	<i>Lázár, J. s. Sohár, P.</i>	551
<i>Dieck, tom, H. s. Diercks, R.</i>	428	<i>Lenoir, D. und Frank, R. M.</i>	753
<i>Diercks, R. und Dieck, tom, H.</i>	428	<i>Lentz, D.</i>	560
<i>Döpp, D., Krüger, C., Makedakis, G.</i>		<i>Lindel, H. s. Horner, L.</i>	676
<i>und Nour-el-Din, A. M.</i>	510	<i>Lösel, W. und Daniel, H.</i>	413
<i>Effenberger, F. und Brodts, W.</i>	468	<i>Lüdemann, H.-D. s. Daub, J.</i>	620
–, <i>Ziegler, T. und Schönwälder, K.-H.</i> .	741	<i>Maier, G., Roth, C. und Schmitt, R. K.</i> .	704
<i>Eilbracht, P., Balß, E. und</i>		–, <i>Schmitt, R. K. und Seipp, U.</i>	722
<i>Acker, M.</i>	825	<i>Makedakis, G. s. Döpp, D.</i>	510
<i>Eisenhuth, L. s. Siegel, H.</i>	597	<i>Marx, R. s. Zarkadis, A. K.</i>	450
<i>Farkas, L. s. Wamhoff, H.</i>	436	<i>Mattes, R. s. Brink, K.</i>	564
<i>Feist †, U. s. Gotthardt, H.</i>	774, 785	<i>Mayr, H. s. Bäuml, E.</i>	683, 694
<i>Frank, R. M. s. Lenoir, D.</i>	753	<i>Meister, M. s. Griesbaum, K.</i>	845
<i>Gotthardt, H. und Feist †, U.</i>	785	<i>Michna, M. s. Daub, J.</i>	620
–, <i>Feist †, U. und Schoy-Tribbensee, S.</i> .	774	<i>Mohr, G. s. Lang, H.</i>	574
<i>Griesbaum, K. und Meister, M.</i>	845	<i>Nagel, M. s. Kupfer, R.</i>	643
<i>Halim, H. s. Weiske, T.</i>	495	<i>Nagel, U. s. Beck, W.</i>	444
<i>Hashem, M. A., Hülskämper, L. und</i>		<i>Nahr, U. s. Quast, H.</i>	526
<i>Weyerstahl, P.</i>	840	<i>Neumann, W. P. s. Zarkadis, A. K.</i>	450
<i>Hoffmann, R. W. und Barth, W.</i>	634	<i>Nölle, D. s. Kumpfmüller, F.</i>	483
<i>Hopf, H. s. Siegel, H.</i>	597	<i>Nöth, H. s. Kumpfmüller, F.</i>	483
<i>Horner, L. und Lindel, H.</i>	676	<i>Nour-el-Din, A. M. s. Döpp, D.</i>	510
<i>Hülskämper, L. s. Hashem, M. A.</i>	840	<i>Pommerening, H. s. Kumpfmüller, F.</i> ...	483

<i>Pritzkow, H. s. Wadepohl, H.</i>	729	<i>Uzick, W. s. Zarkadis, A. K.</i>	450
<i>Quast, H. und Nahr, U.</i>	526	<i>Verkoyen, C. und Rademacher, P.</i>	653
<i>Rademacher, P. s. Verkoyen, C.</i>	653	<i>Wadepohl, H., Pritzkow, H. und</i>	
<i>Rentzea, M. s. Staab, H. A.</i>	796	<i>Siebert, W.</i>	729
<i>Roth, C. s. Maier, G.</i>	704	<i>Wald, K. s. Wamhoff, H.</i>	436
<i>Samimi, N. s. Wamhoff, H.</i>	436	<i>Wamhoff, H., Wald, K., Kirfel, A.,</i>	
<i>Scheidsteger, O. s. Lang, H.</i>	574	<i>Farkas, L., Samimi, N. und Will, G.</i>	436
<i>Schmitt, R. K. s. Maier, G.</i>	704, 722	<i>Weber, L. und Wewers, D.</i>	541
<i>Schönwälder, K.-H. s. Effenberger, F.</i> ..	741	<i>Weiske, T., Halim, H. und Schwarz, H.</i> ..	495
<i>Schoy-Tribbensee, S. s. Gotthardt, H.</i> ...	774	<i>Wewers, D. s. Weber, L.</i>	541
<i>Schwarz, H. s. Weiske, T.</i>	495	<i>Weyerstahl, P. s. Anke, L.</i>	613
<i>Seebach, D. s. Bauer, W.</i>	764	– s. <i>Hashem, M. A.</i>	840
<i>Seipp, U. s. Maier, G.</i>	722	<i>Wilke, G. s. Yalpani, M.</i>	661
<i>Seppelt, K. s. Huppmann, P.</i>	457	<i>Will, G. s. Wamhoff, H.</i>	436
<i>Siebert, W. s. Wadepohl, H.</i>	729	<i>Würthwein, E.-U. s. Kupfer, R.</i>	643
<i>Siegel, H., Eisenhuth, L. und Hopf, H.</i> ..	597	<i>Yalpani, M. und Wilke, G.</i>	661
<i>Sohár, P., Lázár, J. und Bernáth, G.</i>	551	– s. <i>Boese, R.</i>	670
<i>Staab, H. A., Jörns, M., Krieger, C. und</i>		<i>Zarkadis, A. K., Neumann, W. P.,</i>	
<i>Rentzea, M.</i>	796	<i>Marx, R. und Uzick, W.</i>	450
<i>Staudigl, R. s. Kumpfmüller, F.</i>	483	<i>Ziegler, T. s. Effenberger, F.</i>	741
<i>Strobl, R. M. s. Daub, J.</i>	620	<i>Zimmermann, R. s. Appel, R.</i>	814

Cycloadditionen des Triphenylallenyl-Kations mit Cyclopentadien – Studium des Reaktionsmechanismus unter stabilen Ionen-Bedingungen

Englbert Bäuml^{*)} und Herbert Mayr^{*, *)}

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

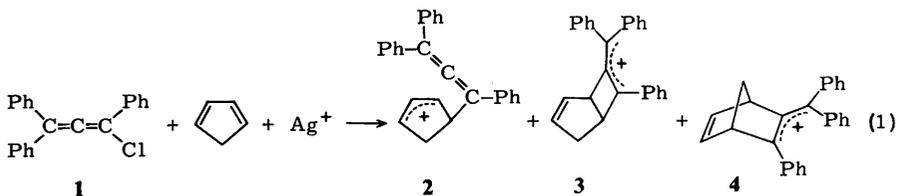
Eingegangen am 6. Februar 1984

Das Triphenylallenyl-Kation (**5**) geht mit Cyclopentadien eine konzertierte [4 + 2]- sowie eine stufenweise [2 + 2]-Cycloaddition ein. Die Reaktionsmechanismen werden durch NMR-spektroskopische Beobachtung der intermediären Carbenium-Ionen aufgeklärt.

Cycloadditions of the Triphenylallenyl Cation with Cyclopentadiene – Investigation of the Reaction Mechanism under Stable Ion Conditions

The triphenylallenyl cation (**5**) reacts with cyclopentadiene in a concerted [4 + 2] and a stepwise [2 + 2] cycloaddition. The reaction mechanisms are elucidated by NMR spectroscopic observation of the intermediate carbenium ions.

In der vorstehenden Arbeit¹⁾ berichteten wir, daß Chlortriphenylallen (**1**) mit Cyclopentadien und Silbertrifluoracetat zu Allenylcyclopentenyl- sowie zu [3.2.0]- und [2.2.1]-bicyclischen Allyl-Derivaten reagiert (Gl. 1).



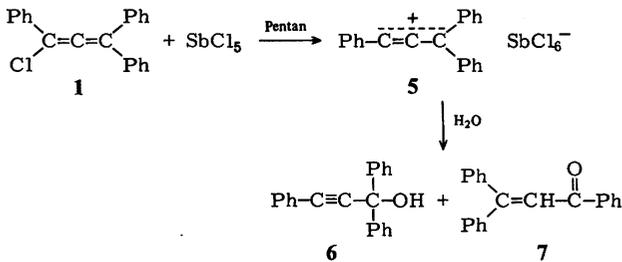
Wegen der zweifachen Phenylsubstitution am sp^2 -Kohlenstoff des intermediären Triphenylallenyl-Kations (**5**) wird der nucleophile Angriff an das sp -Ende abgedrängt, so daß **5** im Gegensatz zu den früher studierten Allenylkationen²⁾ ein Vinylkation-analoges Reaktionsverhalten³⁾ zeigt. Um Einblick in die Reaktionsmechanismen zu gewinnen, haben wir die Additionen von **5** unter stabilen Ionen-Bedingungen studiert. Dies eröffnet die Möglichkeit, einige der postulierten intermediären Carbenium-Ionen direkt spektroskopisch zu beobachten und ihre wechselseitigen Umlagerungen zu verfolgen.

^{*)} Neue Anschrift: Institut für Chemie, Medizinische Hochschule Lübeck, Ratzeburger Allee 160, D-2400 Lübeck 1.

1. Reaktionen des Triphenylallenyl-hexachloroantimonats mit Cyclopentadien

a) Darstellung von Triphenylallenyl-hexachloroantimonat

Beim Versuch, **5** aus **1** und Antimonpentachlorid *in situ* zu erzeugen und an Cyclopentadien zu addieren, entstanden komplexe Produktgemische, so daß es günstig erschien, das Salz **5-SbCl₆⁻** in Substanz darzustellen. Wegen der hohen Reaktivität des Allenylkations **5** gegenüber dem Allen **1** ist es dabei notwendig, den Kontakt zwischen dissoziiertem (**5**) und undissoziiertem Material (**1**) möglichst kurz zu halten. Dies gelingt, wenn eine Lösung von **1** in Pentan tropfenweise zu einer Lösung von Antimonpentachlorid gegeben wird, weil sich das hierbei entstehende Salz (**5-SbCl₆⁻**) spontan in Form dunkelroter Kristalle aus dem unpolaren Solvens ausscheidet.



Im IR-Spektrum (Abb. 1) zeigt **5-SbCl₆⁻** eine Kumulenbande bei 2145 cm^{-1} , die zwischen der Allen-Absorption von **1** (1958 cm^{-1})⁴⁾ und der Alkinbande des Triphenylpropinols (**6**) (2220 cm^{-1})⁴⁾ liegt. Im fernen IR-Bereich findet sich eine Bande bei 350 cm^{-1} , die der antisymmetrischen Valenzschwingung des Hexachloroantimonat-Anions⁵⁾ zugeordnet werden kann.

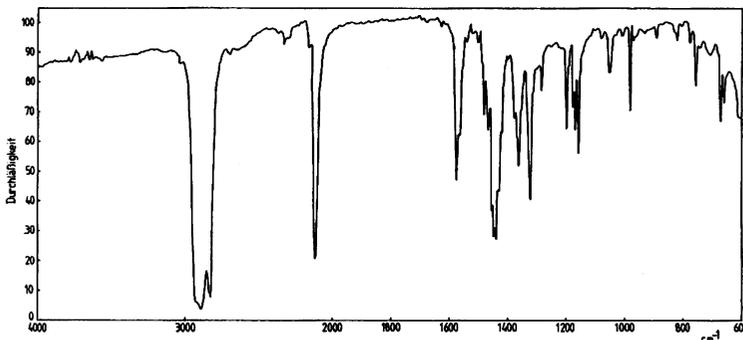
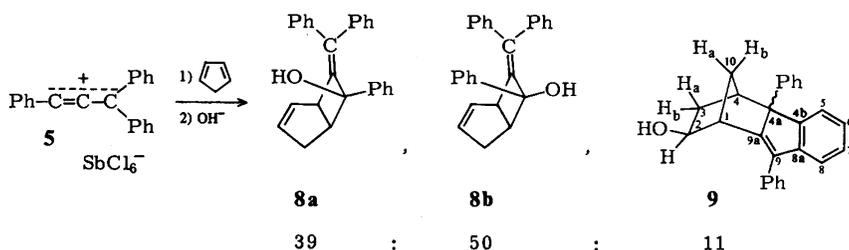


Abb. 1. IR-Spektrum von Triphenylallenyl-hexachloroantimonat (**5-SbCl₆⁻**) in Nujol

Bei der Hydrolyse mit wäßriger Kaliumcarbonatlösung entstehen **6** und **7** im Verhältnis 44:56.

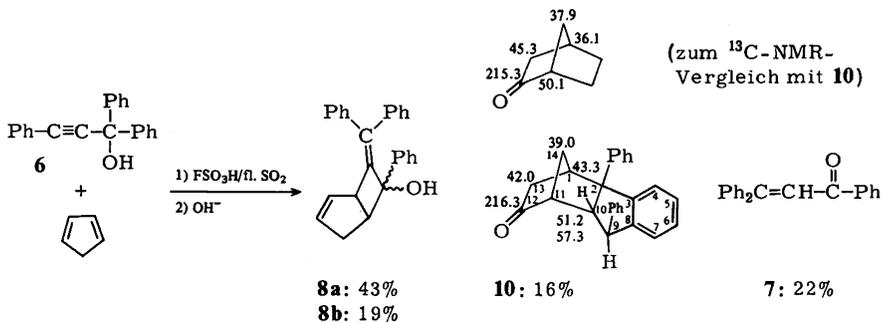
b) Cyclopentadien und 5-SbCl₆⁻

Versetzt man eine Lösung von 5-SbCl₆⁻ in SO₂ bei -30°C mit einer Lösung von Cyclopentadien in Dichlormethan, so erhält man nach alkalischer Hydrolyse mit 29% Gesamtausbeute die bereits bekannten [3.2.0]-Bicyclen **8a** und **8b**¹⁾ sowie einen sekundären Alkohol, dem vermutlich die Struktur **9** zukommt. Das komplexe ¹H-NMR-Spektrum von **9** läßt sich durch Zusatz von Eu(fod)₃ auflösen. Dabei zeigt sich, daß das zur Hydroxygruppe geminale Proton mit dem benachbarten Brückenkopfproton nicht koppelt, woraus die *exo*-Stellung der OH-Gruppe resultiert. Der Vergleich der beobachteten und nach der *McConnell*-Gleichung⁶⁾ berechneten induzierten Verschiebungen läßt keine Aussage über die Stereochemie an C-4a zu. Eine Struktur, bei der sich die OH-Gruppe an C-3 befindet, läßt sich spektroskopisch nicht ausschließen, ist aber aus mechanistischen Gründen weniger wahrscheinlich.



2. Reaktion des Triphenylpropinols (6) mit Cyclopentadien in Gegenwart von Fluorsulfonsäure

Anders als bei der Verwendung von Antimonpentachlorid erwies es sich hier als günstiger, das Triphenylallenyl-Kation *in situ* zu erzeugen. Tropft man **6** und Cyclopentadien bei -45 bis -50°C gemeinsam zu Fluorsulfonsäure in flüssigem Schwefeldioxid, so isoliert man nach alkalischer Aufarbeitung mit 36% Gesamtausbeute die diastereomeren Alkohole **8a** und **8b** sowie die Carbonylverbindungen **7** und **10**.



Verbindung **10** muß auf Grund der Infrarot-Absorption bei 1740 cm⁻¹ ein Keton sein. Der Vergleich mit dem ¹³C-NMR-Spektrum von 2-Norbornanon deutet auf das Vorliegen eines entsprechenden Fragments hin.

Da nach ^{13}C -NMR keine nichtaromatischen sp^2 -Kohlenstoffe vorliegen, ergibt sich aus der Zahl der Doppelbindungsäquivalente, daß **10**, wie **9**, einen zusätzlichen Ring enthält. Die unten beschriebene Bildung von **10** aus **11** und **13** legt die angegebene Konstitutionsformel nahe.

Seine Konfiguration ergibt sich aus den H,H-Kopplungskonstanten. So zeigt die 5.6-Hz-Kopplung zwischen 11-H und 10-H die *exo*-Stellung von 10-H, d. h., daß der Indan-Teil an den Norbornan-Teil *endo*-anelliert ist. Aus der 3.2-Hz-Kopplung zwischen 9-H und 10-H folgt deren *trans*-Stellung, wodurch die Stellung der 9-Phenylgruppe festgelegt ist.

3. Bildungsweise der Tricyclen **9** und **10**

Es ist naheliegend, **9** und **10** als Folgeprodukte des Allylkations **4** anzusehen. Um dies zu beweisen, wurden die Alkohole **11** – **13** mit überschüssiger Fluorsulfonsäure in flüssigem Schwefeldioxid behandelt. In allen Fällen erhielt man bei -60°C ein Gemisch zweier Carbenium-Ionen, dessen Zusammensetzung sich beim Erwärmen auf -30°C nicht veränderte. Tropft man **11** – **13** dagegen bei -78°C zu Fluorsulfonsäure in CDCl_3 und läßt dann auf Raumtemperatur aufwärmen, so beobachtet man lediglich eines der beiden bei -60°C vorliegenden Ionen, dem sich die Struktur **17** zuordnen läßt.

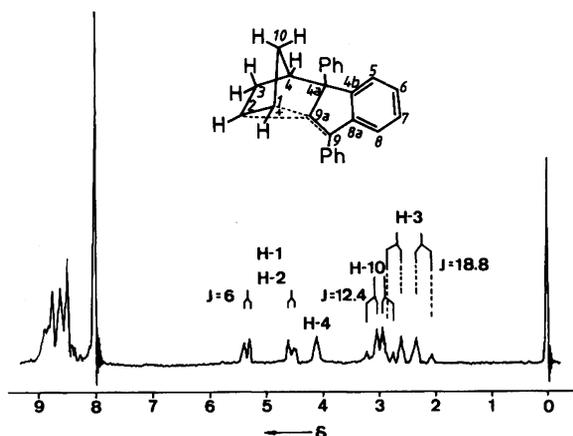
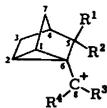


Abb. 2. ^1H -NMR-Spektrum des Kations **17** (60 MHz, TMS extern) in CDCl_3

Das ^1H -NMR-Spektrum von **17** (Abb. 2) zeigt, daß die positive Ladung über zwei Arylreste delokalisiert ist, während der dritte Benzolkern praktisch ungeladen ist (5-Protonen-Singulett bei $\delta = 7.97$). Im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man ein Singulett bei $\delta = 201.1$, woraus hervorgeht, daß sich ein Großteil der positiven Ladung auf C-9 befindet. Neben zwei aromatischen Ringen tragen auch C-1 und C-2 einen Teil der positiven Ladung. Nimmt man das ^{13}C -NMR-Spektrum von **17** bei 0 und -50°C auf, so beobachtet man die gleichen chemischen Verschiebungen. Daraus geht hervor, daß **17** eine statische Spezies darstellt, daß also nicht ein Satz miteinander im Gleichgewicht befindlicher Carbenium-Ionen (C^+ an Position 1, 2 oder 9) vorliegt. Wie Tab. 1 zeigt,

sind die für 17 beobachteten ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen in Einklang mit den von *Sorensen* für symmetrische Nortricyclylcarbanyl-Kationen beschriebenen Werten⁷⁾.

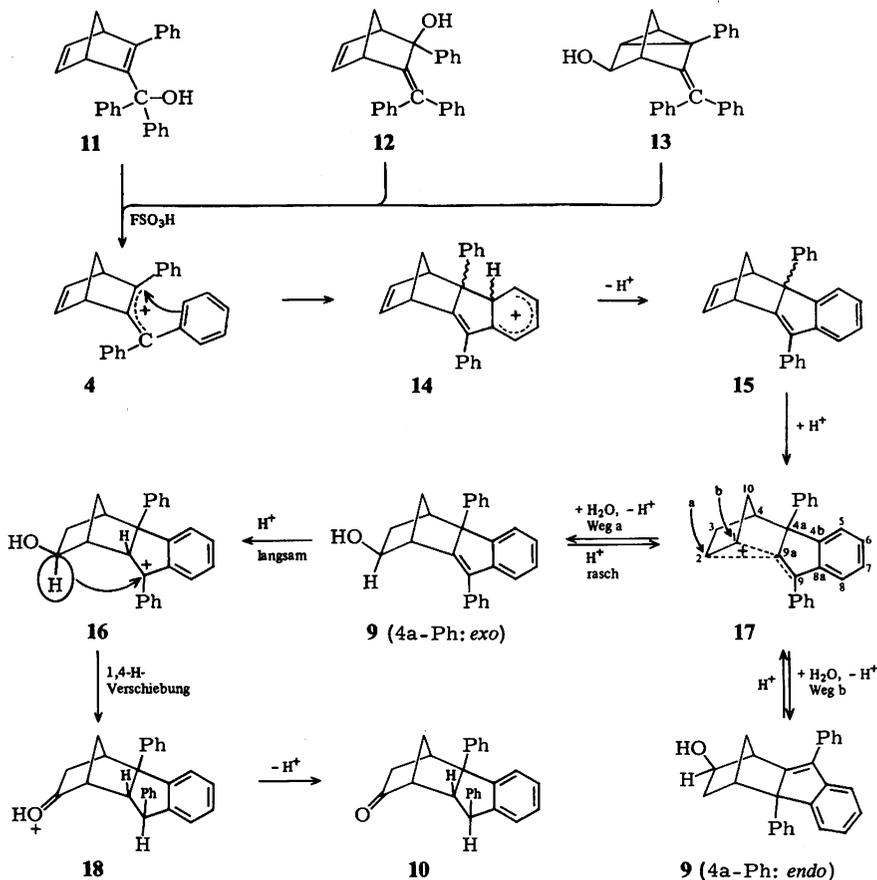
Tab. 1. ^{13}C -NMR-Daten einiger Nortricyclylcarbanyl-Kationen



R ¹	R ²	R ³	R ⁴	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	Lit.
H	H	H	H	112.9	112.9	39.8	36.5	31.0	113.5	39.8	191.4	7)
H	H	CH ₃	CH ₃	86.1	86.1	38.1	33.0	31.4	84.2	38.1	249.6	7)
Ph			Ph	43.5 ^{a)}	90.2 ^{a)}	30.6 ^{b)}	38.7	69.8	89.2	37.2 ^{b)}	201.1	
Weitere Signale: 125.7, 126.4, 128.3, 128.6, 129.7, 129.9, 130.8, 131.6, 135.4, 137.5, 138.0, 139.8, 160.6												

a) b) Zuordnung nicht eindeutig möglich.

Schema 1



Schema 1 zeigt, daß das Allylkation **4**, das beim Behandeln von **11** – **13** mit Fluorsulfonsäure entsteht, zunächst den für Phenylallyl-Kationen typischen Fünfringschluß eingeht⁸⁾. Dabei entsteht das Kation **14**, das sich durch Deprotonierung und Re protonierung über **15** zu **17** umlagern kann. Alternativ zu diesem in Schema 1 gezeigten Weg könnte **14** auch durch Protonierung an C-3 in ein Dikation übergehen, dessen Deprotonierung ebenfalls das spektroskopisch beobachtete Carbokation **17** ergäbe. Je nachdem, ob der nucleophile Angriff von Wasser an C-1 oder C-2 erfolgt, kann es zur Bildung zweier diastereomerer Alkohole (**9**) kommen, die sich in der Konfiguration an C-4a unterscheiden. Wie oben erwähnt, läßt sich die Stereochemie des von uns erhaltenen Isomeren spektroskopisch nicht ermitteln.

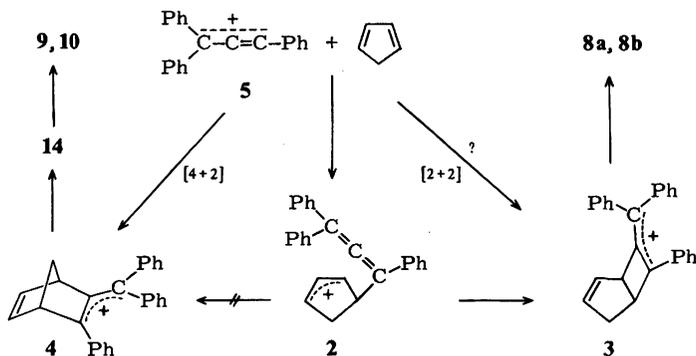
9 liefert wie **11** – **13** beim Einbringen in überschüssige Fluorsulfonsäure das Kation **17**. Behandelt man **11** oder **13** dagegen mit äquimolaren Mengen Fluorsulfonsäure, so kommt es zur Umlagerung in **10**; entsprechende Reaktionen sind für die Alkohole **9** und **12** zu erwarten. Dieses Verhalten wird in der unteren Hälfte von Schema 1 gedeutet.

Arbeitet man mit überschüssiger Fluorsulfonsäure, so liegt das aus den Alkoholen abgespaltene Wasser in protonierter Form vor, steht also nicht mehr als Nucleophil zur Verfügung. Werden dagegen nur äquimolare Mengen an Fluorsulfonsäure verwendet, so können durch Wasseranlagerung an **17** die Alkohole **9** gebildet werden. Das Isomere **9** mit dem *endo*-anellierten Indenring (4a-Ph: *exo*) kann nun durch Protonierung an C-9a das Kation **16** ergeben, das durch 1,4-Wasserstoffverschiebung in **18**, die protonierte Form des Ketons **10** übergeht. Dieser Mechanismus erklärt die aus den HH-Kopplungskonstanten abgeleitete Stereochemie von **10**. Somit ist **9** das kinetisch, **10** das thermodynamisch gelenkte Folgeprodukt von **17**.

4. Mechanismus der Triphenylallenyl-Kation-Cycloadditionen: Konzertiert oder stufenweise?

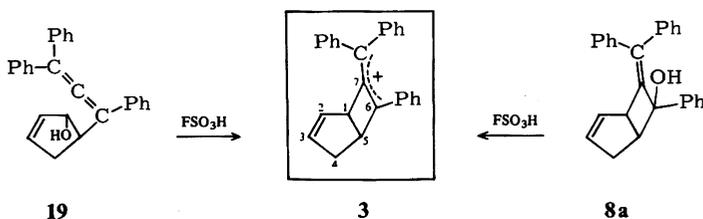
Da nunmehr gesichert ist, daß die Tetracyclen **9** und **10** Folgeprodukte des [2.2.1]-Bicyclus **4** darstellen, ist es trotz der mäßigen in Abschnitt 1 und 2 beschriebenen Ausbeuten an Additionsprodukten eindeutig, daß zwischen dem Triphenylallenyl-Kation (**5**) und Cyclopentadien auch unter stabilen Ionen-Bedingungen die [2 + 4]-Cycloaddition

Schema 2

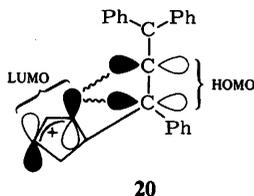


und die [2 + 2]-Cycloaddition nebeneinander ablaufen. Bei den Silbertrifluoracetat-initiierten Reaktionen in Pentan stellen Allenylcyclopentenole, wie **19**, den Hauptanteil der Additionsprodukte dar^{1,9}. Dagegen wurden in dieser Arbeit unter stabilen Ionen-Bedingungen keine Abfangprodukte von **2** isoliert, so daß man annehmen muß, daß **2** zu **3** oder zu **4** cyclisiert (Schema 2).

Rührt man fein gepulvertes **19**¹⁾ bei -78°C in eine Lösung von 1.15 Äquivalenten Fluorsulfonsäure in Schwefeldioxid ein, so erhält man **3**, das sich NMR-spektroskopisch beobachten läßt; d. h., **2** cyclisiert im Rahmen der NMR-Nachweisgrenze ausschließlich zu **3**. Bei höherem Säure-Überschuß kommt es zur Addition von Fluorsulfonsäure an die Doppelbindung des Fünfrings. Das gleiche NMR-Spektrum beobachtet man, wenn **8a** in eine Lösung von Fluorsulfonsäure eingebracht wird. Im Gegensatz zu **4** (Abschnitt 3) zeigt **3** bei -70°C keine Tendenz zur Cyclisierung. Das intakte [3.2.0]-bicyclische System in **3** läßt sich auch durch alkalische Hydrolyse beweisen, die zu den Alkoholen **8a** und **8b** führt.



Warum cyclisiert **2** zum Allylkation **3** und nicht zum weniger gespannten [2.2.1]-Bicyclus **4**? Formel **20** zeigt, daß zwischen dem Allylkation-Fragment und dem Allenyl-Teil eine sterisch günstige 1,3-Wechselwirkung (\sim) eintreten kann, die die Knüpfung der 1,4-Bindung einleitet. Dagegen ist für die Entstehung von **4** eine relativ große Winkeldeformation erforderlich, bevor eine Bindungsbeziehung zwischen den beiden π -Systemen auftreten kann.



Da in Schema 2 die Cyclisierung $2 \rightarrow 4$ ausgeschlossen werden kann, muß **4** aus einer konzertierten [4 + 2]-Cycloaddition hervorgehen. Die einzig verbleibende Unsicherheit in Schema 2 ist daher die Frage, ob der stufenweise [2 + 2]-Cycloadditionsmechanismus noch durch den konzertierten $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Prozeß begleitet ist. Da eine zwingende Notwendigkeit für die zusätzliche Annahme des konzertierten Prozesses nicht besteht, deuten wir diese Ergebnisse durch einen konzertierten [4 + 2]- und einen stufenweisen [2 + 2]-Mechanismus (Occams Prinzip¹⁰).

5. Schlußfolgerungen

Verzichtet man auf den Einsatz von „Occams razor“, so ergibt sich aus den Ergebnissen dieser und der vorstehenden Arbeit, daß die konzertierte $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Cycloaddition des Triphenylallenyl-Kations (**5**) mit Cyclopentadien, sofern sie überhaupt stattfindet, dem stufenweisen Prozeß zumindest unterlegen ist. Wie bei den stufenweise cycloaddierenden Keteniminium-Ionen fehlt bei **5** ein energetisch hochliegendes HOMO, was neben dem dazu orthogonalen tiefliegenden LUMO Voraussetzung für eine konzertierte $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Cycloaddition sein soll¹¹⁾. Es stellt sich daher die Frage, ob Vinylkationen, die orthogonal zum leeren p-Orbital ebenfalls kein hochliegendes HOMO besitzen, tatsächlich wie behauptet¹²⁾ die „ $\pi 2_a$ -Komponenten par excellence für synchrone $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -Cycloadditionen“ darstellen oder ob sie diesen Rang an die Ketene abtreten müssen.

Experimenteller Teil

Allgemeine Vorbemerkungen und Geräte s. Lit.¹⁾

1. *Synthese von Triphenylallenyl-hexachloroantimonat* (5-SbCl_6^-): Zu einer Lösung von 1.35 g (4.51 mmol) SbCl_5 (unter N_2 -Schutz destilliert, Sdp. $69^\circ\text{C}/15$ Torr) in 25 ml *n*-Pentan wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1.36 g (4.49 mmol) **1**) in 35 ml *n*-Pentan getropft (N_2 -Schutz). Es bildete sich ein roter Niederschlag. Nach dem Zutropfen wurde noch 15 min gerührt, dann der Niederschlag unter N_2 -Schutz mit einer Fritte abgesaugt, mit wenig Pentan nachgewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhielt 2.54 g (94%) rotes, an der Luft zeretzliches Pulver.

2. *Umsetzung von 5-SbCl_6^- mit Cyclopentadien*: 1.94 g (3.22 mmol) 5-SbCl_6^- wurden unter Stickstoffschutz in 70 ml flüssigem SO_2 bei -30°C suspendiert. Dazu wurde innerhalb von 45 min unter Rühren eine Lösung von 0.32 g (4.8 mmol) Cyclopentadien in 10 ml absol. Methylenchlorid getropft. Nach 6.5 h bei -30°C wurde die Reaktionsmischung in eine auf -5°C vorgekühlte Kaliumcarbonatlösung (60 g K_2CO_3 in 200 ml dest. Wasser) gegossen und 200 ml Methylenchlorid zugegeben. Als die Mischung Raumtemp. angenommen hatte, wurde die wäßrige Phase mit ca. 100 ml konz. K_2CO_3 -Lösung (bei Verwendung von Na_2CO_3 -Lösung Aufarbeitung problematisch!) neutralisiert. Dabei erfolgte ein Farbumschlag der organischen Phase von Blaugrün nach Rot. Die organische Phase wurde abgetrennt, filtriert und über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieben 1.08 g rotes Harz.

4.86 g dieses Rohprodukts, die aus mehreren Ansätzen obiger Größenordnung gewonnen wurden, wurden durch Säulenchromatographie getrennt (500 g Kieselgel, Laufmittelgradient: 1 l Petrolether: Methylenchlorid = 1:1, 6 l Petrolether: Methylenchlorid = 1:2, 4 l Methylenchlorid, 1 l Ether). Nach 1.18 g eines nicht identifizierten komplexen Gemisches eluierte man 569 mg (11.2%) **8a**¹⁾, und weiteren 240 mg einer unbekannt Substanz folgten 737 mg (14.5%) **8b**¹⁾ sowie eine Mischfraktion, aus der beim Zusatz von CH_2Cl_2 160 mg (3.2%) **9** auskristallisierte.

(1 α ,2 α ,4 α)-2,3,4,4a-Tetrahydro-4a,9-diphenyl-1,4-methano-1H-fluoren-2-ol (**9**): Feine, farblose Nadeln vom Schmp. $168-170^\circ\text{C}$ (CH_2Cl_2). – IR (KBr): 3400 (OH), 3040, 2950 (CH), 1640, 1630 (C=C), 1490, 1590 (Aromatengerüst), 700, 760, 1055, 745, 785, 1440, 1450 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.17$ (mc; 2H), 1.52 (br. s; 1H, OH), 1.99 (mc; 2H), 3.25–3.62 (m; 3H), 6.98–7.85 (m; 14H, Aromaten-H).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde durch Zusatz von $\text{Eu}(\text{fod})_3$ aufgelöst, und die beobachteten Verschiebungen wurden mit den berechneten verglichen (vgl. Lit.¹⁾):

	δ extrapol.	$\Delta_{\text{exp}}^{\text{a)}$	$\Delta_{\text{ber}}^{\text{b, c)}$	$\Delta_{\text{ber}}^{\text{b, d)}$
1-H	3.17	10.92	9.28	10.40
2-H	3.22	18.53	16.52	16.91
3a-H	1.12	12.13	11.08	11.34
3b-H	0.96	6.28	6.59	7.38
4-H	3.28	3.71	5.06	4.40
10a-H	1.95	9.75	9.88	8.63
10b-H	1.82	4.61	4.94	4.80

^{a)} $\Delta_{\text{exp}} = \Delta\delta/\Delta(\text{mol Verschiebungsreagens/mol Alkohol})$. – ^{b)} $K(3 \cos^2\Theta - 1)/r_i^3$ (McConnell⁶⁾; O–Eu = 3 Å; Winkel C–O–Eu = 130°; Interplanarwinkel 2-H, C-2, O, Eu = 0°. – ^{c)} 4a-Phenyl in *exo*-Position. – ^{d)} 4a-Phenyl in *endo*-Position.

Aus dem durch Eu(fod)₃-Zusatz aufgelösten Spektrum lassen sich folgende Kopplungen entnehmen: $J_{1,2} < 1$ Hz, $J_{3a,4} = 4.8$ Hz, $J_{3a,3b} = 14.4$ Hz, $J_{3b,2} = 6.4$ Hz, $J_{10a,10b} = 10.4$ Hz.

¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 35.0, 36.3$ (2 t, C-3, C-10), 43.2 (d, C-4), 47.2 (d, C-1), 71.8 (s, C-4a), 76.2 (d, C-2), 120.6, 124.6, 125.2, 126.3, 126.6, 127.8, 128.6 (Aromaten-C), 135.9, 142.9, 144.1, 146.5, 150.3, 156.4 (6 s, 2 C_{ipso}, C-4b, C-8a, C-9, C-9a). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (100%, M⁺), 332 (3), 322 (15), 306 (31), 281 (66), 280 (57), 165 (62).

C₂₆H₂₂O (350.5) Ber. C 89.11 H 6.33 Gef. C 88.36 H 6.16

3. Umsetzung von Triphenylpropinol (6) mit Cyclopentadien in Gegenwart von Fluorsulfonsäure: 1.44 g (14.4 mmol) Fluorsulfonsäure wurden unter Stickstoffschutz in ca. 80 ml flüssigem Schwefeldioxid gelöst und auf –45 bis –50°C gekühlt. Dazu tropfte man eine Lösung von 3.93 g (13.8 mmol) 6 und 1.21 g (18.3 mmol) Cyclopentadien in 10 ml absol. Methylenchlorid innerhalb von 0.5 h zu. Nach 3.5 h wurde die dunkelrote Reaktionsmischung in 200 ml auf 0°C vorgekühlte 2proz. Na₂CO₃-Lösung eingegossen. 200 ml Methylenchlorid wurden zugesetzt und nach Aufwärmen auf Raumtemp. die wäßrige Phase mit konz. Na₂CO₃-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 50 ml gesättigter Na₂CO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieben 5.22 g Rohprodukt. Dieses Rohprodukt wurde zur Entfernung von Polymeren über 20 g Kieselgel filtriert. Als Lösungsmittel diente Ether. Das so erhaltene Produktgemisch (3.95 g) wurde durch Säulenchromatographie getrennt (500 g Kieselgel, 7 l Petrolether: Methylenchlorid = 1:1, 1 l Methylenchlorid, 1 l Ether). Mit zunehmender Retentionszeit erhielt man 739 mg (15.3%) 8a¹⁾, 310 mg (7.9%) 7¹⁾, 324 mg (6.7%) 8b¹⁾ und 280 mg (5.8%) 10. Die in den Zwischenfraktionen enthaltenen Produktgemische wurden nicht identifiziert.

exo-2,9-Diphenyltetracyclo[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]tetradeca-3,5,7-trien-12-on (10): Schmp. 154.5–155.5°C/Ether. – IR (KBr): 2980, 3020, 2940, 3060 (CH), 1740 (C=O), 1490, 1595 (Aromatengerüst), 695, 745, 1145, 960 cm⁻¹ (CH-wagging). – ¹H-NMR (CDCl₃) bei 200 MHz: $\delta = 1.55$ (dd, $J_{13a,13b} = 18.3$ Hz, $J_{1,13a} = 4.6$ Hz; 1 H, 13a-H), 1.91–2.09 (m; 3 H, 13b-H, 14a-H, 14b-H), 3.00 (d, $J_{10,11} = 5.6$ Hz; 1 H, 11-H), 3.23 (dd, $J_{10,11} = 5.6$ Hz, $J_{9,10} = 3.2$ Hz; 1 H, 10-H), 3.52 (d, $J_{1,13a} = 4.6$ Hz; 1 H, 1-H), 4.38 (d, $J_{9,10} = 3.2$ Hz; 1 H, 9-H), 6.97–7.35 (m; 14 H, Aromaten-Protonen). – ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 39.0$ (t; C-14), 42.0 (t; C-13), 43.3 (d; C-1), 51.2, 57.3 (2 d; C-10, C-11), 61.2 (d; C-9), 64.2 (s; C-2), 125.0, 126.0, 126.3, 126.7, 127.8, 127.9, 128.3, 128.5 (Aromaten-C), 143.5, 145.7, 147.2, 147.9 (4 s; 2 C_{ipso}, C-3, C-8), 216.3 (s; C-12). – MS (70 eV): $m/e = 350$ (34%, M⁺), 268 (100), 267 (23).

C₂₆H₂₂O (350.5) Ber. C 89.11 H 6.33 Gef. C 89.04 H 6.50

4. Umlagerung von 11 und 13 zu 10: a) Eine Lösung von 300 mg (0.86 mmol) 13 in 5 ml Methylenchlorid wurde bei –78°C zu 95 mg (0.95 mmol) FSO₃H, gelöst in ca. 1 ml Methylenchlorid,

langsam unter Rühren zugetropft. Man erhielt eine dunkelgrüne Lösung. Das Kühlbad wurde entfernt. Nach ca. 10 min erfolgte Farbumschlag nach Rot, und das Reaktionsgemisch wurde in eine auf -10°C vorgekühlte 20proz. wäbr. KOH-Lösung eingegossen, die organische Phase abgetrennt, mit 10 ml dest. Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und über 5 g Kieselgel filtriert (Elutionsmittel Methylenchlorid). Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 266 mg (88%) **10** als rötliches Harz, das durch Zusatz von wenig Ether zur Kristallisation gebracht werden konnte.

b) In gleicher Weise erhielt man **10** aus **11** mit 65% Ausbeute.

5. *Erzeugung der Carbokationen 3 und 17*: a) 205 mg (0.59 mmol) fein pulverisiertes **8a** wurden bei -78°C unter starkem Rühren spatelweise in eine Lösung von 68 mg (0.68 mmol) FSO_3H in 2 ml SO_2 eingestreut. Dabei entsteht eine tiefrote Lösung, deren NMR-Spektren registriert werden können (**3**): $^1\text{H-NMR}$ (SO_2 , -70°C): δ (ext. TMS) = 2.98–3.40 (m; 2H, 4a-H, 4b-H), 4.43 (td, $J_{1,5} = J_{5,4\text{-cis}} = 9.5$ Hz, $J_{5,4\text{-trans}} = 4.5$ Hz; 1H, 5-H), 4.69 (mc; 1H, 1-H), 5.63–6.16 (m; 2H, 2-H, 3-H), 7.0–8.1 (m; 15H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -50°C): δ = 37.3 (t; C-4), 49.8 (d; C-1), 55.8 (d; C-5), 124.0–139.9 (Aromaten-C), 152.1 (s; C-7), 182.7 (s; C-6), 210.0 (s; Ph_2C).

b) Dieselben Spektren erhielt man, als **19**¹⁾ (412 mg = 1.18 mmol) in gleicher Weise wie oben mit 137 mg (1.37 mmol) FSO_3H versetzt wurde. Diese Lösung wurde auf 60 ml 20proz. wäbr. K_2CO_3 -Lösung gegossen und das dabei erhaltene organische Material durch PSC (Kieselgel, CH_2Cl_2 ; Petrolether = 2:1) getrennt. Man isolierte 37 mg (9%) **8a** und 131 mg (32%) **8b**.

c) 100 mg (0.29 mmol) **9**, **11**, **12** oder **13** wurden in 1.5 ml CDCl_3 gelöst und bei -78°C unter kräftigem Rühren zu einer Lösung von 294 mg (2.9 mmol) FSO_3H in 0.5 ml CDCl_3 getropft. Die Farbe der zunächst dunkelgrünen Lösung schlägt beim anschließenden Aufwärmen auf 30°C nach Rot um. Die davon registrierten ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren finden sich in Abb. 2 und Tab. 1.

1) E. Bäuml und H. Mayr, Chem. Ber. **118**, 683 (1985), vorstehend.

2) H. Mayr und I. K. Halberstadt-Kausch, Chem. Ber. **115**, 3479 (1982).

3) 3a) K. Griesbaum, Angew. Chem. **81**, 966 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 933 (1969). – 3b) G. Hammen und M. Hanack, Angew. Chem. **91**, 649 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 614 (1979).

4) T. L. Jacobs und D. M. Fenton, J. Org. Chem. **30**, 1808 (1965).

5) J. R. Beattier, T. Gilson, K. Livingston, V. Fawcett und G. A. Ozin, J. Chem. Soc. A **1967**, 712.

6) H. M. McConnell und R. E. Robertson, J. Chem. Phys. **29**, 1361 (1958).

7) L. R. Schmitz und T. S. Sorensen, J. Am. Chem. Soc. **104**, 2600 (1982).

8) 8a) G. A. Olah, G. Asensio und H. Mayr, J. Org. Chem. **43**, 1518 (1978). – 8b) N. C. Deno, C. U. Pittman jr. und J. O. Turner, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2153 (1965). – 8c) C. U. Pittman und W. G. Miller, J. Am. Chem. Soc. **95**, 2947 (1973).

9) Vorläufige Mitteilung: H. Mayr und E. Bäuml, Tetrahedron Lett. **24**, 357 (1983).

10) Wilhelm von Occam, 1285–1349.

11) H. Saimoto, C. Houge, A.-M. Hesbain-Frisque, A. Mockel und L. Ghosez, Tetrahedron Lett. **24**, 2251 (1983).

12) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).