

Versuche zur Synthese von Möbiusannulenkationen



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität

zu Kiel

vorgelegt von

Jan Siegwarth

Kiel 2008

Referent: Prof. Dr. R. Herges

Koreferent: Prof. Dr.

Tag der mündlichen Prüfung:

Zum Druck genehmigt: Kiel,

Prof. Dr. J. Grotemeyer, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Rainer Herges

am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

im Zeitraum von August 2004 bis März 2008 angefertigt.

Die Ergebnisse der Diplomarbeit wurden übernommen.

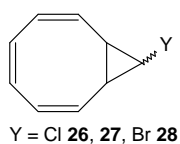
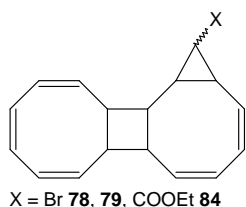
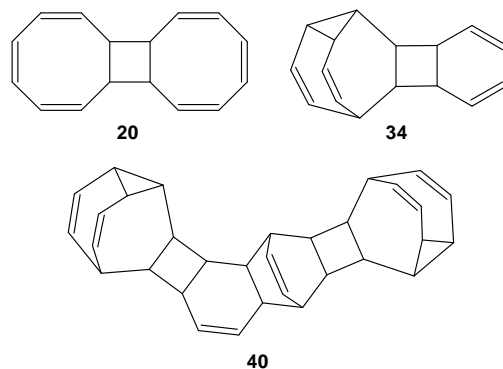
Teile dieser Arbeit wurden publiziert:

J. Bornhöft, J. Siegwarth, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1619-1624.

Kurzdarstellung

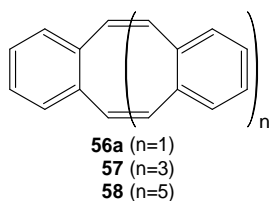
Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese von [9]-, [13]- und [17]-Annulenkationen.

Ausgehend von Cyclooctatetraen (COT) wurden dazu zwei seiner Dimere (**20** und **34**) sowie das Tetramer **40** synthetisiert, deren Strukturen erstmals eindeutig und vollständig charakterisiert wurden. Durch Carbenaddition an COT bzw. das COT-Dimer **20** konnten

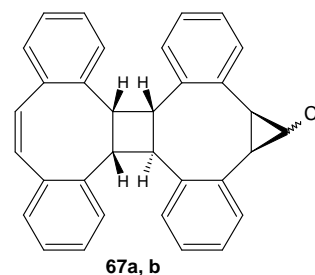
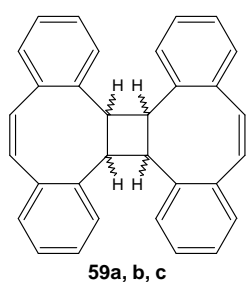


verschiedene Precursorverbindungen für die anschließende Ionisierung zu den entsprechenden Kationen dargestellt werden. Die Synthese des [17]Annulenkations wurde auf vielfältige Weise versucht; dabei wurden wertvolle Erkenntnisse für zukünftige Syntheserversuche gewonnen. Die Ionisierung der 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatriene zum [9]Annulenkation wurde im

Rahmen eines Kooperationsprojektes in Bochum mittels Laser-Flash-Pyrolyse und Tieftemperaturversuchen in einer PF₅-Matrix durchgeführt, die spektroskopischen Untersuchungen der entstandenen Spezies brachten interessante neue Ergebnisse, die nicht mit den bisher veröffentlichten Strukturvorschlägen zu erklären sind.



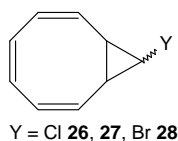
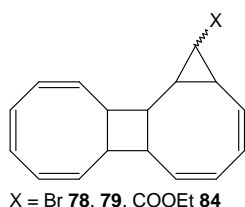
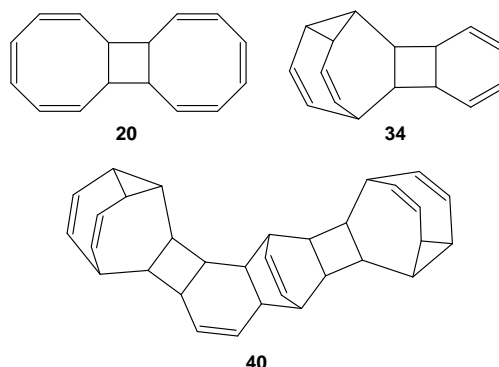
Ein neuer, einfacher Zugang zu Tetrabenzo[16]- (**57**) und Hexabenzo[24]Annulenen (**58**) sowie drei Isomeren des Dibenzocot-Dimers (**59a-c**) konnte gefunden werden. Aus einem der Dimere konnten durch Carbenaddition Precursorverbindungen für die Synthese eines substituierten [17]Annulenkations hergestellt werden.



Abstract

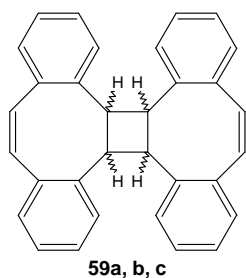
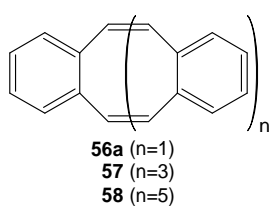
The aim of this work was the synthesis of [9]-, [13]- and [17]annulene cations.

Starting with cyclooctatetraene (COT), two of its dimers (**20** and **34**) as well as the tetramer **40** were synthesised, their structures were unambiguously elucidated for the first time. Via carbene addition to COT and the COT-dimer **20**, respectively, numerous precursor compounds for the subsequent ionisation to

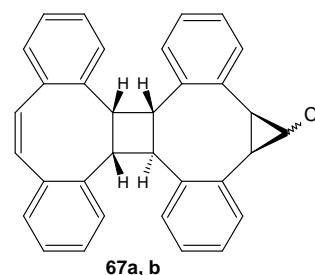


the corresponding cations could be prepared. The synthesis of the [17]annulene cation was tackled by pursuing several approaches. Thereupon, important hints for future synthetic attempts were obtained. Ionisation of the 9-halogen bicyclo[6.1.0]nonatrienes yielding the [9]annulene cation was realised in a collaborative project in Bochum using laser-flash-pyrolysis and low temperature experiments in a PF_5 matrix.

The spectroscopic analysis of the observed species afforded interesting new results, which are in disagreement with the previously published structural assignments.



A new and simple synthetic route to tetrabenzobicyclo[6.1.0]nonatriene (**57**) and hexabenzobicyclo[6.1.0]nonatriene (**58**) as well as three isomers of the dibenzo-COT-dimer (**59a-c**) was discovered. A precursor compound for the synthesis of a substituted [17]annulene cation could be prepared starting from one of the dimers via carbene addition.



Für Andrea und Julius

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges für die sehr angenehme und konstruktive Arbeitsatmosphäre. Er hat mich während der gesamten Arbeit stets mit Interesse, Ideen und Anregungen unterstützt.

Herrn Prof. Dr. Gerhard Schröder danke ich für seine Unterstützung durch die Bereitstellung nicht veröffentlichter Synthesevorschriften und die stete Hilfsbereitschaft.

Meinen Arbeitskreiskollegen Claudia Bornholdt, Catrin Goeschen, Dr. Anke Krüger, Regina Meinschmidt, Eva Mucke, Hannelore Pohl, Jan Bornhöft, Bengt Buchheinstehn, Felix Köhler, Jens Kubitschke, Ali Mohebbi, Venkat Rajuri, Jens Walther und Torsten Winkler möchte ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit danken. Besonders meinen beiden Laborkollegen Bengt und Jan danke ich für die angenehme Laboratmosphäre und ihre Verlässlichkeit.

Bei den Institutsangestellten möchte ich mich herzlich für das nette Arbeitsklima und die Hilfe bei vielen Fragen und Problemen bedanken. Den Mitarbeitern der Analytikabteilung danke ich für die Messung unzähliger NMR- und Massenspektren. Andreas Wilms gilt mein Dank für die Bereitstellung von Chemikalien und anderem Arbeitsmaterial sowie unzähligen Glasgeräten.

Nicht zuletzt danke ich meiner Frau Andrea von ganzem Herzen für die uneingeschränkte Unterstützung während der gesamten „Unizeit“. Sie hat alles aufgefangen, was neben der Chemie zu kurz kam und es verstanden, dass ich häufig wenig Zeit für sie hatte. Ich bin meinem Sohn Julius sehr dankbar dafür, dass er sich so lange Zeit gelassen hat, bis diese Arbeit fertig war, und auch nach seiner Geburt ein konzentriertes Arbeiten zugelassen hat.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Möbiustopologie.....	1
1.1.1	Allgemeines.....	1
1.1.2	Möbiustopologie in der Chemie.....	4
1.1.2.1	Das erste molekulare Möbiusband.....	4
1.1.2.2	Möbiusbänder aus NbSe ₃ -Kristallen.....	6
1.1.2.3	Möbiusaromatizität.....	7
1.1.2.4	Übergangszustände mit Möbiustopologie.....	10
1.1.2.5	Synthese des ersten Möbiusaromaten.....	12
1.1.2.6	Porphyrine mit Möbiustopologie.....	14
1.2	Cyclooctatetraen (17).....	16
1.2.1	Eigenschaften.....	16
1.2.2	Darstellung.....	17
1.2.2.1	Darstellung nach Willstätter.....	17
1.2.2.2	Darstellung nach Reppe.....	18
1.3	Carbene und Carbenoide.....	19
1.3.1	Eigenschaften.....	20
1.3.2	Erzeugung von Carbenen.....	22
1.3.3	Addition von Carbenen an Alkene.....	23
2	Aufgabenstellung.....	25
3	Hauptteil.....	29
3.1	Darstellung von Cyclooctatetraen (17).....	29
3.2	Struktur und Eigenschaften der COT-Dimere und des COT-Tetramers.....	31
3.2.1	NMR-spektroskopische Untersuchungen am COT-Dimer 20	35
3.2.2	Massenspektrometrische Untersuchungen am COT-Dimer 20	37
3.2.3	Röntgenstrukturanalyse des COT-Dimers 20	37
3.2.4	Struktur und Eigenschaften des COT-Dimers 34	38
3.2.5	Struktur des COT-Tetramers 40	43

3.2.6	Synthese von 20 , 34 und 40	46
3.2.7	Das COT-Dimer 20 als Ausgangsverbindung für verschiedene Annulene	48
3.3	Synthese und Eigenschaften von Tricyclo[6.4.0.0 ^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25).....	50
3.4	Synthese und Eigenschaften des C ₁ -Dibenzo-COT-Dimers (59a)	55
3.5	Cyclopropanierungen.....	61
3.5.1	Monochlorcarbenadditionen	61
3.5.1.1	Allgemeines	61
3.5.1.2	Die verwendeten Modellverbindungen	64
3.5.1.3	Ergebnisse der Versuche mit den Modellverbindungen.....	65
3.5.1.4	Monochlorcarbenaddition an das COT-Dimer 20	69
3.5.1.5	Monochlorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0 ^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25).....	70
3.5.1.6	Monochlorcarbenaddition an das C ₁ -Dibenzo-COT-Dimer (59a).....	71
3.5.2	Darstellung von 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatrienen.....	71
3.5.3	Dichlorcarbenaddition	73
3.5.3.1	Allgemeines	73
3.5.3.2	Dichlorcarbenaddition an das COT-Dimer 20	75
3.5.3.3	Dichlorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0 ^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25).....	78
3.5.3.4	Dichlorcarbenaddition an das C ₁ -Dibenzo-COT-Dimer (59a).....	78
3.5.4	Chloriodcarbenaddition.....	79
3.5.4.1	Allgemeines	79
3.5.4.2	Darstellung von Dichloriodmethan und Chloriodcarbenaddition an das COT-Dimer 20	80
3.5.5	Dibromcarbenaddition.....	81
3.5.5.1	Allgemeines	81
3.5.5.2	Dibromcarbenaddition an das COT-Dimer 20	82
3.5.5.3	Dibromcarbenaddition an das C ₁ -Dibenzo-COT-Dimer (59a)	83
3.5.6	Reduktion der Dihalogencarbenaddukte zu den Monohalogen cyclopropanderivaten	84
3.5.6.1	Allgemeines	84

3.5.6.2	Reduktion der Dibromcarbenaddukte 75 und 76 des COT-Dimers 20	84
3.5.6.3	Reduktion des Dichlorcarbenadduktes 74 des C ₁ -Dibenzo-COT-Dimers (59a)	87
3.5.6.4	Reduktion des Dibromcarbenadduktes 77 des C ₁ -Dibenzo-COT-Dimers (59a)	89
3.5.7	Ethoxycarbonylcarbenaddition	91
3.5.7.1	Allgemeines	91
3.5.7.2	Ethoxycarbonylcarbenaddition an das COT-Dimer 20 und anschließende Verseifung der Addukte.....	91
3.5.8	Darstellung des [17]Annulens 24 aus den Carbonsäuren 22a , 23a und 23b	92
3.6	Ionisierungsexperimente	94
3.6.1	Ionisierung von 78 mit Silberhexafluoroantimonat und Silberhexafluorophosphat.....	96
3.6.2	Ionisierung von 78 mit Silbercarboranen	97
3.6.3	Ionisierung von 78 mit Antimonpentachlorid oder -fluorid in flüssigem Schwefeldioxid oder Sulfurylchloridfluorid	99
3.6.4	Ionisierung vom [17]Annulen (24) durch Hydridabstraktion mit Tritylium- oder Tropyliumtetrafluoroborat.....	101
3.6.5	Ionisierung von 67a und 67b mit Antimonpentachlorid in flüssigem Schwefeldioxid.....	102
3.7	Photoreaktionen.....	103
3.8	Kationenabfangreaktionen	104
3.8.1	Abfangreaktionen mit 78	105
3.8.2	Abfangreaktionen mit 67a und 67b	106
3.9	Die Aufklärung der Struktur des [9]Annulenkations	108
4	Zusammenfassung und Ausblick	113
5	Experimenteller Teil	123
5.1	Analytik.....	123
5.2	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	126
5.3	Synthesen.....	127
5.3.1	COT (17)	127
5.3.2	COT-Dimer 20 , COT-Dimer 34 und COT-Tetramer 40	128

5.3.3	Pentacyclo[8.6.0.2 ^{3,6} .0.0 ^{2,7} .0 ^{9,16}]octadeca-4,10,12,14,17-pentaen-4,5-dicarbonsäuredimethylester (51) und Heptacyclo[8.6.0.2 ^{3,6} .2 ^{11,14} .0.0 ^{2,7} .0 ^{9,16} .0 ^{10,15}]icosa-4,12,17,19-tetraen-4,5,12,13-tetracarbonsäuretetramethylester (52)	132
5.3.4	Tricyclo[6.4.0.0 ^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25)	134
5.3.5	<i>o</i> -Xylolbis(triphenylphosphoniumchlorid) (54).....	135
5.3.6	1,2;5,6-Dibenzo-COT (56), Tetrabenzo-COT-Dimere (59a, b, c), Tetrabenzo[16]annulene 57 und Hexabenzo[24]annulene 58	136
5.3.7	Chlorcarbenadditionen an Modellolefine	142
5.3.7.1	Variante 1 (Closs und Closs)	142
5.3.7.2	Variante 2 (Arora und Binger)	143
5.3.7.3	Variante 3 (Rawson und Harrison).....	143
5.3.7.4	Variante 4 (Kawabata <i>et al.</i>)	144
5.3.7.5	Retentionszeiten und Molekülpeaks.....	145
5.3.8	Monochlorcarbenaddition an das COT-Dimer 20	146
5.3.8.1	Variante 1 (Rawson und Harrison).....	146
5.3.8.2	Variante 2 (modifiziert nach: Rawson und Harrison)	146
5.3.8.3	Variante 3 (Arora und Binger)	147
5.3.8.4	Variante 4 (Kawabata <i>et al.</i>)	147
5.3.8.5	Variante 5 (modifiziert nach: Kawabata <i>et al.</i>).....	148
5.3.8.6	Variante 6 (Katz und Garratt).....	148
5.3.9	Monochlorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0 ^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25).....	149
5.3.10	Monochlorcarbenaddition an das C ₁ -Dibenzo-COT-Dimer (59a).....	150
5.3.11	Darstellung von 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatrienen.....	150
5.3.11.1	9-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (26).....	150
5.3.11.2	9-Chlor-9-deuterobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (27)	152
5.3.11.3	9-Brombicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (28).....	154
5.3.12	Dichlorcarbenaddition an das COT-Dimer 20	155
5.3.13	Dichlorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0 ^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25).....	158
5.3.14	Dichlorcarbenaddition an das C ₁ -Dibenzo-COT-Dimer (59a).....	158
5.3.15	Chloriodcarbenaddition an das COT-Dimer 20	160
5.3.16	Dibromcarbenaddition an das COT-Dimer 20	160

5.3.17	Dibromcarbenaddition an das C ₁ -Dibenzo-COT-Dimer (59a).....	162
5.3.18	Reduktion der Dibromcarbenaddukte 75 und 76 des COT-Dimers 20	164
5.3.18.1	Reduktion von 4,4-Dibromtetracyclo[9.6.0.0 ^{2,10} .0 ^{3,5}]heptadeca- 6,8,12,14,16-pentaen (75).....	164
5.3.18.2	Reduktion von 4,4-Dibromtetracyclo[9.6.0.0 ^{2,10} .0 ^{3,5}]heptadeca- 6,8,12,14,16-pentaen (75) mit Tri-n-butylzinndeuterid	166
5.3.18.3	Reduktion von 6,6-Dibromtetracyclo[9.6.0.0 ^{2,10} .0 ^{5,7}]heptadeca- 3,8,12,14,16-pentaen (76).....	169
5.3.19	Reduktion des Dichlorcarbenadduktes 74 an das C ₁ -Dibenzo-COT-Dimer (59a)	173
5.3.20	Reduktion des Dibromcarbenadduktes 77 an das C ₁ -Dibenzo-COT-Dimer (59a)	175
5.3.21	Ethoxycarbonylcarbenaddition an das COT-Dimer 20	178
5.3.22	Verseifung der Ester 84a , 84b und 85 zu den Carbonsäuren 22 , 23a und 23b	180
5.3.22.1	Tetracyclo[9.6.0.0 ^{2,10} .0 ^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-exo- carbonsäure (23a).....	180
5.3.22.2	Tetracyclo[9.6.0.0 ^{2,10} .0 ^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-endo- carbonsäure (23b)	181
5.3.22.3	Tetracyclo[9.6.0.0 ^{2,10} .0 ^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen-6-endo- carbonsäure (22).....	182
5.3.23	[17]Annulen 24 aus 23a	183
5.3.24	Ionisierungsexperimente	184
5.3.24.1	Ionisierung von 78 mit Silberhexafluoroantimonat oder -hexafluorophosphat.	184
5.3.24.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ionisierung der Monohalogenverbindungen mit Lewissäuren	184
5.3.24.3	Ionisierung des [17]Annulens (24) durch Hydridabstraktion	185
5.3.25	Photoreaktionen.....	186
5.3.25.1	Photolyse von 78 in Pentan	186
5.3.25.2	Photolyse von 78 in Schwefeldioxid	186
5.3.26	Kationenabfangreaktionen	186
5.3.26.1	Abfangreaktionen mit 78 ohne Belichtung	186
5.3.26.2	Photoreaktionen mit 78 kombiniert mit Abfangreaktionen	188

5.3.26.3	Abfangreaktionen mit 67a und 67b	189
6	Anhang.....	191
6.1	Einkristallstrukturanalyse.....	191
6.1.1	COT-Dimer 20	191
6.1.2	COT-Dimer 34	197
6.1.3	COT-Tetramer 40	202
6.1.4	Pentacyclo[8.6.0.2 ^{3,6} .0.0 ^{2,7} .0 ^{9,16}]octadeca-4,10,12,14,17-pentaen-4,5-dicarbonsäuredimethylester (51).....	209
6.1.5	C ₁ -Dibenzo-COT-Dimer (59a).....	214
6.1.6	D ₂ -Dibenzo-COT-Dimer (59c).....	220
6.1.7	all-trans-Tetrabenzo[16]annulen (57).....	226
6.1.8	Bis(dichlorcarben)addukt 71 von 20	233
6.1.9	Tris(dichlorcarben)addukt 72 von 20	239
6.1.10	Monochlorcarbenaddukt 67b von 59a	244
6.2	Verwendete Abkürzungen.....	251
6.3	Index der synthetisierten Moleküle.....	253
7	Literatur.....	257

1 Einleitung

1.1 Möbiustopologie

1.1.1 Allgemeines

Eine einfache und greifbare Veranschaulichung der Möbiustopologie erhält man, wenn man einen Papierstreifen in sich um 180° verdrillt und die Enden miteinander verbindet. Man konstruiert so das berühmte Möbiusband, das nur eine Seite hat.

Im Juli 1858 wurde die Möbiustopologie mathematisch zum ersten Mal von Johann Benedict Listing (1808-1882) beschrieben, zwei Monate später unabhängig davon von August Ferdinand Möbius (1790-1868). Beide waren Schüler von Carl Friedrich Gauß in Göttingen. Darüber hinaus veröffentlichte Listing^[1] seine zukunftssträchtige Arbeit vier Jahre vor Möbius.^[2] Daher ist die alleinige Anerkennung für Möbius, dessen Namen schließlich das berühmte Band trägt, nicht gerechtfertigt. Zurückzuführen ist dies wohl darauf, dass Listings Stand in der wissenschaftlichen Gesellschaft durch persönliche finanzielle Probleme geschwächt war und er dadurch weniger Anerkennung für seine Erfolge erhielt.

Auch der Begriff Topologie wurde von Listing geprägt. Er schlug ihn in seiner Schrift mit dem Titel „Vorstudien zur Topologie“ als Namen für eine neu zu schaffende mathematische Disziplin vor, die geometrische Gebilde über den bisher üblichen Gesichtspunkt der Quantität hinaus auch hinsichtlich der Modalität, also der Lage zu sich selbst und im Bezug zueinander, untersucht.^[3]



Abbildung 1: August Ferdinand Möbius (links) und Johann Benedict Listing (rechts).

Die exakte mathematische Beschreibung des Möbiusbandes ist eine sehr komplexe Aufgabe, die seit den ersten Lösungsansätzen von Möbius und späteren in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts^[4] bis heute von großem Interesse ist. Im Jahre 2007 beschrieben Eugene Starostin und Gert van der Heijden mit Hilfe der Theorie des „invariant variational bicomplex formalism“ die dreidimensionale Form, die sich ergibt, wenn man ein flexibles Band zu einem Möbiusband verdrillt und zwar in Abhängigkeit vom Verhältnis von der Länge zur Breite des Bandes. Darüber hinaus berechneten sie die Spannung an jedem Punkt des Bandes, also wie sich die Spannung verteilt, die durch die Verdrillung und den Ringschluss aufgebaut wird.^[5]

Das Möbiusband fasziniert durch seine geometrische Vollkommenheit. Es ist eines der wenigen mathematischen Gebilde, das auch in anderen Disziplinen der Wissenschaft sowie in der Kunst, der Technik, der Musik und in vielen anderen Bereichen die Kreativität der Menschen inspiriert hat.

Schon weit vor der Entdeckung der Möbiustopologie, im Jahre 1747, schrieb Johann Sebastian Bach (1685-1750) eine Reihe von Stücken anlässlich seines Besuches bei König Friedrich II, später auch Friedrich der Große genannt, in Potsdam. Er widmete das Werk unter dem Namen „Musikalisches Opfer“ dem König von Preußen. Der in diesem Werk enthaltene Canon Canonicus ist für zwei Violinen geschrieben, wobei die beiden Stimmen die gleichen Noten in umgedrehter Reihenfolge spielen. Wenn

man die Partitur ausschneidet, zu einem Band zusammenklebt, der Länge nach zwischen den beiden Stimmen zusammenfaltet, sie um 180° in sich verdreht und dann die beiden Enden miteinander verbindet, erhält man einen nicht endenden Kanon in Form eines Möbiusbandes. Das älteste Beispiel dieser Art ist der Kanon „Ma fin est mon commencement“ des Komponisten Guillaume de Machaut (1300-1377).



Abbildung 2: Bachs Canon Cancricans geformt zu einem Möbiusband.^[6]

Eine der ersten Beatles-Editionen erschien auf einem Möbius-Magnetband, das man auf einem Möbius-Recorder endlos abspielen konnte. Die Goodrich Corporation ließ sich ein Förderband in Form eines Möbiusbandes patentieren, das eine in etwa doppelt so lange Lebensdauer in Vergleich zu herkömmlichen Bändern hat, da es nicht einseitig abgenutzt wird. Den gleichen Vorteil nutzt man bei Farbbändern in Schreibmaschinen.

Auch in der Literatur gibt es Möbiustopologie, als Beispiel sei die Sammlung von Kurzgeschichten „Fantasia Mathematica“^[7] von Clifton Fadiman (1904-1999) genannt, die einige Möbiusgeschichten enthält. Viele Künstler ließen sich inspirieren; herausragende Beispiele sind der schweizer Architekt und Bildhauer Max Bill (1908-1995) und der niederländische Künstler und Grafiker Maurits Cornelis Escher (1898-1972), die dieses Thema auf vielfältige Weise gestalteten.^[8, 9]

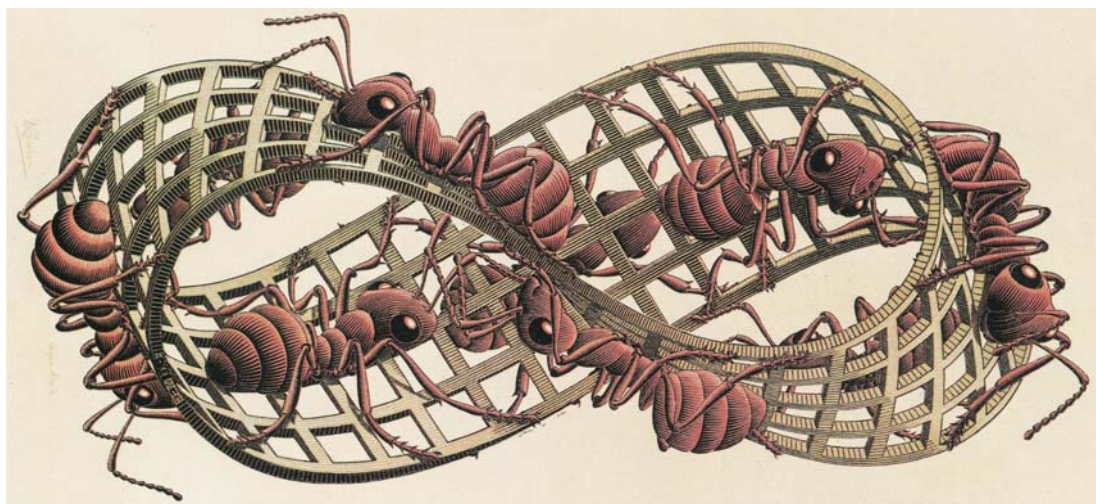
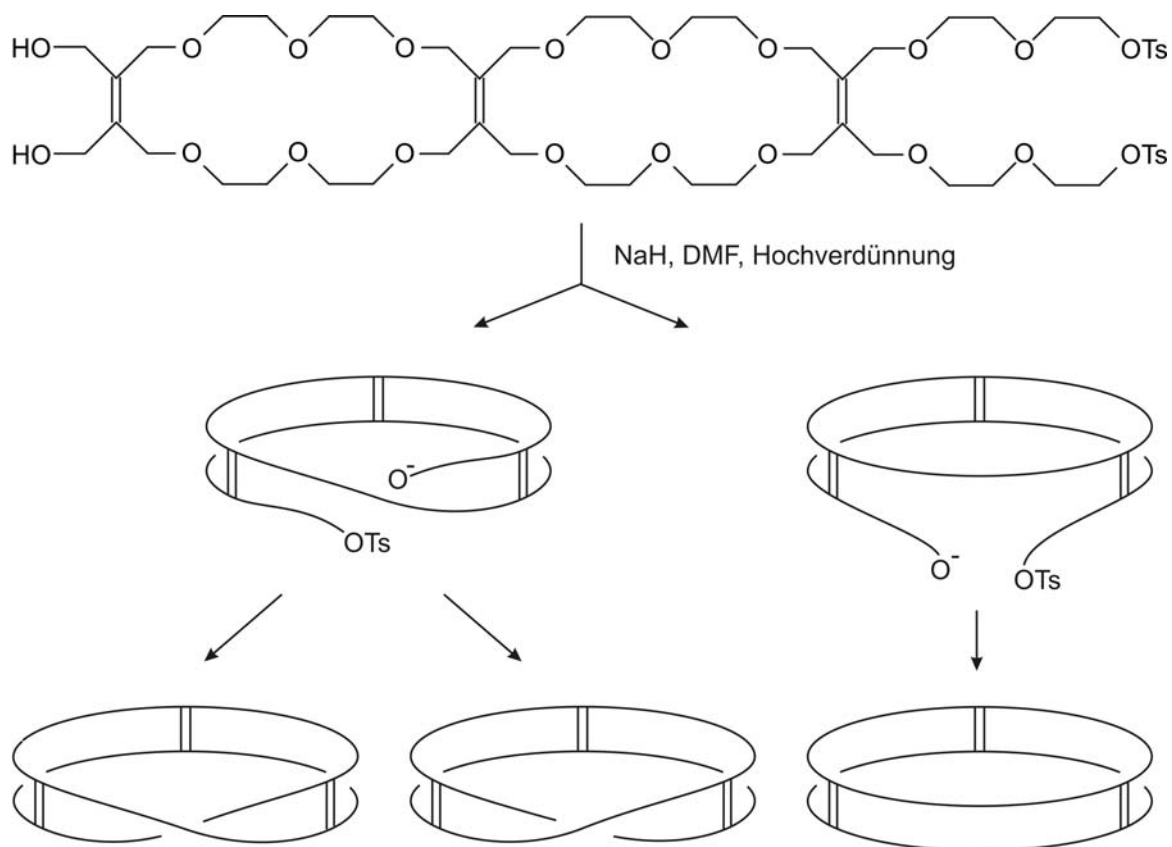


Abbildung 3: Möbius Band II von M. C. Escher (aus^[9]).

1.1.2 Möbiustopologie in der Chemie

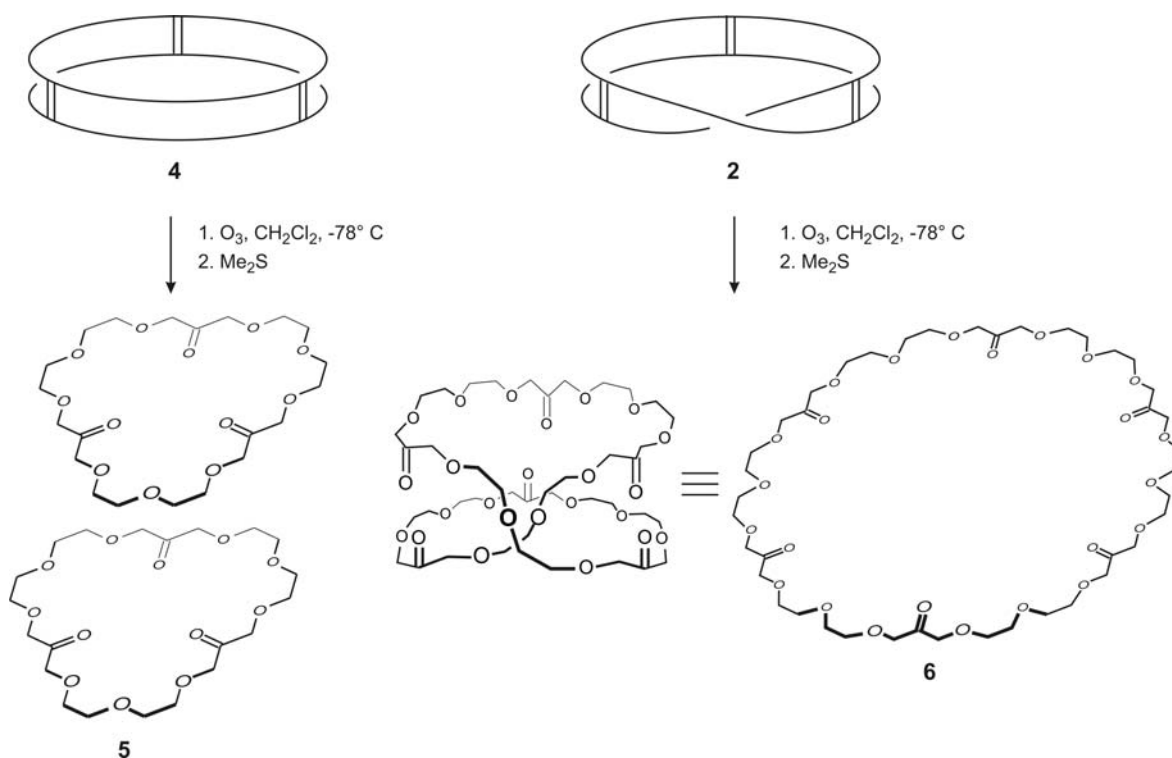
1.1.2.1 Das erste molekulare Möbiusband

Die Synthese des ersten Moleküls mit Möbiustopologie wurde 1982 von Walba *et al.* publiziert.^[10, 11] Sie gingen dabei von Tris(tetrahydroxymethylethylen)-diolditosylat (**1**) aus, das unter Hochverdünnung und basischen Bedingungen cyclisiert. Dabei entstehen zwei enantiomere Möbiusbänder **2** und **3** in einer Ausbeute von 22 % neben dem zylindrischen Isomer **4** (24 %).



Schema 1: Die Synthese der Möbiusbänder **2** und **3** sowie des zylindrischen Isomers **4** ausgehend von Tris(tetrahydroxymethylethylen)-diolditosylat (**1**).

Die drei entstandenen Isomere sind hochsymmetrisch und haben in Bezug auf spektroskopische Untersuchungsmethoden sehr ähnliche Eigenschaften, eine Zuordnung der Daten ist nicht zweifelsfrei möglich. Zur eindeutigen Charakterisierung ist eine Spaltung der Doppelbindungen durch Ozonolyse möglich. Aus dem zylindrischen Molekül entstehen dann zwei identische Ringe **5**, die Möbiusbänder liefern einen Ring mit doppeltem Umfang **6**.



Schema 2: Durch Spaltung der Doppelbindungen mittels Ozonolyse entstehen Ringe unterschiedlicher Größe.

1.1.2.2 Möbiusbänder aus NbSe_3 -Kristallen

Bei der Untersuchung der Kristallisation von NbSe_3 machten Tanda *et al.*^[12] eine interessante Entdeckung. Sie erhitzen eine Mischung aus Niob und Selen in einer Quarzampulle auf 740°C und stellten fest, dass sich unter diesen Bedingungen NbSe_3 -Kristalle, die typischerweise als flache Bänder vorliegen, um Selenröpfchen legten und an den Enden verbanden. Sie fanden nicht nur zylindrische Gebilde, sondern auch solche mit Möbiustopologie, bei denen sich das NbSe_3 -Band vor dem Ringschluss in sich um 180° gedreht hatte, und achtförmige Gebilde mit einem 360° -Twist. Jede der drei Ringformen konnte durch SEM nachgewiesen werden. Die Möbiuskristalle hatten typischerweise einen Durchmesser von $50 \mu\text{m}$ und eine Dicke von weniger als $1 \mu\text{m}$.

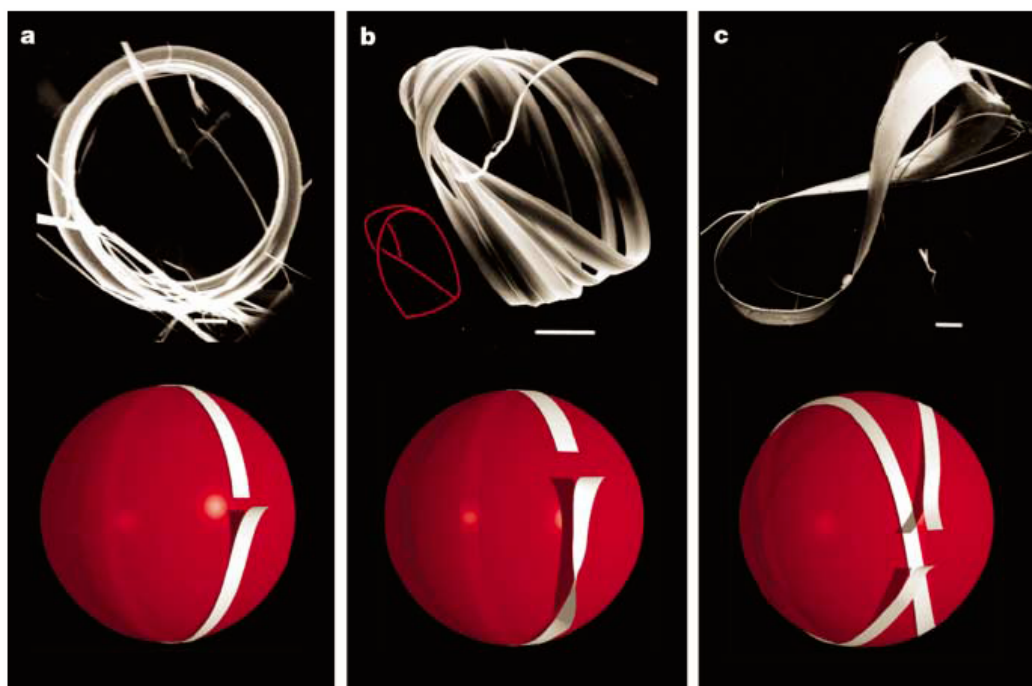


Abbildung 4: SEM-Aufnahmen von NbSe₃-Kristallen unterschiedlicher Topologie: a) ungetwisteter Ring, b) Möbiusband, c) achtförmiges Band.^[12]

1.1.2.3 Möbiusaromatizität

Nach der Hückelregel sind planare, monocyclische, vollständig konjugierte Kohlenwasserstoffe aromatisch, wenn der Ring $(4n + 2)$ π -Elektronen enthält. Das Resonanzintegral β in der Hückeltheorie ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zweier benachbarter p-Orbitale in einem planaren, konjugierten π -System. Das Resonanzintegral β einer verdrillten π -Bindung wird durch Gleichung (1) beschrieben, wobei ω der Diederwinkel ist.

$$\beta = \beta_{\text{coplanar}} \cdot \cos \varpi \quad (1)$$

Der Wert für β sollte demnach in einem planaren System (alle $\omega = 0/\pi$) maximal sein und jede Abweichung hiervon würde zu einer Destabilisierung des Systems führen.

Im Jahre 1964 sagte E. Heilbronner^[13] basierend auf der Hückeltheorie^[14, 15] vorher, dass cyclische konjugierte π -Systeme auch dann stabil sind, wenn die benachbarten

p-Orbitale in einem Winkel ω von π/n (n = Anzahl der Ringatome) zueinander stehen und somit in Form einer Möbiusschleife angeordnet sind. Als Folge der Verdrillung ist die Überlagerung der benachbarten p-Orbitale herabgesetzt, das Resonanzintegral β_M für diese wird durch Gleichung (2) beschrieben.

$$\beta_M = \beta \cdot \cos \frac{\pi}{n} \quad (2)$$

Eine weitere direkte Folge ist, dass innerhalb des Rings eine Phasenumkehr stattfinden muss.

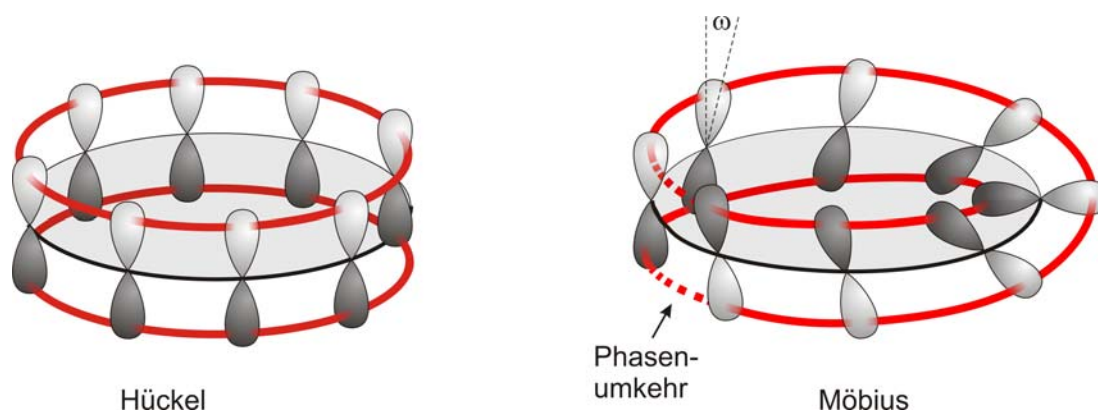


Abbildung 5: Ein Hückel- und ein idealisiertes Möbiusannulenen. Die Überlagerung der π -Bindungen ist in rot dargestellt.

Heilbronner postulierte, dass möbiusartig verdrillte Annulene aromatisch sind, wenn sie $4n$ π -Elektronen und antiaromatisch, wenn sie $4n+2$ π -Elektronen besitzen, was im genauen Gegensatz zur Hückelaromatizität steht. Die Orbitalenergien für Möbiussysteme (E_J^M) sind gegeben durch Gleichung (3), die für Hückelsysteme (E_J) durch Gleichung (4), wobei n die Anzahl der p-Orbitale, α das Coulombintegral und β das Resonanzintegral darstellt.

$$E_J^M = \alpha + \beta^M \cdot \cos \frac{\pi(2J+1)}{n} \quad (3)$$

$$E_J = \alpha + 2\beta \cdot \cos \frac{2\pi J}{n} \quad (4)$$

$$J = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

Ähnlich dem Frost-Musulin-Diagramm^[16] für Hückelaromaten führte Zimmermann^[17] ein Hilfsmittel zur Bestimmung der Energielage der π -Molekülorbitale von Möbiusannulenen ein.

In dem Diagramm wird das [n]Annulen als regelmäßiges Vieleck in einen Kreis mit dem Durchmesser 4β und dem Mittelpunkt bei einer Energielage von α gezeichnet. Für Hückelannulene wird das Vieleck auf eine Ecke, also ein Atom, für Möbiusannulene auf eine Kante, also eine Bindung, gestellt. Die Punkte, an denen das Polygon mit seinen Ecken den Kreis berührt, bestimmen die Lage der Energieniveaus. In Hückelsystemen sind das unterste π -Orbital sowie das oberste π -Orbital in geradzahligen Ringen im Gegensatz zu allen anderen nicht entartet, deshalb werden von $4n + 2$ π -Elektronen alle bindenden Molekülorbitale aufgefüllt. Systeme mit $4n$ π -Elektronen wären Diradikale und antiaromatisch. In Möbiussystemen sind alle π -Orbitale, bis auf das höchste in Ringen mit ungerader Anzahl von Ringatomen, entartet. Hier werden alle bindenden Molekülorbitale von $4n$ π -Elektronen aufgefüllt, und Systeme mit $4n + 2$ π -Elektronen wären Diradikale und antiaromatisch.

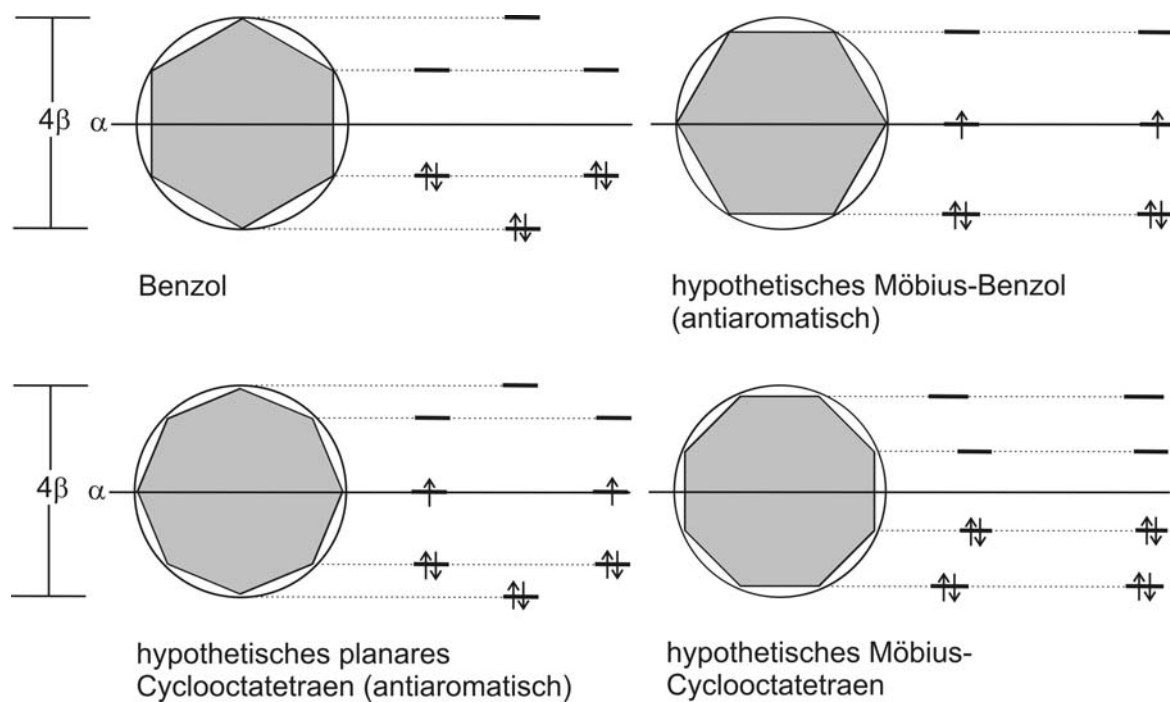


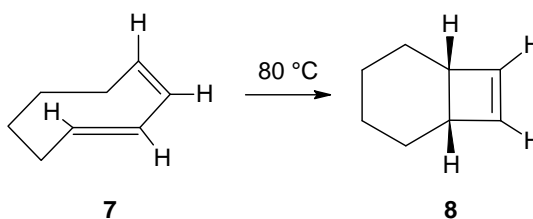
Abbildung 6: Frost-Musulin- für Hückel- und Zimmermann-Diagramm für Möbiusannulene am Beispiel von Benzol und Cyclooctatetraen.

1.1.2.4 Übergangszustände mit Möbiustopologie

Bei pericyclischen Reaktionen, wie zum Beispiel den electrocyclischen Reaktionen, spielt die Orbitalsymmetrie für die Stereochemie eine entscheidende Rolle. Bei einer Cyclisierung sind zwei Möglichkeiten denkbar. Die terminalen p-Orbitale können in die gleiche Richtung rotieren, um die Bindung zu bilden (konrotatorisch) oder in die entgegengesetzte (disrotatorisch). Eine vollständige Beschreibung dieser Reaktionen muss nicht nur die hohe Stereospezifität klären, sondern auch, warum thermische Cyclisierungen bei $4n$ π -Elektronensystemen konrotatorisch und bei $4n + 2$ π -Elektronensystemen disrotatorisch verlaufen. Neben der Betrachtung der Symmetrieeigenschaften der Grenzorbitale (Woodward-Hoffmann-Regeln^[18]) lassen sich die Prozesse ebenfalls durch die Aromatizität des Übergangszustandes erklären.^[17, 19, 20] Genau wie Moleküle im Grundzustand können Übergangszustände in aromatisch und antiaromatisch eingeteilt werden, bei stabilisierten aromatischen

Übergangszuständen ist die Aktivierungsbarriere niedrig und die Reaktion somit erlaubt. Für die Aromatizität gelten die gleichen Regeln wie für Moleküle im Grundzustand. Ein Hückelsystem ist mit $4n + 2$ π -Elektronen aromatisch, ein Möbiussystem mit $4n$ π -Elektronen. Nach der Betrachtung der Anordnung der Orbitale für den fraglichen Übergangszustand ist die Topologie der Orbitalanordnung neben der Anzahl der beteiligten Elektronen bedeutend. In einem Hückelsystem treten bei den Orbitalen des Basissatzes keine oder eine gerade Anzahl von Phasenumkehrungen auf, in einem Möbiussystem eine ungerade Anzahl.

Als einfache Veranschaulichung sei hier die Cyclisierung von Butadien zu Cyclobuten aufgeführt, die zwar beim Stammsystem thermodynamisch ungünstig ist, jedoch beim Ringschluss von *trans,cis*-1,3-Cyclooctadien (7) zu Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (8)^[21, 22] wegen der Spannung, die von der *trans*-Doppelbindung ausgeht, begünstigt wird.



Schema 3: Der konrotatorische Ringschluss von *trans,cis*-1,3-Cyclooctadien (7) zu Bicyclo[4.2.0]oct-7-en (8).

Am Butadien-Cyclobuten-Übergangszustand sind vier π -Elektronen beteiligt, der konrotatorische Ringschluss führt zu einer Orbitaltopologie mit einer Phasenumkehr und damit zu dem in diesem Fall günstigeren möbiusaromatischen Übergangszustand.

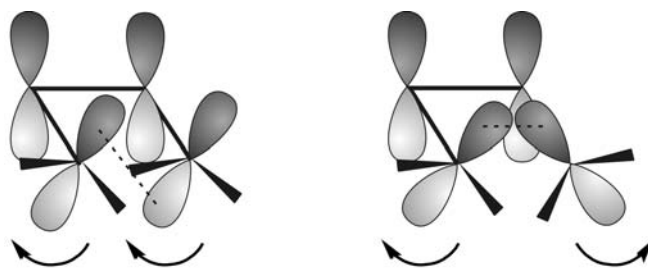


Abbildung 7: Orbitalbasis bei konrotatorischem (links) und disrotatorischem (rechts) Ringschluss von Butadien zu Cyclobuten.

1.1.2.5 Synthese des ersten Möbiusaromaten

Seit der Veröffentlichung Heilbronnners versuchen Chemiker, ein möbiusaromatisches Molekül zu synthetisieren. Eine große Anzahl von theoretischen Arbeiten wurde bereits publiziert, in denen die Eigenschaften von hypothetischen Möbiusaromaten postuliert und deren Synthesen vorgeschlagen wurden. Beispielhaft seien hier das Möbiuscoronen^[23] und das Möbiuscyclacen^[24-27] genannt. Keines dieser Moleküle konnte jedoch synthetisiert werden. Erst im Jahre 2003 gelang es Herges *et al.*, das erste stabile möbiusaromatische Molekül herzustellen.^[28, 29] Die Tatsache, dass alle ungeladenen Stammsysteme von Annulenen mit Ringgrößen zwischen 4 und 20 Kohlenstoffatomen nicht in der Möbiustopologie stabil sind, stellt ein sehr großes Hindernis dar. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die durch die Verdrillung um 180° entstehende Spannung nicht durch die Stabilisierung des π -Systems kompensiert werden kann und die Moleküle aufgrund ihrer konformativen Flexibilität in die unverdrillte und somit weniger gespannte Topologie „zurück flippen“ können.

Möbiusaromaten enthalten zwei unterschiedliche Arten von konjugierten p-Orbitalen, die kontinuierlich ineinander übergehen, zum einen die „normale“ Konjugation, wie etwa beim Benzol, bei der die p-Orbitale senkrecht zur Ringebene stehen und die Kohlenstoffatome trigonal planar konfiguriert sind, zum anderen die gürtelförmige Konfiguration, die bei Kohlenstoffnanotubes vorliegt, bei der die p-

Orbitale senkrecht auf der Oberfläche liegen und die Kohlenstoffatome pyramidalisiert sind.

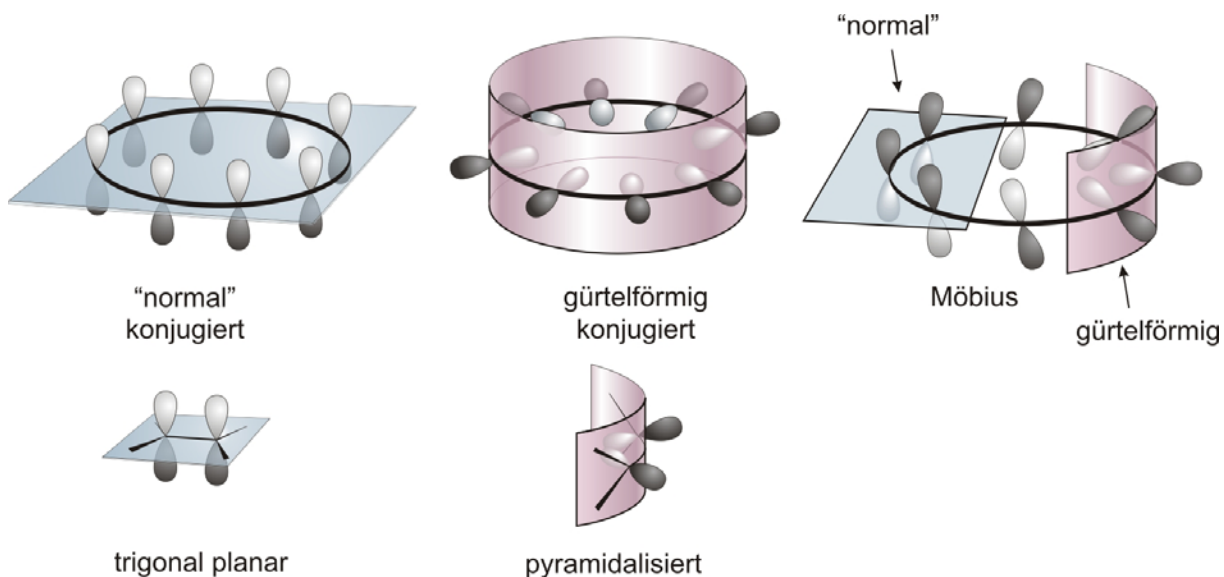
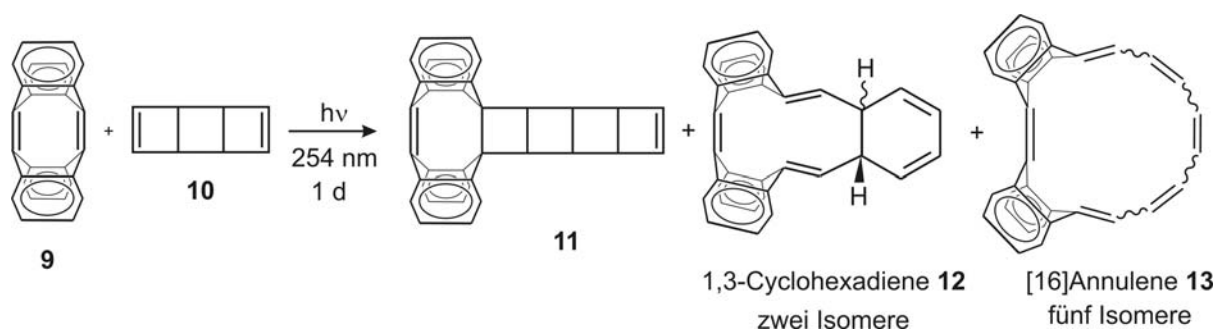


Abbildung 8: Verschiedene Arten der cyclischen Konjugation.

Die Zielsetzung war, die beiden verschiedenen Konjugationen als „vorgefertigte Baugruppen“ zusammenzuführen. Als gürtelförmig konjugierter Baustein wurde Tetradehydrodianthracen (TDDA) (9) eingesetzt. Durch dieses Gerüst sollte die Verdrillung im System stabilisiert und so das oben angesprochene Problem gelöst werden. Dieser Baustein sollte nun in einer Metathesereaktion mit Cyclooctatetraen (COT) (17) zu einem möbiusstabilisierten [16]Annulen umgesetzt werden. Dazu wurden beide Komponenten, gelöst in Benzol, in einer Quarzglasapparatur mit UV-Licht bestrahlt. Dieser Ansatz führte jedoch nicht zum gewünschten Erfolg, es wurde kein Metatheseprodukt gefunden. Der Grund dafür ist, dass COT (17) in dem eingestrahlten Wellenlängenbereich absorbiert und in den Singulett-Zustand angeregt wird. Dieser ist sehr kurzlebig und geht über Intersystem Crossing in den Triplett-Zustand über. Die Triplett-Anregungsenergie wird intermolekular auf das TDDA (9) übertragen, welches daraufhin sofort die Ringöffnung unter Bildung von Bianthryl eingeht. Um dieses schwerwiegende Problem zu umgehen, wurde *cis*-

Tricyclooctadien (TCOD) (**10**), welches in dem eingestrahlten Wellenlängenbereich nicht absorbiert, als Syntheseäquivalent für COT (**17**) eingesetzt. Bei der durchgeführten Metathesereaktion entstanden neben dem so genannten Ladderan (**11**) fünf ringgeöffnete Produkte **13**, von denen vier Möbius- und eines Hückeltopologie aufweisen. Ein Möbiusisomer ist bei Raumtemperatur nicht stabil und reagiert über einen electrocyclischen Ringschluss zu einem 1,3-Cyclohexadienisomer **12**. Die Struktur zweier Möbiusisomere und die des Hückelisomers konnte mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig aufgeklärt werden. Die experimentellen Daten stimmen mit den vorher berechneten sehr gut überein.



Schema 4: Metathesereaktion zwischen TDDA (**9**) und *syn*-Tricyclooctadien (**10**).

1.1.2.6 Porphyrine mit Möbiustopologie

Das Aufsehen, das durch die Synthese des ersten Möbiusannulens erregt wurde, zog dieses Gebiet wieder verstärkt in den Mittelpunkt der Forschung vieler Arbeitsgruppen. Im Jahr 2007 berichteten Latos-Grażyński *et al.*^[30] über die Synthese eines durch zwei Benzolringe erweiterten Porphyrins **14**.^[31] Sie schufen ein System mit 28 konjugierten π -Elektronen, was einem $4n$ -System entspricht. NMR-Experimente zeigten, dass die Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln antiaromatisch ist und in polaren Lösungsmitteln seine Antiaromatizität verliert. Diese Ergebnisse lassen sich dadurch erklären, dass die Moleküle, je nach Polarität,

in Hückel- oder Möbiuskonformation vorliegen. Die Struktur des Möbiusisomers ist eindeutig durch Röntgenstrukturanalyse belegt. Das Molekül zeigt in der Möbiuskonformation keine Aromatizität. Dies resultiert aus der starken Verdrillung, wodurch die Überlappung der p-Orbitale nur sehr eingeschränkt möglich ist.

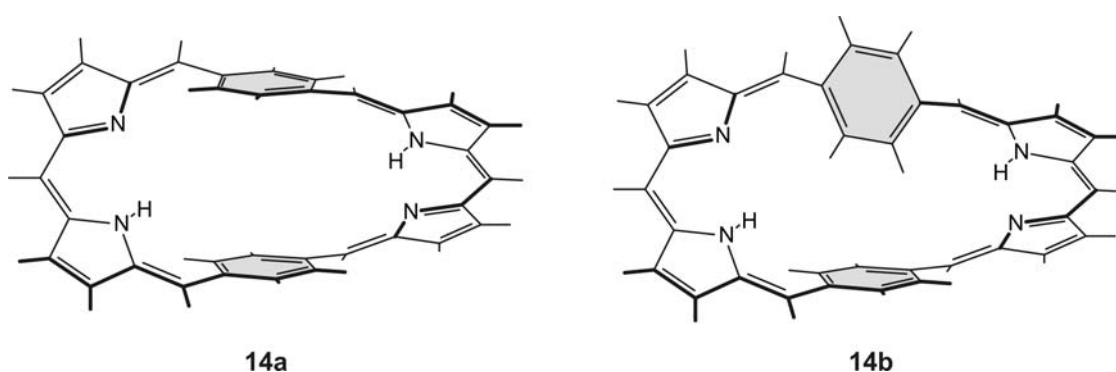


Abbildung 9: In unpolaren Lösungsmitteln sind die Benzolringe (grau unterlegt) im Molekül **14a** parallel angeordnet, es ist nicht verdrillt. In polaren Lösungsmitteln verdreht sich der obere Benzolring um 90°, das Molekül **14b** liegt dadurch als Möbiusband vor. Zur besseren Übersicht sind die Substituenten nicht dargestellt.^[31]

Weitere Arbeiten in dem Bereich der Möbiusporphyrine veröffentlichten Osuka *et al.*^[32, 33] Sie stellten fest, dass verschiedene expandierte Porphyrine mit Metallen der 10. Gruppe Komplexe bilden, die möbiusaromatisch sind. Sie setzten [36]Octa-, [28]Hepta- und [26]Hexaphyrine (Systeme mit $4n$ π -Elektronen) mit Palladiumacetat um und erhielten stabile Komplexe mit eindeutig möbiusaromatischen Eigenschaften, deren Strukturen röntgenographisch belegt sind.

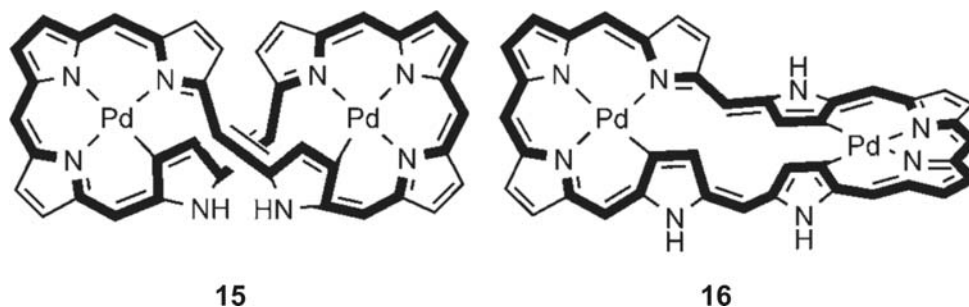


Abbildung 10: Bei der Metallierung von [36]Octaphyrin mit Palladium(II)-ionen entsteht neben dem achtförmigen, eher hückelantiaromatischen Metallporphyrin **15** der möbiusaromatische Komplex **16**.^[34]

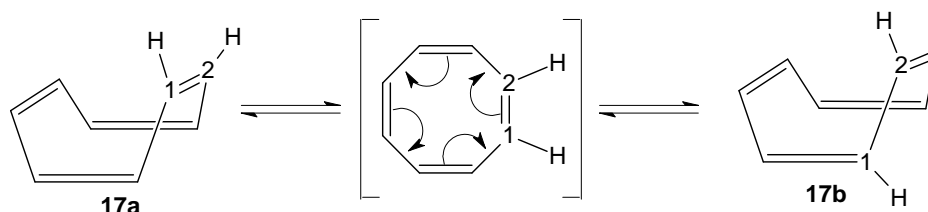
1.2 Cyclooctatetraen (17)

Cyclooctatetraen (COT) (**17**) spielt eine zentrale Rolle in dieser Arbeit, da es die Ausgangsverbindung für viele der durchgeführten Synthesewege ist, daher soll im Folgenden kurz auf seine interessanten Eigenschaften und Synthesen eingegangen werden.

1.2.1 Eigenschaften

Cyclooctatetraen (**17**) liegt in der Wannenkonfiguration mit D_{2d} -Symmetrie vor. Die alternierenden Doppelbindungen stehen nur formal in Konjugation zueinander, aufgrund der Wannenform kommt es zu fast keiner Überlappung der p-Orbitale. Die planare Konformation ist nicht stabil, mit $4n$ π -Elektronen stellt sie nach der Hückelregel einen Antiaromaten dar. COT (**17**) zeigt daher ein völlig anderes chemisches und physikalisches Verhalten als das nächst kleinere Annulen Benzol. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie konnte festgestellt werden, dass die Lage der Doppelbindungen im Molekül oszilliert. Die Resonanzsignale der ^{13}C -Satelliten verändern sich mit der Temperatur. Aus dieser Temperaturabhängigkeit lässt sich

die Geschwindigkeitskonstante der schnellen, reversiblen Valenzisomerisierung zwischen **17a** und **17b** bestimmen, bei der vermutlich ein planarer Übergangszustand durchlaufen wird.^[35, 36]



Schema 5: Valenzisomerisierung von COT (**17**) über einen planaren Übergangszustand.

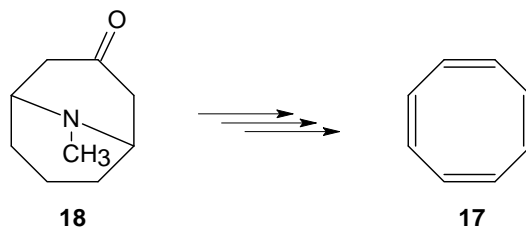
Die Oszillation der Doppelbindungen in substituierten Cyclooctatetraenen konnte anhand des Fluorcyclooctatetraens gezeigt werden.^[37]

1.2.2 Darstellung

1.2.2.1 Darstellung nach Willstätter

Die erste gezielte Synthese von COT (**17**) wurde 1911 von Willstätter, Waser und Heidelberger durchgeführt.^[38, 39] Sie gingen von Pseudopelletierin (**18**), einem Alkaloid aus der Rinde des Granatapfelbaumes, aus. Das gewünschte Produkt wurde in einer aufwendigen, dreizehnstufigen Abbaureaktion in geringen Ausbeuten erhalten. Aus 100 kg Granatapfelbaumrinde konnten 100 g Pseudopelletierin (**18**) und hieraus lediglich 3 - 4 g COT (**17**) gewonnen werden.

Bei der Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffes klärten sie dessen wider Erwarten nichtaromatischen Charakter auf. Da ein erhebliches Misstrauen gegenüber diesen Ergebnissen herrschte, wurde die Synthese Willstätters später von Cope und Overberger wiederholt und bestätigt.^[40] Sie erreichen bei der Synthese eine Ausbeute von 1.5 % über alle Stufen ausgehend vom Pseudopelletierin (**18**).



Schema 6: Stark vereinfachte Darstellung der Synthese von COT (17) aus Pseudopelletierin (18).

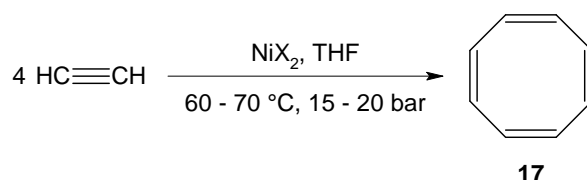
1.2.2.2 Darstellung nach Reppe

Die wichtigste Synthese von COT (17), die eine Darstellung im industriellen Maßstab ermöglichte, wurde 1948 von Reppe nach groß angelegten Arbeiten veröffentlicht.^[41] Sie beruht auf der katalytischen, cyclischen Tetramerisation von Acetylen unter erhöhtem Druck.

Als Katalysatoren dienen Nickelkomplexe, in denen Nickel „in locker gebundener Form“^[41] vorliegt, hauptsächlich wird Nickel(II)cyanid neben einer Vielzahl anderer Nickelverbindungen wie Nickel(II)acetylacetonat, -ethanolat oder -oxalat verwendet.

Die Reaktion wird im Rührautoklaven in Tetrahydrofuran bei 60 bis 70 °C und 15 bis 20 bar durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt zwischen 30 und 60 h. Man erhält Ausbeuten zwischen 70 und 90 %, was bei dem durchgeführten Maßstab ca. 400 g COT (17) je Ansatz entspricht.^[41] Als Nebenprodukte entstehen bis zu 15 % Benzol sowie geringe Mengen Styrol, Azulen, Naphthalin und eine Reihe anderer höhersiedender Kohlenwasserstoffe.^[42]

Nach der anfangs diskontinuierlichen Durchführung entwickelte die BASF ein kontinuierliches Verfahren, das die Voraussetzung für die technische Darstellung erfüllt.^[43]



Schema 7: Syntheschema der COT-Synthese nach Reppe.

Obwohl nun schon mehr als ein halbes Jahrhundert seit Reppes Veröffentlichung vergangen ist, gibt es keine einheitliche Erklärung für den Mechanismus der Reaktion.^[44] Zahlreiche Studien wurden zur Aufdeckung durchgeführt, die eine Reihe unterschiedlicher Vorschläge lieferten. Der am einfachsten zu veranschaulichende Mechanismus führt über einen pseudooctahedralen Nickelkomplex, der durch eine gleichzeitige Bindung aller vier Acetylenmoleküle gebildet wird.^[45, 46] Eine andere plausible Erklärung ist ein Mechanismus, bei dem die Acetylenmoleküle schrittweise an das Nickel binden und verschiedene Zwischenstufe gebildet werden.^[41, 47, 48] Neben diesen beiden Ansätzen, die den Mechanismus aus heutiger Sicht nur stark vereinfacht darstellen, wurden weitere kompliziertere Vorschläge postuliert.^[49-52]

1.3 Carbene und Carbenoide

In dieser Arbeit wurde eine Reihe von Reaktionen von Carbenen mit Olefinen durchgeführt, um die Grundgerüste der Zielverbindungen aufzubauen und gleichzeitig geeignete Substituenten für Folgereaktionen einzuführen. Im Folgenden werden daher kurz die Eigenschaften und die Chemie dieser Verbindungsklasse dargestellt.

1.3.1 Eigenschaften

Carbene sind neutrale Derivate des zweiwertigen Kohlenstoffs, man unterscheidet zwischen Singulett- und Triplettcarbenen, je nachdem ob die freien Elektronen einen gepaarten oder ungepaarten Spin aufweisen. Die elektronischen Konfigurationen haben unterschiedliche Geometrien und Reaktivitäten. Bei Singulettcarbenen ist, vereinfacht beschrieben, der Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert, das Elektronenpaar befindet sich in einem sp^2 -Orbital, das p-Orbital ist nicht besetzt. Der R–C–R-Winkel ist aufgrund der Abstoßung zwischen dem freien Elektronenpaar und den σ -Bindungen kleiner als der normale Wert von 120° . Bei Triplettcarbenen werden die Bindungen von sp-Orbitalen gebildet, die ungepaarten Elektronen befinden sich in zwei äquivalenten p-Orbitalen. Man würde eine lineare Struktur erwarten.

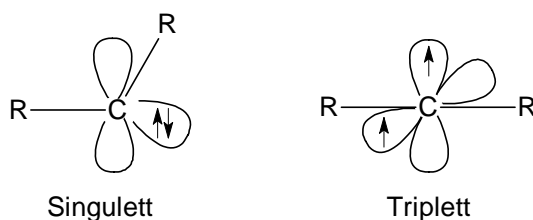


Abbildung 11: Die unterschiedlichen elektronischen Konfigurationen der Carbene.

Carbene sind aufgrund ihrer Elektronensextettstruktur sehr reaktiv, so dass in einigen Fällen ein freies Carben in der Reaktion nicht auftritt. Verläuft die Reaktion über eine Zwischenstufe, die sich wie ein Carben verhält, der „Carbenkohlenstoff“ jedoch zumindest teilweise an andere Atome gebunden oder koordiniert ist, bezeichnet man diese als Carbenoid. Die Aktivierungsbarrieren für Reaktionen mit Carbenen sind niedrig, sie verlaufen daher häufig unselektiv.

Substituenten beeinflussen die relativen Energien des Singulett- oder Triplettzustandes. Dialkylcarbene liegen im Triplett-Grundzustand vor.

Substituenten, die als Elektronenpaardonoren dienen können, stabilisieren durch Delokalisierung eines Elektronenpaares in das leere p-Orbital den Singulettzustand.

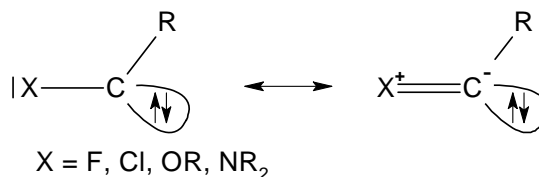


Abbildung 12: Mesomeriestabilisierung des Singulettzustandes durch Delokalisierung eines Elektronenpaares des Donorsubstituenten in das leere p-Orbital des Carbens.

Grundsätzlich sollte sich die Reaktivität von Singulett- und Triplettzuständen unterscheiden. Erstere sollten aufgrund des leeren p-Orbitals elektrophile Eigenschaften und zweitens Diradikalcharakter besitzen. Die Addition eines Triplettcarbens an ein Alken muss über eine Zwischenstufe mit zwei ungepaarten Elektronen gleichen Spins verlaufen, gegensätzlich dazu kann ein Singulettcarben in einem konzertierten Schritt addiert werden. Daraus ergibt sich, dass die Additionen von Singulettcarbenen stereospezifisch verlaufen, die von Triplettcarbenen dagegen nur, wenn der Ringschluss gegenüber der Rotation um eine Einfachbindung sehr schnell verläuft.^[53]

1.3.2 Erzeugung von Carbenen

Das Gebiet der Carbenchemie wurde in den letzten Jahrzehnten intensiv erforscht. Daraus resultiert eine Vielzahl von Möglichkeiten, Carbene zu erzeugen, von denen hier nur einige kurz erwähnt werden sollen.

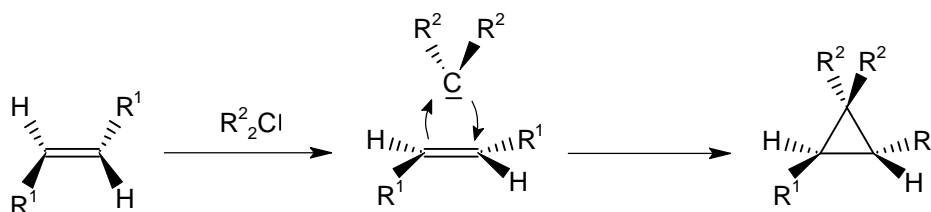
Eine allgemein gebräuchliche Reaktion ist die Zersetzung von Diazoverbindungen.^[53] Nachteilig an dieser Methode ist jedoch, dass diese Verbindungen recht instabil sind und deshalb unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellt werden müssen. Darüber hinaus sind die niederen Diazoalkane toxisch und schwer zu handhaben. Dargestellt werden die Verbindungen unter anderem durch die basenkatalysierte Zersetzung der *N*-Nitroso-Derivate von Amiden und Sulfonamiden. Die Zersetzung dieser Moleküle zu den entsprechend substituierten Carbenen erfolgt photolytisch, thermolytisch oder durch Metallionenkatalyse.

Eine weitere Methode, die einen großen Einsatzbereich hat, ist die Bildung von Carbenen durch die α -Eliminierung von Halogenwasserstoff. Beispiele dafür sind die Erzeugung des Dichlorcarbens durch basenkatalysierte Dehydrohalogenierung von Chloroform oder des Chlorcarbens durch die Reaktion von Dichlormethan mit Alkyllithium-Reagentien.^[54]

Zur Erzeugung von Dihalogencarbenen können außerdem Organoquecksilberverbindungen, wie zum Beispiel Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilber, eingesetzt werden.^[55] Bei der Reaktion handelt es sich um eine thermisch induzierte α -Eliminierung. Die Einsatzmöglichkeiten sind vielseitig, da eine große Anzahl von Ausgangsverbindungen zugänglich ist, und die Ausbeuten sind hoch. Nachteilig ist jedoch, dass bei dieser Methode wesentlich giftigere Verbindungen eingesetzt werden als bei der zuvor beschriebenen.

1.3.3 Addition von Carbenen an Alkene

Die Addition von Carbenen an Alkene unter Bildung von Cyclopropanen ist die wohl am besten untersuchte Reaktion dieser Verbindungsklasse. Singulettcarbene reagieren konzertiert, wodurch die Konfiguration der Substituenten am Alken erhalten bleibt.



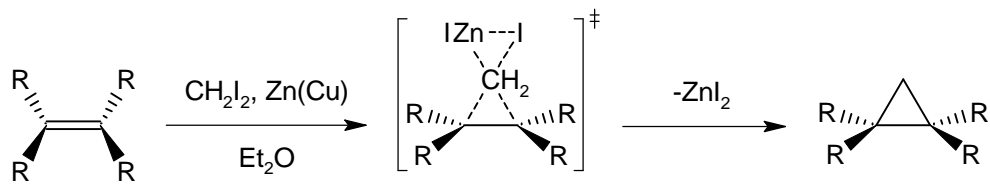
Schema 8: Mechanismus der Singulettcarbenaddition an substituierte Alkene.

Tripletcarbene reagieren als Diradikal, was beim Ringschluss eine Spininversion erfordert. Die Addition verläuft in zwei Schritten, dadurch bedingt werden im Falle von $R^1 \neq H$ die beiden stereoisomeren Cyclopropane erhalten.



Schema 9: Mechanismus der Tripletcarbenaddition an substituierte Alkene.

Eine der ältesten und bekanntesten Cyclopropansynthesen ist die Simmons-Smith-Reaktion.^[56, 57] Hierbei wird aktiviertes Zink (meistens in Form eines Kupfer-Zink-Paares) mit Diiodmethan umgesetzt. Das hierbei generierte Zinkcarbenoid reagiert mit einem Olefin unter Bildung eines Cyclopropans.



Schema 10: Mechanismus der Simmons-Smith-Reaktion.^[57]

2 Aufgabenstellung

Der Reiz, ein möbiusaromatisches Molekül zu synthetisieren, ist seit der bahnbrechenden Veröffentlichung Heilbronnners^[13] im Jahre 1964 sehr groß. Besonders die Synthese eines Stammsystems, das das [17]Annulenkation **19** darstellt, wäre von großer Bedeutung.

Für die Wahl des Zielmoleküls wurden mithilfe eines Computerprogramms über 500000 Isomere der $[4n+1]$ Annulenkationen ([9], [13], [17] und [21]) und der $[4n-1]$ Annulenanionen ([11], [15], [19] und [23]) generiert und die jeweils 200 stabilsten Isomere gesucht.^[58] Diese ausführlichen quantenmechanischen Rechnungen zeigten, dass die stabilste Konfiguration des [17]Annulenkations (**19**) ein Möbiusisomer ist und dass die sieben energetisch darauf folgenden Isomere ebenfalls Möbiustopologie besitzen. Das stabilste Hückelisomer (Nr. 8 in der Liste der stabilsten $(\text{CH})_{17}^+$ -Isomere) ist um 2.81 kcal/mol weniger beständig als das stabilste Möbiusisomer.

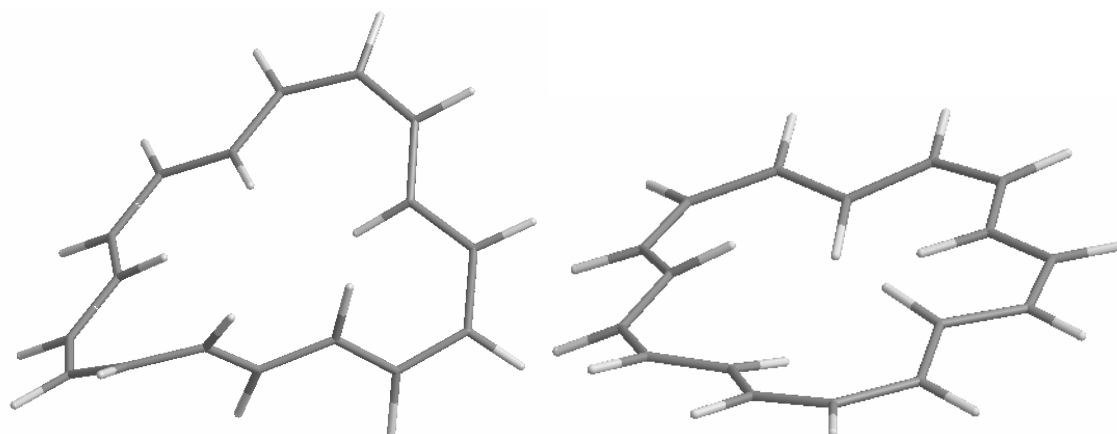
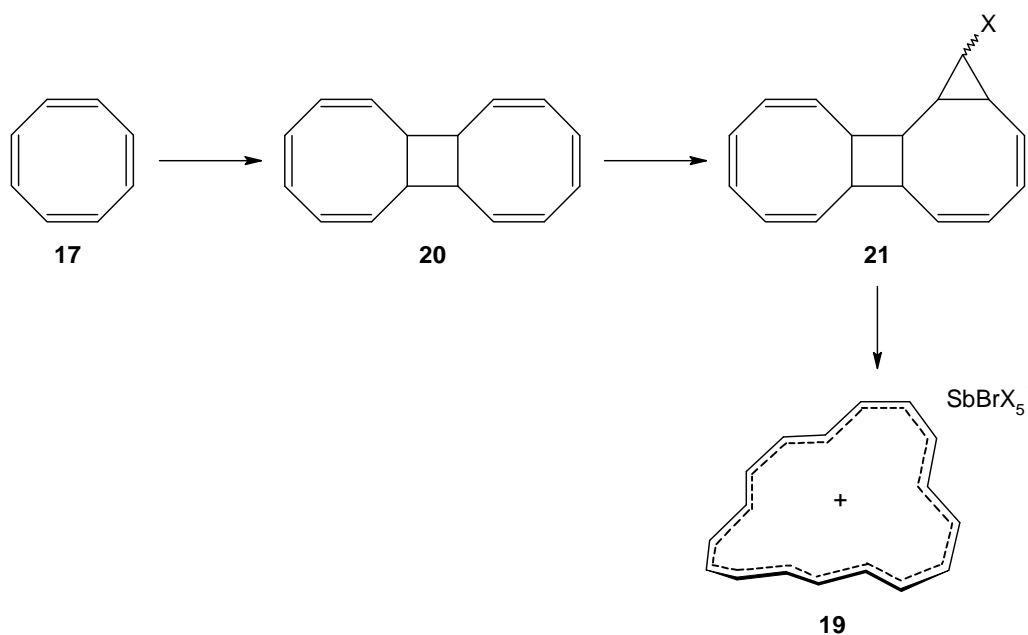


Abbildung 13: Die berechnete Struktur des stabilsten Möbius- (links) und des Hückel- isomers (rechts) des [17]Annulenkations (**19**).

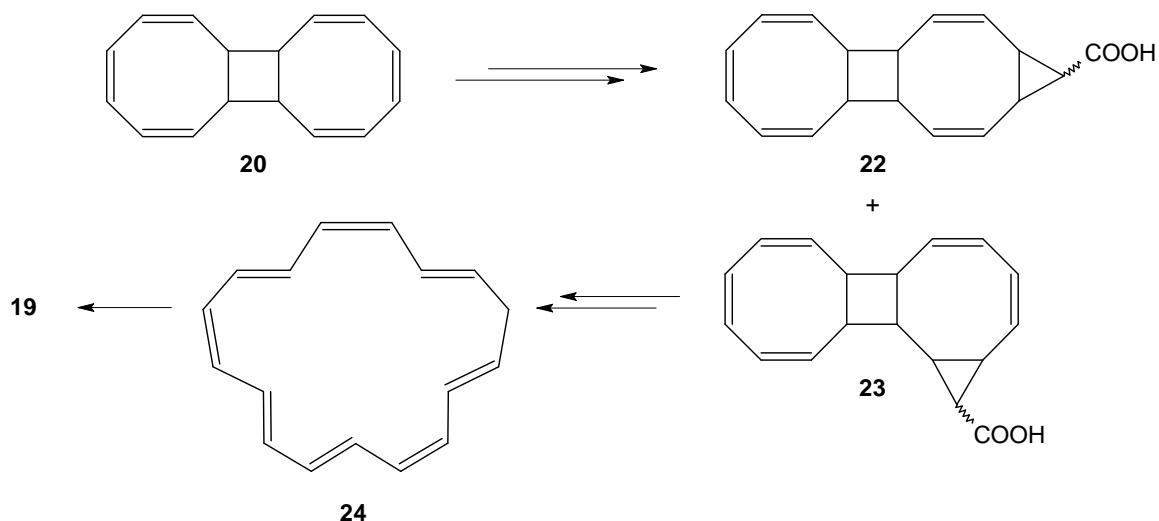
Ein Ziel dieser Arbeit war es, ausgehend von Cyclooctatetraen (**17**) das [17]Annulenkation (**19**) zu synthetisieren und dessen strukturelle Eigenschaften

aufzuklären. Durch Cyclopropanierungen des COT-Dimers **20** sollten Monohalogencarbenaddukte **21** hergestellt werden, um diese dann in einem nächsten Schritt bei tiefer Temperatur entweder mit Lewissäuren oder durch Photolyse zu dem Kation **19** umzusetzen.



Schema 11: Syntheseweg zur Darstellung des [17]Annulenkations (**19**) ausgehend von COT (**17**) über Monohalogencarbenaddukte **21**.

Eine weitere zu untersuchende Syntheseroute sollte über die Carbonsäuren **22**, und **23** zu dem [17]Annulen (**24**) führen, das durch Hydridabstraktion **19** ergeben müsste.



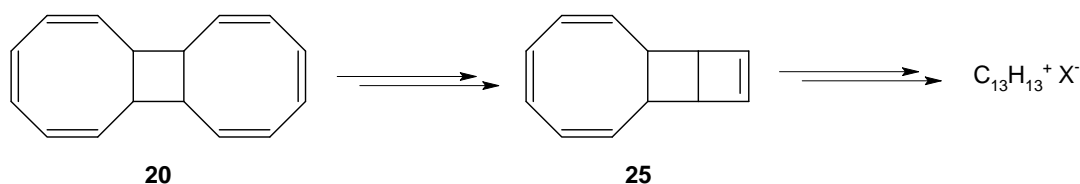
Schema 12: Syntheseroute zur Darstellung des [17]Annulenkations (**19**) über die Carbonsäuren **22** und **23** und das [17]Annulen (**24**).

Zusätzlich sollte das Kation in geeigneten Abfangreaktionen zu stabilen Produkten umgesetzt werden.

Schröder *et al.*^[59] berichteten, dass bei der Belichtung der Brom- und Dibromcarbenaddukte **78** und **75** des COT-Dimers **20** nicht die zu erwartende Cycloreversion zu den substituierten Annulenen beobachtet wurde, sondern dass bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ rote Photolyseprodukte entstehen, die schon ab ca. $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ polymerisieren. Man kann davon ausgehen, dass durch Solvolyse im Gleichgewicht die durch Möbiusaromatizität stabilisierten roten Möbiusannulene entstehen, die sich unter den gegebenen Bedingungen zersetzen. Diese Vermutungen bestärken die Idee, auf dem gewählten Weg zum Ziel zu gelangen.

Alternativ sollten ein substituiertes [17]Annulenkation, das durch seine Substituenten eine höhere Stabilität besitzen könnte, und dessen Abfangprodukte synthetisiert werden.

Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (**25**) kann aus **20** hergestellt werden. Es sollte untersucht werden, ob die Synthese des [13]Annulenkations oder dessen Abfangprodukte ausgehend von (**25**) realisiert werden kann.



Schema 13: Syntheseweg zur Darstellung des [13]Annulenkations über **25**.

Die Synthesebedingungen der verschiedenen Carbenadditionen sollten mit Hilfe von Modellverbindungen optimiert werden.

Da die strukturellen Eigenschaften des COT-Dimers **20** in der Vergangenheit kontrovers diskutiert wurden^[60-64] und keine endgültige Klärung gefunden wurde, sollte die Struktur der Dimere **20** und **34** sowie des COT-Tetramers **40** eindeutig bewiesen werden.

Die Struktur des [9]Annulenkations war bislang nur aus theoretischen Berechnungen bekannt.^[65] In einem Kooperationsprojekt mit Götz Bucher in Bochum sollten die theoretisch berechneten durch experimentelle Ergebnisse überprüft werden. Dazu mussten verschiedene 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatriene (**26**, **27**, **28**) synthetisiert werden.

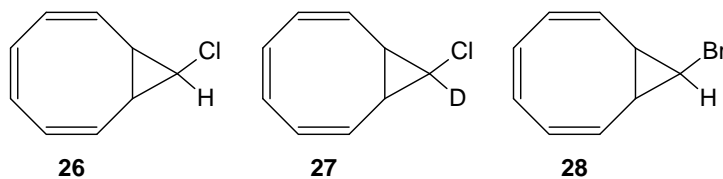


Abbildung 14: Die 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatriene, die für die Untersuchungen hergestellt wurden.

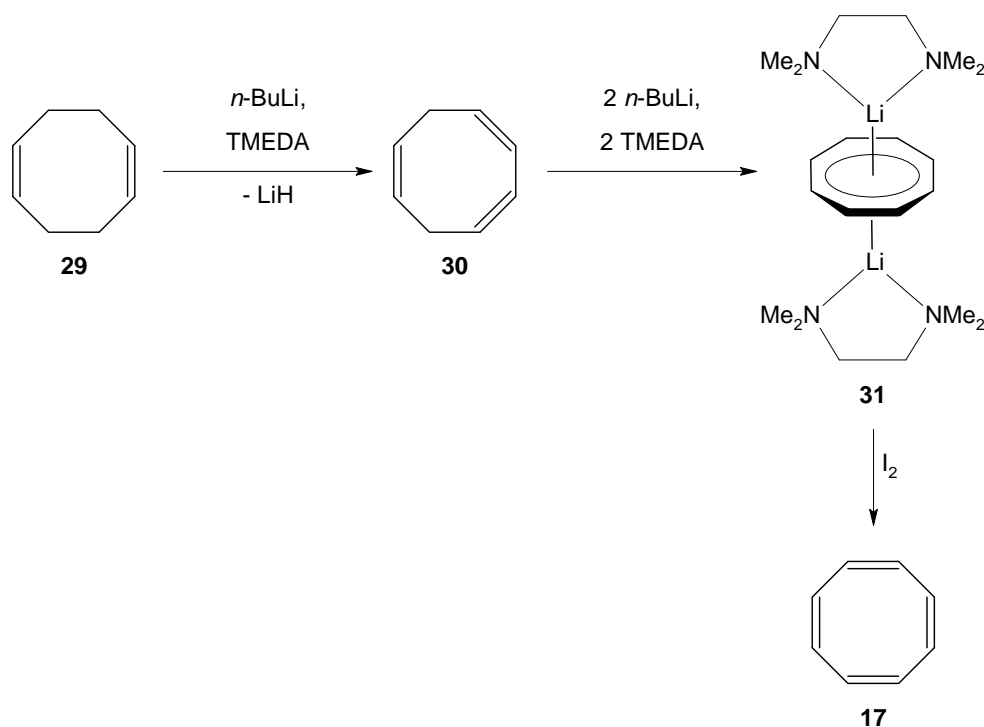
3 Hauptteil

3.1 Darstellung von Cyclooctatetraen (17)

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ist COT (17) eine wichtige Ausgangsverbindung für die durchgeführten Synthesen. Die großtechnische Darstellung von COT (17) nach Reppe, die viele Jahre von der BASF durchgeführt wurde, ist eingestellt worden. Die Durchführung ist im Labor schlecht zu realisieren, da die technischen Voraussetzungen in den seltensten Fällen gegeben sind. Darüber hinaus benötigt man viel Erfahrung im Umgang mit brennbaren Gasen unter hohem Druck. Aus diesen Gründen stieg der Preis für COT (17) in den letzten Jahren stark an. Es wurde eine Reihe von Synthesen entwickelt, die für den Laboralltag tauglich sind. Alle Synthesewege gehen von dem kostengünstigen *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (COD) (29) aus, einige haben jedoch bedeutende Nachteile. So führen manche Routen^[66-68] über das isolierte Dikaliumsalz des Cyclooctatetraendianions, das wärme- und schlagempfindlich ist und auch bei Sauerstoffkontakt zur Explosion neigt. Die Oxidation des Dikaliumsalzes zu COT (17) erfolgte in einer THF-Lösung. Als Oxidationsmittel diente Sauerstoff,^[66, 67, 69] wobei diese Methode die größte Gefahr birgt. Des Weiteren wurden Azobenzol oder Iod eingesetzt,^[67] wodurch allerdings niedrigere Ausbeuten erhalten wurden. Das Verwenden von Quecksilber-^[70] bzw. Cadmiumchlorid^[67, 71] führte dazu, dass elementares Quecksilber bzw. Cadmium in der Reaktionsmischung vorlag.

Zur Anwendung kam dann eine Eintopfsynthese, bei der das Cyclooctatetraendianion nicht isoliert werden muss und auch keine hoch toxischen Nebenprodukte entstehen.^[72] Im ersten Schritt werden zu einer Lösung von COD (29) in Pentan zwei Äquivalente *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) und drei Äquivalente *n*-Butyllithium gegeben. 29 reagiert zunächst mit *n*-Butyllithium unter Bildung eines Allylanions, das in das Trien 30 und Lithiumhydrid zerfällt. 30

reagiert nahezu quantitativ mit zwei weiteren *n*-Butyllithium- sowie zwei TMEDA-Molekülen zu dem $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{C}_8\text{H}_8$ -Komplex (**31**), in dem der Achtring mit 10 π -Elektronen in einer planaren, hückelaromatischen Konformation stabilisiert ist. TMEDA erhöht die Reaktivität von Lithiumorganyleen entscheidend dadurch, dass deren Aggregate durch Komplexbildung aufgelöst werden. **31** wird dann ohne weitere Aufarbeitung mit Iod zu COT (**17**) umgesetzt. Nach wässriger Aufarbeitung, Entfernen von TMEDA durch Waschen mit verdünnter Salzsäure und anschließender Destillation konnte **17** in guter Ausbeute (64 %) erhalten werden.



Schema 14: Synthese von COT (**17**) aus *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (**29**) über das Trien **30** und den Bis(lithium-TMEDA)-Komplex (**31**).

Alternativ zu der durchgeführten Synthese kann die Oxidation von **31** zu **17** auch mit Di-*tert*-butylperoxid durchgeführt werden, was jedoch in Hinblick auf die Durchführbarkeit und die Ausbeute keinerlei Vorteil hat.^[73] Ein weiterer Syntheseweg, der jedoch keinerlei praktische Anwendung findet, ist die Silber(I)-

katalysierte Ringöffnung von Tricyclooctadien (**10**),^[74] das aus 3,4-Dichlorcyclobuten gewonnen werden kann.^[29, 75, 76]

Da nach langer und intensiver Suche eine Firma (Karl Industries INC, Aurora, Ohio, USA) gefunden werden konnte, die COT (**17**) noch nach dem Reppe-Verfahren produziert, musste die durchgeführte Synthese auf Wirtschaftlichkeit hin überprüft werden. Für die weiteren Synthesen muss **17** in größeren Mengen verfügbar sein (pro Ansatz werden mindestens 1000 g benötigt). Um 2 kg COT (**17**) herzustellen, braucht man 12 L Pentan, 13.2 L TMEDA, 4 L COD (**29**) und 88 mol *n*-Butyllithium (55 L einer 1.6 molaren Lösung) sowie Iod, Salzsäure, Magnesiumsulfat und Lithiumaluminiumhydrid zum Trocknen des Pentans. Nach dem damaligen Stand der Preise^[77] beliefen sich allein die Chemikalienkosten für 2 kg COT auf ca. 4900 €, der zeitliche Aufwand wäre erheblich und große Reaktorgefäße hätten angeschafft werden müssen. Die Kosten für 2 kg beliefen sich bei Karl Industries auf 4800 € plus Versandkosten. Aus diesen Gründen wurde COT (**17**) dort erworben.

3.2 Struktur und Eigenschaften der vier bekannten COT-Dimere und des COT-Tetramers

Schon nach längerem Stehen bei Raumtemperatur oder beim Erhitzen dimerisiert COT (**17**).^[41] Die Strukturen vierer Dimere mit den Schmelzpunkten von 38.5 (**32**), 41.5 (**33**), 53 (**20**), und 76 °C (**34**) sind bekannt. Die Existenz weiterer, die bei Raumtemperatur flüssig vorliegen, wurde zwar postuliert,^[41, 78] konnte jedoch nicht eindeutig belegt werden.

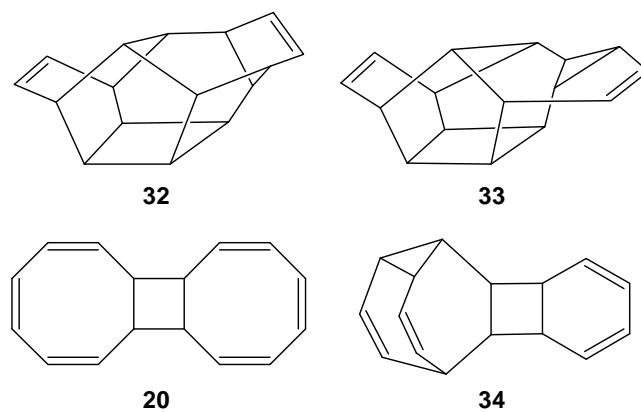
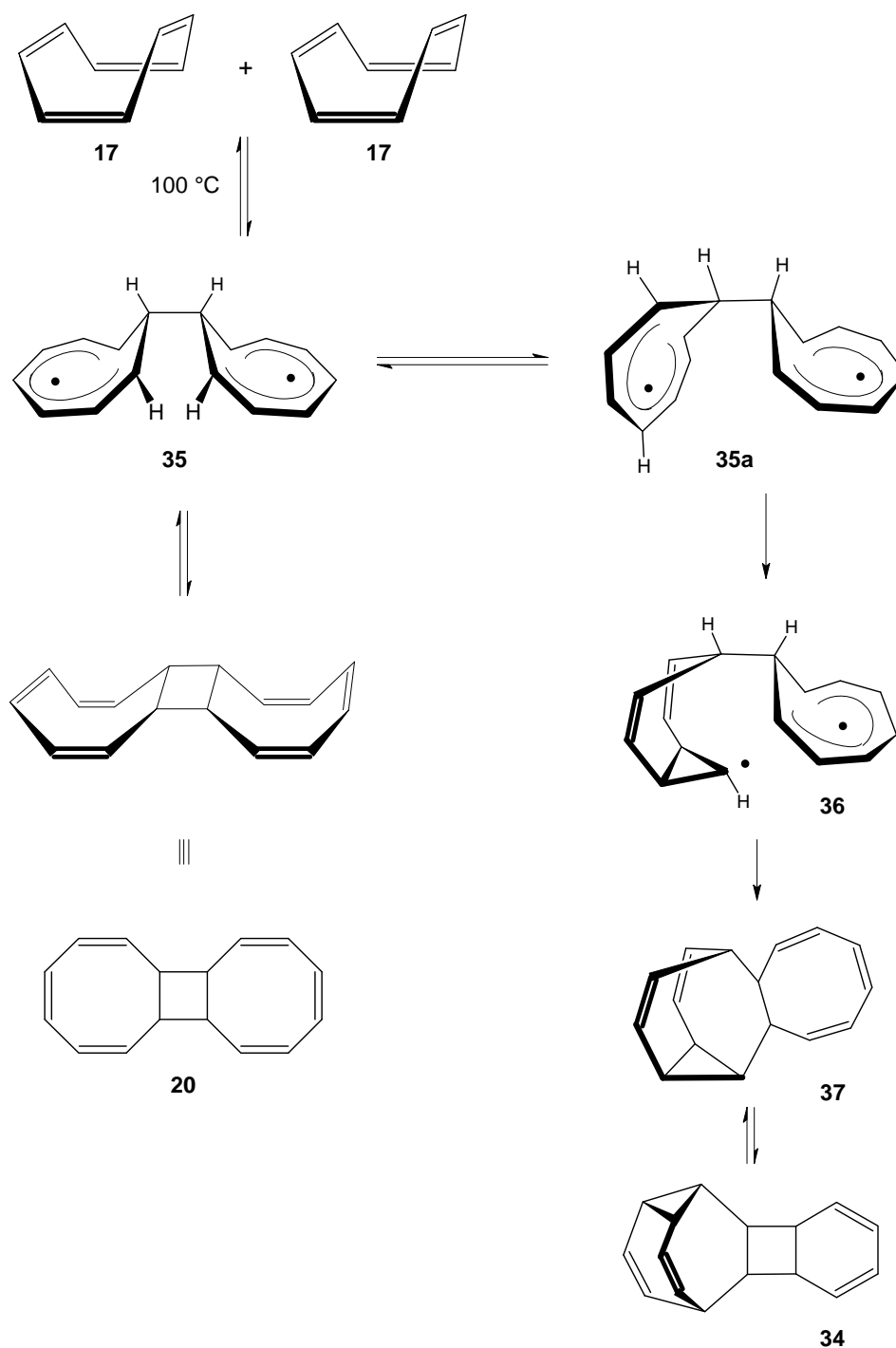


Abbildung 15: Die vier bekannten COT-Dimere.

Beim Erhitzen auf 130-170 °C bilden sich die Dimere **32** und **33**.^[41, 78, 79] Hydrierungsversuche wiesen darauf hin, dass **32** zwei Doppelbindungen enthält, seine Struktur wurde eindeutig mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.^[80] **33** absorbiert bei der katalytischen Hydrierung drei Moleküle Wasserstoff, NMR-Untersuchungen^[81] zeigten, dass es zwei Doppelbindungen und einen Cyclopropanring enthält. Beim Erhitzen auf ca. 200 °C wandelt sich **33** irreversibel in **32** um.^[78, 81] Auf Grund dieser Ergebnisse wurde dem Dimer mit dem Schmelzpunkt von 41.5 °C die Struktur **33** zugeschrieben.

Das Dimer **20**, das eine Ausgangsverbindung der Synthesen dieser Arbeit darstellt, besitzt einen Schmelzpunkt von 53 °C. Es entsteht beim Erhitzen von COT (**17**) auf ca. 100 °C.^[82] Der Mechanismus wurde von Schröder postuliert^[60] und ist in Schema 15 aufgeführt. Im ersten Schritt reagieren zwei Moleküle COT (**17**) reversibel miteinander zum Biradikal **35**. An dieser Stelle kommt es zu einer Verzweigung der Reaktion. Zum einen bildet sich reversibel das Dimer **20**, ein symmetrischer Tricyclus mit *all-cis*-Konfiguration am Cyclobutanring. Zum anderen lagert **35** durch eine Drehung des einen Achtrings um 180° zu **35a** um, das irreversibel über die Zwischenstufen **36** und **37** zu dem Dimer **34** mit dem Schmelzpunkt von 76 °C reagiert. Die Ausbeuten der beiden Dimere **20** und **34** betragen 5 bzw. 4 %, bezogen auf eingesetztes COT **17**.^[82]

Diese Deutung des Mechanismus wird durch experimentelle Befunde gestützt. So entstehen beim Erhitzen von reinem **20** auf 100 °C zum einen COT (**17**), das unter vermindertem Druck sofort aus dem Reaktionsgefäß entfernt wird, und das Dimer **34**.^[83]



Schema 15: Mechanismus der COT-Dimerisierung zu **20** und **34**.^[60]

Die Struktur von **20** wurde in der Literatur kontrovers diskutiert,^[60-64] neben der oben angegeben wurden **38a** und **38b** als Strukturvorschläge postuliert, wobei **38b** ein Valenztautomer von **38a** darstellt.

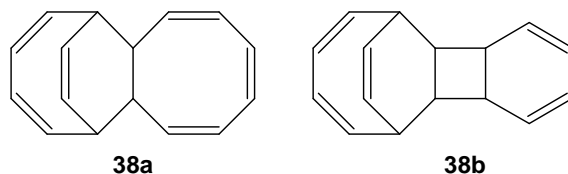


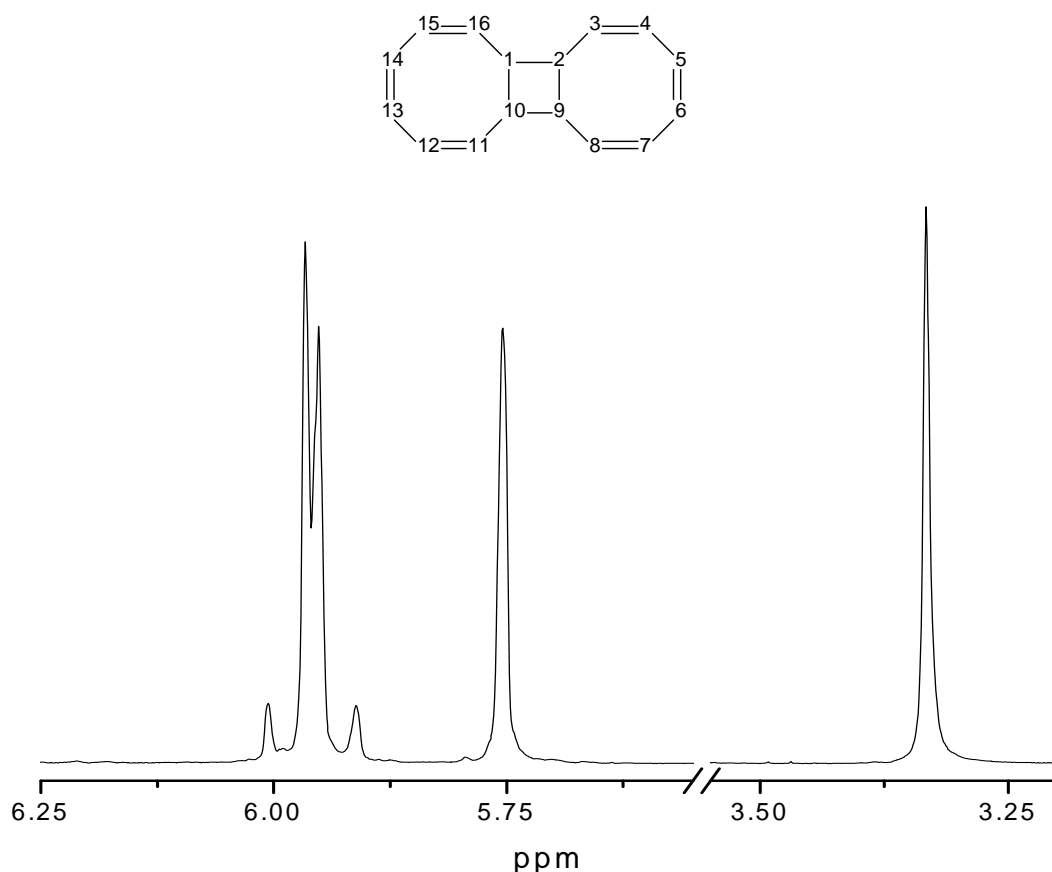
Abbildung 16: Zwei weitere Strukturvorschläge für das COT-Dimer mit dem Schmelzpunkt von 53 °C. Die beiden Strukturen sind Valenztautomere.

Schröder ging anfänglich davon aus, dass das Molekül durch eine Diels-Alder-Reaktion zweier COT-Moleküle entsteht und übernahm deshalb die von Jones^[61] vorgeschlagene Struktur **38a**,^[84, 85] obwohl bei der Reaktion COT (**17**) als Dienkomponente fungieren müsste, was in keinem anderem Beispiel bekannt ist.^[63] In einer späteren Veröffentlichung^[62] widerlegte er diesen Vorschlag, ersetzte die Struktur durch **20** und untermauerte diese Behauptung mit experimentellen Ergebnissen. So nimmt **20** bei der katalytischen Hydrierung 6 mol Wasserstoff auf und die Ozonolyse mit anschließender Oxidation durch Perhydrol führt zur all-*cis*-Cyclobutan-1,2,3,4-tetracarbonsäure.^[62] Diese Belege wurden durch die Behauptung, dass **38a** über das Valenztautomer **38b** ähnliche Abbauprodukte liefern könne, entkräftet.^[64]

Um jeglichen Zweifel an der Struktur **20** auszuräumen und um damit die Grundlage für die weitere Synthese zu schaffen, wurde in dieser Arbeit die Struktur durch analytische Methoden eindeutig belegt.

3.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchungen am COT-Dimer 20

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt aufgrund der erwarteten hohen Symmetrie des Moleküls nur drei Signale mit einem Integralverhältnis von 1:1:2. Die Protonen des Cyclobutanrings (an Kohlenstoff 1, 2, 9, 10) sind äquivalent und liefern ein breites Signal bei 3.33 ppm. Die Protonen in direkter Nachbarschaft zum Cyclobutanring (an Kohlenstoff 3, 8, 11, 16) liefern ebenfalls ein breites Signal, das bei 5.75 ppm liegt. Die Signale der restlichen Protonen (an Kohlenstoff 4, 5, 6, 7, 12, 13, 14, 15) bilden ein Multiplett in dem Bereich zwischen 6.05 und 5.86 ppm.



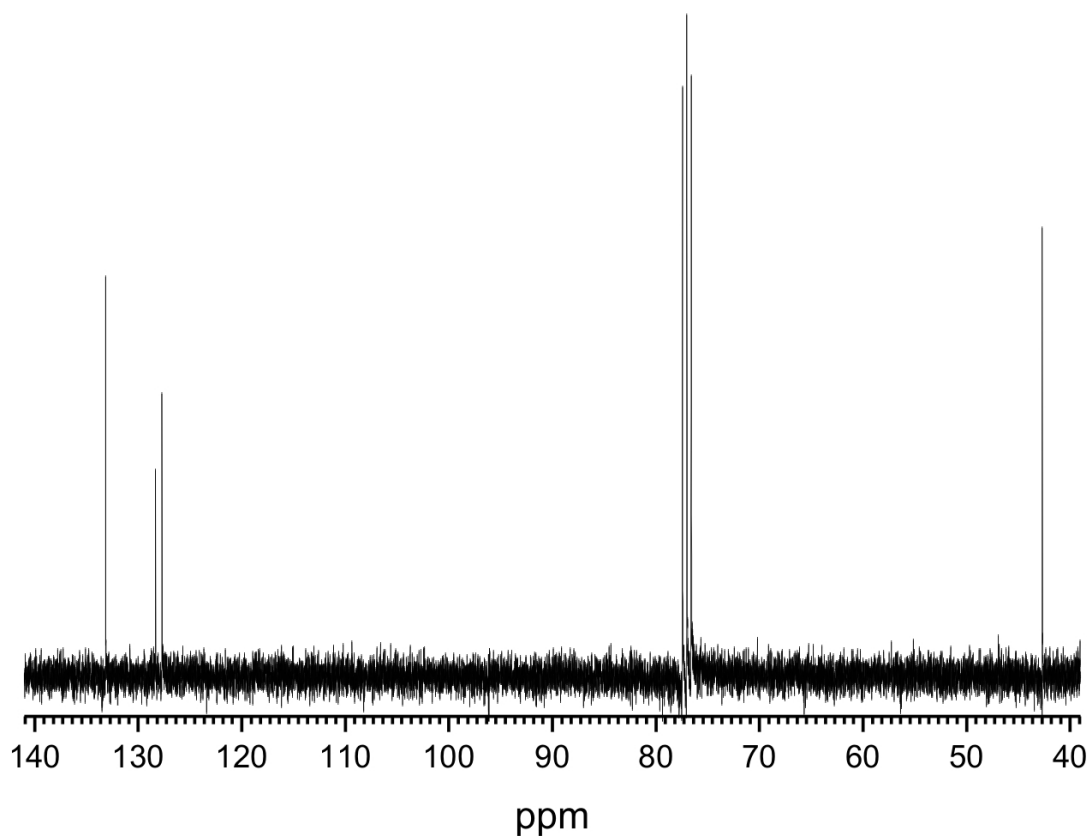
Spektrum 1: ^1H -NMR-Spektrum von **20** (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen vier verschiedene Signale, das DEPT-Spektrum zeigt, dass nur CH-Gruppen in dem Molekül vorhanden sind. Die Signale konnten den jeweiligen Kohlenstoffatomen mittels ^1H - ^{13}C -Korrelation zugeordnet werden.

Die Daten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Kohlenstoffatome	Signallage / ppm
5, 6, 13, 14	133.15
4, 7, 12, 15	128.34
3, 8, 11, 16	127.70
1, 2, 9, 10	42.69

Tabelle 1: Zuordnung der ^{13}C -NMR-Signale von **20**.



Spektrum 2: ^{13}C -NMR-Spektrum von **20** (75.5 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS).

3.2.2 Massenspektrometrische Untersuchungen am COT-Dimer 20

Es wurden die Methoden EI/CI, MALDI-TOF und ESI eingesetzt. Es konnte jedoch mit keiner der Methoden ein interpretierbares Massenspektrum aufgenommen werden. Eine Lösung dieses Problems konnte nicht gefunden werden.

3.2.3 Röntgenstrukturanalyse des COT-Dimers 20

Den sichersten Beweis für die Struktur **20** lieferte die durchgeführte Röntgenstrukturanalyse.

20 kristallisiert in der Raumgruppe $Pca2_1$, das Kristallsystem ist orthorhombisch. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei kristallographisch unabhängige Moleküle, die jedoch chemisch und physikalisch identisch sind. Die Struktur zeigt, dass die beiden Achtringe in der Wannenkongformation vorliegen. Der Vierring ist, wie von Schröder postuliert, *all-cis*-substituiert, er ist im Kristall jedoch nicht planar, sondern leicht verdrillt.

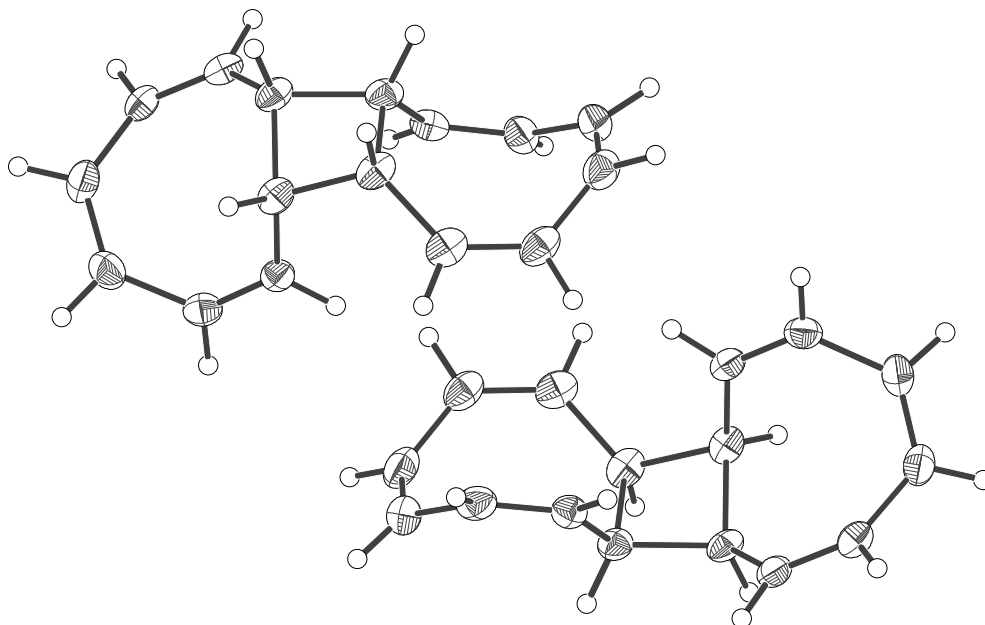


Abbildung 17: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle **20**. Die thermischen Elipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

3.2.4 Struktur und Eigenschaften des COT-Dimers **34**

Dem COT-Dimer mit dem Schmelzpunkt von 76 °C wurde anfänglich von Jones^[61] die Struktur **39** zugeschrieben.

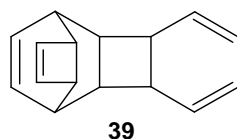


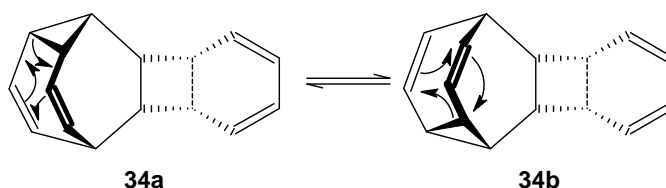
Abbildung 18: Die von Jones für das COT-Dimer mit dem Schmelzpunkt von 76 °C postulierte Struktur.

Schröder widerlegte diese Annahme und ersetzte **39** durch **34**.^[84] Äußerst interessant an der Struktur ist die Homotropylideneinheit, die eine sehr schnelle Valenzisomerisierung vollführt. Er stützte seine Behauptung durch experimentelle

Befunde.^[84, 86-88] Bei der Bestrahlung einer etherischen Lösung von **34** mit UV-Licht entstehen Tricyclo[3.3.2.0^{4,6}]deca-2,7,9-trien (Bullvalen) und Benzol in einer guten Ausbeute (75 %). Das UV-Spektrum zeigt Absorptionen in einer Lage, die für alle untersuchten substituierten Homotropyliidensysteme charakteristisch ist. Die Temperaturabhängigkeit der ¹H-NMR-Spektren wurde untersucht und mit denen anderer Homotropyliidensysteme verglichen.

Das IR-Spektrum ist hingegen temperaturunabhängig (Temperaturbereich: +20 bis -65 °C), woraus folgt, dass die Valenzisomere **34a** und **34b** „strukturgleich“^[84] sind.

Genauer gesagt sind **34a** und **34b** Enantiomere, die in Lösung in einem sehr schnellen Gleichgewicht stehen. Die Geschwindigkeitskonstante für die Valenzisomerisierung bei 0 °C wurde zu 330000/s bestimmt, damit ist die Isomerisierung etwa 500-mal schneller als die des Bullvalens.



Schema 16: Die beiden enantiomeren Formen von **34** stehen in einem valenzisomeren Gleichgewicht.

Zur einfacheren Unterscheidung der Enantiomere wurde folgende Vereinfachung eingeführt: Man dreht die Moleküle räumlich so, dass man auf die Spitze des Homotropyliidensystems schaut. Bei **34a** ist der Cyclobutanring so anneliert, dass er einen Knick nach rechts, bei **34b** nach links macht.

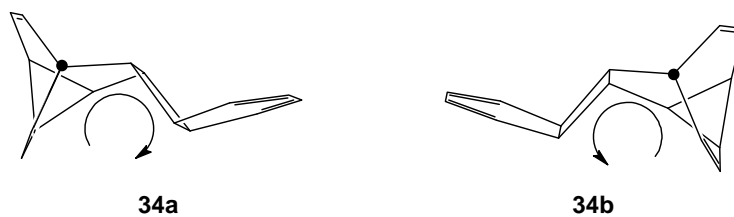
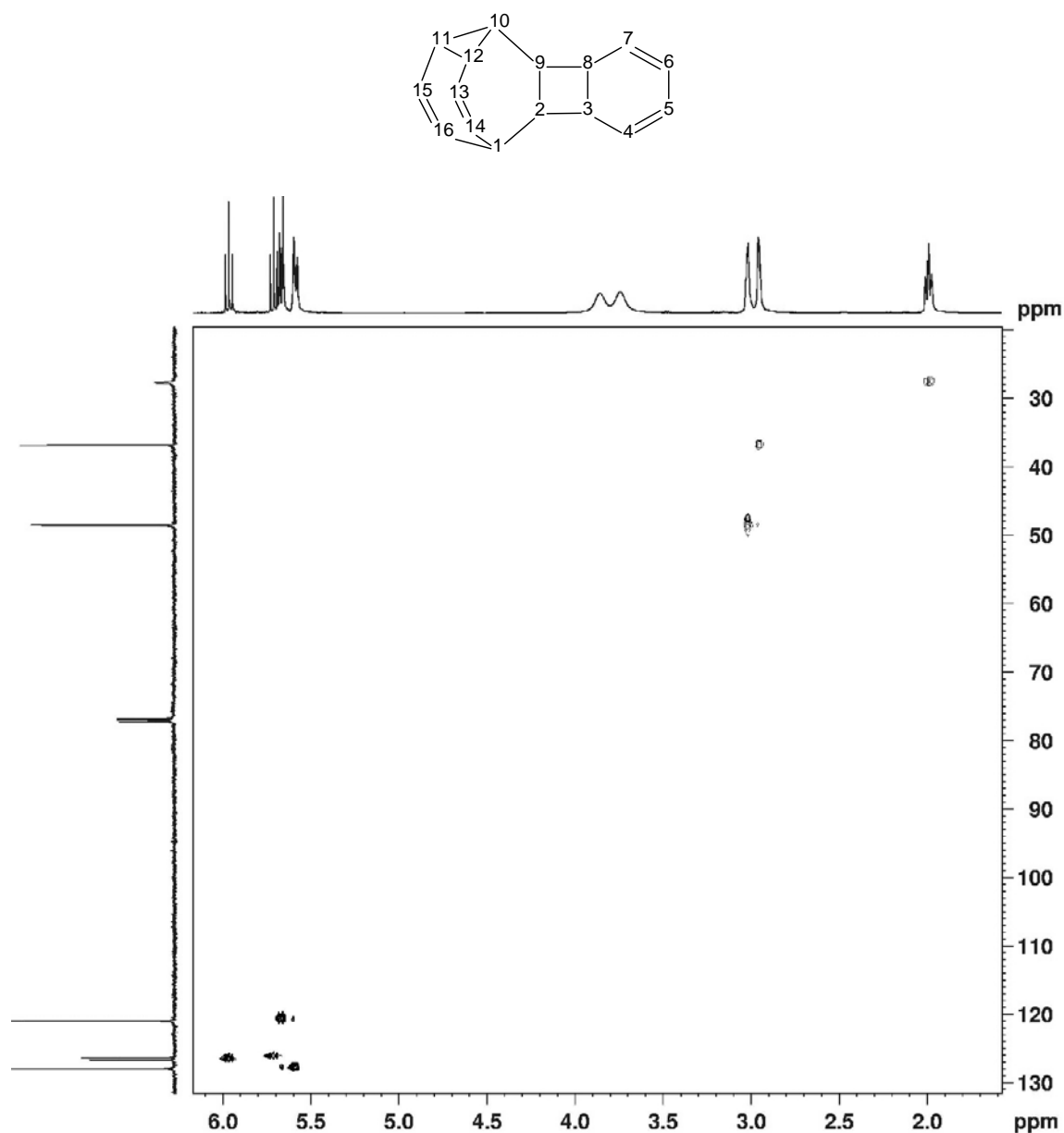


Abbildung 19: Unterscheidung der beiden enantiomeren Valenzisomere von **34**.

Die heutigen NMR-Geräte machen es dank ihrer hohen Auflösung möglich, die Spektren genauer auszuwerten (die Spektren in den oben angegebenen Veröffentlichungen wurden an 20 und 60 MHz-Geräten gemessen) und die Signale mittels mehrdimensionalen NMR-Techniken (COSY, HSQC, HMBC) eindeutig zuzuordnen. Besonders interessant ist dabei, dass die Kohlenstoffatome 11, 12, 14 und 16 aufgrund der schnellen Isomerisierung im ^{13}C -NMR-Spektrum kein Signal liefern. Den von ihnen getragenen Protonen sind die breiten Signale bei 3.86 und 3.74 ppm im ^1H -NMR-Spektrum zuzuordnen. Die weitere Auswertung der NMR-Spektren ist im experimentellen Teil aufgeführt.



Spektrum 3: ^1H - ^{13}C -Korrelations-Spektrum (HSQC) von **34** (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS).

34 wurde in der Vergangenheit nie röntgenographisch untersucht. Es konnten Kristalle gezüchtet werden, die den Ansprüchen der Röntgenstrukturanalyse genügten. Bei der Auswertung der Messung, die bei 170 K durchgeführt wurde, erhielt man ein sehr interessantes Ergebnis. Die extrem schnelle Valenzisomerisierung ist im Kristall eingefroren und es existiert in einem Kristall nur ein Enantiomer. Da die absolute Konfiguration aufgrund der Messmethode nicht bestimmbar ist, kann nicht gesagt werden, welches Enantiomer in dem untersuchten Kristall vorlag. **34** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, das Kristallsystem ist

orthorhombisch. Um aufzuklären, ob die Valenzisomerisierung im Kristall bei höheren Temperaturen stattfindet, wurde ein weiterer Kristall bei Raumtemperatur vermessen. Es zeigte sich jedoch, dass dies nicht der Fall ist, es findet also ein spontaner Symmetriebruch statt. Warum dieses Phänomen auftritt, konnte mit den vorhandenen Analysemethoden nicht herausgefunden werden. Denkbar wäre ein kooperatives Phänomen im Kristall, bedingt durch das Dipolmoment der Verbindung. Durch Kristallisation lassen sich die Enantiomere voneinander trennen, was an die Trennung der Ammoniumnatriumtartrate durch Pasteur^[89] erinnert. Dieser konnte die Enantiomere aufgrund ihres unterschiedlichen Habitus mit einem Vergrößerungsglas und einer Pinzette auseinandersortieren. Ein ähnliches Phänomen wurde bei der Kristallisation einer wässrigen Natriumchloratlösung entdeckt.^[90, 91] Obwohl Natriumchlorat nicht chiral ist, kristallisiert es in zwei chiralen Raumgruppen. Wenn es aus einer nicht gerührten Lösung auskristallisiert, entstehen l- und d-Kristalle zu gleichen Anteilen. Wird die Lösung allerdings stark gerührt, so entsteht zu mehr als 99 % nur ein Enantiomer; welches entsteht, ist bei jedem Ansatz zufallsbedingt. Dieser Symmetriebruch ist dadurch bedingt, dass der erste Kristallisationskeim durch das schnelle Rühren in viele Bruchstücke der gleichen Raumgruppe zerschlagen wird, die dann wachsen und wiederum verschlagen werden. Diese Kettenreaktion bestimmt das Wachstum von Kristallen nur einer Raumgruppe. Ähnliche Beobachtungen machte man bei der gerührten Kristallisation von 1,1'-Binaphthyl^[92] aus seiner Schmelze oder der gerührten Synthese von chiralen Kobaltkomplexen.^[93, 94]

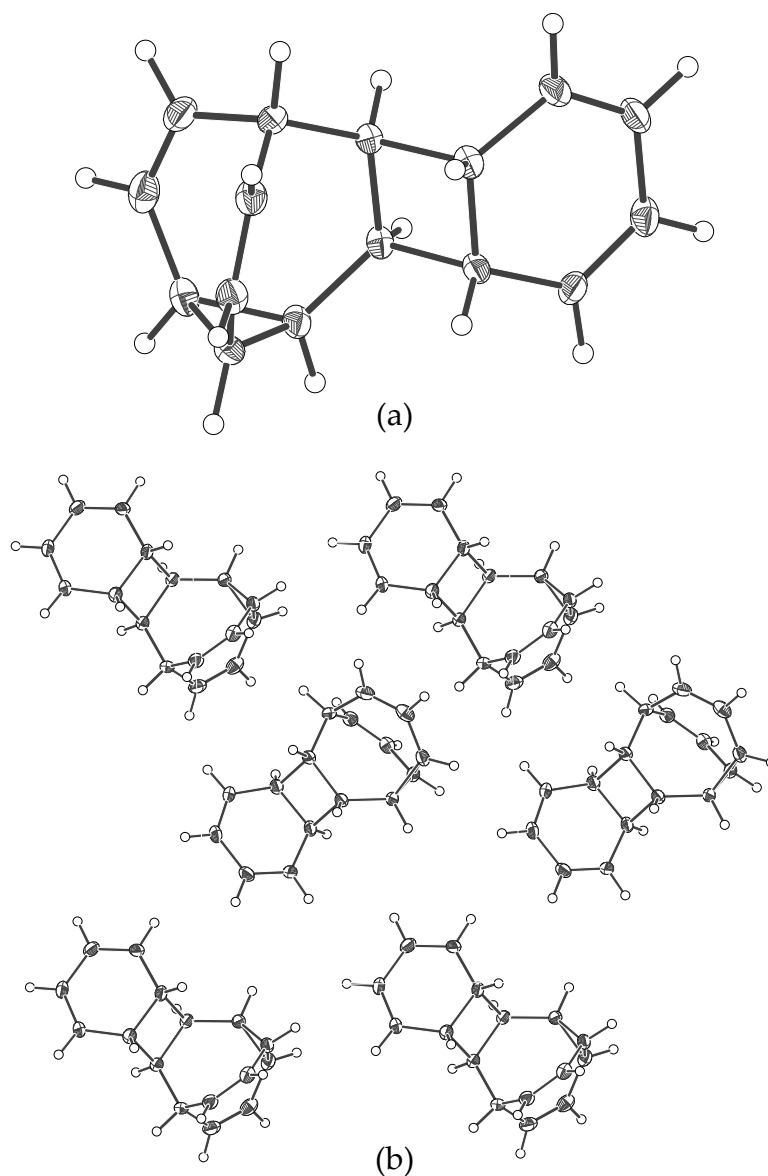
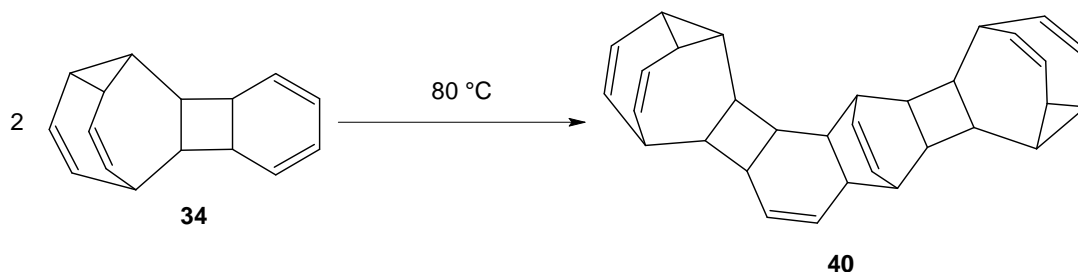


Abbildung 20: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **34**. (a) Einzelnes Molekül (b) Der Blick auf alle Moleküle der Elementarzelle zeigt, dass in dem Kristall nur ein Enantiomer enthalten ist. Die thermischen Elipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

3.2.5 Struktur des COT-Tetramers **40**

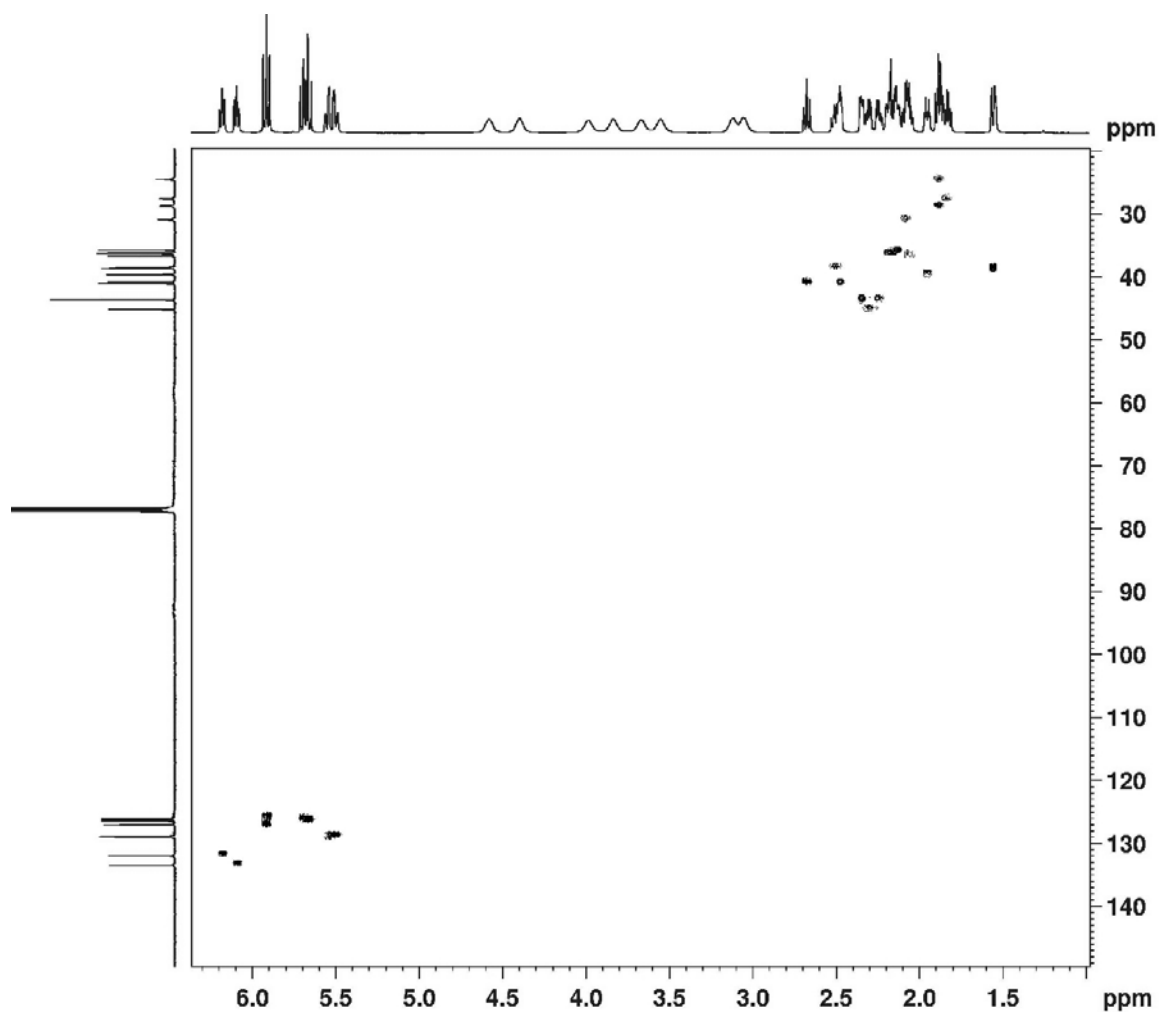
Bei der Darstellung der COT-Dimere **20** und **34** entsteht ein Tetramer von COT (**17**).^[84] Da dieses Tetramer auch gebildet wird, wenn man **34** 45 Stunden auf

80 °C erhitzt (30 %),^[95] nahm man an, dass **34** in einer Diels-Alder-Reaktion mit sich selbst reagiert und schlug die Struktur **40** vor. Der Vorschlag wurde durch Hydrierungsversuche gestützt.



Schema 17: Diels-Alder-Reaktion zweier Moleküle **34** zum COT-Tetramer (**40**)

Diese Vermutung wurde im Rahmen dieser Arbeit überprüft. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt 8 breite Signale zwischen 4.57 und 3.05 ppm, was auf zwei unsymmetrische Homotropylidensysteme im Molekül hinweist. Bei der Betrachtung des ¹H-¹³C-Korrelationspektrums (HSQC) stellt man fest, dass den besagten breiten Signalen in Analogie zu **34** kein Signal im ¹³C-NMR-Spektrum zugeordnet werden kann.



Spektrum 4: ^1H - ^{13}C -Korrelations-Spektrum (HSQC) von **40** (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS).

Nach vielen vergeblichen Versuchen konnten Einkristalle erhalten werden, die den Ansprüchen der Röntgenstrukturanalyse genügten. Neben einem eindeutigen Beweis für die Richtigkeit der Struktur **40** lieferte die Röntgenstrukturanalyse interessante Ergebnisse über die Stereochemie des Tetramers **40**. Von den vier Valenzisomeren (zwei zueinander diastereomere Enantiomerenpaare) sind in dem vermessenen Kristall nur zwei vertreten, offensichtlich findet auch hier ein spontaner Symmetriebruch statt. Die absolute Konfiguration konnte auch hier aufgrund der Messmethoden nicht bestimmt werden. **40** kristallisiert in der Raumgruppe P-1, das Kristallsystem ist triklin.

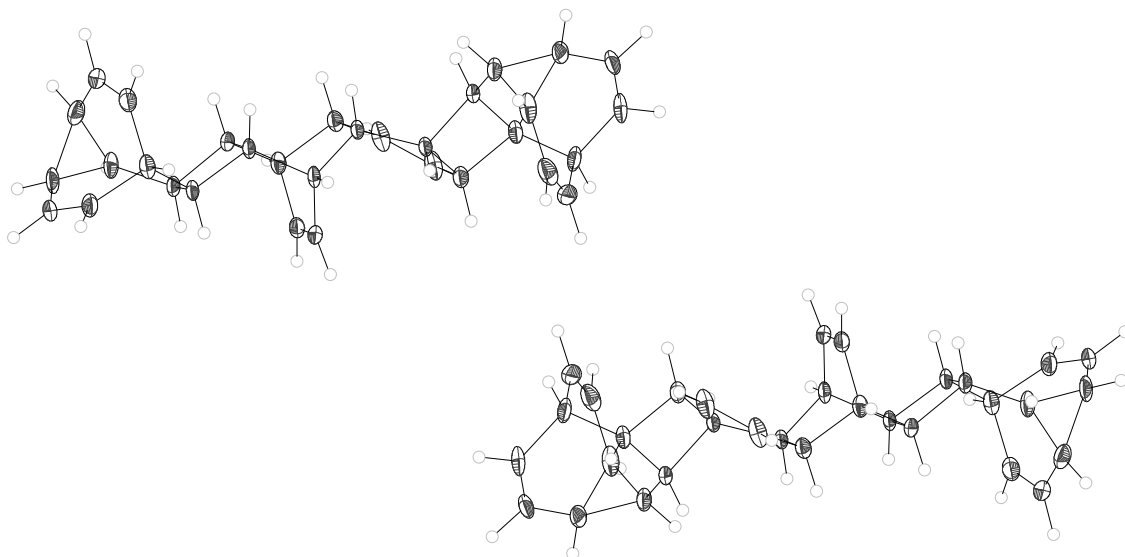
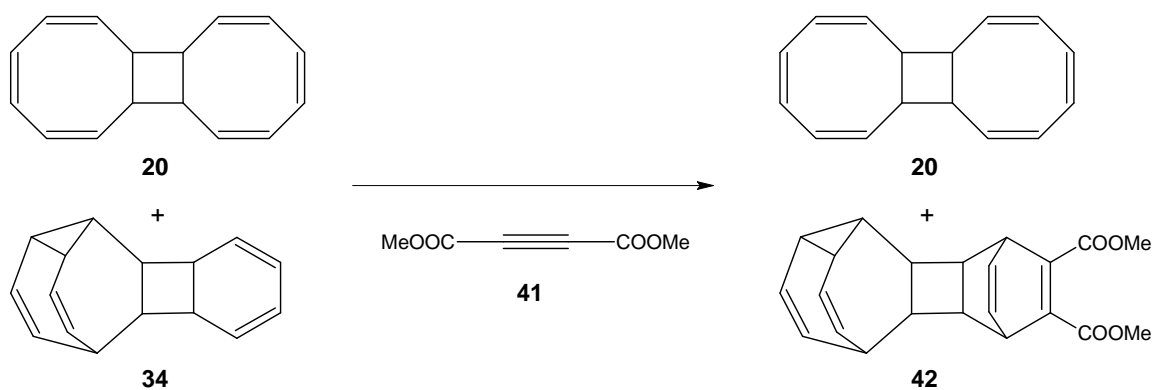


Abbildung 21: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **40**. Der Blick auf alle Moleküle der Elementarzelle zeigt, dass in dem Kristall nur zwei Enantiomere enthalten sind. Die thermischen Elipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

3.2.6 Synthese von **20**, **34** und **40**

Nach der Klärung der Eigenschaften und Strukturen von **20**, **34** und **40** soll nun deren Synthese ausführlich beschrieben werden. Die Reaktion selbst ist denkbar einfach: Man stelle 2 L frisch destilliertes COT (**17**) für 70 Stunden bei 100 °C in einen Trockenschrank und destilliere anschließend nicht umgesetztes COT (**17**) unter vermindertem Druck wieder ab. Die Trennung des Reaktionsgemisches ist jedoch eine schwere Aufgabe, die Fingerspitzengefühl und Erfahrung erfordert. Der Destillationsrückstand wird in Diethylether aufgenommen und zum Abkühlen in den Eisschrank gestellt. Dann wird mit einem Glasstab an der Kolbeninnenwand gerieben, um Kristallisationskeime zu erzeugen, und über Nacht wieder in den Eisschrank gestellt. Das Dimer (**34**) kristallisiert aus und wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus einer Mischung aus Ethanol und Diethylether umkristallisiert. Es wird in 12 % Ausbeute [bezogen auf eingesetztes COT (**17**)] erhalten. Die etherische Mutterlauge und die ethanolischen Waschphasen werden vereint, von Solvens

befreit und destillativ gereinigt. Der Destillationsrückstand enthält das Tetramer (**40**), das in 0.2 % Ausbeute [bezogen auf eingesetztes COT (**17**)] erhalten werden kann, wenn man den Rückstand in Toluol löst und mit Aceton versetzt. Das Destillat enthält die beiden Dimere **20** und **34**. Das Verhältnis muss mittels $^1\text{H-NMR}$ bestimmt werden, **34** ist in etwa zu 30 mol-% enthalten. Da eine weitere Reinigung nicht durch Kristallisation, geschweige denn chromatographisch, möglich ist, macht man sich die unterschiedlichen Reaktivitäten zu Nutze. **34** reagiert im Gegensatz zu **20** schon bei unter $50\text{ }^\circ\text{C}$ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**41**) in einer Diels-Alder-Reaktion. Das Produkt **42** ist sehr viel polarer als **20** und kann leicht durch Kristallisation abgetrennt werden.



Schema 18: Nur **34** reagiert mit **41** bei Temperaturen unter $50\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Diels-Alder-Reaktion.

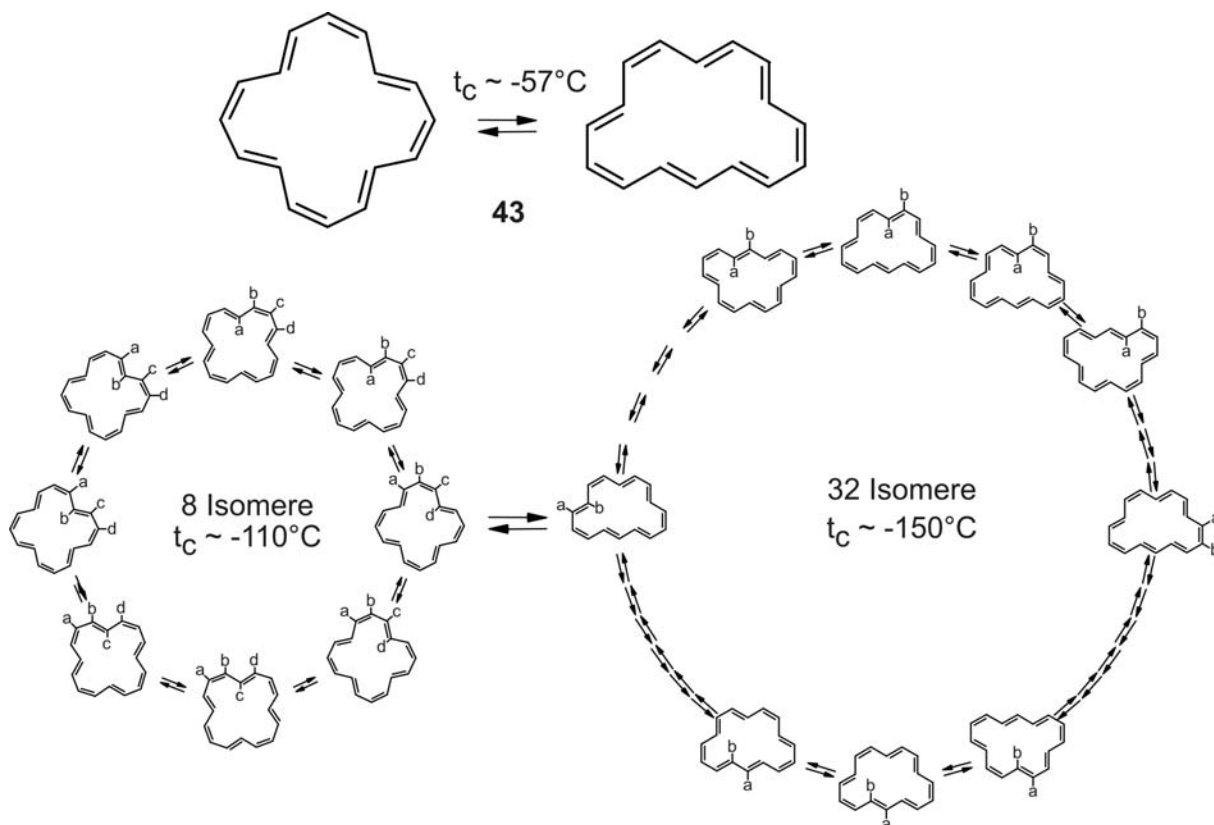
Man gibt also zu dem öligen Dimerengemisch, dessen Zusammensetzung man vorher bestimmt hat, genau so viel des frisch destillierten Esters **41** zu, dass **34** vollständig umgesetzt wird. Es ist darauf zu achten, dass die Temperatur aufgrund der exothermen Reaktion nicht über $50\text{ }^\circ\text{C}$ ansteigt. Nach beendeter Reaktion wird in Diethylether aufgenommen und erneut in den Eisschrank gestellt. Es kristallisiert das Diels-Alder-Addukt **42** aus, das abgesaugt wird. Die Mutterlauge wird von Solvens befreit und in $40\text{ }^\circ\text{C}$ warmes Ethanol gegossen und zur Kristallisation in den

Kühlschrank gestellt. Man erhält **20** in 4 % Ausbeute [bezogen auf eingesetztes COT (**17**)].

3.2.7 Das COT-Dimer **20** als Ausgangsverbindung für verschiedene Annulene

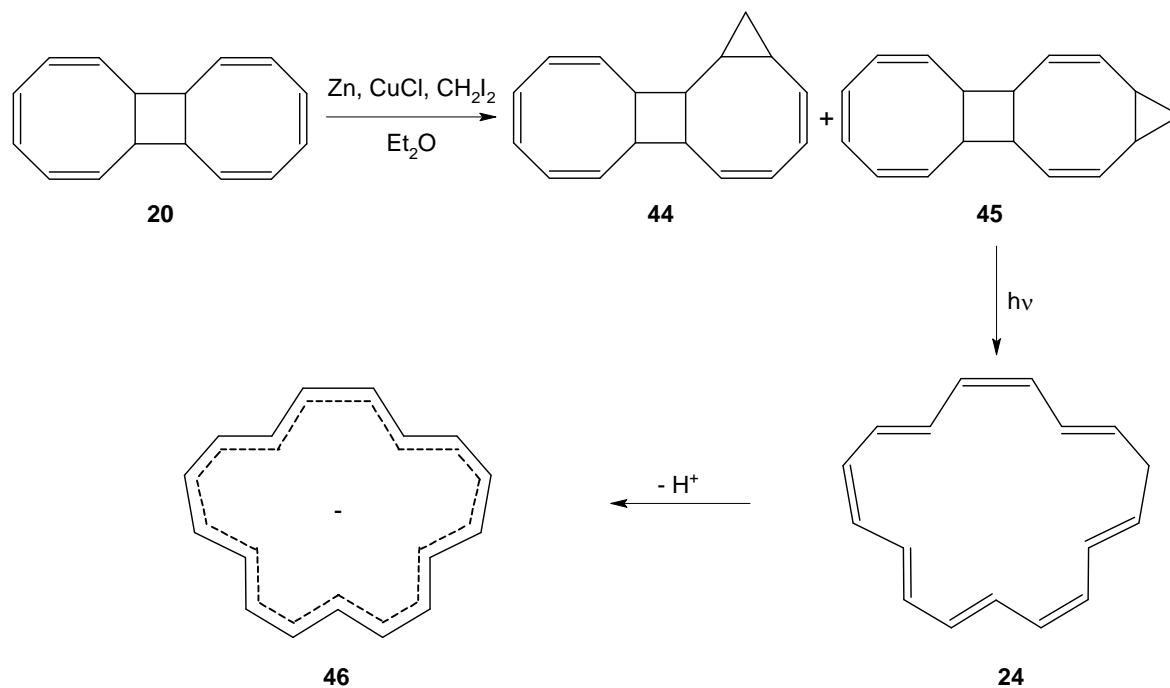
Das COT-Dimer **20** ist eine wichtige Ausgangsverbindung für die Synthese unterschiedlicher Annulene. Schröder *et al.* führten eine Vielzahl von Reaktionen durch, von denen einige hier erwähnt werden sollen.

Durch Bestrahlen von **20** mit einer Quecksilberhochdrucklampe entsteht das [16]Annulen (**43**), das, aus einer Mischung aus Ethanol und Diethylether umkristallisiert, permanganatfarbene Kristalle bildet. Trotz seiner Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff sind die Kristalle des [16]Annulens (**43**) über Monate an der Luft stabil, da deren Oberfläche offensichtlich durch eine Oxidschicht passiviert wird.^[96] Das stabilste Isomer besitzt S_4 -Symmetrie, seine Doppelbindungen sind abwechselnd *cis*- und *trans*-ständig. In Lösung steht es mit einem weniger stabilen Isomer im Gleichgewicht. Die Koaleszenztemperatur wurde in ¹H-NMR-Experimenten zu -57 °C bestimmt. Beide Isomere stehen wiederum mit 8 bzw. 32 symmetrieäquivalenten Isomeren im Gleichgewicht, die über sehr schnelle *cis/trans*-Isomerisierung und Verschiebung von Doppelbindungen entstehen.^[97, 98]



Schema 19: Das [16]Annulen (**43**) ist konformativ und konfiguratv extrem flexibel.

Schröder *et al.* stellten einige Carbenaddukte von **20** her.^[59] Setzt man **20** mit aktiviertem Zinkstaub, Kupfer(I)chlorid und Diiodmethan um, so entstehen die Tetracyclen **44** und **45**. Werden diese mit UV-Licht behandelt, brechen alle endocyclischen σ -Bindungen unter Bildung des Cycloheptadecaocetaens **24** auf. Es entstehen dabei mehrere Isomere, die nicht getrennt werden konnten. **24** bildet in Gegenwart von Basen (verwendet wurden *n*-Butyllithium, Kalium-*tert*-butylat, Cyclopentadienylnatrium oder metallisches Kalium) das hückelaromatische [17]Annulenianion **46**.

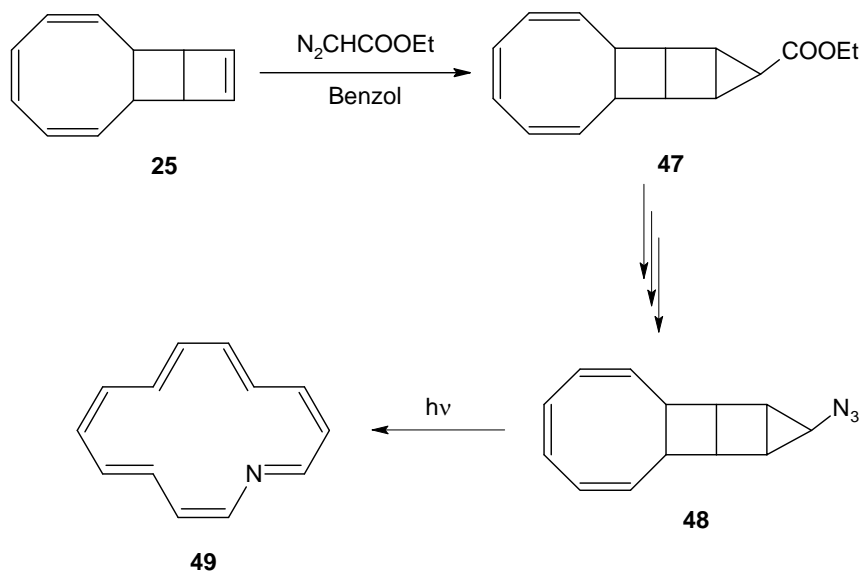


Schema 20: Die Synthese des hückel aromatischen [17]Annulenianions (**46**) nach Schröder.

Über Carbenaddukte von **20** stellten Schröder *et al.* ebenfalls das Aza[17]-,^[59] Oxa[17],^[99] Aza[18]-^[100] und 1,2-Dihalogen[18]Annulen^[101] her.

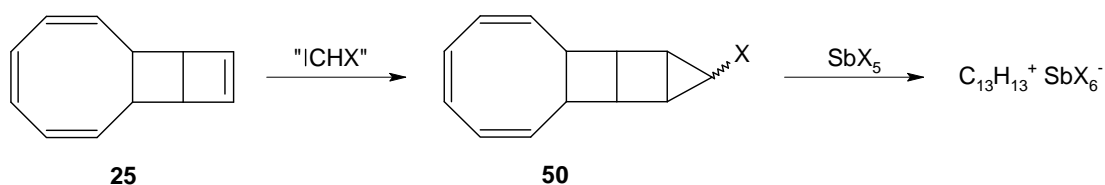
3.3 Synthese und Eigenschaften von Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (**25**)

Schröder *et al.* führten mit Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (**25**) eine Ethoxycarbonylcarbenaddition durch. Der erhaltene Carbonsäureester **47** wurde in einer sechsstufigen Synthese in das Azid **48** überführt, das durch Bestrahlung in 50 % Ausbeute das Aza[14]annulen (**49**) bildet.^[102]



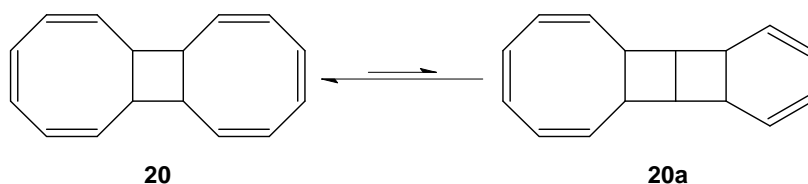
Schema 21: Darstellung des Aza[14]annulens (49) ausgehend von 25 (dargestellt ist nur eines der drei gefundenen Isomere von 49).

Analog zu Schröders Synthese wurde überlegt, mit 25 eine Halogencarbenaddition durchzuführen und das Produkt durch Behandlung mit Lewissäuren zum [13]Annulenkation umzusetzen.



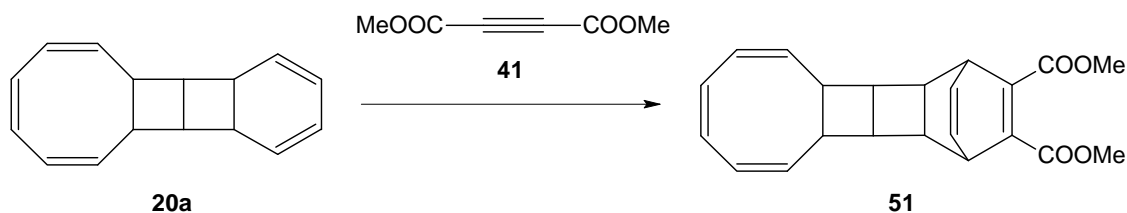
Schema 22: Syntheseroute zum [13]Annulenkation ausgehend von 25.

Dass 25 in zwei Schritten ausgehend von dem COT-Dimer 20 hergestellt werden kann, ist auf den ersten Blick nicht unbedingt ersichtlich. Deutlich wird dies aber, wenn man bedenkt, dass 20 mit Tetracyclo[8.6.0.0^{2,9}.0^{11,16}]hexadeca-3,5,7,12,14-pentaen (20a) in einem valenzisomeren Gleichgewicht steht.^[62, 103]



Schema 23: Das COT-Dimer **20** steht mit **20a** in einem valenzisomeren Gleichgewicht.

Dieses Gleichgewicht liegt ab etwa 50 °C so weit auf der rechten Seite, dass dadurch die Reaktivität verändert wird. **20a** kann im Gegensatz zu **20** in einer Diels-Alder-Reaktion als Dienkomponente reagieren. Setzt man **20** in siedendem Benzol innerhalb von sieben Tagen mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**41**) um, so erhält man das Diels-Alder-Addukt **51** in 67 % Ausbeute.



Schema 24: Das Valenzisomere **20a** reagiert mit Acetylendicarbonsäure (**41**) zum Diels-Alder-Addukt **51**.

Von **51** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet werden, es kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, das Kristallsystem ist monoklin. Die Kristalle sind bei Raumtemperatur nur unter der Mutterlauge stabil, da Lösungsmittelmoleküle (Diethylether) mit in den Kristall eingelagert sind, die an Luft ausdiffundieren und den Kristall so zerstören. Daher mussten die Kristalle bei tiefer Temperatur (170 K) vermessen werden.

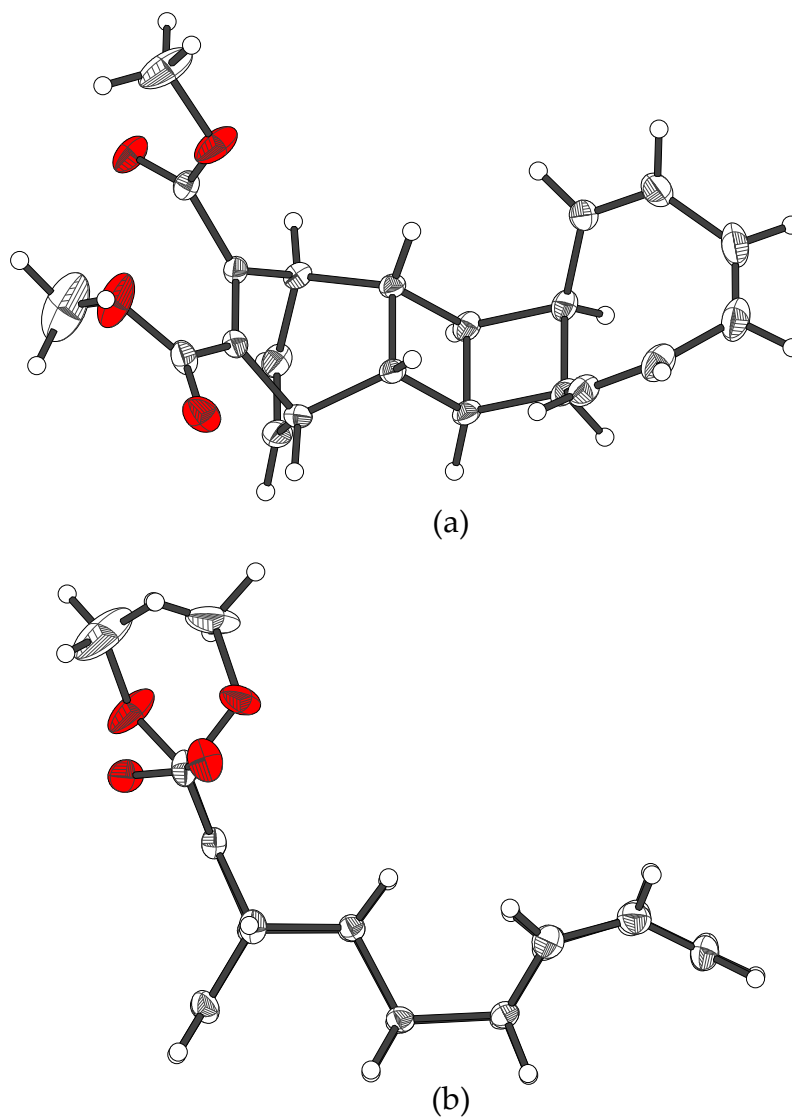
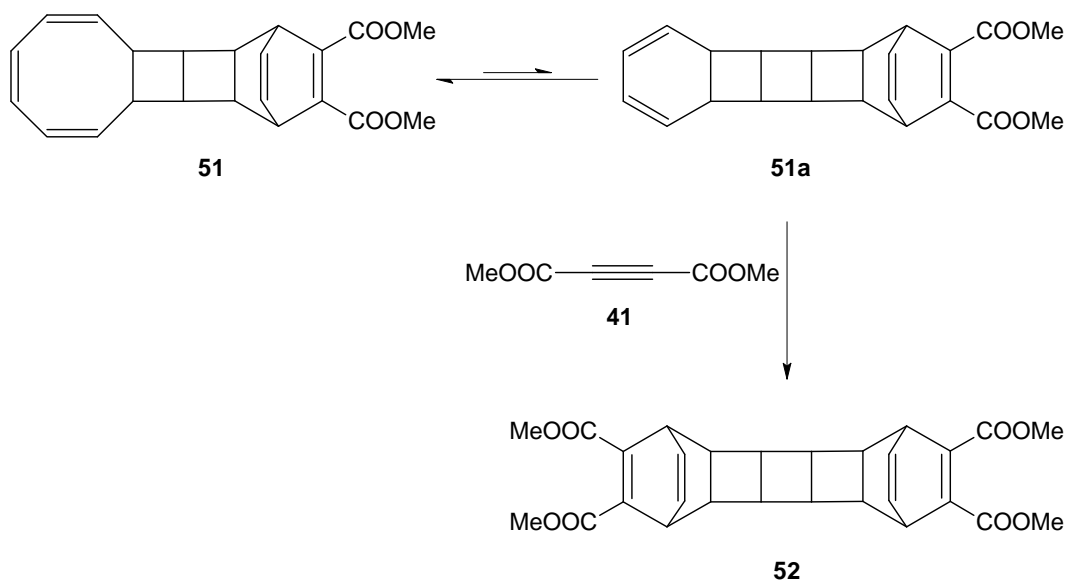


Abbildung 22: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **51**. (a) Sicht schräg auf das Molekül, (b) Seitenansicht. Die thermischen Elipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

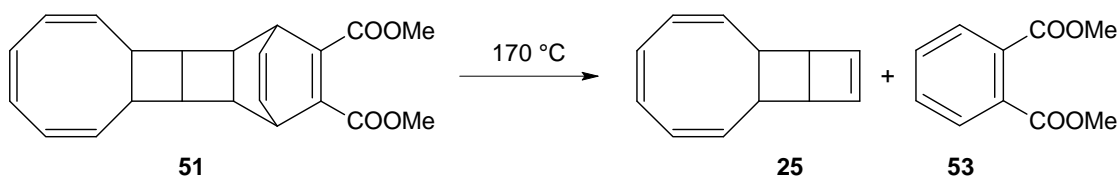
51 wiederum steht in einem valenzisomeren Gleichgewicht. **51a** kann mit einem weiteren Äquivalent **41** in einer Diels-Alder-Reaktion zu **52** reagieren, das daher als Nebenprodukt gebildet wird.



Schema 25: **51a** reagiert mit **41** in einer Diels-Alder-Reaktion zu **52**.

Die Trennung des Produktgemisches erfolgte durch Säulenchromatographie. Man erhielt **51** in 67 % und **52** in 5 % Ausbeute.

Erhitzt man **51** im Vakuum auf 170 °C, zerfällt dies in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion zu Phthalsäuredimethylester (**53**) und dem flüssigen Kohlenwasserstoff Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (**25**).

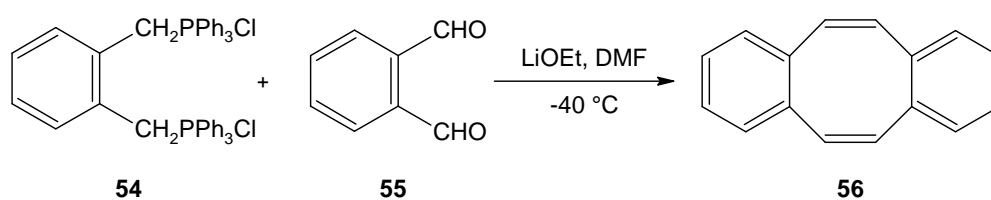


Schema 26: **51** liefert in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion den Kohlenwasserstoff **25** und Phthalsäuredimethylester (**53**).

3.4 Synthese und Eigenschaften des C₁-Dibenzo-COT-Dimers (59a)

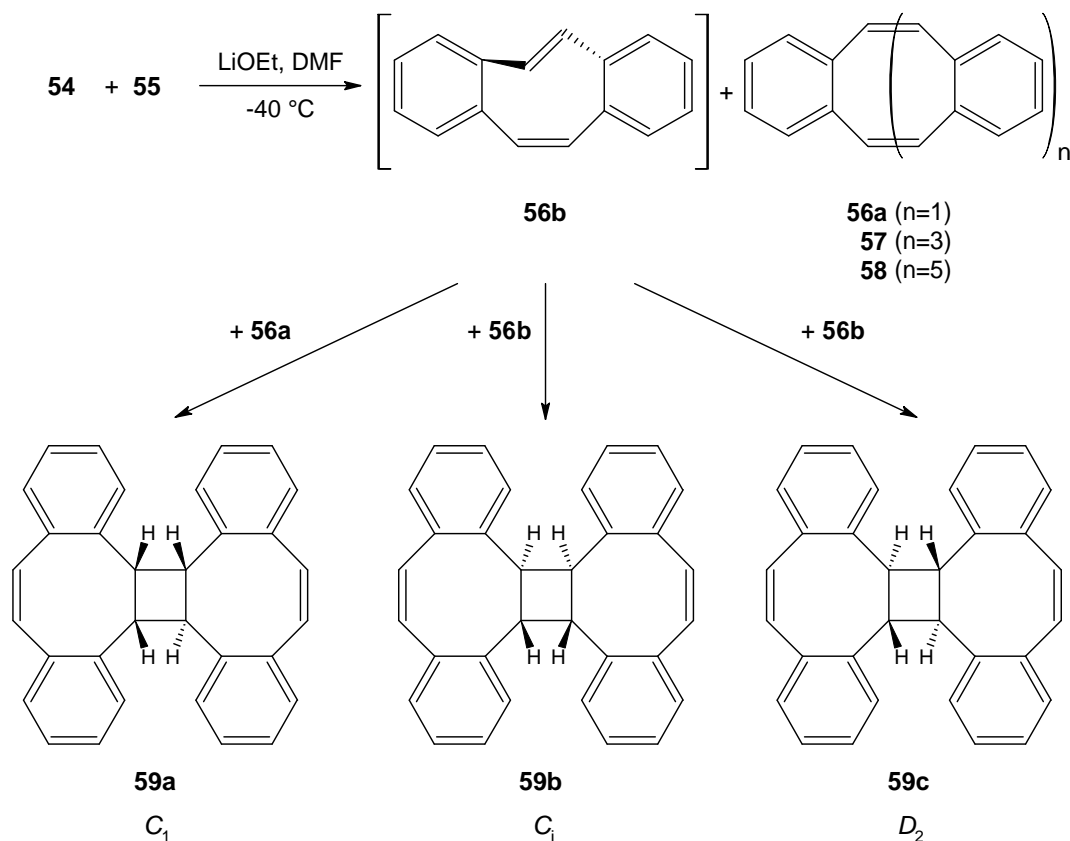
Um ein stabileres [17]Annulenkation als das Stammsystem zu erhalten, sollte ein Molekül synthetisiert werden, das den gleichen Grundkörper wie das COT-Dimer **20** trägt, jedoch mit stabilisierenden Gruppen substituiert ist. Verschiedene Darstellungsmöglichkeiten wurden in Betracht gezogen. Es sind verschieden substituierte COT-Moleküle bekannt.^[104] Ob aus diesen auf dem gleichen Weg wie beim unsubstituierten COT (**17**) die entsprechenden Dimere hergestellt werden können, ist fraglich. Mit etwas Glück wurde ein einfacher synthetischer Zugang zu einem tetrabenzosubstituierten COT-Dimer gefunden.

Griffin *et al.* synthetisierten aus *o*-Phthaldialdehyd (**55**) und *o*-Xylolbis(triphenylphosphoniumchlorid) (**54**) in einer Wittig-Reaktion 1,2;5,6-Dibenzo-COT (**56**).^[105-108] Die Durchführung der Reaktion ist denkbar einfach. Man tropft zu einer Suspension von *o*-Phthaldialdehyd (**55**) und *o*-Xylolbis(triphenylphosphoniumchlorid) (**54**) in trockenem DMF bei -40 °C eine ethanolische Lithiumethanolatlösung. Nach wässriger Aufarbeitung wird chromatographisch gereinigt.



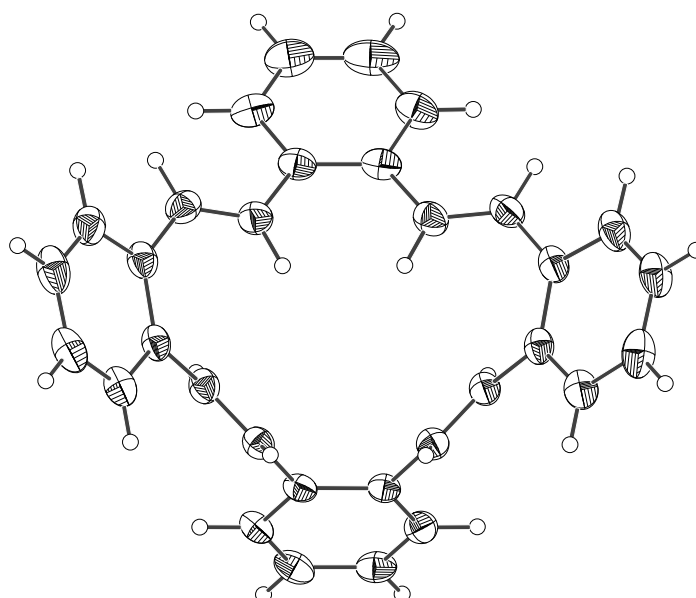
Schema 27: Die von Griffin *et al.* beschriebene Synthese von 1,2;5,6-Dibenzo-COT (**56**).

Bei der Durchführung der Synthese konnte neben **56** eine Reihe weiterer interessanter Verbindungen gefunden werden.^[109]

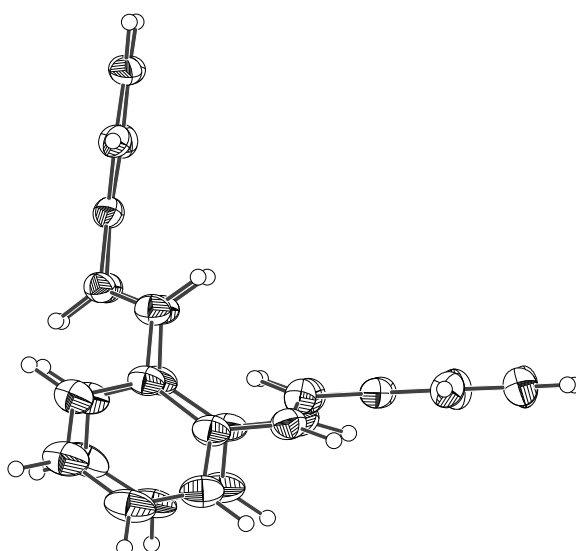


Schema 28: Die Wittig-Reaktion zwischen *o*-Phthaldialdehyd (**55**) und *o*-Xylylbis(triphenylphosphoniumchlorid) (**54**) lieferte neben den Benzoannulenenstrukturen **56**, **57** und **58** die drei isomeren Dibenzo-COT-Dimere **59a**, **b** und **c**.

Eine Mischung aus allen sechs denkbaren *cis/trans*-Isomeren des Tetrabenzo[16]annulens (**57**) konnte durch analytische HPLC isoliert werden. Das all-*trans*-Isomer wurde durch Kristallisation abgetrennt und dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt. Es kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, das Kristallsystem ist monoklin und es ist nahezu C_s -symmetrisch. Bei Raumtemperatur zeigen die NMR-Signale Koaleszenz. Man beobachtet nur ein Signal für die vinylichen neben einem $AA'BB'$ -System für die aromatischen Protonen. Die Struktur besitzt offensichtlich eine hohe konformative Flexibilität, die gemittelt auf der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur eine D_{4h} -Symmetrie hervorruft.



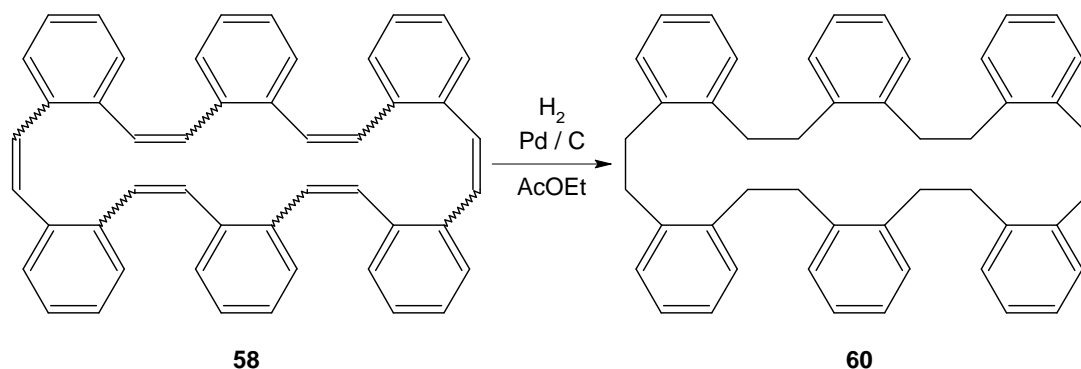
(a)



(b)

Abbildung 23: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von all-*trans*-Tetrabenzop[16]annulen (57). (a) Aufsicht auf den Annulenenring, (b) Sicht entlang der C-Achse. Die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

Zusätzlich entstand eine Mischung von *cis/trans*-Isomeren des Hexabenzop[24]annulens (58). Eine Trennung war nicht möglich, die Einheitlichkeit der Ringgröße der Isomere wurde durch Hydrierung, die bei der Mischung zu einem einzigen Produkt führte, bewiesen.^[109]



Schema 29: Die katalytische Hydrierung der *cis/trans*-Isomerenmischung des Hexabenzocyclo[24]annulens (58) führt zum Dodecahydrohexabenzocyclo[24]annulen (60).

Neben den Benzoannulenstrukturen konnten drei Isomere von Heptacyclo[16.14.0.0^{2,17}.0^{3,8}.0^{11,16}.0^{19,24}.0^{27,32}]dotriacontan-3,5,7,9,11,13,15,19,21,23,25,27,29,31-tetradecaen (Dibenzo-COT-Dimer) (59) isoliert werden. Sie sind Produkte einer formalen [2+2]-Dimerisierung von 1,2;5,6-Dibenzo-COT (43) und unterscheiden sich nur in der Konfiguration des zentralen Cyclobutanringes. Das unsymmetrische Isomer 59a konnte in 18 % Ausbeute erhalten werden, das C_i - (59b) und das D_2 -symmetrische (59c) nur in Spuren. Die Kristallstruktur des C_1 -Isomers 59a wurde durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt. 46a kristallisiert in der Raumgruppe $P2_12_12_1$, das Kristallsystem ist orthorhombisch. Beide stilbenartigen Doppelbindungen sind *cis*-ständig. Der eine Cyclooctanring ist wannenförmig, der andere wird durch die *trans*-Orientierung des Cyclobutanrings in eine verdrillte Konformation gezwungen.

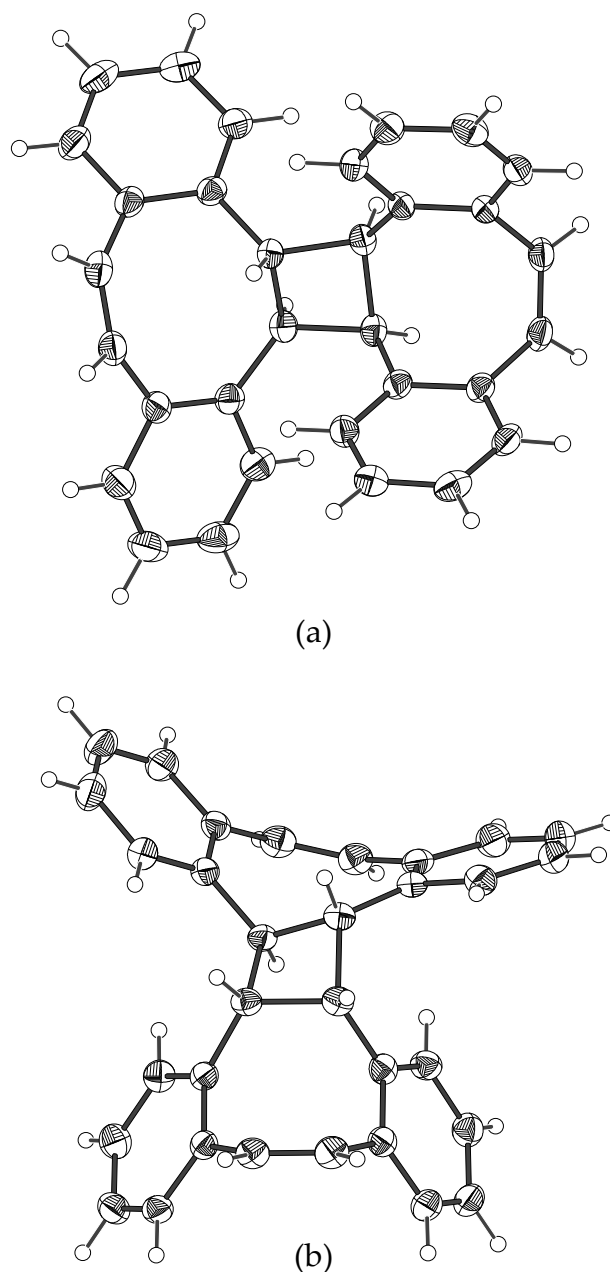


Abbildung 24: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **59a**. (a) Aufsicht auf den Cyclobutanring, (b) Seitenansicht auf den verdrillten Cyclooctanring. Die thermischen Ellipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

Obwohl nur Spuren von dem D_2 -symmetrischen Isomer **59c** erhalten werden konnten, war es möglich, für die Röntgenstrukturanalyse brauchbare Kristalle zu züchten. **59c** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$, das Kristallsystem ist monoklin. Beide stilbenartigen Doppelbindungen sind *cis*-ständig und beide Cyclooctanringe

sind durch die *trans*-Orientierung des Cyclobutanrings in eine verdrillte Konformation gezwungen.

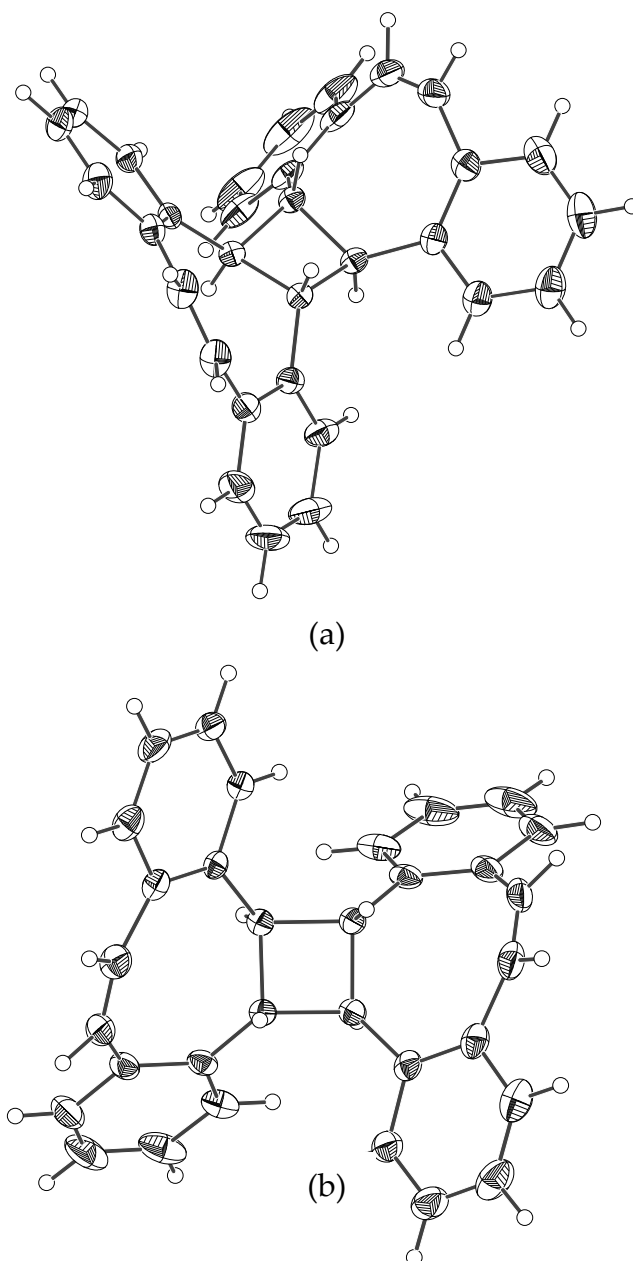


Abbildung 25: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **59c**. (a) Seitenansicht auf den Cyclobutanring, (b) Sicht entlang der C_2 -Achse. Die thermischen Elipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

Der Mechanismus für die Bildung der drei Isomere ist nicht bekannt, seine Aufklärung ist Teil aktueller Arbeiten. Man geht davon aus, dass das hoch reaktive *cis,trans*-Isomer von 1,2;5,6-Dibenzo-COT (**56b**) intermediär in der Reaktion gebildet wird und bei der Bildung der drei Isomere eine entscheidende Rolle spielt.

3.5 Cyclopropanierungen

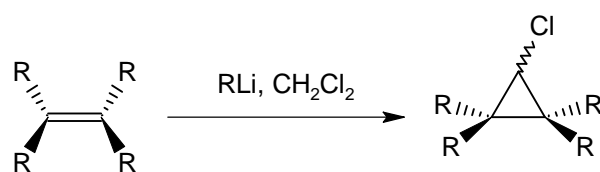
Die Addition von Carbenen an Doppelbindungen unter Bildung von Cyclopropanringen ist in den letzten Jahrzehnten ausführlich untersucht worden. Es existieren daher sehr viele Veröffentlichungen zu diesem Thema in der Literatur.^[54] Um geeignete Vorschriften zu selektieren, optimale Reaktionsbedingungen zu schaffen und vor allem um in diesen Bereich der Chemie einzusteigen, wurde eine Reihe von Versuchsvorschriften zur Monochlorcarbenaddition an Olefine an Modellverbindungen getestet. Dieses Vorgehen schien angebracht, da die Darstellung des COT-Dimers **20** und des C₁-Dibenzo-COT-Dimers (**59c**) zeitintensiv und teuer ist und deshalb ein sorgsamer Umgang geboten ist.

3.5.1 Monochlorcarbenadditionen

3.5.1.1 Allgemeines

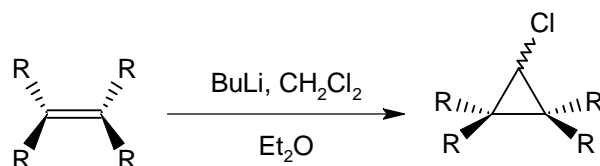
Eines der ältesten und noch heute häufig angewandten Chlorcarben-Übertragungsreagenzien ist Dichlormethylithium, das aus Dichlormethan und einer Alkylithiumverbindung hergestellt wird.^[54] Erstmals publiziert wurde diese Methode 1959 von Closs und Closs.^[110] Alkylithiumverbindungen besitzen eine extrem hohe Basizität und eine geringe Nucleophilie gegenüber gesättigten Kohlenstoffatomen. Dies ist wichtig, um ein Proton des Dichlormethans zu

abstrahieren aber andererseits keine nucleophile Substitution einzugehen, die mit der Eliminierung konkurrieren würde.^[111] Die Durchführung ist recht einfach, eine etherische Alkyllithium-Lösung wird langsam bei ca. $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Mischung aus Alken und Dichlormethan getropft. Die Reaktion liefert mittlere bis gute Ausbeuten an verschiedenen Chlorcyclopropanen. Die Verwendung von Methylithium ist der von *n*-Butyllithium vorzuziehen, da hierbei bei höheren Temperaturen gearbeitet werden kann und die Produkte in höherer Reinheit erhalten werden.



Schema 30: Syntheschema der Monochlorcarbenaddition an Olefine nach Closs und Closs.

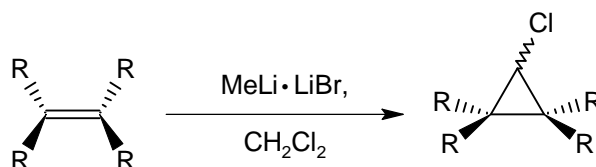
Eine Modifikation dieser Methode wurde 1974 von Binger und Arora veröffentlicht.^[112] Demnach könne man die Ausbeute erhöhen, wenn man äquimolare Mengen Alken und 1,1-Dichloralkan in Diethylether vorlegt und, analog zu der ursprünglichen Vorschrift, Butyllithium bei tiefer Temperatur langsam zutropft. Die Ausbeuten variieren mit der Temperatur, die besten Ergebnisse wurden bei Temperaturen zwischen -30 und $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten.



Schema 31: Die Monochlorcarbenaddition nach der Modifikation von Binger und Arora.

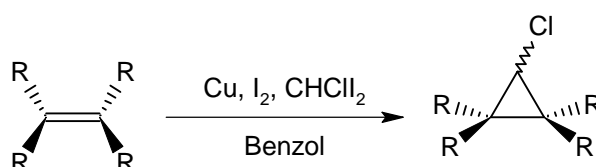
Eine weitere Modifikation der Methode von Closs und Closs beschrieben Katz und Garratt.^[113] Sie berichteten, dass sie bei der Reaktion von COT (**17**), Dichlormethan

und Methyllithium nicht das gewünschte 9-Chlorbicyclo[6.1.0]nonatrien (**26**) erhielten. Im Gegensatz dazu konnte **26** erhalten werden, wenn die Methyllithiumlösung Lithiumbromid enthält.



Schema 32: Die Monochlorcarbenaddition nach der Modifikation von Katz und Garratt.

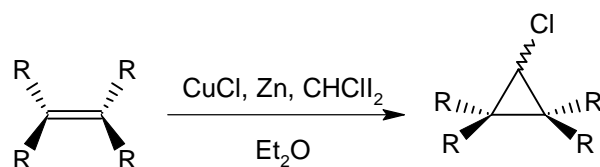
Einen anderen, präparativ vergleichbar einfachen Weg beschreibt die Monohalogencyclopropan-Synthese von Kawabata, Tanimoto und Fujiwara.^[114] Die Reaktion von CHXl_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit durch Iod aktiviertem Kupferpulver in aromatischen Lösungsmitteln ergab in Anwesenheit von Olefinen die entsprechenden Monohalogencyclopropane in meist guten Ausbeuten. Die Aufarbeitung wird dadurch erleichtert, dass die anorganischen Stoffe nach der Reaktion abfiltriert werden können und das Reaktionsgemisch dann der Standardaufarbeitung zugeführt werden kann.^[115] Des Weiteren wird, mit Ausnahme des organischen Lösungsmittels, nicht mit giftigen oder gefährlichen Reagenzien gearbeitet.



Schema 33: Syntheschema der Monochlorcarbenaddition an Olefine nach Kawabata *et al.*.

In Analogie zu der Simmons-Smith-Reaktion, bei der man ein Kupfer-Zink-Paar für die Cyclopropanierung von Olefin mit Diiodmethan benutzt, arbeitet man bei der

Methode von Rawson und Harrison.^[116] Man setzt hier jedoch anstelle des Kupfer-Zink-Paares Kupfer(I)chlorid und Zinkstaub ein. Man umgeht damit das Problem, dass die Darstellung des Kupfer-Zink-Reagenzes schlecht reproduzierbar ist. Die Reproduzierbarkeit wird durch diese Modifikation erheblich verbessert.



Schema 34: Syntheschema der Monochlorcarbenaddition an Olefine nach Rawson und Harrison.

Allgemein lässt sich sagen, dass sich die Ausbeuten abhängig von dem eingesetzten Alken sehr stark unterscheiden. Weiterhin wurden Alken und 1,1,1-Trihalogenalkan in jedem Versuch im Überschuss eingesetzt. Da das Syntheseproblem in dieser Arbeit jedoch ein anderes war und die Ausbeutenoptimierung bezüglich der „Carbenkomponenten“ keine entscheidende Rolle spielte, mussten die Verhältnisse der eingesetzten Stoffe modifiziert werden.

3.5.1.2 Die verwendeten Modellverbindungen

Anfangs wurde COD (**29**) eingesetzt, das ähnliche strukturelle Eigenschaften wie **20** aufweist und daher ähnlich reagieren sollte. Die Reaktionskontrolle per DC gelang trotz einer Vielzahl an Indikationsmethoden nicht. Bedingt durch die Tatsache, dass per GC-MS-Analyse keine Produktpeaks gefunden werden konnten, die Reaktionen also offensichtlich mit der Substanz nicht funktionierten, war **29** für die Vorversuche ungeeignet. Anschließend wurde Allylbenzol (**61**) getestet, da die Reaktionskontrolle durch die UV-Absorption sowohl der Ausgangsverbindung als auch der Produkte

erleichtert werden sollte. Die Ausbeuten waren jedoch so gering, dass die Reaktionen mit **61** eingestellt wurden.

Schließlich haben sich Cyclohexen (**62**) und *cis*-Cycloocten (**63**) als „Modellverbindungen“ durchgesetzt. Die Reaktionen zeigten gute Ergebnisse, auch wurden sie in der Literatur häufig eingesetzt, wodurch gute Vergleichsmöglichkeiten bestanden.

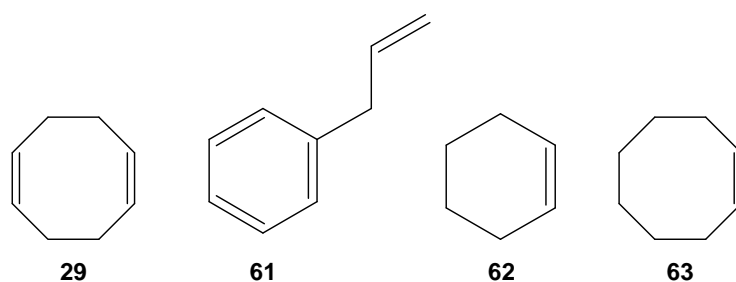


Abbildung 26: Die verwendeten Modellverbindungen [COD (**29**), Allylbenzol (**61**), Cyclohexen (**62**), *cis*-Cycloocten (**63**)].

3.5.1.3 Ergebnisse der Versuche mit den Modellverbindungen

Die Reaktionskontrolle wurde bei allen Reaktionen mit den Modellverbindungen mittels GC-MS-Analyse durchgeführt. Diese Methode war geeignet, da die standardisiert aufgearbeiteten Reaktionslösungen direkt untersucht werden konnten. Die absoluten Ausbeuten konnten auf diese Weise jedoch nicht bestimmt werden, da keine Kalibrierung vorgenommen wurde. Durch Integration der Peakflächen konnte ein relatives Verhältnis zwischen Ausgangssubstanz und Produkt bestimmt werden. Da es sich nur um Optimierungsversuche mit den Modellverbindungen handelte, wurde auf eine präparative Aufarbeitung, Ausbeutenbestimmung und Kalibrierung verzichtet.

Die Methode nach Closs und Closs^[110, 111] wurde bei den Modellverbindungen **29** und **61** angewendet. Dazu wurden die Olefine in Dichlormethan vorgelegt und die Methyllithiumlösung langsam zugetropft. Es wurden viele Variationen durchgeführt, da die Synthesen keine oder nur sehr geringe Produktmengen lieferten. Zur Optimierung der Versuchsbedingungen wurden sowohl die Temperatur als auch das Verhältnis zwischen Olefin, Dichlormethan und Methyllithium variiert. Auch bei einem 7-fachen Überschuss an Methyllithium, bezogen auf das Olefin **61**, wurde das Produkt nur in einer sehr geringen Ausbeute erhalten. Anhand des GCMS-Spektrums konnte man jedoch erkennen, dass das *endo*- und das *exo*-Produkt in gleicher Menge entstanden waren.

Die Synthesen, die nach der Modifikation von Binger und Arora^[112] mit **62** und **63** durchgeführt wurden, zeigten dagegen zufrieden stellende Edukt-Produkt-Verhältnisse, die mit **29** und **61** erneut schlechte. Das Alken und die 1.25-fache Menge an Dichlormethan wurden in trockenem Diethylether gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit Methyllithiumlösung versetzt. Es wurden ebenfalls beide Produktisomere gefunden, jedoch in den Edukt-Produkte-Verhältnissen von 18:33:49 für **62** und 31:27:42 für **63**, eine Zuordnung von *endo* und *exo* wurde nicht durchgeführt.

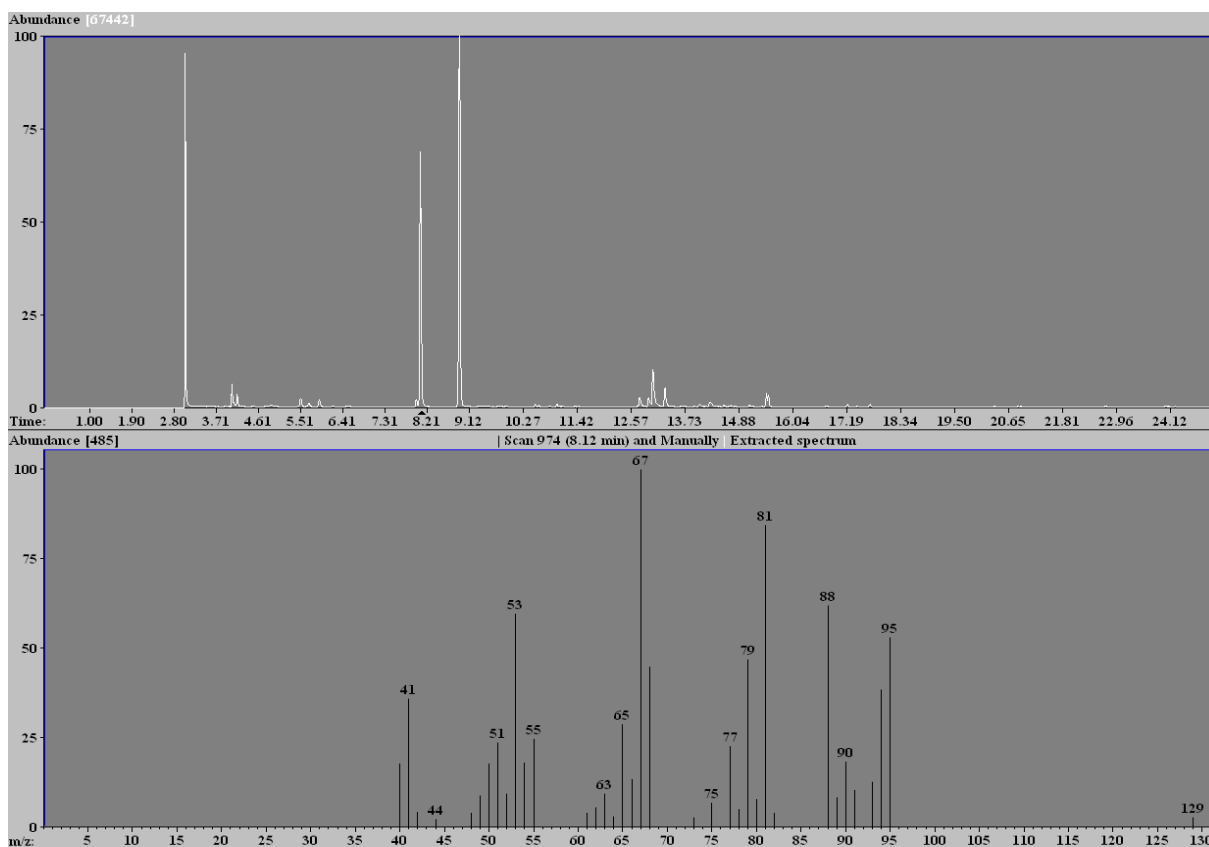


Abbildung 27: 7-Chlorbicyclo[4.1.0]heptan nach der Variante von Binger und Arora. Im oberen Teil ist das Gaschromatogramm abgebildet, der untere Teil zeigt das Massenspektrum des Signals mit der Retentionszeit $\tau_R = 8.2$ min.

Nach der Vorschrift von Kawabata^[114, 115] wurde Kupferpulver in Benzol mit Iod aktiviert. Anschließend wurden Alken und Chlordiodmethan zugegeben und 22 h unter Rückfluss erhitzt. Die GC-MS-Analysen wiesen im Vergleich zu denen der anderen Reaktionen deutlich mehr Signale von Verunreinigungen auf. Die Edukt-Produkte-Verhältnisse betragen 21:28:51 für **62** und 32:50:18 für **63**.

Die Synthese nach Rawson und Harrison^[116] wurde mit unterschiedlichen Modifikationen durchgeführt. Dazu wurden jeweils Kupfer(I)chlorid und Zinkpulver in trockenem Diethylether suspendiert und 30 min unter Rückfluss erhitzt bzw. mit Ultraschall beschallt. Anschließend wurde das Alken und Chlordiodmethan zugegeben und unter Rückfluss erhitzt oder mit Ultraschall

behandelt. Es wurden sowohl die Lösungsmittelmenge als auch die Reaktionszeit variiert. Bei den Reaktionen entstand jeweils nur ein Produkt, ob *endo* oder *exo* wurde nicht überprüft. Die geringste Ausbeute lieferte die Reaktion mit Ultraschall (Edukt-Produkt-Verhältnis bei **63**: 94:6), die höchste die mit einer geringeren Menge an Lösungsmittel (Edukt-Produkt-Verhältnis bei **62**: 63:37).

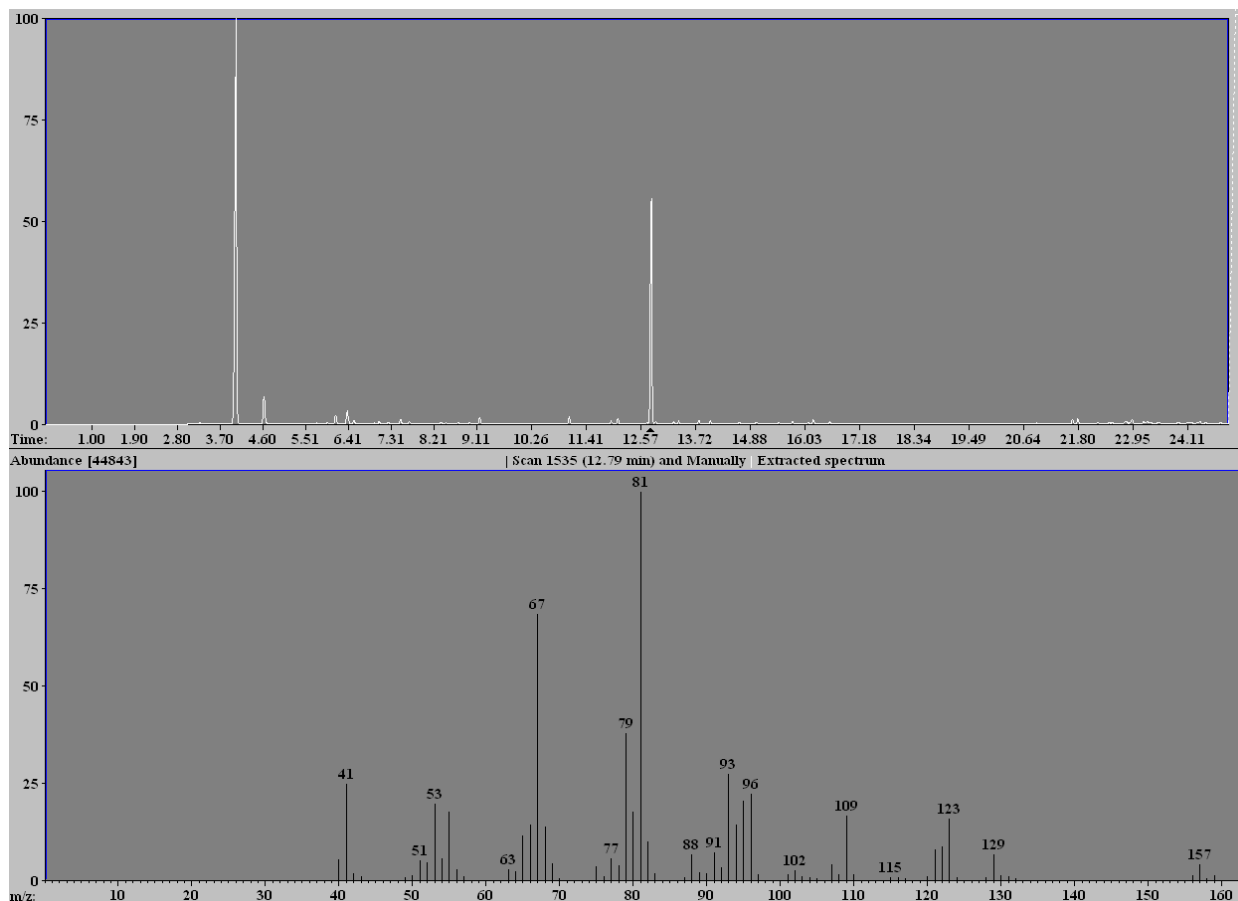
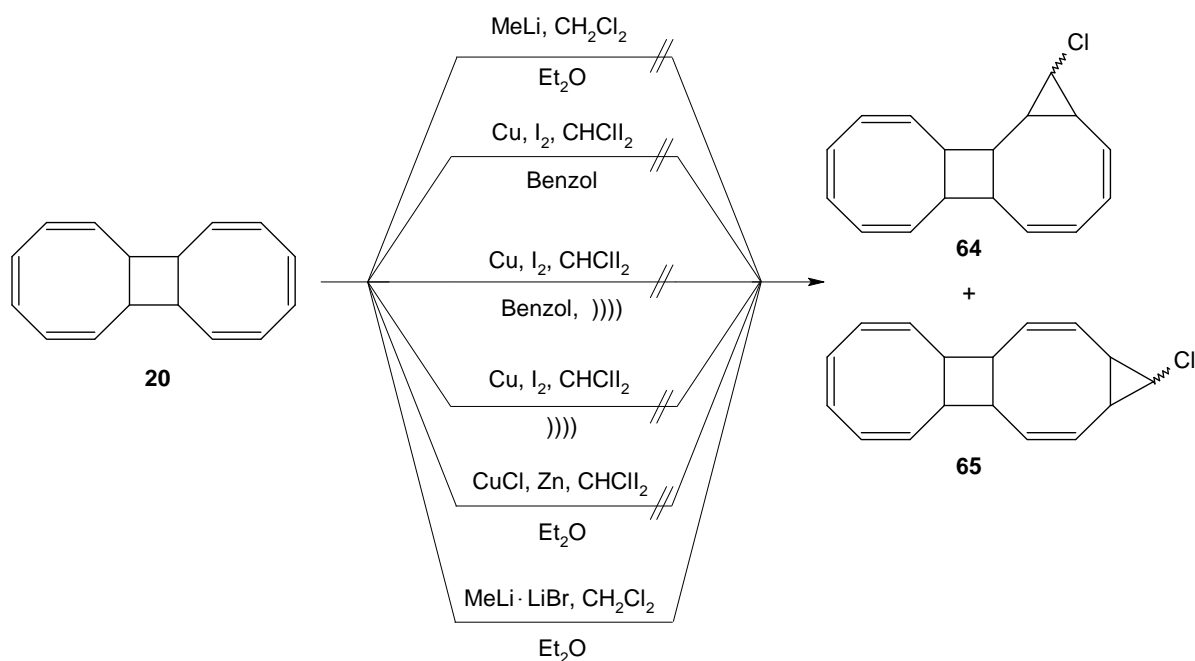


Abbildung 28: 9-Chlorobicyclo[6.1.0]nonan nach der Variante von Rawson und Harrison. Im oberen Teil ist das Gaschromatogramm abgebildet, der untere Teil zeigt das Massenspektrum des Peaks mit der Retentionszeit $t_{R} = 12.7$ min.

Die Methode nach Katz und Garratt wurde nicht an den Modellverbindungen getestet, da sie zu dem Zeitpunkt, an dem die Vorversuchsreihe durchgeführt wurde, mir noch nicht bekannt war.

3.5.1.4 Monochlorcarbenaddition an das COT-Dimer **20**

Die Monochlorcarbenaddition an **20** wurde nach den Methoden von Binger und Arora, Kawabata, Rawson und Harrison und Katz und Garratt durchgeführt. Bei allen Methoden mit Ausnahme der Variante nach Katz und Garratt wurde trotz vieler Modifikationen lediglich das Dimer **20** zurückerhalten. Nach Rawson und Harrison^[116] wurden Kupfer(I)chlorid und Zinkstaub vor der Zugabe von Olefin und Chlordiiodmethan 30 min unter Rückfluss gerührt. Alternativ hierzu wurde diese Suspension im Ultraschallbad beschallt. Nach ca. 15 min bildete sich ein schwarzer Gries. Anschließend wurde **20** und dann Chlordiiodmethan bei Raumtemperatur zugegeben, wobei sich die Reaktionsmischung stark erwärmte, schwarz wurde und sich verfestigte. Diese Beobachtung war sehr unerwartet, da etwas Derartiges bei allen vorherigen Versuchen nicht beobachtet wurde. Der Versuch wurde wiederholt, jedoch wurde Chlordiiodmethan jetzt sehr langsam und unter Eiskühlung zugetropft. Die Reaktionslösung wurde anschließend durch Zentrifugieren von dem schwarzen Feststoff und i. Vak. vom Solvens befreit. Anschließend wurde säulenchromatographisch gereinigt. Man erhielt aber auch hier nicht die gewünschten Chlorcarbenaddukte **64** und **65**. Bei der Methode nach Katz und Garratt wurde **64** nur in analytischen Mengen erhalten. Problematisch war die Aufarbeitung, da die Produkte nur sehr schwer von der im Verhältnis riesigen Menge an **20** abgetrennt werden konnten.



Schema 35: Überblick über die durchgeführten Monochlorcyclopropanierungen mit **20**.

Da alle durchgeführten Monochlorcarbenadditionen an **20** nicht von dem gewünschten Erfolg gekrönt waren, musste der Weg über die Dihalogencarbenaddition mit anschließender Reduktion zur Monohalogenverbindung gegangen werden. Durchgeführt wurden Dichlor-Chlorid- und Dibromcarbenadditionen.

3.5.1.5 Monochlorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (**25**)

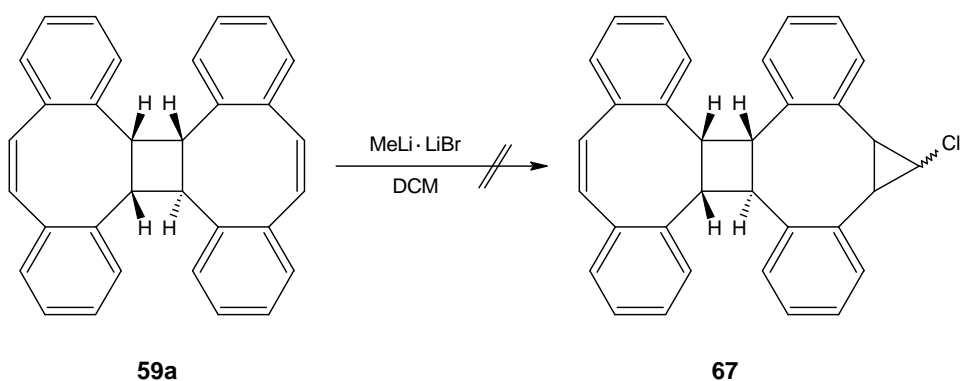
Auch mit **25** wurde die Monochlorcarbenaddition nach der Methode von Katz und Garratt durchgeführt. Jedoch konnte trotz eines großen Überschusses des Methyllithium-Lithiumbromid-Komplex lediglich das Ausgangsmaterial zurück gewonnen werden.



Schema 36: Die Monochlorcarbenaddition an **25** führte nicht zu dem gewünschten Produkt.

3.5.1.6 Monochlorcarbenaddition an das C₁-Dibenzo-COT-Dimer (59a)

Die Synthese der Monochlorcarbenaddukte nach Katz und Garratt wurde am C₁-Dibenzo-COT-Dimer (**59a**) durchgeführt, auch hier konnte lediglich die Ausgangsverbindung zurückerhalten werden. Aus diesem Grund führte auch hier die Synthese über die Dihalogencarbenaddukte.



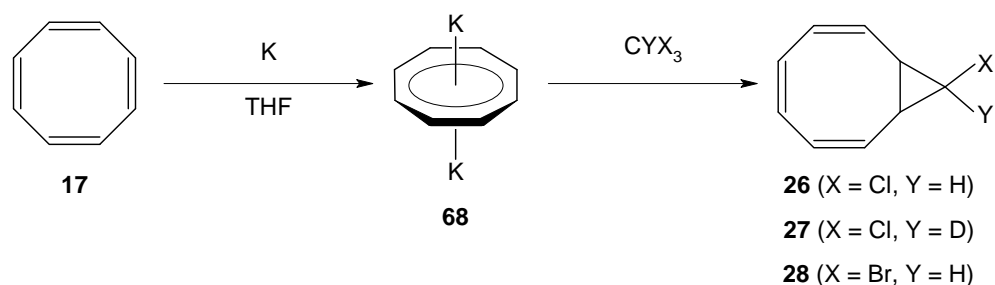
Schema 37: Die Synthese nach Katz und Garratt führte nicht zu dem gewünschten Erfolg.

3.5.2 Darstellung von 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatrienen

Die Darstellung von 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatrienen kann generell über zwei Wege erfolgen. Zum einen lässt sich COT (**17**) mit einem Dihalogmethan und Butyllithium^[117, 118] oder dem Butyllithium-Lithiumbromid-Komplex^[113] zum gewünschten Produkt umsetzen. Der andere Syntheseweg kann zwar formal als

Monohalogencarbenaddition an COT (**17**) verstanden werden, verläuft aber über einen vollständig anderen Mechanismus. Die Durchführung der Reaktion ist auf den ersten Blick einfach und in der Literatur ausführlich beschrieben.^[113, 119-121] Das Lithium- oder Kaliumsalz des COT-Dianions wird mit einem Halogenoform zu dem gewünschten Produkt umgesetzt.

Für die Darstellung der verschiedenen 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatriene wurde der Weg über das COT-Dianion gewählt, da dieser Erfolg versprechender erschien. Im ersten Schritt wurde COT (**17**) in trockenem THF mit zwei Äquivalenten Kalium zum Kaliumsalz des COT-Dianions umgesetzt. An dieser Stelle war Vorsicht geboten. In Lösung und unter Sauerstoffausschluss ist das Salz stabil, an Luft oder isoliert neigt es zu spontaner Explosion. Daher musste darauf geachtet werden, dass die THF-Lösung so verdünnt war, dass das Salz nicht ausfiel und dass ständig unter Schutzgas gearbeitet wurde. Auch mussten die Glasgeräte vor der Reinigung auf Reste der Verbindung überprüft werden. Die THF-Lösung wurde vorsichtig in trockenes, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühltes Halogenoform getropft. Nach anschließender wässriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt destillativ von COT-Resten befreit und dann säulenchromatographisch gereinigt. Bei der Reaktion entstanden das *syn*- und das *anti*-Produkt. Diese konnten säulenchromatographisch voneinander getrennt werden.



Schema 38: Die Synthese der verschiedenen 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatriene.

Die Reaktion wurde mit Chloroform, Deuterchloroform und Bromoform durchgeführt. Die Reaktion mit Bromoform lieferte nur das *syn*-Produkt, das *anti*-Produkt zersetzte sich während der säulenchromatographischen Reinigung. Die Ausbeuten der Reaktionen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

CHCl ₃		CDCl ₃		CHBr ₃	
syn	anti	syn	anti	syn	anti
9 %	38 %	12 %	33 %	15 %	/

Tabelle 2: Die Ausbeuten der drei durchgeführten Synthesen von 9-Halogenbicyclo[6.1.0]-nonatrienen.

3.5.3 Dichlorcarbenaddition

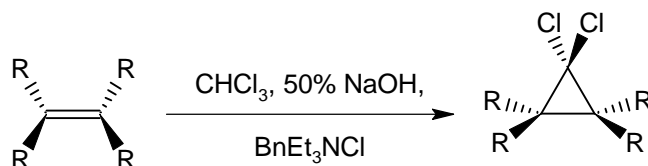
3.5.3.1 Allgemeines

Das Dichlorcarben ist das am intensivsten untersuchte Halogencarben. Es liegt im Grundzustand als Singulettcarben vor. Alle Additionsreaktionen sind deshalb stereospezifisch. Es war lange Zeit fraglich, ob die verschiedenen Darstellungsmethoden zu einem freien Carben oder einem Carbenoid führen. Diese Frage konnte für die gängigen Reaktionen geklärt werden: Es handelt sich in allen Fällen um dasselbe, freie Carben.^[54]

Die meisten Verfahren zur Erzeugung gehen von Verbindungen aus, die eine Dichlorhalogenmethyl-Gruppe enthalten (wobei das Halogen in den meisten Fällen Chlor ist), aus der das Dichlorhalogenmethylanion durch Einwirken von Basen erzeugt wird. Dieses spaltet dann in dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt das Halogenidion unter Bildung des Dichlorcarbens ab. Die Darstellung ausgehend von

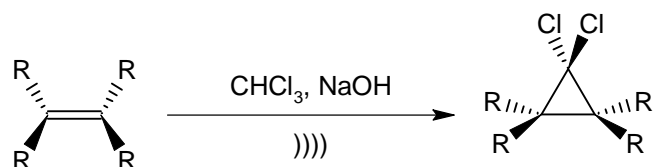
Chloroform mittels Alkalimetalllaugen lässt sich einteilen in Reaktionen mit und ohne Phasentransferkatalyse.

Erstere werden häufig angewandt, da einerseits die Durchführung einfach ist und die Reagenzien günstig sind. Darüber hinaus liefern sie in einer Vielzahl von Reaktionen gute Resultate. Man erhält bei der Behandlung einer Chloroformlösung eines Alkens mit 50-prozentiger Natronlauge in Anwesenheit von Benzyltriethylammoniumchlorid bei Raumtemperatur gute Ausbeuten an 1,1-Dichlorcyclopropanen (Małkosza-Methode).^[122] Unerwünschte Nebenreaktionen wie die Hydrolyse des Chloroforms werden durch das Arbeiten in einem zweiphasigen Gemisch unterdrückt.



Schema 39: Die Synthese von 1,1-Dichlorcyclopropanen unter Phasentransferbedingungen nach Małkosza.

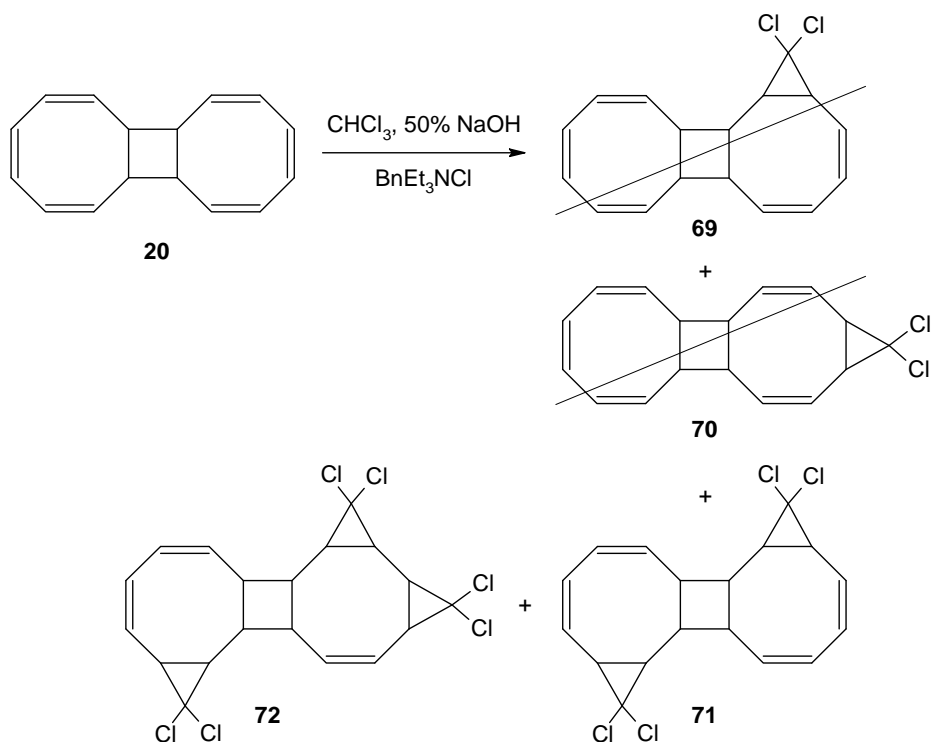
Reaktionen ohne Phasentransferbedingungen sind weniger bekannt und haben allgemein einen geringen präparativen Wert. 1982 veröffentlichten Regen und Singh jedoch eine Methode, bei der ohne Phasentransferkatalysator gearbeitet werden kann.^[123] Hierzu wird zu einer Lösung eines Alkens in Chloroform fein gepulvertes Natriumhydroxid gegeben. Die zweiphasige Mischung wird dann gleichzeitig gerührt und mit Ultraschall beschallt. Laut Literatur sollte die Reaktion sehr gute Ausbeuten liefern.



Schema 40: Die Synthese von 1,1-Dichlorcyclopropanen ohne Phasentransferkatalysator nach Regen und Singh.

3.5.3.2 Dichlorcarbenaddition an das COT-Dimer 20

Die Reaktion unter Phasentransferbedingungen wurde nach einer abgewandelten Vorschrift von Schröder durchgeführt.^[124] Eine Mischung aus COT-Dimer (**20**), Chloroform, 50 proz. Natronlauge und Benzyltriethylammoniumchlorid wurde 30 min unter Eiskühlung und dann bis zur vollständigen Umsetzung von **20** (72 h) bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Produktgemisch zeigte per DC-Kontrolle nur zwei neu entstandene Spots, die säulenchromatographisch getrennt werden konnten. Die Vermutung, dass diese den beiden regioisomeren Produkten **69** und **70** zuzuschreiben sind, bewahrheitete sich leider nicht. Die beiden Verbindungen „entpuppten“ sich als ein Bis(dichlorcarben)-**71** und ein Tris(dichlorcarben)addukt **72** an **20**.



Schema 41: Die Dichlorcarbenaddition führt nicht zu den Monoaddukten **69** und **70**. Das Bis- **71** und das Trisaddukt **72** konnten isoliert und charakterisiert werden.

Von beiden konnten Einkristalle gezüchtet werden, die für die Röntgenstrukturanalyse tauglich waren. **71** kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$, das Kristallsystem ist monoklin. **72** kristallisiert in der Raumgruppe Cc , das Kristallsystem ist ebenfalls monoklin.

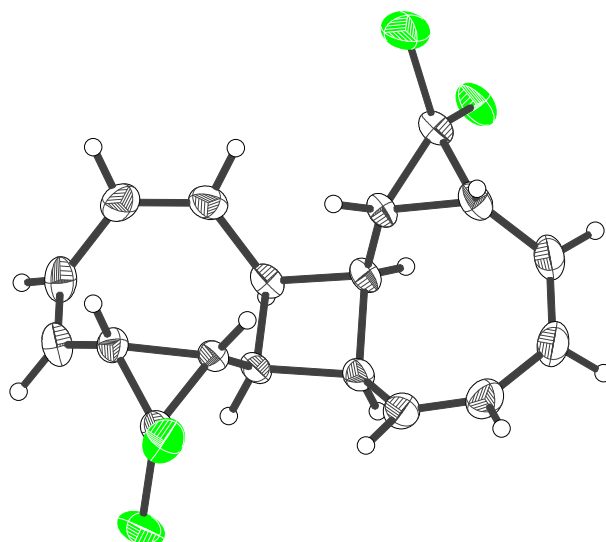


Abbildung 29: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **71**. Die thermischen Elipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

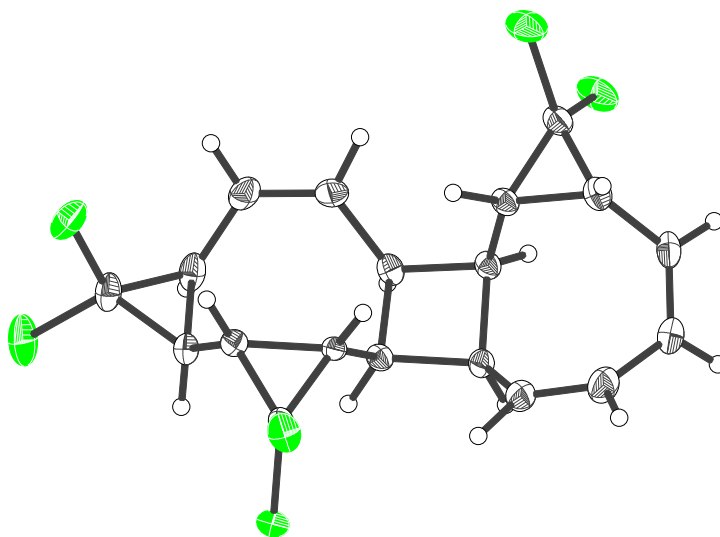
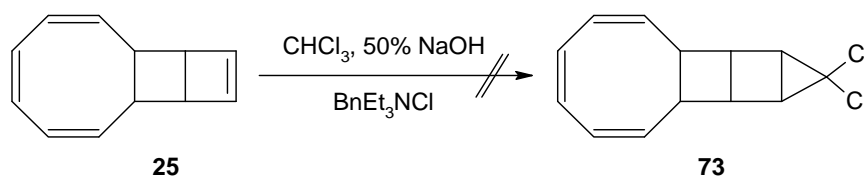


Abbildung 30: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **72**. Die thermischen Elipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

Die Synthese wurde mit verkürzter Reaktionsdauer wiederholt. Ein Monoaddukt konnte auch hier nicht gefunden werden. Alternativ dazu wurde die Variante ohne Phasentransferkatalysator wie oben beschrieben durchgeführt. Auch diese Synthese lieferte nicht die gewünschten Produkte, es wurden lediglich Spuren einer roten Substanz erhalten, die nicht charakterisiert werden konnte.

3.5.3.3 Dichlorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25)

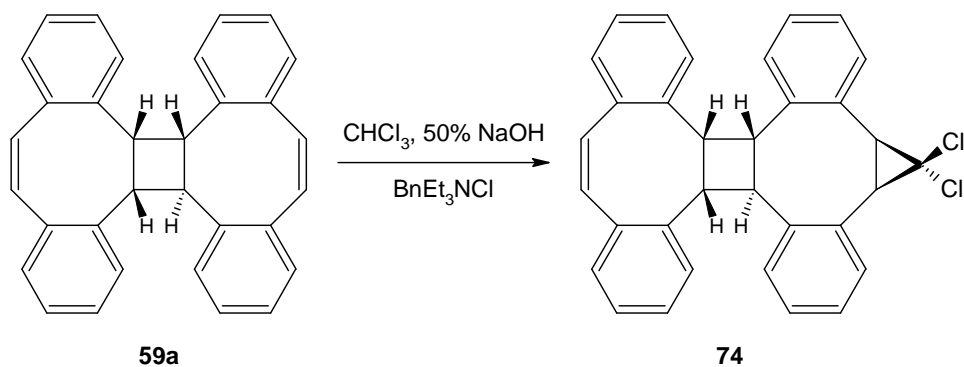
Die Synthese der Dichlorcarbenaddukte an **25** wurde ebenfalls nach der abgewandelten Vorschrift von Schröder^[59] durchgeführt. Diese war jedoch nicht erfolgreich, es konnte nur die Ausgangsverbindung zurückerhalten werden.



Schema 42: Die Dichlorcarbenaddition an **25** führte nicht zu dem gewünschten Produkt.

3.5.3.4 Dichlorcarbenaddition an das C₁-Dibenzo-COT-Dimer (59a)

Die Reaktion wurde unter Phasentransferbedingungen nach einer abgewandelten Vorschrift von Schröder durchgeführt.^[124] Eine Mischung aus C₁-Dibenzo-COT-Dimer (**59a**), Chloroform, 50 proz. Natronlauge und Benzyltriethylammoniumchlorid wurde acht Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Rohprodukt zeigte per DC-Kontrolle nur einen neu entstandenen Spot. Nach wässriger Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Acetonitril erhielt man **74** in 56 prozentiger Ausbeute.



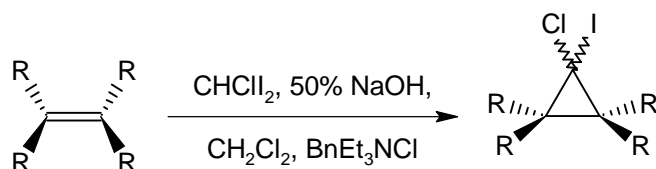
Schema 43: Dichlorcarbenaddition an das C₁-Dibenzo-COT-Dimer (**59a**).

Das Produkt einer zweifachen Addition konnte nicht nachgewiesen werden und die NMR-Spektren zeigen eindeutig, dass nur eines der theoretisch möglichen Isomere entstanden war. Offensichtlich kann nur eine der stilbenartigen Doppelbindungen von nur einer Seite durch das Carben angegriffen werden, welche von beiden, kann nicht gesagt werden. Eine eindeutige Zuordnung ist nur durch eine Kristallstrukturanalyse möglich, die aber wegen des schlechten Kristallisationsverhaltens der Verbindung nicht durchgeführt werden konnte.

3.5.4 Chloriodcarbenaddition

3.5.4.1 Allgemeines

Chloriodcarbene sind im Vergleich zu Dichlorcarbenen recht unerforscht, obwohl sie leicht zugänglich sind. Die Methode der Wahl ist die Darstellung unter basischen Bedingungen mit Phasentransferkatalysatoren.^[125] Die Synthese nach Mathias und Weyerstahl^[126, 127] ist eine Modifikation der Mąkosza-Reaktion. Man arbeitet unter den gleichen Bedingungen, der einzige Unterschied ist, dass Chlordiodmethan anstelle von Chloroform eingesetzt und Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet wird.



Schema 44: Die Synthese von 1-Chlor-1-iodcyclopropanderivaten unter Phasentransferbedingungen.

Das 1-Chlor-1-iodcyclopropanderivat sollte dann durch selektive Reduktion in das Chlorcyclopropanderivat überführt werden.

Das für die Reaktion benötigte Chlordiidmethan ist kommerziell nicht erhältlich und musste deshalb selbst hergestellt werden. In der Literatur wurden zwei unterschiedliche Synthesevorschriften gefunden. Nach der ersten^[115] erhitzt man Chloroform und Ethyliodid in Anwesenheit von Aluminiumchlorid eine Stunde auf 100 °C und anschließend zwei Stunden auf 45-50 °C. Die Ausbeute sollte 32 % an Dichloriodmethan und 26 % an Chlordiidmethan betragen.

Nach der zweiten Synthesevorschrift^[128] erhitzt man eine Mischung aus Chloroform, Triethylbenzylammoniumchlorid, 50 prozentiger Natronlauge und wässriger Natriumiodidlösung unter Rühren 22 Stunden auf 60-70 °C. Man erhält eine Ausbeute von 22 % an Dichloriodmethan und 29 % an Chlordiidmethan.

3.5.4.2 *Darstellung von Dichloriodmethan und Chlorigcarbenaddition an das COT-Dimer 20*

Die Darstellung von Chlordiidmethan über die beiden Reaktionswege wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Zur Reinigung wurden die Rohprodukte mit Natriumhydrogensulfidlösung gewaschen und anschließend destilliert. Man erhielt eine rotbraune bzw. rote Flüssigkeit. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte jedoch eine Verunreinigung der Produkte beider Synthesewege mit Dichloriodmethan

(7.00 ppm), Iodoform (4.97 ppm) und Diiodmethan (3.88 ppm). Um das Chlordiiodmethan weiter zu reinigen wurde es eingefroren und mit einer Pasteurpipette von flüssigen Verunreinigungen befreit. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der so gereinigten Verbindungen waren die Signale der Verunreinigungen nun sehr klein und hatten kein nennenswertes Integral. Die Ausbeuten der beiden Reaktionen waren sehr unterschiedlich. Die erste Synthese lieferte nur 8 %, die zweite hingegen 55 %.

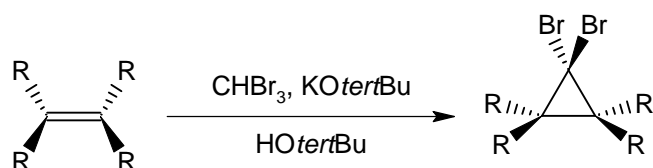
Zur Darstellung des Chloriodcarbenadduktes an **20** wurde sowohl die Synthese nach Mathias und Weyerstahl als auch eine einfache Modifikation der Mąkosza-Reaktion (ohne Dichlormethan) nach Schröder^[124] durchgeführt. Bei beiden Reaktionen wurde nach der Aufarbeitung ausschließlich das COT-Dimer (**20**) zurückgewonnen.

3.5.5 Dibromcarbenaddition

3.5.5.1 Allgemeines

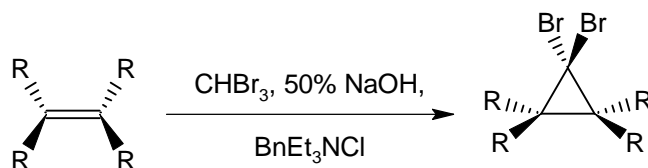
Das klassische Doering-Hoffmann-Verfahren^[129, 130] zur Darstellung von 1,1-Dibrompropanderivaten besteht im Zutropfen einer Bromoformlösung zu einer auf -5 bis -20 °C gekühlten Suspension von Kalium-*tert*-butanolat in der Lösung des Substrates.

Diese Methode wird häufig angewandt, obwohl die Phasentransferkatalysmethode in Bezug auf die Ausbeute überlegen ist.^[131]



Schema 45: Doering-Hoffmann-Verfahren zur Synthese von 1,1-Dibromcyclopropan-derivaten.

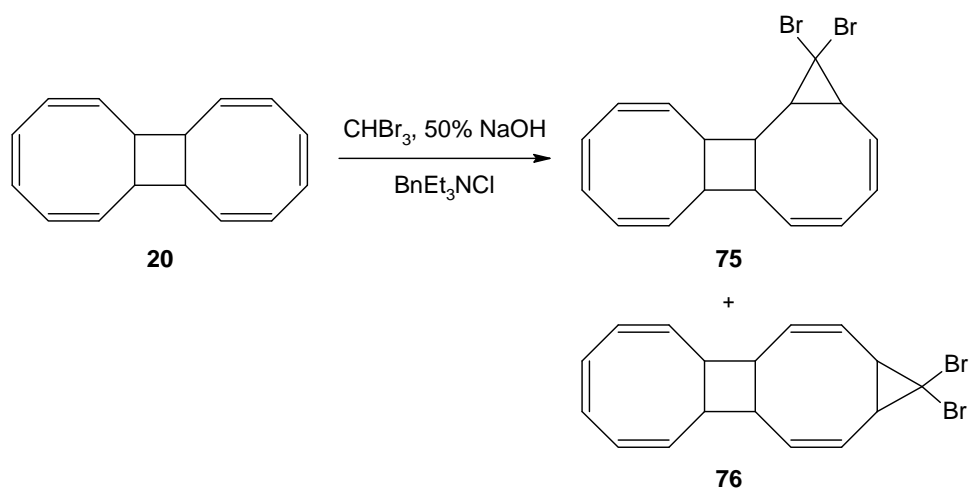
Die phasentransferkatalytische Erzeugung von Dibromcarbenen erfolgt prinzipiell ähnlich der von Dichlorcarbenen. Beachtet werden muss hier jedoch, dass es eine Reihe von Nebenreaktionen gibt, die je nach Olefin mehr oder weniger stark zum Tragen kommen. Dementsprechend finden sich sehr viele unterschiedliche Reaktionsbedingungen in der Literatur.^[131, 132]



Schema 46: Die Synthese von 1,1-Dibromcyclopropanderivaten unter Phasentransferbedingungen.

3.5.5.2 Dibromcarbenaddition an das COT-Dimer 20

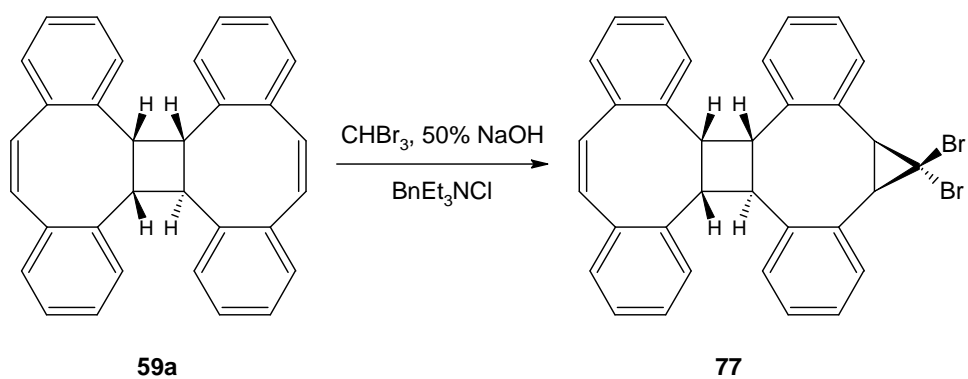
Die Dibromcarbenaddition an **20** ist in der Literatur bekannt und wurde nach einer Synthesevorschrift von Schröder *et al.*^[124] durchgeführt. Eine Mischung aus COT-Dimer (**20**), Bromoform, 50 proz. Natronlauge und Benzyltriethylammoniumchlorid wurde 30 min unter Eiskühlung und dann 70 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch säulenchromatographisch getrennt. Die Ausbeuten wurden im Vergleich zur Literatur verbessert. Man erhielt 26 % an **75** (Lit.^[124]: 15 %) und 19 % an **76** (Lit.^[124]: 5 %).



Schema 47: Die Synthese von **75** und **76** unter Phasentransferbedingungen.

3.5.5.3 Dibromcarbenaddition an das C_1 -Dibenzo-COT-Dimer (**59a**)

Die Reaktion wurde ähnlich der Dichlorcarbenaddition an das C_1 -Dibenzo-COT-Dimer (**59a**) durchgeführt. Eine Mischung aus (**59a**), Bromoform, 50 proz. Natronlauge und Benzyltriethylammoniumchlorid wurde 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das erhaltene Rohprodukt zeigte per DC-Kontrolle neben einem neu entstandenen Hauptspot eine Reihe weiterer Verunreinigungen. Nach wässriger Aufarbeitung und Reinigung mittels präparativer HPLC erhielt man **77** in 38 prozentiger Ausbeute.



Schema 48: Dibromcarbenaddition an das C_1 -Dibenzo-COT-Dimer (**59a**).

Auch hier wurde nur ein Isomer und kein Produkt einer zweifachen Addition gefunden. Die Kristallisationsversuche scheiterten auch bei dieser Verbindung. Abschließend lässt sich sagen, dass die Dichlorcarbenaddition an das C₁-Dibenzo-COT-Dimer (**59a**) eindeutig das bessere Ergebnis brachte. Die Ausbeute war höher und die Reinigung unkomplizierter, da bei der Reaktion weniger Nebenprodukte entstanden.

3.5.6 Reduktion der Dihalogencarbenaddukte zu den Monohalogencyclopropan-derivaten

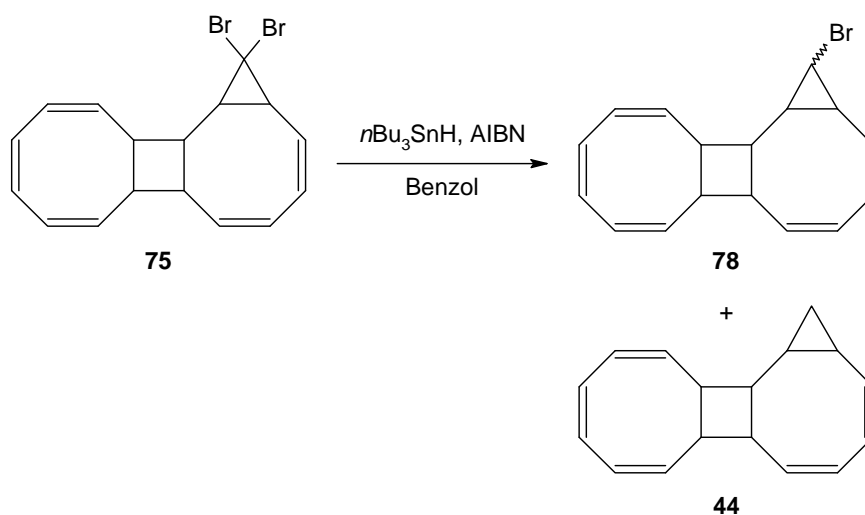
3.5.6.1 Allgemeines

Für die Reduktion von Alkylhalogeniden existiert eine breite Auswahl an synthetischen Möglichkeiten. Eine viel beschriebene Methode ist die radikalische Dehalogenierung mit Stannanen (R₃SnH), Silanen (R₃SiH) oder Germanen (R₃GeH).^[133, 134] Sie verläuft über einen Radikalkettenmechanismus und wird durch die üblichen Initiatoren (Azobisisobutyronitril (AIBN), UV-Licht oder einfach durch Erhitzen) gestartet. Man kann Alkylchloride, -bromide und -iodide einsetzen wobei die Reaktionsgeschwindigkeit von den Chloriden zu den Iodiden sehr stark ansteigt.

3.5.6.2 Reduktion der Dibromcarbenaddukte **75** und **76** des COT-Dimers **20**

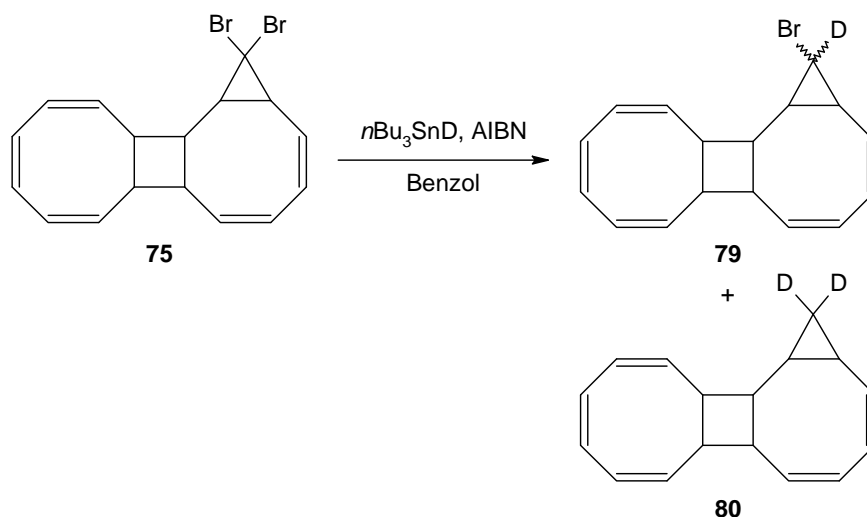
Die Reduktion von **75** zu **78** und **44** wurde von Schröder *et al.*^[59] bereits durchgeführt. Eine Lösung aus **75**, Tri-*n*-butylzinnhydrid und AIBN in Benzol wurde auf 70 °C erhitzt und alle zwei bis drei Stunden wurde eine Spatelspitze AIBN zugegeben. Bei der Ausbeuteoptimierung an **78** mussten zwei Dinge beachtet werden: Bei zu langer Reaktionsdauer würde die zweifache Reduktion begünstigt und bei zu kurzer wäre noch **75** in der Reaktionsmischung, was die Aufarbeitung erheblich erschwerte.

Durch ständige DC-Kontrolle konnte der optimale Zeitpunkt zum Abbruch der Reaktion bestimmt werden. Dieser trat etwa nach sechseinhalb Stunden ein. Die Abtrennung des Stannans lässt sich mittels Säulenchromatographie einfach bewerkstelligen. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute an **78** auf 52 % erhöht werden, die Ausbeute an **44** betrug 37 %. Es wurden beide Isomere von **78** erhalten, die nicht getrennt werden konnten, was für den weiteren Reaktionsverlauf irrelevant war, da die Reaktivität beider vergleichbar ist. Ihr Verhältnis ließ sich durch $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen zu 79:21 bestimmen.



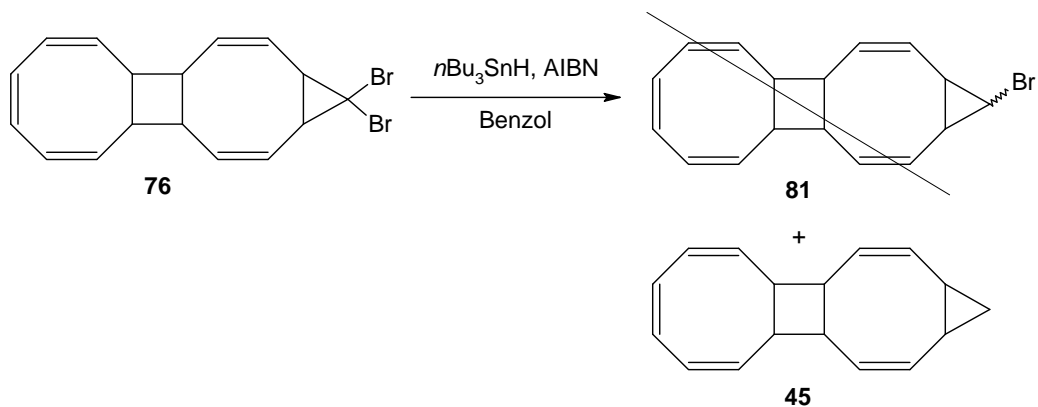
Schema 49: Radikalische Dehalogenierung von **75** mit Tri-*n*-butylzinnhydrid zu **78** und **44**.

Neben **78** und **44** wurden aus **75** auch die deuterierten Verbindungen **79** und **80** hergestellt. Die Synthese ist analog zu der oben beschriebenen mit Tri-*n*-butylzinndeuterid durchzuführen. Man erhielt **80** in 8 % und **79** in 36 % Ausbeute. Das Verhältnis der beiden Isomere von **79** wurde zu 81:19 bestimmt. Das Isotopenverhältnis (D:H) beider Isomere von **79** konnte aufgrund von Signalüberschneidung nicht bestimmt werden, das von **80** betrug 94:6.



Schema 50: Radikalische Dehalogenierung von **75** mit Tri-*n*-butylzinndeuterid zu **79** und **80**.

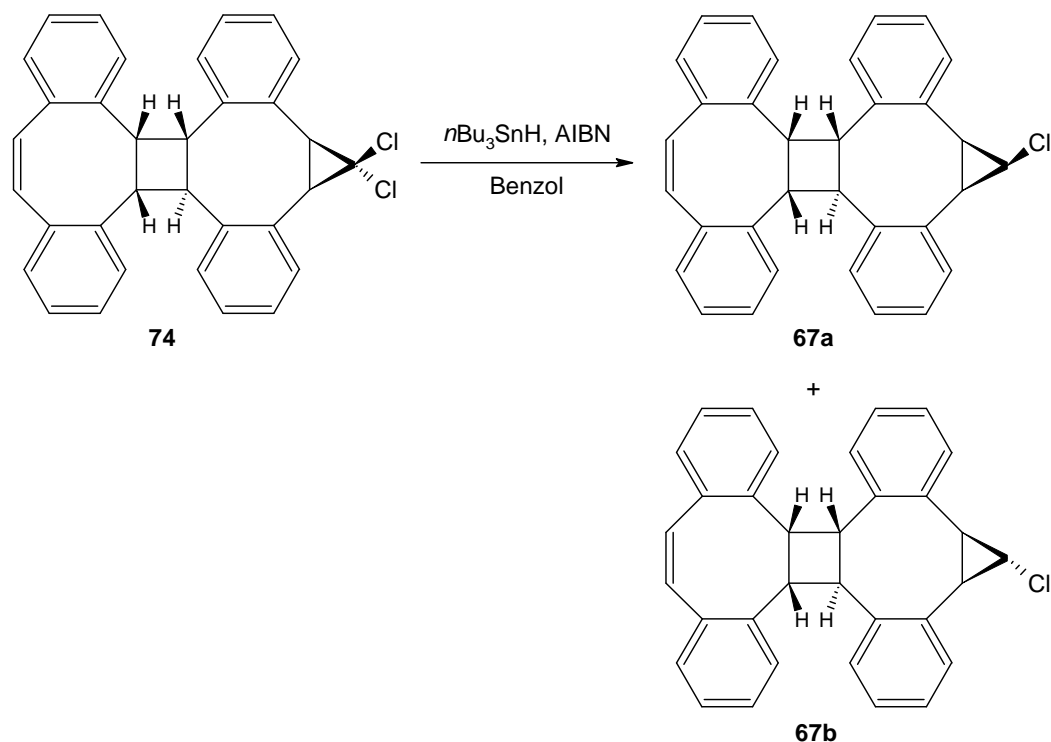
Entsprechend sollte auch die Dehalogenierung von **76** zu **81** und **45** durchgeführt werden. Bei der Charakterisierung der Reaktionsprodukte stellte man jedoch fest, dass **45** in geringer Ausbeute (15 %), aber **81** nicht entstanden war. Auch bei erneuter Durchführung konnte **81** nicht erhalten werden. Man fand ferner Pentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{16,18}]octadeca-6,8,12-trien und Pentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{12,14}]-octadeca-6,8,17-trien. Deren Ausgangsverbindungen (Bis(dibromcarben)addukte an **20**) müssen als geringe, nicht abtrennbare Verunreinigung von **76** im Reaktionsgemisch vorgelegen haben, die aufgrund ihres geringen Gehaltes per NMR nicht nachzuweisen waren.



Schema 51: Radikalische Dehalogenierung von 76 mit Tri-*n*-butylzinnhydrid zu 45. 81 konnte aus dem Reaktionsgemisch nicht isoliert werden.

3.5.6.3 Reduktion des Dichlorcarbenadduktes 74 des *C*₁-Dibenzo-COT-Dimers (59a)

Eine Lösung aus 74, Tri-*n*-butylzinnhydrid und AIBN in Benzol wurde auf 70 °C erhitzt. Die besten Ergebnisse wurden erzielt, wenn nach 0,5, 1,5, 3,5 und 5 Stunden eine Spatelspitze AIBN zugegeben wurde und die Reaktionsdauer auf 6,5 Stunden begrenzt wurde. Die DC-Kontrolle zeigte zwei neu entstandene Spots, das Produktgemisch wurde mittels Säulenchromatographie getrennt. Das Ergebnis der Charakterisierung der Substanzen war unerwartet. Die vollständig reduzierte Verbindung war nicht entstanden, statt dessen die beiden möglichen Isomere der Monochlorverbindung 67a und 67b, die chromatographisch getrennt werden konnten. Sie konnten in Ausbeuten von 48 und 46 % isoliert werden. Eine so hohe Ausbeute ist für diese Reaktion untypisch, konnte aber in zwei weiteren Ansätzen reproduziert werden.



Schema 52: Die Reduktion von **74** liefert die beiden Isomere **67a** und **67b** in sehr hoher Ausbeute.

Von **67b** konnten Kristalle gezüchtet werden, die für die Kristallstrukturanalyse tauglich waren. **67b** kristallisiert in der Raumgruppe $Pbcn$, das Kristallsystem ist orthorhombisch. Im Kristallgitter ist pro Molekül **67b** ein Molekül Dichlormethan eingelagert, das in der Kristallstruktur fehlgeordnet ist. Zu erkennen ist dies auch anhand der NMR-Spektren. Das Dichlormethan lässt sich jedoch durch längeres Evakuieren restlos entfernen. Anhand der Kristallstruktur von **67b** kann nun eindeutig gesagt werden, dass die Dichlorcarbenaddition an das C_1 -Dibenzo-COT-Dimer (**59a**) ausschließlich an der stilbenartigen Doppelbindung im verdrillten Cyclooctanring erfolgt. Die Doppelbindung im wannenförmigen Cyclooctanring ist durch die Benzolringe sterisch besser abgeschirmt.

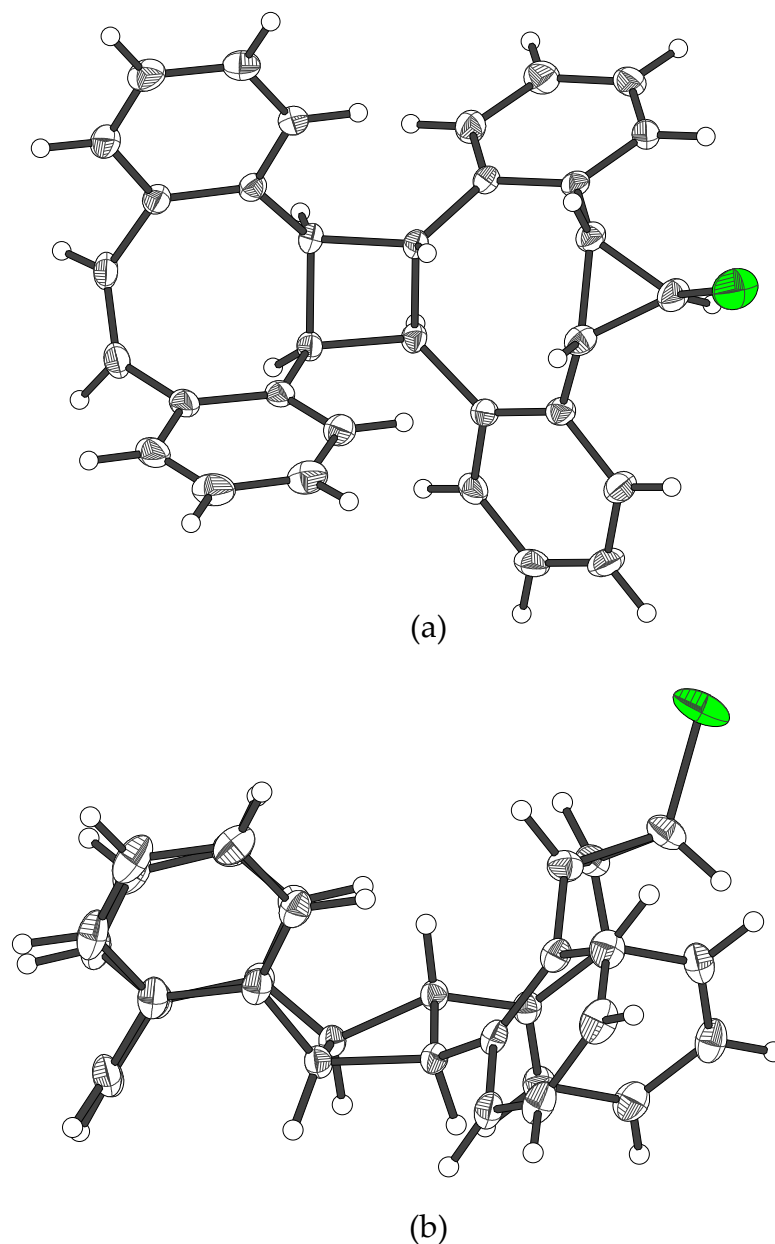
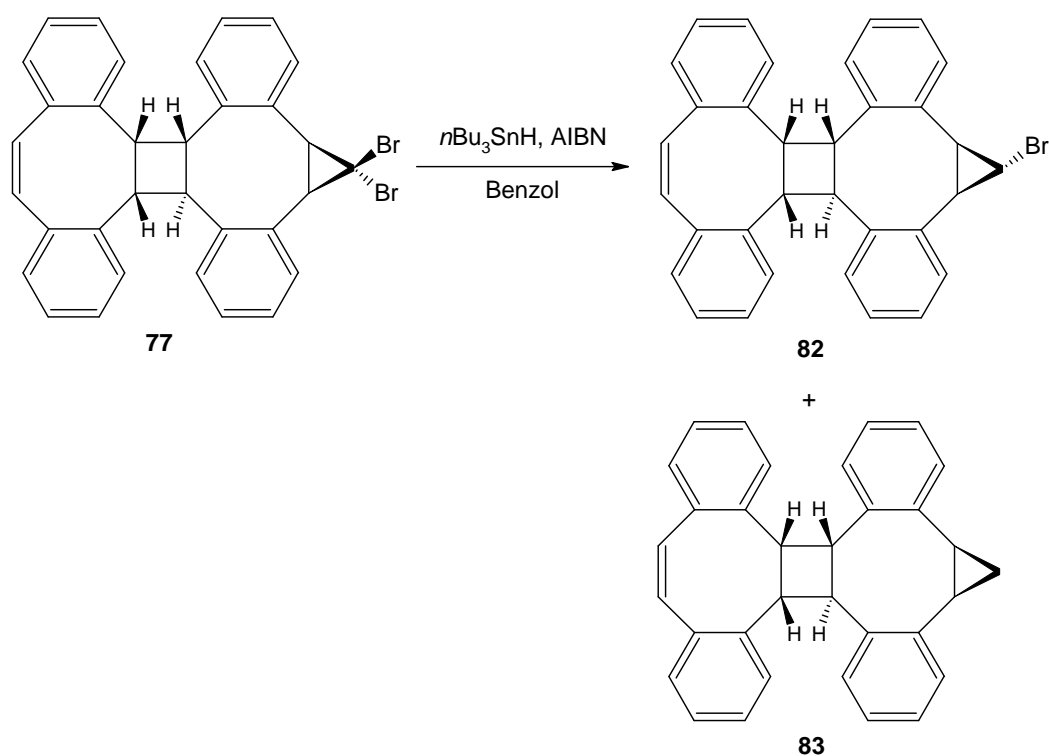


Abbildung 31: ORTEP-Diagramm der Kristallstruktur von **67b**. (a) Sicht auf den Cyclobutanring, (b) Sicht seitlich auf den Cyclopropanring. Das Dichlormethanmolekül ist zur besseren Übersicht nicht mit abgebildet. Die thermischen Elipsoide sind auf 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit skaliert.

3.5.6.4 Reduktion des Dibromcarbenadduktes **77** des C_1 -Dibenzo-COT-Dimers (**59a**)

Die Reaktion wurde analog zu der Reduktion des Dichlorcarbenadduktes **74** durchgeführt. Die Ergebnisse waren jedoch sehr unterschiedlich. Das

Produktgemisch zeigte sehr viele Verunreinigungen. Aufgrund der sehr schlechten Trennbarkeit des Produktgemisches konnten nur analytische Mengen sauberer Substanzen erhalten werden. Die Identität der Produkte konnte jedoch eindeutig mittels NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Es wurde neben der vollständig reduzierten Verbindung **83** nur eines der beiden Monobromisomere **82** erhalten. Die Konfiguration von **82** konnte durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (**82** und **67b**) aufgeklärt werden.



Schema 53: Die Reduktion von **77** liefert nur eines der Monobromisomere **82** und die vollständig reduzierte Verbindung **83**, beide jedoch nur in analytischen Mengen.

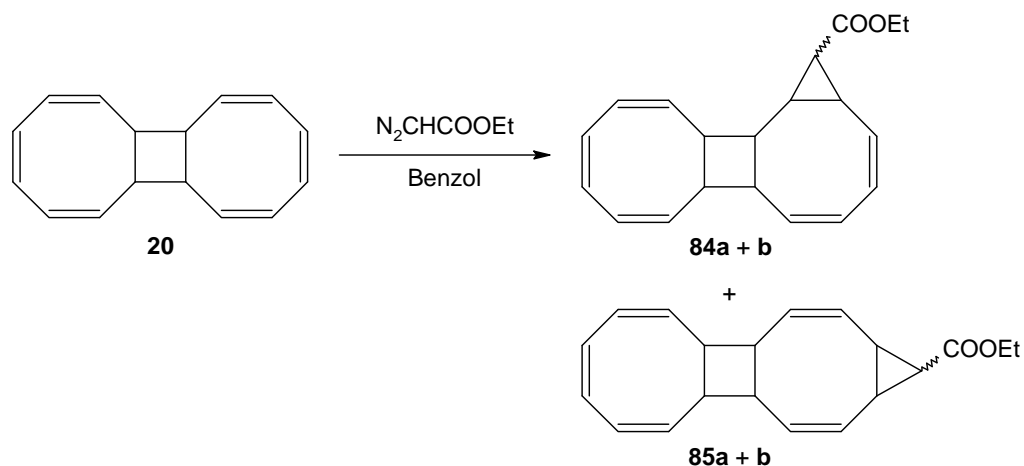
3.5.7 Ethoxycarbonylcarbenaddition

3.5.7.1 Allgemeines

Als Quelle für Carbene kommen außer der α -Eliminierung von Halogenalkanen auch andere Carbenbildungsreaktionen wie die Zersetzung von aliphatischen Diazoverbindungen in Frage. α -Diazocarbonsäureester sind die mit Abstand wichtigsten Edukte zur Erzeugung von Alkoxycarbonylcarbenen. Die Stickstoffabspaltung kann thermisch, photochemisch oder Übergangsmetallkatalysiert erfolgen. In den beiden ersten Fällen können freie Carbene erzeugt werden, im dritten entstehen überwiegend Carbenoide (Übergangsmetall-Carben-Komplexe) als reaktive Zwischenstufe, die mit Olefinen zu Cyclopropanderivaten reagieren.^[135, 136]

3.5.7.2 Ethoxycarbonylcarbenaddition an das COT-Dimer **20** und anschließende Verseifung der Addukte

Die Ethoxycarbonylcarbenaddition an **20** ist in der Literatur bekannt und wurde nach einer Synthesevorschrift von Schröder *et al.*^[124] durchgeführt. Dazu wurde Diazoessigsäureethylester zu einer auf 100 °C erwärmten Mischung aus **20** und Kupferpulver gegeben. Man erhielt vier isomere Produkte, **84a** und **84b** konnten getrennt werden, **85a** und **85b** lagen in einem untrennbaren Gemisch vor. Die Ausbeuten konnten im Vergleich zur Literatur deutlich verbessert werden.



Schema 54: Die Synthese von **84a**, **84b**, **85a** und **85b** durch Ethoxycarbonylcarbenaddition an **20**.

Alle vier Ethoxycarbonylcarbenaddukte an **20** ließen sich recht einfach durch Behandlung mit Natriumhydroxid zu den entsprechenden Säuren **22** und **23** verseifen. **84a** und **84b** lieferten Ausbeuten von 93 und 94 %. Bei der Umsetzung des Gemisches aus **85a** und **85b** stellte man fest, dass nur die *exo*-Carbonsäure **22a** isoliert werden konnte. Dass der *endo*-Ester **85b** nicht umgesetzt wurde, ist unwahrscheinlich, denkbar wäre, dass die *endo*-Carbonsäure **22b** eine höhere Löslichkeit hat und so bei der Reinigung durch zweimalige Kristallisation verloren ging.

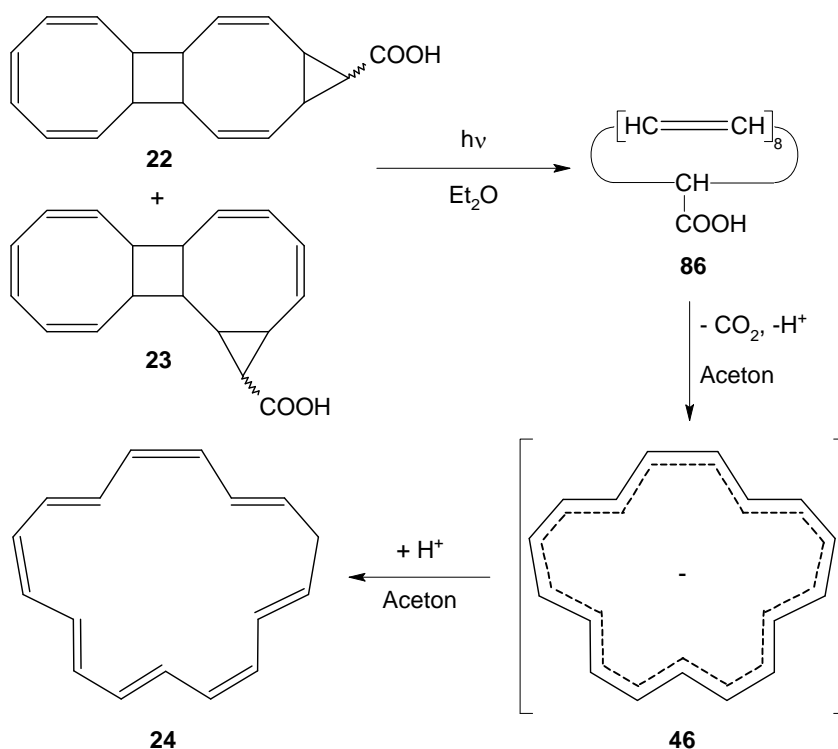
3.5.8 Darstellung des [17]Annulens **24** aus den Carbonsäuren **22a**, **23a** und **23b**

Die drei Carbonsäuren **22a**, **23a** und **23b** konnten recht einfach zum [17]Annulen **24** umgesetzt werden.^[124] Dazu wurden **22a**, **23a** oder **23b** (alle drei Verbindungen liefern die gleichen Produkte) in etherischer Lösung in einer Spezialapparatur bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Quecksilberniederdrucklampe (15 W) zweieinhalb Stunden bestrahlt. Es entstanden mehrere Isomere der Cycloheptadecaocäen-17-

carbonsäure **86**. Diese sind sehr sauerstoffempfindlich und ließen sich nicht voneinander trennen.

Nach Entfernen des Ethers wurde das Reaktionsgemisch in trockenem, sauerstofffreiem Aceton aufgenommen und drei Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Aceton wurde entfernt und das zurückbleibende Öl an Kieselgel unter Sauerstoffausschluss chromatographiert. Man erhielt rote Kristalle von Cycloheptadecaocetaen (**24**), denen nur geringe flüssige Anteile anderer Isomere anhafteten.

Bei der Decarboxylierung der Cycloheptadecaocetaen-17-carbonsäure **86** in Aceton wird intermediär das [17]Annulenion (**46**) gebildet. Schröder *et al.* konnten durch qualitative UV-spektroskopische Verfolgung beweisen, dass dieses in geringen Konzentrationen während der Reaktion vorliegt.^[137]



Schema 55: Photolyse und anschließende Decarboxylierung der Carbonsäuren **22** und **23** führten über das [17]Annulenion (**46**) zum [17]Annulen (**24**).

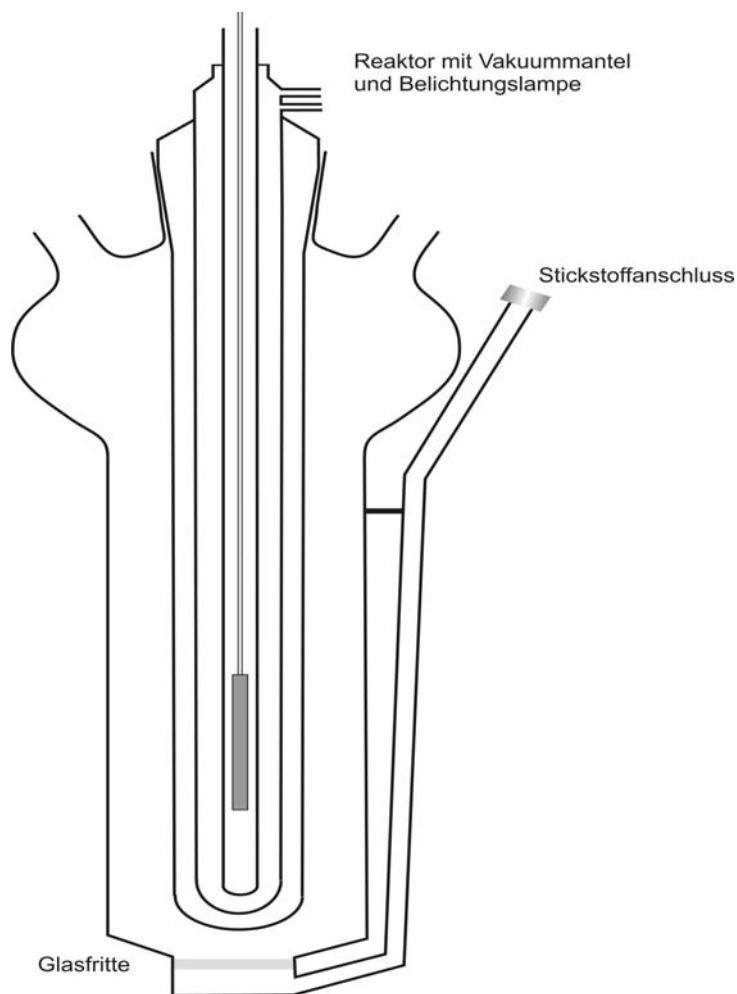


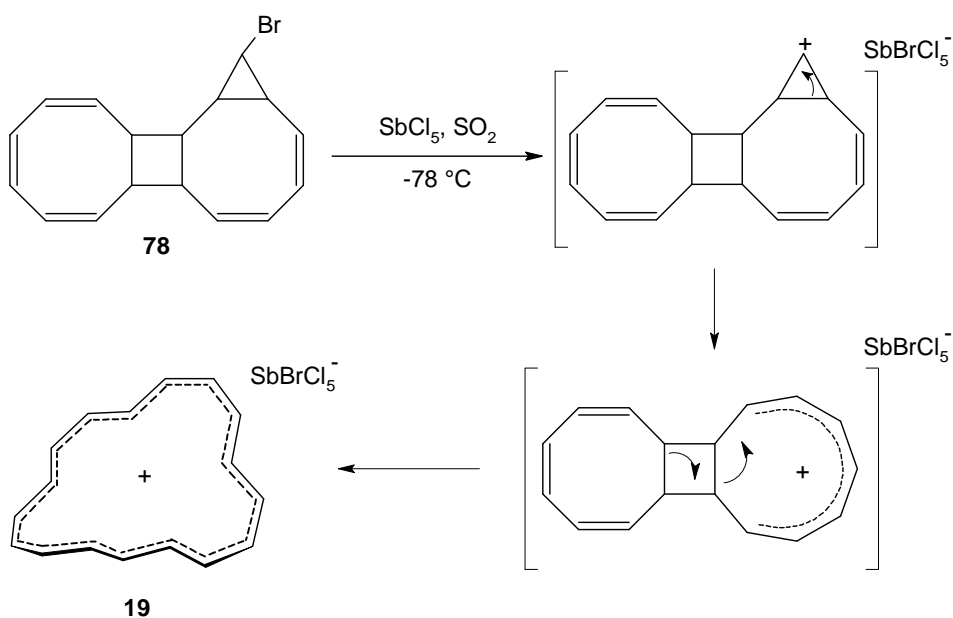
Abbildung 32: Die verwendete Photoapparatur ist mit einem Reaktor aus Quarzglas für die Belichtungslampe ausgestattet, der von einem Vakuummantel umgeben ist. Dadurch sind Belichtungen bei tiefen Temperaturen möglich.

3.6 Ionisierungsexperimente

In der Literatur ist eine Reihe von aromatischen, geladenen Ringen bekannt. Beispiele hierfür wären das Cyclopropenylkation, das Cycloheptatrienylkation (Tropyliumion) oder das Cyclopentadienylanion. Elektronenschiebende Substituenten erhöhen die Stabilität der Kationen und elektronenziehende die der Anionen, Phenyl- oder andere voluminöse Substituenten stabilisieren sowohl Anionen als auch Kationen. Das 1,2,3-Tri-*tert*-butylcyclopropenylkation ist so stabil, dass das Perchloratsalz aus Wasser umkristallisiert werden kann.^[138] Die Bildung von

Kationen durch Abstraktion von Halogenidionen durch Antimonpentachlorid und -fluorid stellt eine gängige Methode dar. Beispielsweise wurde das Pentachlorcyclopentadienylkation aus Hexachlorcyclopentadien durch Abstraktion eines Chloridions mittels Antimonpentafluorid hergestellt.^[139] Auch die Abstraktion des Halogenids durch Silberionen unter Bildung des sehr schwer löslichen Silbersalzes ist eine denkbare Reaktion. Folglich sollte es möglich sein, das [17]Annulenkation (**19**) auf diese Methode herzustellen, wenn der C₁₇-Grundkörper schon besteht.

Mit den Monohalogen-carbenaddukten von **20** und dem C₁-Dibenzo-COT-Dimer (**59a**) wurden verschiedene Ionisierungsexperimente durchgeführt. Ziel dieser Versuche war es, das Halogenid zu abstrahieren und so ein Kation zu erzeugen. Quantenmechanische Rechnungen ergaben, dass das tetracyclische Ringsystem nach Ionisierung des Dreirings mit sehr niedrigen Aktivierungsbarrieren „reißverschlussähnlich“ zum monocyclischen, laut theoretischen Rechnungen möbiustopologischen [17]Annulenkation (**19**) öffnet.^[140]

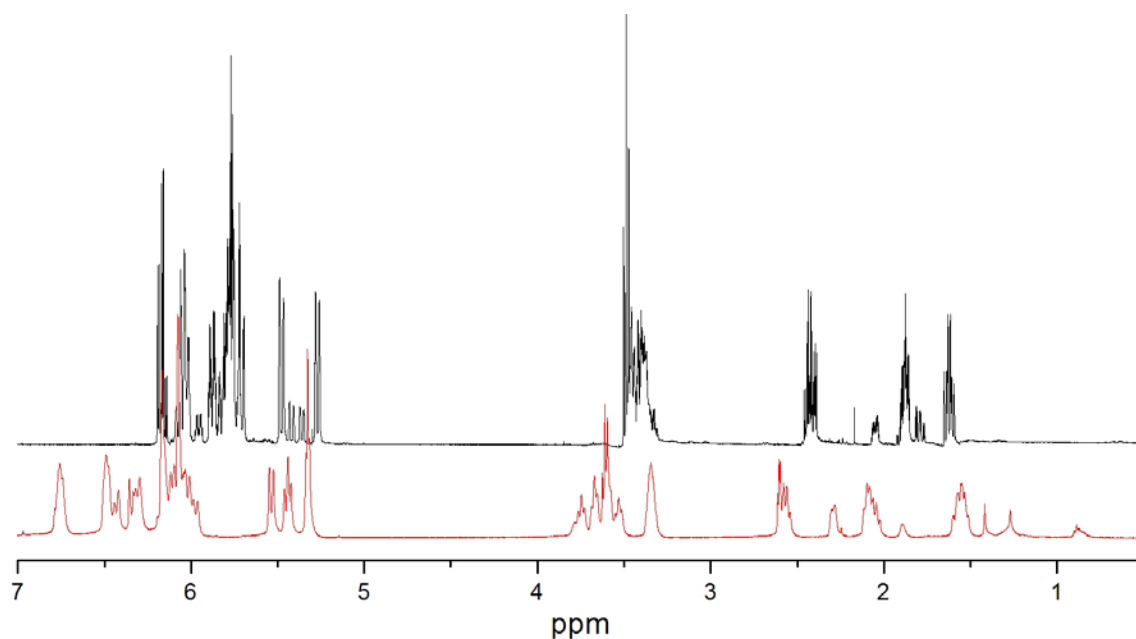


Schema 56: Die Bildung des [17]Annulenkations (**19**) aus dem Tetracyclus **78** durch Halogenidabstraktion.

Der Nachweis der Kationen sollte durch Tieftemperatur-NMR-Experimente und Abfangreaktionen erbracht werden.

3.6.1 Ionisierung von 78 mit Silberhexafluoroantimonat und Silberhexafluorophosphat

In einem NMR-Röhrchen wurde unter Sauerstoffausschluss 78 in trockenem, sauerstofffreiem Deuterodichlormethan gelöst und bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer äquimolaren Menge an Silberhexafluoroantimonat bzw. Silberhexafluorophosphat, gelöst in trockenem, sauerstofffreiem Deuterodichlormethan, versetzt. Nach der Zugabe wurde das Röhrchen mit einem Knallgasbrenner unter Sauerstoffausschluss abgeschmolzen. Anschließend wurden ^1H -NMR-Spektren der Lösung in $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten zwischen $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgenommen. Es wurden drei wesentliche Veränderungen im Vergleich zu den Spektren der Ausgangsverbindung beobachtet. Die Signale waren nach der Behandlung tieffeldverschoben. Bei dem eingesetzten Material handelte es sich um eine Mischung der beiden nicht trennbaren „Bromcyclopropanisomere“ 78, die im Verhältnis von 79:21 zueinander vorliegen. Durch die Behandlung verändert sich das Verhältnis zu 71:29. Die Signallage und -form des CHBr-Protons wandelte sich. Das stärker vertretene Isomer zeigte ein Triplett bei 3.50 ppm mit einer Kopplungskonstante von 3.5 Hz . Nach der Behandlung war das Signal hochfeldverschoben zu 3.35 ppm und ein Multiplett. Bedingt wurde dies durch die Komplexbildung des Bromids durch das Silbersalz, das jedoch nicht befähigt ist, die Kohlenstoff-Brom-Bindung vollständig zu brechen. Zusammenfassend kann man sagen, dass das Grundgerüst der Ausgangsverbindung erhalten blieb.



Spektrum 5: ^1H -NMR-Spektren von **78** vor (schwarz) und nach (rot) der Behandlung mit Silberhexafluorophosphat (500 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K, TMS).

Ähnliche Beobachtungen machte Yakali bei der Umsetzung von 9-Chlorbicyclo[6.1.0]nonatrien (**26**) mit Silbertetrafluoroborat in THF oder Aceton.^[141] Es bildete sich eine Mischung des *syn*- und *anti*-Isomers, mit einer Anreicherung des *anti*-Isomers. Auch Brookhart *et al.* führten Studien bezüglich der Epimerisierung von Bicyclo[6.1.0]nonatrienen durch.^[121]

3.6.2 Ionisierung von **78** mit Silbercarboranen

In einem Kooperationsprojekt mit Prof. Reed, University of California, sollte die Ionisierung mit Silbercarboranen untersucht werden. Diese besitzen hervorragende Eigenschaften, um Carbokationen zu stabilisieren. So konnten einfache Alkylcarbokationen wie das *tert*-Butylkation mit inerten Carborananionen in Form stabiler Salze bei Raumtemperatur isoliert werden.^[142] Ihre Nucleophilie ist so schwach, dass sie als Gegenionen keine kovalenten Bindungen ausbilden können. Darüber hinaus haben sie eine extrem schwache Basizität (die konjugierte Säure

$\text{H}(\text{CHB}_{11}\text{HX}_6)$ ist stärker sauer als die stärksten Sauerstoffsäuren wie HFSO_3 oder $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ^[143, 144] und können so das Kation nicht deprotonieren.

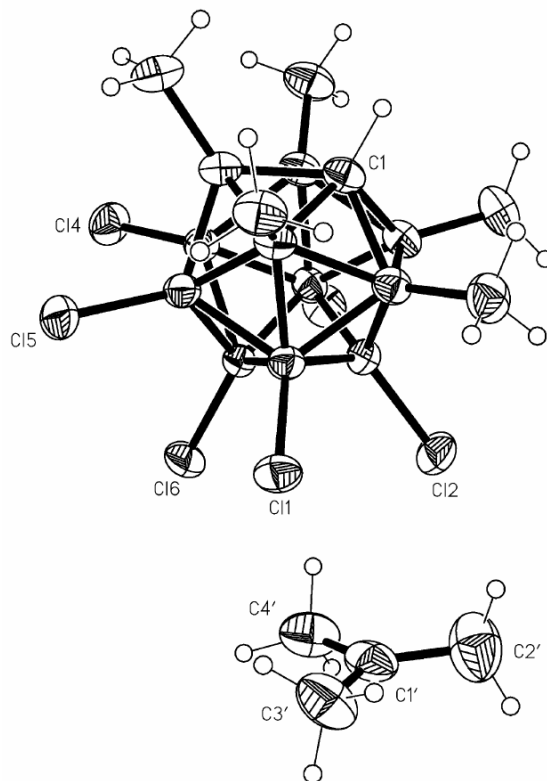
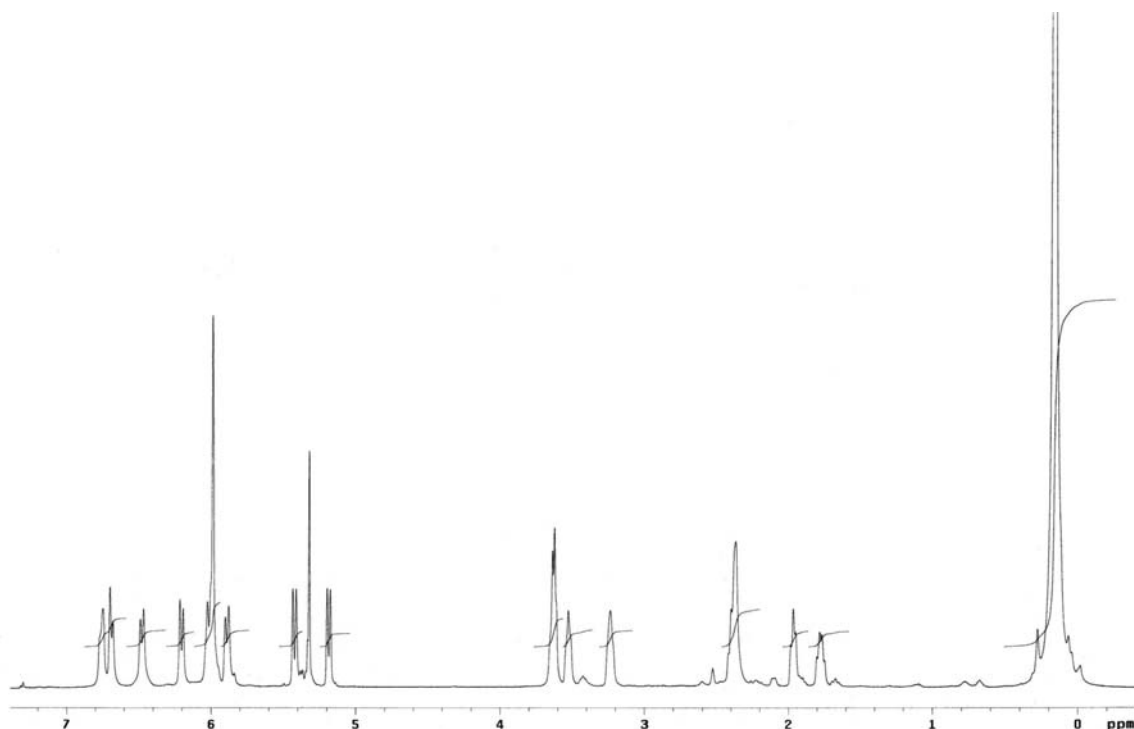


Abbildung 33: Bei der Reaktion von *n*-Butan mit dem Hexachlorcarboranreagenz $\text{CH}_3(\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Cl}_6)$ in Dichlormethan bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ entsteht das *tert*-Butylkationsalz, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde.^[142]

78 wurde mit dem Silbercarboran $\text{Ag}(\text{CHB}_{11}\text{Me}_5\text{Br}_6)$ in Deuterodichlormethan bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ behandelt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte jedoch keine wesentlichen Veränderungen. Der geringe Tieffeldshift der Signale der Cyclopropanprotonen deutet darauf hin, dass entweder das Silberion an das Bromid koordiniert oder dass das Bromid gegen das Carboran ausgetauscht wurde.

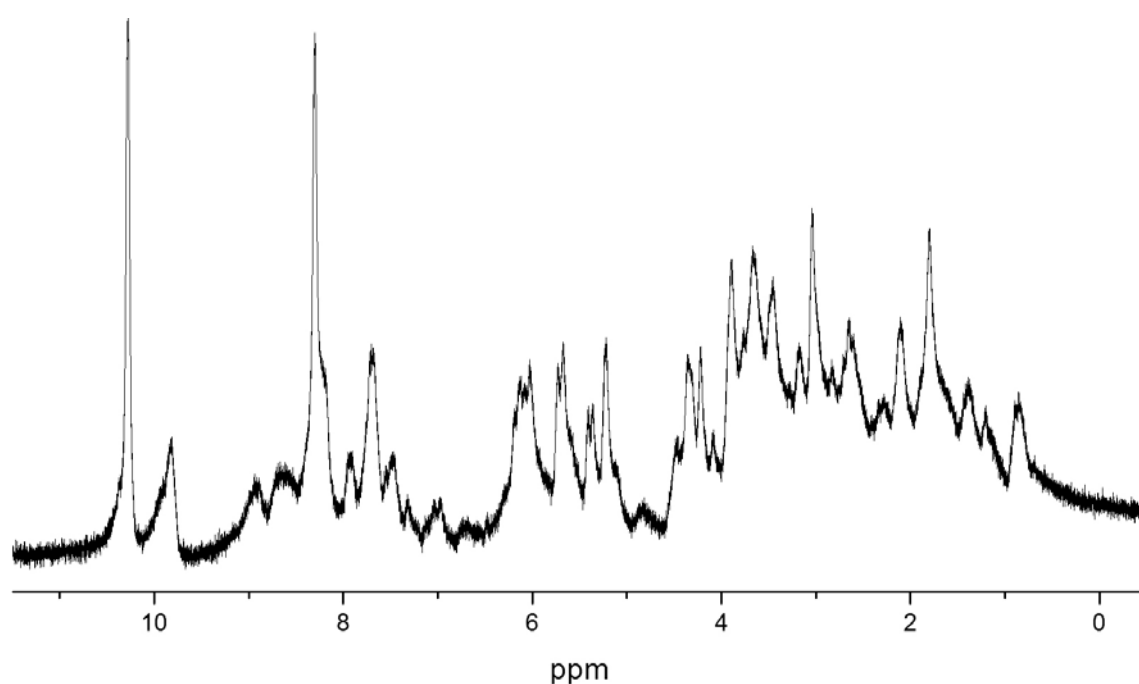


Spektrum 6: ^1H -NMR-Spektrum von **78** nach Behandlung mit dem Silbercarboran. Die Peaks bei 0.18 und 2.4 ppm stammen von dem Carborananion (CD_2Cl_2 , 193 K, TMS).

3.6.3 Ionisierung von **78** mit Antimonpentachlorid oder -fluorid in flüssigem Schwefeldioxid oder Sulfurylchloridfluorid

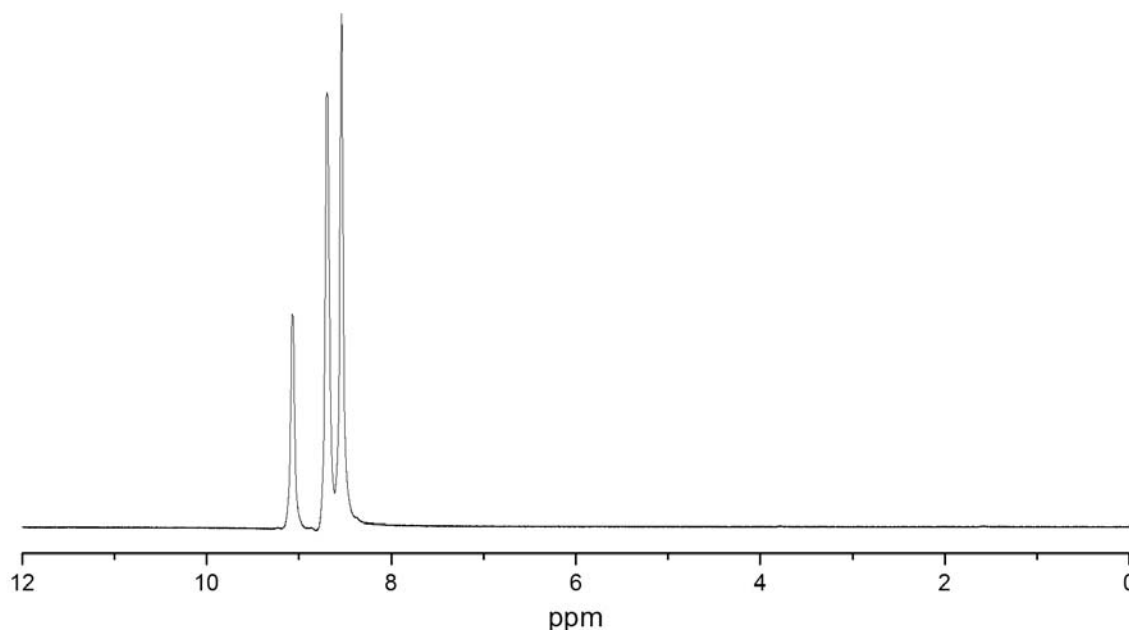
In einem NMR-Röhrchen wurden unter Sauerstoffausschluss zu **78** 0.6 mL Schwefeldioxid kondensiert bzw. Sulfurylchloridfluorid gegeben. Nach vollständigem Lösen von **78** unter leichtem Schwenken wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ Antimonpentachlorid bzw. -fluorid zugegeben. Die vorher nahezu farblosen Lösungen färbten sich schlagartig tief rot. Nach Zugabe wurden die Röhrchen unter Sauerstoffausschluss abgeschmolzen. In den Röhrchen befanden sich abgeschmolzene, mit Deuterodichlormethan gefüllte Kapillarröhrchen als externer Standard. Anschließend wurden ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Lösungen bei $-60\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die ^1H -NMR-Spektren zeigten eine Reihe von Signalen im Bereich von 10 bis 0.4 ppm, in den ^{13}C -NMR-Spektren erscheinen keine Signale. Die Deutung der Ergebnisse ist schwierig. Die theoretisch errechneten Spektren des stabilsten

Isomers des [17]Annulenkations haben diskrete Werte, von denen man allerdings annehmen kann, dass sie wegen der hohen konformativen und konfigurativen Flexibilität des Ringsystems selbst bei tiefen Temperaturen mitteln sollten. Es ist jedoch sehr wahrscheinlich, dass mehrere Isomere im Gleichgewicht miteinander vorliegen und das ^1H -NMR-Spektrum deshalb so „unübersichtlich“ ist. Das Fehlen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum kann durch die schnelle Isomerisierung hervorgerufen werden.



Spektrum 7: ^1H -NMR-Spektrum des Ionisierungsproduktes von **78** mit Antimonpentachlorid (200 MHz, SO_2 , 213 K, CD_2Cl_2 ext.).

Zur Validierung der Methode wurde die Reaktion von Tritylchlorid mit Antimonpentachlorid in Schwefeldioxid unter exakt gleichen Bedingungen durchgeführt. Das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte ausschließlich die für das Tritylkation zu erwartenden Signale.



Spektrum 8: ^1H -NMR-Spektrum des Trityliumkations, das aus Tritylchlorid und Antimonpentachlorid in flüssigem Schwefeldioxid hergestellt wurde (500 MHz, SO_2 , 253 K).

3.6.4 Ionisierung vom [17]Annulen (**24**) durch Hydridabstraktion mit Tritylium- oder Tropyliumtetrafluoroborat.

Lambert *et al.* berichteten über die Synthese des Pentamethylcyclopentadienylkations aus Pentamethylcyclopentadien und Trityltetrakis(pentafluorphenyl)borat.^[145]

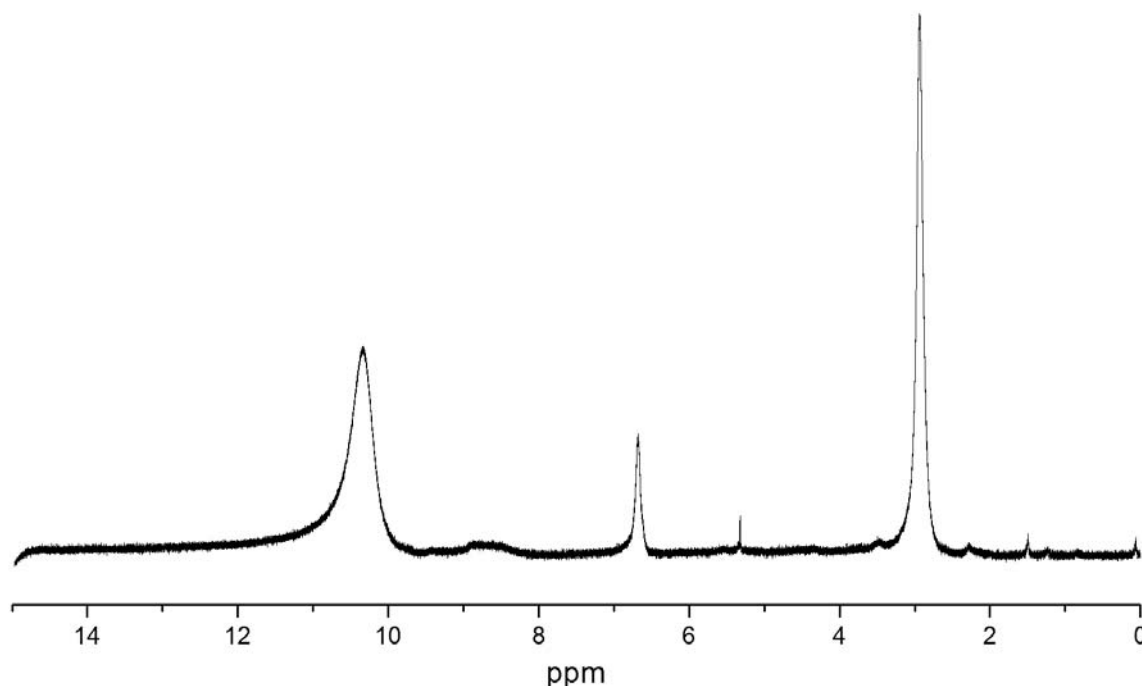
Wenn man zu einer Lösung von Cycloheptatrien in Dichlormethan eine äquimolare Menge Trityliumtetrafluoroborat gibt, entsteht Triphenylmethan und das Tropyliumtetrafluoroborat. Um die Durchführbarkeit der Reaktion zu testen, wurde sie in einem NMR-Röhrchen in Deuteronitromethan durchgeführt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte eindeutig ein positives Ergebnis.

Analog dazu wurde versucht, mit Tritylium- oder Tropyliumtetrafluoroborat ein Hydridion des [17]Annulens (**24**) zu abstrahieren. Dazu wurde **24** unter Sauerstoffausschluss in einem NMR-Röhrchen in trockenem, sauerstofffreiem Deuteronitromethan oder Schwefeldioxid gelöst und mit Tritylium bzw.

Tropyliumtetrafluoroborat versetzt. Die Auswertung der Spektren zeigte jedoch, dass in allen Fällen keine Reaktion stattgefunden hatte.

3.6.5 Ionisierung von **67a** und **67b** mit Antimonpentachlorid in flüssigem Schwefeldioxid

Die Ionisierungen von **67a** und **67b** erfolgten analog der Durchführung von den Versuchen mit **78**. Auch hier wurde die Lösung schlagartig tief rot, als das Antimonpentachlorid zugegeben wurde. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte drei breite Signale bei 10.3, 6.7 und 2.9 ppm, im ^{13}C -NMR waren keine Signale zu beobachten. **67a** und **67b** liefern nach Ionisierung die gleichen Spektren. Auch hier ist die Deutung der Ergebnisse schwierig. Die Signale können nicht eindeutig einer bestimmten Verbindung zugeordnet werden, das einzige, was mit Gewissheit gesagt werden kann, ist, dass die Ausgangsverbindung vollständig umgesetzt wurde.



Spektrum 9: ^1H -NMR-Spektrum des Ionisierungsproduktes von **67a** mit Antimonpentachlorid in Schwefeldioxid (500 MHz, SO_2 , 253 K, CD_2Cl_2 ext.).

3.7 Photoreaktionen

Schröder *et al.* führten mit einer Reihe von Carbenaddukten an das COT-Dimer **20** Photoreaktionen durch.^[124] Bei der Photolyse der Di- und Monobromcarbenaddukte **75** und **78** in Diethylether bei -78 °C stellten sie fest, dass sich nach dem Entfernen des Ethers und Erwärmen auf -20 °C aus dem roten Öl ein ockerfarbener Feststoff abschied. Im Nachhinein geht man davon aus, dass das bei der Reaktion gebildete Brom- bzw. Dibromcycloheptadecaocetaen zum [17]Annulenkation (**19**) dissoziiert, das unter den gegebenen Bedingungen jedoch nicht stabil ist und deshalb polymerisiert.

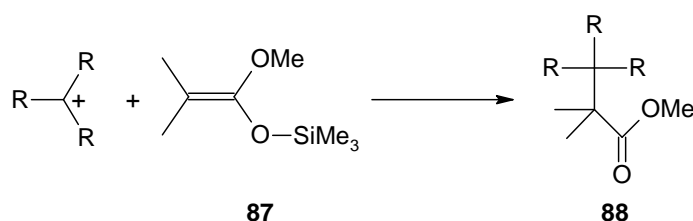
In Pentan, das wesentlich unpolarer als Diethylether ist, sollte das Bromcycloheptadecaocetaen weniger leicht dissoziieren und deshalb unter Umständen isoliert werden können. Um dies zu testen, wurde **78** in der zuvor beschriebenen Belichtungsapparatur (Abb. 32) in Pentan gelöst und bei -78 °C unter Sauerstoffausschluss zwei Stunden mit einer Quecksilberniederdrucklampe (15 W) bestrahlt. Bei der Aufarbeitung musste man jedoch feststellen, dass auch hier das ockerfarbene Polymer beim Erwärmen entstanden war, das mit den vorhandenen Methoden nicht charakterisiert werden konnte.

Darüber hinaus wurden Belichtungsversuche in einem Quarzglas-NMR-Röhrchen durchgeführt. **78** wurde in Schwefeldioxid gelöst und zwei Stunden mit der Quecksilberniederdrucklampe (15 W) bei -65 °C bestrahlt. Zur besseren Durchmischung der Probe wurde eine fein ausgezogene Kapillare in das Röhrchen eingeführt, durch die ein leichter Stickstoffstrom geleitet wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigte keine Veränderung. Auch nach weiteren sechs Stunden Belichtung konnte keine Veränderung beobachtet werden. Die Reaktion wurde bei -78 °C in Deuterodiethylether wiederholt. Auch hier konnte keine Veränderung beobachtet werden. Offensichtlich ist die Durchführung unter den gewählten Bedingungen nicht möglich, denn die Photolyse wurde in Diethylether in der Photolyseapparatur bereits

durchgeführt. Wahrscheinlich ist die Lichtausbeute für eine Umsetzung viel zu gering, da das Probenröhrchen außen am Photoreaktor befestigt wurde und so nur ein kleiner Teil der abgegebenen Strahlung aufgenommen werden konnte. Zusätzlich dazu könnte die Durchmischung der Probe durch den Stickstoffstrom zu gering sein. Die geeignete Versuchsdurchführung wäre die Belichtung in deuteriertem Diethylether in der Photoapparatur. Eine Realisierung ist aus Kostengründen jedoch nicht möglich.

3.8 Kationenabfangreaktionen

Da die Tieftemperaturspektren der Ionisierungsversuche keine eindeutigen Ergebnisse zeigten, sollten die gebildeten Kationen über Abfangprodukte, die eine höhere Stabilität besitzen, nachgewiesen werden. In der Literatur ist eine Reihe von Kationenabfangreaktionen bekannt. Eine Möglichkeit besteht darin, Kationen mit Methanol zu den entsprechenden Methylethern umzusetzen.^[146, 147] Alternativ reagieren sie mit 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsilyloxy)propen (**87**) zu deren 2,2-Dimethyllessigsäuremethylesterderivaten **88**.^[148, 149]



Schema 57: Bei der Abfangreaktion von Kationen mit **87** entstehen 2,2-Dimethyllessigsäuremethylesterderivate **88**.

Es wurden zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden durchgeführt. Zum einen wurde die Ausgangsverbindung in Schwefeldioxid gelöst, mit Antimonpentachlorid

versetzt und dann bei tiefer Temperatur und unter Sauerstoffausschluss zu einem Abfangreagenz gegeben. Die andere Methode bestand darin, eine Lösung der Ausgangsverbindung in einem inerten Lösungsmittel bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit UV-Licht zu bestrahlen und dann bei tiefer Temperatur und unter Sauerstoffausschluss zu einem Abfangreagenz zu geben. Alternativ wurde in Methanol belichtet, das direkt als Abfangreagenz fungieren sollte.

3.8.1 Abfangreaktionen mit 78

78 wurde in Schwefeldioxid bzw. Sulfurylchloridfluorid gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Sauerstoffausschluss mit Antimonpentachlorid bzw. Antimonpentafluorid versetzt. Die Reaktionslösungen färbten sich schlagartig dunkel rot und wurden 15 Minuten bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ stehen gelassen. Anschließend wurden die Lösungen in eine wasser- und sauerstofffreie, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von Natriumhydrogencarbonat in Methanol gegeben. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurden Methanol und Schwefeldioxid bzw. Sulfurylchloridfluorid im Stickstoffstrom entfernt. Dabei bildete sich an der Oberfläche ein nicht zu charakterisierender schwarzer Feststoff. Alternativ wurde die roten Lösungen in eine Lösung von 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)propen (87) in Schwefeldioxid oder Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben. Bei allen Versuchen bildete sich nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein schwarzer Rückstand, der nicht weiter charakterisiert werden konnte.

Es wurden Photoreaktionen kombiniert mit Abfangreaktionen durchgeführt. 78 wurde in Diethylether gelöst und zwei Stunden mit einer Quecksilberniederdrucklampe (15 W) bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestrahlt. Anschließend wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu der orangen Lösung 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)propen (87) oder erst Antimonpentafluorid und dann 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)propen (87) gegeben. Daraufhin änderte sich die Farbe zu gelb.

Beim Entfernen des Lösungsmittels bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ entstand ein grau-grüner Feststoff, der sich innerhalb von wenigen Minuten schwarz färbte.

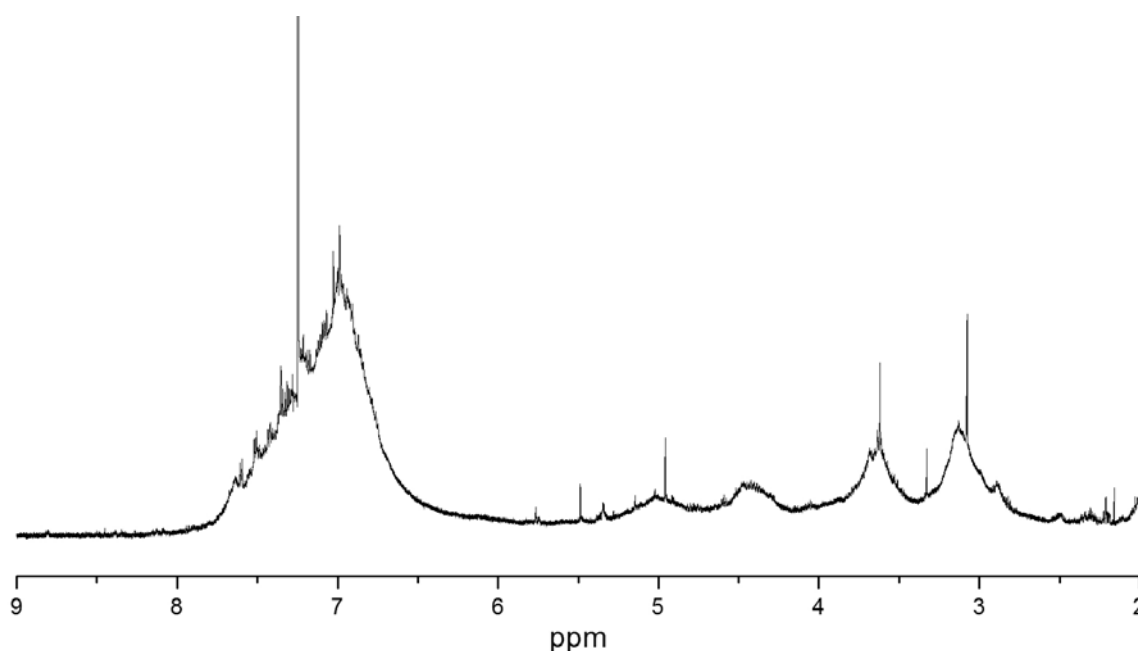
Die orange Lösung wurde direkt nach der Belichtung in $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ kaltes Methanol gegossen. Die Lösung verfärbte sich gelb. Beim Einengen bildete sich ein ockerfarbener Feststoff, der nicht charakterisiert werden konnte. Auch eine Belichtung direkt in Methanol brachte kein positives Ergebnis.

Abschließend lässt sich sagen, dass auch die Kationenabfangreaktionen keine charakterisierbaren Produkte lieferten. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das möbiusaromatische [17]Annulenkation mit dem antiaromatischen Hückelisomeren im Gleichgewicht steht. Die kationischen Spezies entstehen vermutlich, induzieren aber bereits in kleinen Mengen im hochungesättigten Precursor eine kationische Polymerisation, die zu dem in vielen Experimenten beobachteten, ockerfarbenen Niederschlag führt.

3.8.2 Abfangreaktionen mit 67a und 67b

67a und **67b** wurde in Schwefeldioxid suspendiert und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Sauerstoffausschluss mit Antimonpentachlorid versetzt. Die Reaktionslösung färbte sich schlagartig dunkel rot und wurde zwei Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ stehen gelassen. Anschließend wurde die Lösung in eine trockene, sauerstofffreie, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von Natriumhydrogencarbonat in Methanol gegeben. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurde das Methanol im Stickstoffstrom entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan an Kieselgel filtriert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zeigte, dass dieses hauptsächlich Ausgangsmaterial beinhaltete. Die Reaktion wurde wiederholt, im Unterschied zu dem ersten Versuch wurde die Reaktionsmischung nach Zugabe des Antimonpentachlorids für 30 Minuten auf $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Siedepunkt von SO_2) erwärmt und dann zu der kalten Natriumhydrogencarbonatlösung in Methanol gegeben. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des

Rohproduktes zeigte nun keine Signale der Ausgangsverbindung mehr. Die Auswertung ist nicht eindeutig, die „Fülle an Signalen“ war aber aufgrund der großen Anzahl der möglichen Produktisomere zu erwarten. Die Signale zwischen 7.8 und 6.5 ppm könnten den aromatischen, die zwischen 5.3 und 2.7 ppm den olefinischen und die Singulets zwischen 5 und 3 ppm den Methoxyprotonen zugeordnet werden.



Spektrum 10: ^1H -NMR-Spektrum des Abfangproduktes von **67b** mit Methanol (600 MHz, CDCl_3 , 293 K, TMS).

Das Massenspektrum zeigt den Massenpeak ($m/z = 452$) des Abfangproduktes. Man kann also davon ausgehen, dass das gewünschte Produkt im Rohprodukt enthalten sein muss.

Das Chromatogramm der analytischen HPLC zeigte eine Reihe von Peaks. Ob diese alle den verschiedenen Isomeren der Zielverbindung zuzuschreiben sind, kann nicht gesagt werden. Eine Trennung der Substanzen ist selbst im analytischen Maßstab nicht möglich, da sich die Substanzen sehr schlecht lösen und so nur sehr kleine Mengen eluiert werden können.

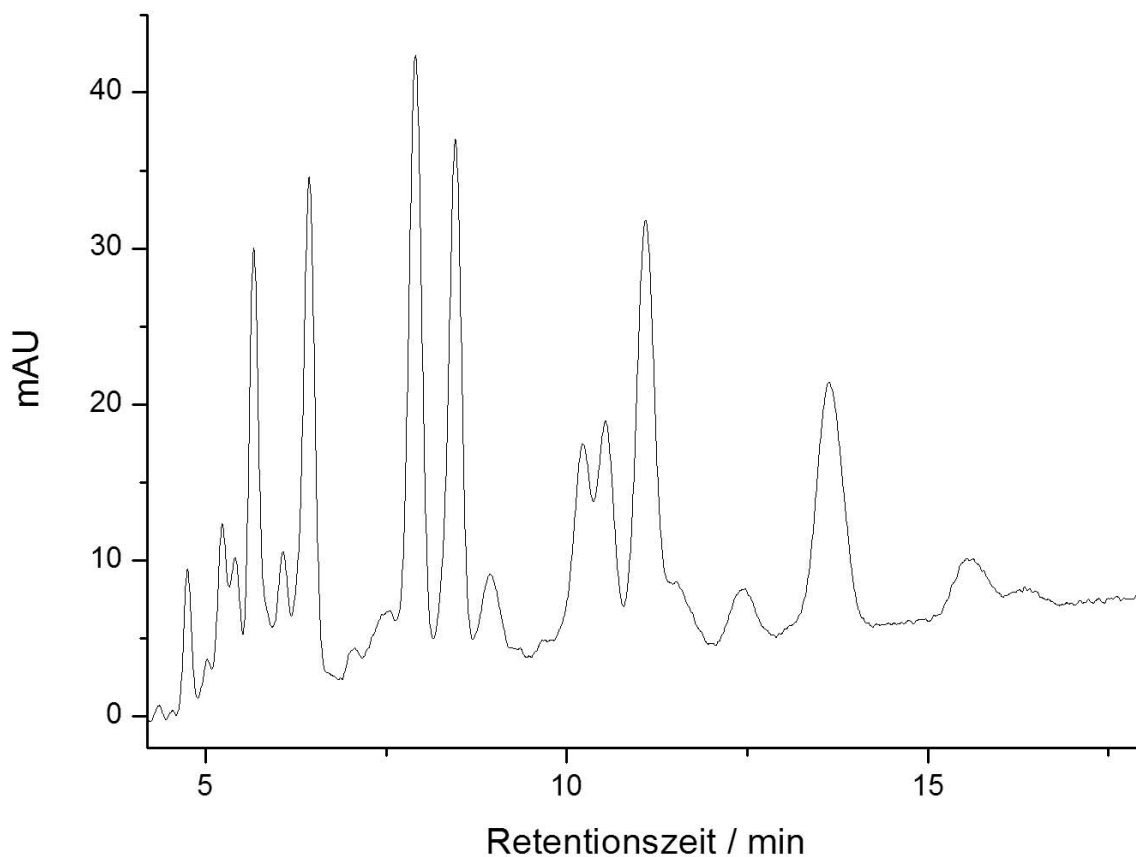


Abbildung 34: Chromatogramm des Produktgemisches der Abfangreaktion mit **67b** (Kromasil 100 C18 10 μm , 250 x 4 mm, 100 % Acetonitril).

Ein eindeutiger Strukturbeweis ist nur durch die Bestimmung der Kristallstruktur zu erbringen. Trotz vieler Kristallisationsversuche konnten jedoch keine brauchbaren Kristalle erhalten werden.

3.9 Die Aufklärung der Struktur des [9]Annulenkations

Anfang der 60er Jahre wurde die thermische Umlagerung von 9-Chlorbicyclo[6.1.0]nonatrien **26** zu 1-Chlor-8,9-dihydroindol von Katz und Garratt beobachtet.^[120] LaLancette und Benson nahmen an, dass die Reaktion über ein Chlornonatrien als Zwischenstufe läuft.^[118] 1971 entdeckten Schleyer und Boche, dass bei der Solvolyse von 9-Chlor-9-deuterobicyclo[6.1.0]nonatrien **27** ein

Dihydroindenol entsteht, bei dem das Deuterium gleichmäßig auf allen Positionen verteilt ist und vermuteten, dass ein Cyclononatrienylkation als Zwischenstufe gebildet wird.^[150] Yakali behauptete 1973 als erste in ihrer Dissertation, dass dieses Kation Möbiustopologie besitzen könnte.^[151] Sie schloss auf ein gewundenes Carbokation, welches sehr schnell über einen planaren Übergangszustand isomerisiert.^[152, 153] Schleyer *et al.* veröffentlichten Ergebnisse von DFT-Berechnungen (die Geometrieoptimierung erfolgte auf dem B3LYP/6-311+G-Niveau), nach denen das Kation tatsächlich Möbiustopologie besitzt.^[65] In einem späteren Artikel relativierte er jedoch die Eignung des Niveaus für die Geometrieoptimierung aromatischer Systeme, weil es die Delokalisierung überbewertet.^[154]

Tatsächlich stellte sich heraus, dass neue Rechnungen auf höheren Niveaus (KMLYP und BHandHLYP, unterschiedliche Basissätze) völlig andere Ergebnisse liefern, nach denen ein Hückelisomer am stabilsten ist.^[155]

In einem Kooperationsprojekt mit Götz Bucher in Bochum sollten die theoretischen Ergebnisse durch experimentelle untermauert werden, die Untersuchungen sind jedoch noch nicht abgeschlossen.

Um diese Experimente durchführen zu können, wurden die verschiedenen 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatriene (**26**, **27** und **28**) synthetisiert. Bucher führte dann die weiteren Untersuchungen mit den Verbindungen durch.

Bei der Laser-Flash-Pyrolyse von *anti*-9-Chlorbicyclo[6.1.0]nonatrien (**26**) wurden UV-Spektren aufgenommen. Es wurde eine Spezies mit einer Lebensdauer von 1.5 μ s entdeckt, die Absorptionsmaxima bei 346 und ca. 590 nm zeigt. Vergleicht man dies mit dem berechneten Spektrum des stabilsten Hückelisomers (nach KMLYP), so stellt man eine erstaunliche Übereinstimmung fest. Für das Möbiusannulenkation wird aufgrund der gleichen Rechnungen keine Absorption mit größerer Wellenlänge als 360 nm vorhergesagt. Das von Schleyer postulierte Möbiuskation scheidet damit als Kandidat für die Erklärung des Spektrums definitiv aus.

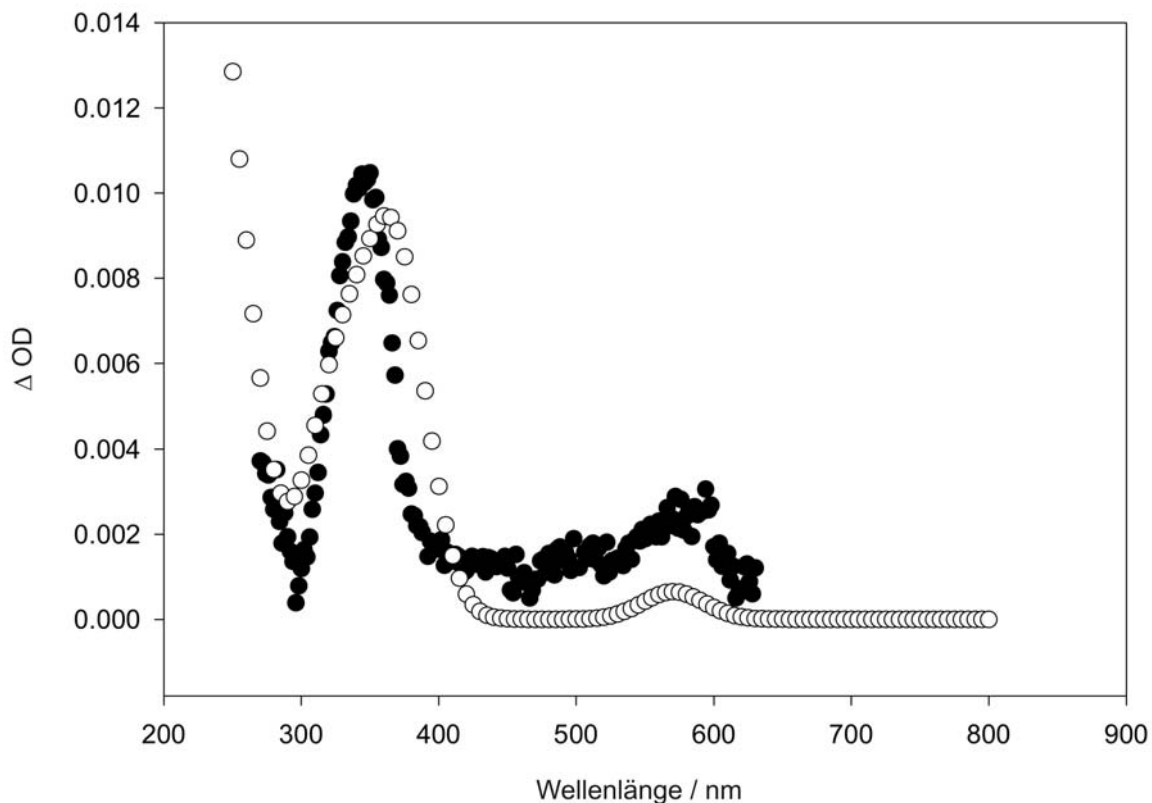


Abbildung 35: Vergleich des experimentellen (Differenz)Spektrums der kurzlebigen Spezies (schwarze Punkte) mit dem berechneten Spektrum des stabilsten Hückelisomers (nach KMLYP) (schwarze Kreise).

Zusätzlich zu den Laser-Flash-Pyrolysen wurden mit den Verbindungen Ionisierungsversuche in einer PF_5 -Matrix durchgeführt und dabei IR-Spektren aufgenommen. Beim Tempern reagieren sowohl das *anti*-9-Chlorbicyclo[6.1.0]nonatrien (**26**) (zwischen 50 und 60 K) als auch das *syn*-9-Brombicyclo[6.1.0]nonatrien (**28**) (zwischen 80 und 100 K). Es entsteht eine markante Bande bei 1365 Wellenzahlen, die wiederum dem Hückelisomer zugeschrieben werden kann, und eine intensive bei 1300 Wellenzahlen verschwindet, die einen großen Beitrag einer totalsymmetrischen C-C-Streckschwingung des Cyclopropanringes der Ausgangsverbindung hat. Die Untersuchungen mit den 9-Chlor-9-deutero-bicyclo[6.1.0]nonatrienen (**27**) wurden kürzlich durchgeführt, die Auswertung der Ergebnisse steht zurzeit noch aus. Jede einzelne Methode allein

wäre nicht Beweis genug für die Aussage, dass das Hückelisomer das stabilste ist. Alle zusammen könnten jedoch die Behauptung von Schleyer widerlegen.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Synthese der COT-Dimere **20** und **34** sowie des COT-Tetramers **40** wurde erfolgreich durchgeführt. Die Struktur von **20** war nicht aufgeklärt. In der Literatur wurden verschiedene Möglichkeiten vorgeschlagen.^[60-64] Die von Schröder postulierte Struktur^[60] konnte anhand der NMR-Spektren und der Röntgenstrukturanalyse erstmals eindeutig belegt werden. Darüber hinaus lieferte die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften von **34** und **40** interessante Ergebnisse. **34** kristallisiert überraschenderweise in Kristallen, die nur ein reines Enantiomer enthalten, obwohl sich die beiden Enantiomere über die Cope-Umlagerung bei Raumtemperatur in Lösung schnell ineinander umwandeln. Es findet damit ein spontaner Symmetriebruch statt. Offensichtlich induziert ein Keim eines Enantiomeren, der sich zufällig bildet, die Anlagerung des gleichen Enantiomers.

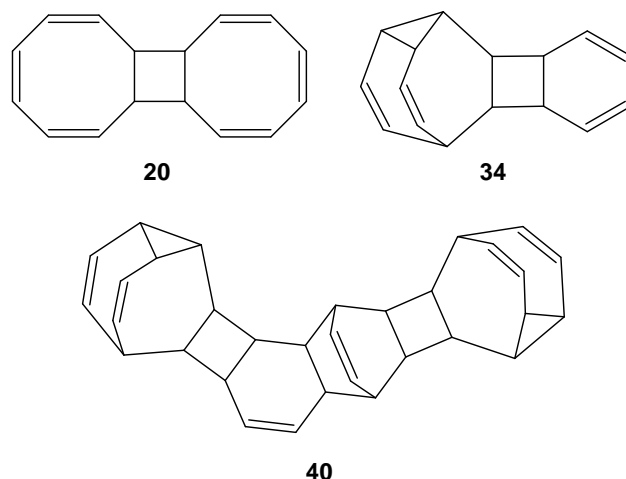
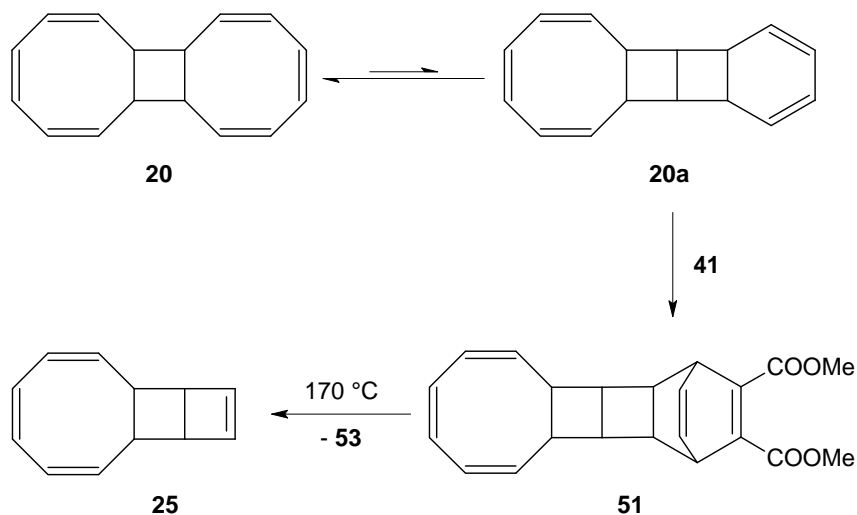


Abbildung 36: Die Struktur der COT-Dimere **20** und **34** sowie des COT-Tetramers **40**.

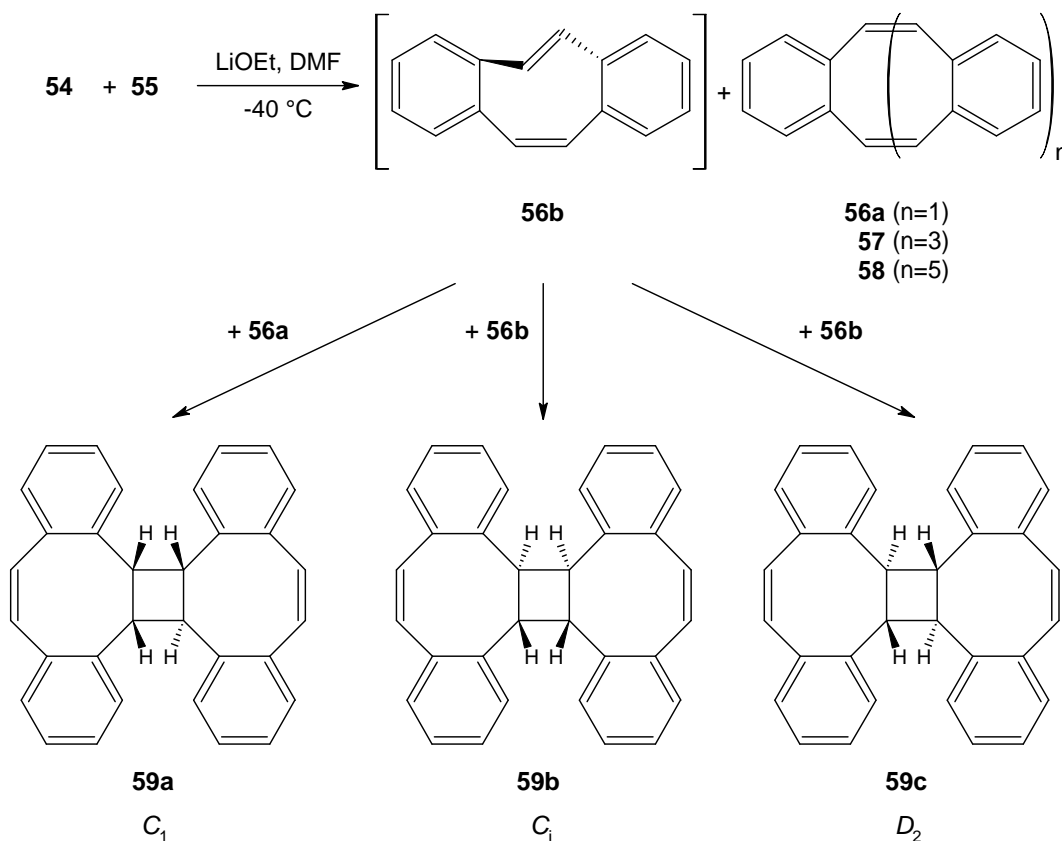
Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (**25**) wurde in einer zweistufigen Synthese (Diels-Alder- und anschließend Retro-Diels-Alder-Reaktion) ausgehend von **20** und

Acetylendicarbonsäuredimethylester (**41**) dargestellt, das als Ausgangsverbindung für die Synthese des [13]Annulenkations dienen sollte.



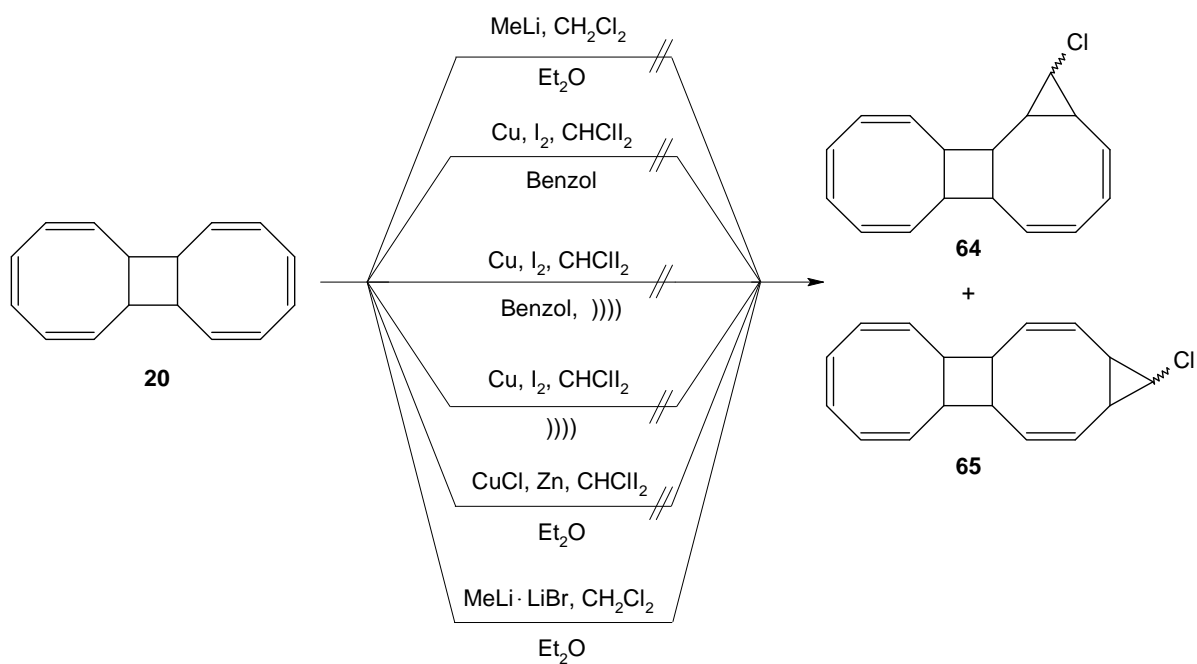
Schema 58: Die Darstellung von **25** ausgehend von dem COT-Dimer **20** und Acetylendicarbonsäuredimethylester (**41**).

Über eine multiple Wittig-Reaktion wurden neben allen möglichen Isomeren des Tetrabenz[16]- (**57**) und Hexabenz[24]annulens (**58**) drei Isomere eines tetrabenzosubstituierten COT-Dimers (**59a-c**) hergestellt, von denen **59a** in 18 % Ausbeute erhalten wurde. Die Struktur des all-*trans*-Tetrabenz[16]annulens (all-*trans*-**57**) sowie die von **59a** und **59c** konnten durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. **59a** fand Verwendung für die Synthese eines substituierten [17]Annulenkations. Der Mechanismus der Bildung von **59a-c** ist nicht bekannt. Die Aufklärung ist nicht trivial und Bestandteil aktueller Arbeiten.



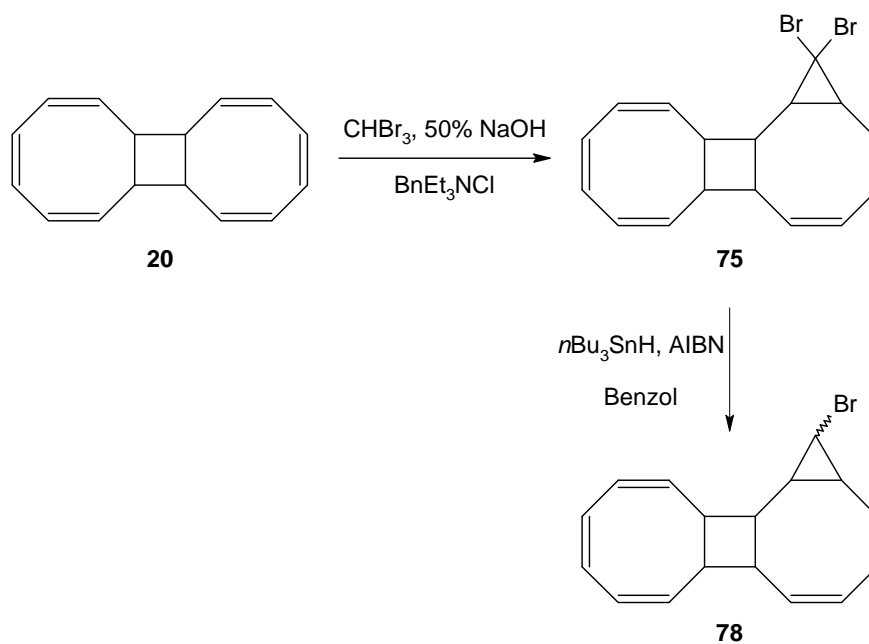
Schema 28: Die Wittig-Reaktion zwischen *o*-Phthalaldehyd (**55**) und *o*-Xylolbis(triphenylphosphoniumchlorid) (**54**) lieferte neben den Benzoannulenenstrukturen **56**, **57** und **58** die drei isomeren Dibenzo-COT-Dimere **59a**, **b** und **c**.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden verschiedene Vorversuche mit Modellverbindungen durchgeführt. Hierbei wurde die Monochlorcarbenaddition an Alkene unter verschiedenen Bedingungen optimiert. Die Methoden von Arora und Binger,^[112] Kawabata^[115] und Rawson und Harrison^[116] wiesen gute Ergebnisse auf. Deshalb wurde die Monochlorcarbenaddition an **20** unter den verschiedenen Bedingungen und zusätzlich nach einer Vorschrift von Katz und Garratt^[113] durchgeführt. Die beschriebenen Synthesen konnten jedoch nicht erfolgreich durchgeführt werden.



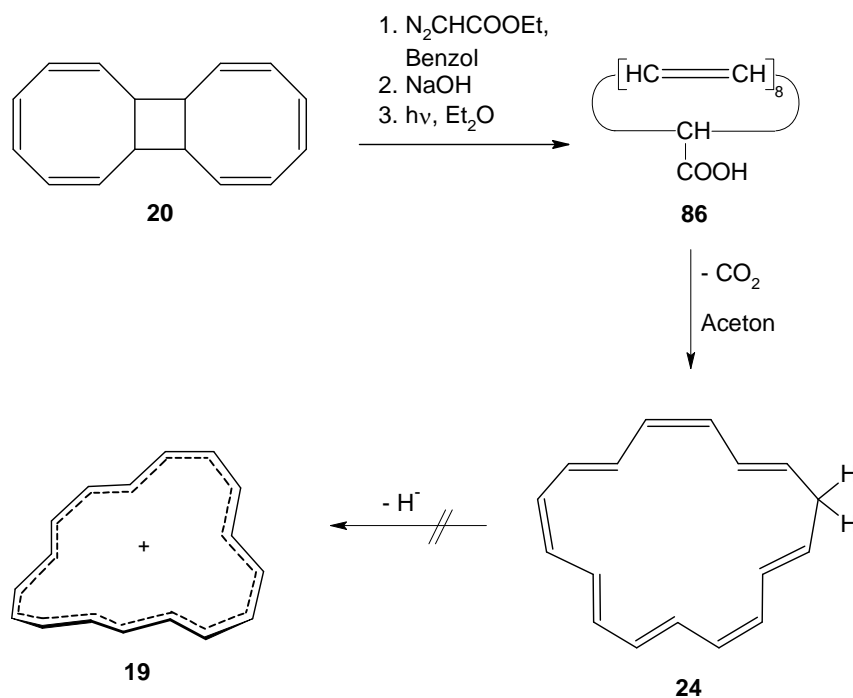
Schema 35: Überblick über die durchgeführten Monochlorcyclopropanierungen mit **20**.

Die Dichlorcarbenaddition an **20** lieferte ein Bis-**71** und ein Trisaddukt **72**, deren Strukturen unter anderem durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurden. Ein Monoaddukt konnte nicht erhalten werden. Die Chloriodcarbenaddition an **20** führte zu keinem positiven Ergebnis. Das Dibromcarbenaddukt **75** von **20** wurde erfolgreich synthetisiert und anschließend zum Monobromaddukt **78** reduziert.



Schema 59: Die Darstellung des Monobromcarbenadduktes **78** erfolgte über eine Dibromcarbenaddition mit anschließender radikalischer Reduktion.

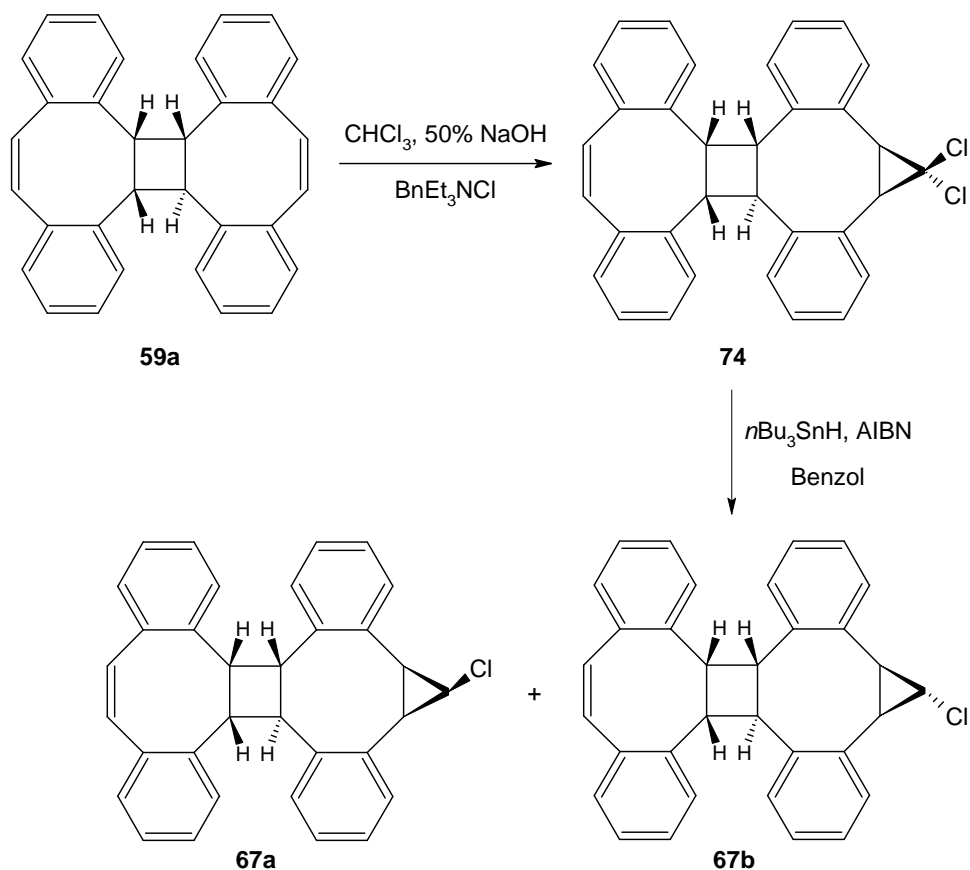
Das [17]Annulen (**24**) wurde aus **20** über eine Ethoxycarbonylcarbenaddition mit anschließender Verseifung, Photolyse und Decarboxylierung hergestellt. Die Hydridabstraktion zum [17]Annulenkation (**19**) mit Trityl- oder Tropyliumchlorid schlug fehl.



Schema 60: Die Synthese des [17]Annulenkations (19) über diesen Syntheseweg scheiterte beim letzten Schritt.

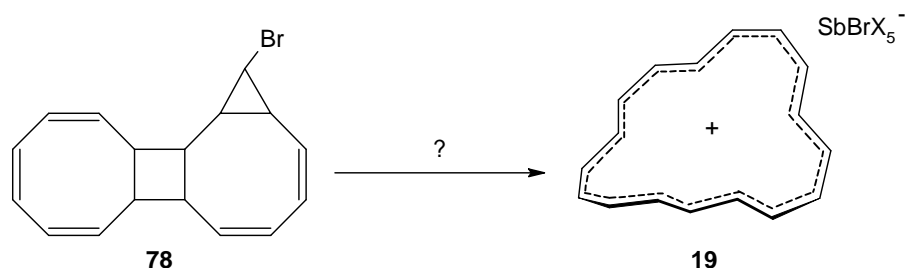
Trotz einiger Mühe konnte keine Halogencarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25) erfolgreich durchgeführt werden. In einem persönlichen Gespräch mit Prof. Schröder stellte sich im Nachhinein heraus, dass seine Mitarbeiter daran auch gescheitert waren. Daher konnte auch die weitere Synthese zum [13]Annulen nicht durchgeführt werden.

Die Dichlor- und Dibromcarbenaddition an das C_1 -Dibenzo-COT-Dimer (59a) verliefen sehr zufrieden stellend. Die Reduktion des Dibromids 77 war schlecht durchzuführen, da sich viele Nebenprodukte bildeten, was die Aufarbeitung erschwerte und die Ausbeute stark minimierte. Die Reduktion des Dichlorids 74 gelang hingegen sehr gut. Die beiden Monochlorverbindungen 67a und 67b wurden in Ausbeuten von 48 und 46 % erhalten. Die Struktur von 67b konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.



Schema 61: Die Darstellung der beiden Isomere des Monochlorcarbenadduktes an **59a** verlief mit überaus zufrieden stellenden Ausbeuten.

Die Untersuchungen der Ionisierungsversuche mit dem Bromcarbenaddukt **78** brachten keine eindeutigen Ergebnisse. Es kann abschließend nicht gesagt werden, ob das [17]Annulenkation (**19**) in der tief roten Reaktionslösung vorlag. Das Kation **19** konnte nicht durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden. Eigene Untersuchungen und die Ergebnisse des Kooperationsprojektes mit Prof. Reed zeigten, dass eine Behandlung von **78** mit unterschiedlichen Silbersalzen nur zur Isomerisierung am Cyclopropanring und nicht zur Ionisierung führt. Deshalb wird die Ionisierung von **78** mit stärkeren Dehalogenierungsreagenzien, und zwar Trialkylsilyliumcarborane, durchgeführt werden.



Schema 62: Die verschiedenen Ionisierungs- und Kationenabfangreaktionen, die mit **78** durchgeführt wurden, brachten keine eindeutigen Ergebnisse.

Die Ionisierung der beiden Isomere des Monochlorcarbenadduktes **67a** und **67b** des Dibenzo-COT-Dimers **59a** mit anschließender Abfangreaktion mit Methanol lieferte dagegen eine Mischung an Substanzen, deren Masse der der erwarteten Produkte entspricht und deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum darauf hindeutet, dass in der Tat ein [17]Annulenkation als Zwischenstufe entstanden war. Das Isomerengemisch lässt sich chromatographisch nicht trennen, eine Trennung durch Kristallisation schlug bislang fehl, jedoch müssen zukünftig weitere Synthese- und Kristallisationsversuche unternommen werden.

Die Hydridabstraktion von dem [17]Annulen (**24**) unter Bildung des [17]Annulenkations (**19**) war nicht erfolgreich.

Für die Strukturaufklärung des [9]Annulenkations wurden die 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatriene **26**, **27** und **28** hergestellt, mit denen Götz Bucher (Bochum) Laser-Flash-Pyrolysen (LFP) und Ionisierungsexperimente in einer PF_5 -Matrix durchführte.

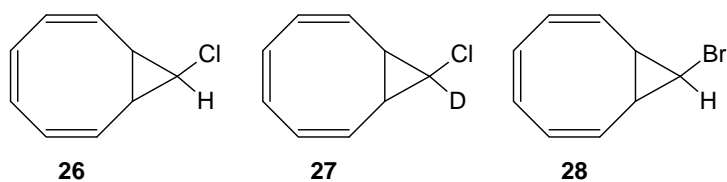


Abbildung 14: Die 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatriene, die für die Untersuchungen hergestellt wurden.

Die Auswertung der Messergebnisse ist noch nicht abgeschlossen, jedoch sprechen alle bisherigen Ergebnisse dafür, dass das stabilste Isomer des [9]Annulenkations nicht, wie von Schleyer^[65] behauptet, Möbius- sondern Hückeltopologie besitzt.

5 Experimenteller Teil

5.1 Analytik

NMR: Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Deuteriochloroform (CDCl_3) mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard bei 300 K gemessen.

Für die Multiplizitäten sind folgende Abkürzungen verwendet worden: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, q = Quartett, br = breites Signal, ps = pseudo.

Zur Zuordnung der Signale wurden mehrdimensionale NMR-Techniken verwendet (COSY, HSQC, HMBC, NOESY).

Folgende Spektrometer wurden verwendet:

Bruker AC 200	^1H -NMR (200.1 MHz)	^{13}C -NMR (50.3 MHz)
Bruker ARX 300	^1H -NMR (300.1 MHz)	^{13}C -NMR (75.5 MHz)
Bruker DRX 500	^1H -NMR (500.1 MHz)	^{13}C -NMR (125.8 MHz)
Bruker AV 600	^1H -NMR (600.1 MHz)	^{13}C -NMR (150.9 MHz)

MS: Die Massenspektren wurden je nach Bedarf mit einem folgenden Massenspektrometern gemessen:

MAT 8200 der Firma Finnigan

MarinerTM Biospectrometry Workstation der Firma Applied Biosystems

MALDI-TOF-Spektrometer des Typs BiflexTM III der Firma Bruker.

Die Signalintensitäten werden im prozentualen Verhältnis zu Basispeak angegeben.

GC-MS: Die Gaschromatogramme wurden mit einem Gaschromatographen des Typs STAR 3400 Cx der Firma Varian, Palo Alto, mit einer Optima 1 - Säule (25 m, 0.32 mm Ø) aufgenommen. Als Trägergas wurde Helium mit einer Flussrate von $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ verwendet. Das Splitverhältnis betrug 1/20. Für die Aufnahme der Massenspektren wurde ein Massenspektrometer des Typs SATURN 3 der Firma Varian, Palo Alto eingesetzt. Folgendes Temperaturprogramm wurde für alle Messungen benutzt:

Starttemperatur: $50 \text{ }^\circ\text{C}$, Haltezeit: 5 min, Aufheizrate: $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,
Endtemperatur: $250 \text{ }^\circ\text{C}$, Haltezeit: 10 min

IR: Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR Spektrometer Paragon 1000 der Firma Perkin Elmer gemessen. Flüssigkeiten wurden als Film zwischen KBr-Einkristallplatten, Feststoffe als KBr-Presslinge oder beide alternativ dazu mit dem MKII Golden Gate Single Reflection ATR System der Firma Smith Industries vermessen. Für die Intensitäten der Banden sind folgende Abkürzungen verwendet worden: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

UV/Vis: Die UV/Vis-Spektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 14 der Firma Perkin Elmer in Quarzküvetten mit einer Dicke von 10 mm aufgenommen. Die Messdaten wurden anhand von Verdünnungsreihen in den angegebenen Lösungsmitteln bestimmt.

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden in offenen Kapillaren mit einem Melting Point der Firma Büchi bestimmt und sind unkorrigiert.

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden mit einem Euro EA 3000 der Firma Euro Vector im Institut für Anorganische Chemie der Christian-

Albrechts-Universität Kiel oder extern vom Mikroanalytischen Laboratorium Ilse Beetz durchgeführt.

X-Ray: Die Röntgenstrukturen wurden auf einem Image Plate Diffraction System (IPDS) der Firma STOE & CIE mit Molybdän- K_{α} -Strahlung der Wellenlänge 71.073 pm am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel aufgenommen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm SHELXS-97.^[156, 157]

HPLC: Es wurde ein analytisches System Agilent Serie 1100/1200 mit Vakuumlauftmittelentgaser, quaternärer Pumpe, manuellem Injektor bzw. Autosampler, Dioden-Array-Detektor und automatischem Fraktions-sammler eingesetzt. Die angegebenen Retentionszeiten sind nicht kalibriert und quantifiziert. Für analytische Messungen wurden nur entsprechend reine HPLC-Lösungsmittel verwendet. Es wurden folgende Trennsäulen der Firma MZ-Analysentechnik mit 20×4 mm Vorsäulen verwendet:

Kromasil 100 C18 10 μm , 250 \times 10 mm

Kromasil 100 C18 10 μm , 250 \times 8 mm

Kromasil 100 C18 10 μm , 250 \times 4 mm

Kromasil 100 Sil 10 μm , 250 \times 8 mm

Kromasil 100 Sil 10 μm , 250 \times 4 mm

LiChrospher 60 Si 10 μm , 250 \times 4 mm

LiChrospher 60 Si 5 μm , 250 \times 8 mm

LiChrospher 100 RP-18 10 μm , 250 \times 4 mm

5.2 Allgemeine Arbeitsmethoden

Die verwendeten Lösungsmittel wurden mit den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.^[158]

Die Ausgangschemikalien wurden von den Firmen Sigma-Aldrich, Acros-Organics, Fluka oder VWR bezogen und, wenn nicht anders erwähnt, ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Reaktionskontrollen wurden mittels Dünnschichtchromatographie (DC) mit Alugram SIL G/UV₂₅₄-Platten der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Die Identifikation erfolgte mit einer UV-Lampe (254 nm, 366 nm) der Firma Lamag.

Alle chromatographischen Auftrennungen (außer HPLC) erfolgten durch Säulenchromatographie mit entsprechenden Glassäulen. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Firma Merck und Kieselgel 60 (Korngröße: 0.063-0.2 mm) der Firma VWR verwendet.

Präparative Trennungen mittels HPLC wurden mit folgenden Geräten der Firma Gilson/Abimed durchgeführt: Masterpumpe M305 und Elutionspumpe M306 jeweils mit Pumpenkopf 50 SC, UV-Detektor 117 mit präparativer Durchflusszelle (Zellvolumen 1.6 µL, Lichtweg: 0.05 mm). Als Laufmittel wurde Acetonitril mit einer Flussrate von 20 mL/min eingesetzt. Als Trennsäule wurde verwendet:

Kromasil 100 C18 10 µm, 250 x 20 mm

Bei Reaktionen unter Inertgasbedingungen wurde an einer Schlenk-Vakuum-Doppellinie gearbeitet. Als Schutzgas wurde Stickstoff verwendet, der über einen Kupferkatalysatorurm von Sauerstoffverunreinigungen befreit wurde, das Vakuum wurde mit einer zweistufigen Kompakt-Drehschieberpumpe des Typs PK 4 D der Firma Ilmvak erzeugt.

Belichtungsversuche wurden mit einem Quecksilberhochdruckstrahler Heraeus TQ 150 (150 W) oder einem Quecksilberniederdruckstrahler Heraeus Noblelight TNN 15/32 (15 W) durchgeführt.

Das Abschmelzen von Ampullen und NMR-Röhrchen erfolgte mit einem Knallgasbrenner der Firma H. Arnold, Weilburg mit einer sehr feinen, auf einen Punkt fokussierten Doppeldüse.

Zentrifugaltrennung von Feststoffen erfolgte mit einer Zentrifuge EBA 21 der Firma Hettich mit einem Spezialeinsatz für 1.5 mL-Eppendorfgefäße.

Die Präparation, Lagerung und Einwaage sauerstoffempfindlicher Substanzen erfolgte in einer Glovebox Labmaster 130 der Firma M Braun unter Inertbedingungen (Wasser, Sauerstoff < 1 ppm).

5.3 Synthesen

5.3.1 COT (17)^[72]

Unter einem schwachen Argonstrom wurden zu einer Lösung aus 65.5 mL (0.533 mol) *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien (**29**) in 200 mL trockenem *n*-Pentan unter Eiskühlung langsam 700 mL (1.75 mol) einer 2.5 molaren *n*-Butyllithiumlösung zugetropft. Anschließend wurden unter Eiskühlung 240 mL (1.61 mol) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde 4 d bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 136 g (0.534 mol) Iod innerhalb von 2.5 h zugegeben und weitere 21 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 400 mL Wasser zugetropft und anschließend die Phasen getrennt. Die org. Phase wurde zweimal mit je 100 mL 2 M Salzsäure und dreimal mit je 50 mL kaltem Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wurde destillativ gereinigt. Man erhielt 35.7 g einer gelben Flüssigkeit.

Destillationsprotokoll:

1. Fraktion: 74 °C, 100 mbar

Ausb.: 35.7 g (64 %)

Lit.: 65 %

Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 5.81 (s, 8 H) ppm.

**5.3.2 Pentacyclo[9.3.2.0^{2,9}.0^{3,8}.0^{10,12}]hexadeca-4,6,13,15-tetraen (COT-Dimer 34),
Tricyclo[8.6.0.0^{2,9}]hexadeca-3,5,7,11,13,15-hexaen (Dimer 20) und
Undecacyclo[14.10.2.2^{7,11}.2^{19,23}.0^{2,15}.0^{5,14}.0^{6,13}.0^{10,12}.0^{17,26}.0^{18,25}.0^{22,24}]dotriaconta-
3,8,20,27,29,31-hexaen (COT-Tetramer 40)^[82, 84]**

2160 g (20.7 mol) frisch destilliertes COT (**17**) wurden 70 h in einem Trockenschrank auf 100 °C erhitzt. Anschließend wurde nicht umgesetztes **17** bei 30 °C Badtemp. im Feinvakuum abdestilliert. Der Rückstand (463 g) wurde in 235 mL Diethylether gelöst und über Nacht zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, zweimal mit je 30 mL kaltem Ethanol gewaschen und aus Ethanol / Diethylether (4:1) umkristallisiert. Man erhielt 250 g eines leicht gelben Feststoffes (Dimer **34**).

Die Mutterlauge der ersten Kristallisation und die Waschlösungen wurden vereinigt, i. Vak. vom Solvens befreit und im Feinvakuum bei 70 °C Badtemp. destillativ gereinigt. Man erhielt 175 g eines gelben Öls, das beide Dimere enthielt. Per ¹H-NMR wurde der Gehalt an Dimer **34** von 33 mol-% (58.2 g) bestimmt. Anschließend wurden zu dem Öl langsam 64.0 mL (0.450 mol) Acetylendicarbon-

säuredimethylester (**41**) so zugegeben, dass die Temp. nicht über 50 °C anstieg. Nach beendeter Zugabe wurde 2 h bei Raumtemp gerührt, dann mit 150 mL Diethylether versetzt und zur Kristallisation über Nacht in den Eisschrank gestellt. Das ausgefallene Diels-Alder-Produkt von Dimer **34** und Acetylendicarbonsäuredimethylester (**41**) wurde abgesaugt, die Mutterlauge i. Vak. vom Solvens befreit, in 100 mL 40 °C warmes Ethanol gegossen und zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt. Man erhielt 91.5 g eines schwach gelben Feststoffes (Dimer **20**).

Der Rückstand der zweiten Destillation wurde in Toluol aufgenommen, anschließend mit Aceton versetzt und zur Kristallisation über Nacht in den Eisschrank gestellt. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt und aus Toluol / Aceton (1:1) umkristallisiert. Man erhielt 8.93 g eines farblosen Feststoffes (COT-Tetramer **40**).

Ausb. Dimer **34**: 250 g (12 %)

Lit.^[82]: 5 %

Ausb. Dimer **20**: 91.5 g (4 %)

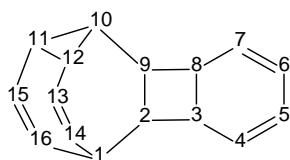
Lit.^[82]: 4 %

Ausb. Tetramer **40**: 8.93 g (0.2 %)

Lit.: k. A.

Charakterisierung:

Dimer **34**:



Schmp.: 75 °C

Lit.^[82]: 76 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 5.95, 5.71 (2 ps. t, 2 H, H-13, H-15), 5.68-5.64 (m, 2 H, H-5, H-6), 5.62-5.56 (m, 2 H, H-4, H-7), 3.86, 3.74 (2 br. s., 4 H, H-11, H-12, H-14, H-16), 3.08-2.98 (m, 2 H, H-2, H-9), 2.98-2.88 (m, 2 H, H-3, H-8), 2.03-1.93 (m, 2 H, H-1, H-10) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 127.94 (C-4, C-7), 126.64, 126.34 (C-13, C-15), 120.94 (C-5, C-6), 48.56 (C-2, C-9), 36.88 (C-3, C-8), 27.72 (C-1, C-10) ppm.

Die Kohlenstoffatome C-11, C-12, C-14 und C-16 zeigen keine Signale.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 208 (0.4) [M⁺], 130 (67) [M-C₆H₆], 129 (100), 115 (52), 103 (4), 102 (4), 91 (10), 78 (10), 77 (10), 65 (6).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 209 (5) [M⁺ + H], 187 (5), 165 (4), 145 (3), 131 (100), 117 (33), 115 (11), 105 (8), 91 (35), 85 (10), 81 (12), 79 (29), 69 (28).

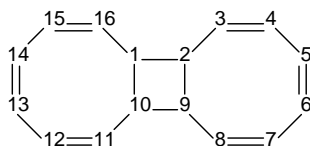
EA: ber. f. C₁₆H₁₆: C: 92.23 %, H: 7.77 %; gef.: C: 91.83%, H: 8.12 %.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3018 (m), 2964 (w), 2893 (m), 1394 (w), 1054 (w), 752 (s), 724 (m), 711 (m), 686 (s), 649 (m), 553 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ε) = 209 nm (3.891), 233 nm (3.573), 281 nm (3.249).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

Dimer 20:



Schmp.: 53 °C

Lit.^[82]: 53 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.05-5.87 (m, 8 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-12, H-13, H-14, H-15), 5.78-5.72 (m, 4 H, H-3, H-8, H-11, H-16), 3.33 (s, 4 H, H-1, H-2, H-9, H-10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): $\delta = 133.15$ (C-5, C-6, C-13, C-14), 128.34 (C-4, C-7, C-12, C-15), 127.70 (C-3, C-8, C-11, C-16), 42.69 (C-1, C-2, C-9, C-10) ppm.

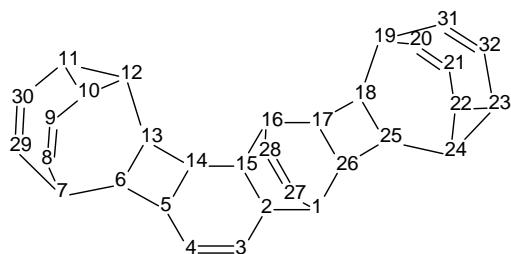
EA: ber. f. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}$: C: 92.23 %, H: 7.77 %; gef.: C: 91.63%, H: 8.18 %.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2994$ (m), 2892 (w), 1291 (w), 1173 (w), 1107 (w), 796 (m), 779 (w), 757 (s), 686 (w), 663 (s), 619 (s), 577 (m), 531 (m), 482 (w), 443 (w).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 213 nm (4.264), 264 nm (3.416).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

Tetramer 40:



Schmp.: 180 °C

Lit.^[84]: 168-178 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): $\delta = 6.18, 6.09$ (2 ps. t, 2 H, H-3, H-4), 5.91, 5.69, 5.67 (3 ps. t, 4 H, H-9, H-21, H-30, H-32), 5.57-5.47 (m, 2 H, H-27, H-28), 4.58, 4.40, 3.98, 3.83, 3.67, 3.55, 3.11, 3.05 (8 br. s, 8 H, H-8, H-10, H-11, H-20, H-22, H-23, H-29, H-31), 2.67-1.51 (mehrere m, 16 H, H-1, H-2, H-5, H-6, H-7, H-12, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17, H-18, H-19, H-24, H-25, H-26) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): $\delta = 133.43, 313.97$ (C-3, C-4), 129.00, 128.87 (C-27, C-28), 127.04, 126.41, 126.16, 125.95 (C-9, C-9, C-21, C-30, C-32), 45.14, 43.62, 41.01, 40.78, 39.57, 38.62, 38.46, 36.58, 36.23, 36.15, 35.71, 30.85, 28.69, 27.54, 24.46 (C-1, C-2, C-5, C-6, C-7, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-24, C-25, C-26) ppm.

Die Kohlenstoffatome C-8, C-10, C-11, C-20, C-22, C-23, C-29 und C-31 zeigen keine Signale.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 416 (0.6) [M^+], 286 (5) [$M-C_{10}H_{10}$ (Bullvalen)], 208 (7) [$M-C_{16}H_{16}$], 130 (93) [Bullvalen], 129 (100), 91 (42).

EA: ber. f. $C_{32}H_{32}$: C: 92.23 %, H: 7.77 %; gef.: C: 92.20%, H: 8.06 %.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3031 (w), 2903 (m), 1637 (w), 1398 (w), 1090 (w), 856 (w), 813 (m), 732 (s), 706 (s), 667 (m), 577 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 207 nm (4.250), 232 nm (3.734).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

5.3.3 Pentacyclo[8.6.0.2^{3,6}.0.0^{2,7}.0^{9,16}]octadeca-4,10,12,14,17-pentaen-4,5-dicarbonsäuredimethylester (51) und Heptacyclo[8.6.0.2^{3,6}.2^{11,14}.0.0^{2,7}.0^{9,16}.0^{10,15}]icosa-4,12,17,19-tetraen-4,5,12,13-tetracarbonsäuretetramethylester (52)^[62]

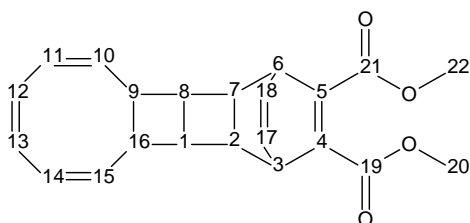
Eine Lösung aus 14.1 g (67.8 mmol) COT-Dimer **20** und 9.66 g (68.0 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**41**) in 150 mL Benzol wurde 170 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde i. Vak. vom Solvens befreit und der Rückstand mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Gradient Pentan 100 % auf Diethylether 100 %) gereinigt.

Ausb. **51**: 15.9 g (67 %)

Lit.^[62]: 70 %

Ausb. **52**: 1.67 g (5 %)

Lit.: k. A.

Charakterisierung:**Pentacyclo[8.6.0.2^{3,6}.0.0^{2,7}.0^{9,16}]octadeca-4,10,12,14,17-pentaen-4,5-dicarbonsäuredimethylester (51)****Schmp.:** 141 °CLit.^[62]: 140 °C

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.41-6.39 (m, 2 H, H-17, H-18), 5.97-5.93 (m, 2 H, H-11, H-14), 5.90-5.87 (m, 2 H, H-12, H-13), 5.74-5.73 (m, 2 H, H-10, H-15), 4.09-4.06 (m, 2 H, H-3, H-6), 3.77 (s, 6 H, H-20, H-22), 3.60-3.57 (m, 2 H, H-9, H-16), 2.66-2.64 (m, 2 H, H-2, H-7), 2.11-2.09 (m, 2 H, H-1, H-8) ppm.

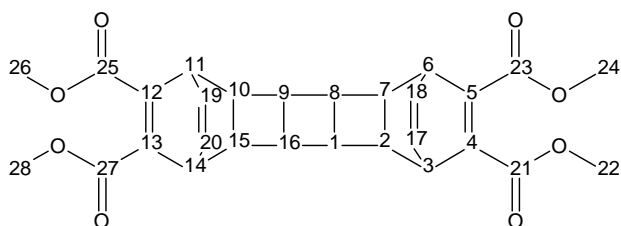
¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 166.48 (C-19, C-21), 141.66 (C-4, C-5), 133.10 (C-17, C-18), 131.99 (C-11, C-14), 128.32 (C-12, C-13), 128.13 (C-10, C-15), 52.12 (C-20, C-22), 43.06 (C-3, C-6), 39.20 (C-2, C-7), 38.22 (C-9, C-16), 36.90 (C-1, C-8) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 208 (2), 194 (9), 163 (100), 133 (7), 104 (6), 77 (18).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 351 (100) [M⁺ + H], 319 (26), 195 (64), 163 (100), 155 (10), 91 (17), 69 (12).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

Heptacyclo[8.6.0.2^{3,6}.2^{11,14}.0.0^{2,7}.0^{9,16}.0^{10,15}]icosa-4,12,17,19-tetraen-4,5,12,13-tetracarbonsäuretetramethylester (52)



Schmp.: 162 °C

Lit.^[62]: 162-163 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.40-6.37 (m, 4 H, H-17, H-18, H-19, H-20), 4.02-3.99 (m, 4 H, H-3, H-6, H-11, H-14), 3.77 (s, 14 H, H-22, H-24, H-26, H-28), 2.85-2.83 (m, 4 H, H-2, H-7, H-10, H-15), 2.13 (s, 4 H, H-1, H-8, H-9, H-16) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 166.49 (C-21, C-23, C-25, C-27), 142.13 (C-4, C-5, C-12, C-13), 133.20 (C-17, C-18, C-19, C-20), 52.17 (C-22, C-24, C-26, C-28), 42.88 (C-3, C-6, C-11, C-14), 40.60 (C-2, C-7, C-10, C-15), 36.24 (C-1, C-8, C-9, C-16) ppm.

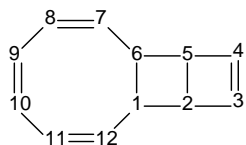
MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 461 (3), 266 (9), 238 (14), 207 (16), 179 (16), 163 (90), 133 (10), 104 (100), 78 (21).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 493 (22) [M⁺ + H], 299 (50), 267 (22), 195 (72), 163 (100), 104 (26), 69 (6).

5.3.4 Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25)^[62]

Im Feinvakuum ($3 \cdot 10^{-3}$ mbar) wurden 2.67 g (17.1 mmol) Heptacyclo[8.6.0.2^{3,6}.2^{11,14}.0.0^{2,7}.0^{9,16}.0^{10,15}]icosa-4,12,17,19-tetraen-4,5,12,13-tetracarbonsäuretetramethylester (**51**) 3 h auf 150 °C erhitzt. Die Reaktionsprodukte wurden in einer Kühlfalle aufgefangen. Anschließend wurde das Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan / Dichlormethan, 4:1) getrennt. Man erhielt 1.57 g eines farblosen Öls.

Ausb.: 1.57 g (59 %)

Lit.^[62]: 70 %**Charakterisierung:**

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 6.50-6.48 (m, 2 H, H-3, H-4), 5.84-5.70 (m, 6 H, H-7, H-8, H-9, H-10, H-11, H-12), 3.60-3.57 (m, 2 H, H-1, H-6), 3.33-3.30 (m, 2 H, H-2, H-5) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 141.43 (C-3, C-4), 134.60, 128.30, 128.21 (C-7, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12), 44.04 (C-1, C-6), 41.84 (C-2, C-5) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 156 (12) [M⁺], 153 (22), 141 (76), 128 (99), 115 (100), 104 (39), 97 (13).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 157 (63) [M⁺ + H], 155 (97), 143 (91), 129 (57), 115 (18), 107 (17), .

5.3.5 *o*-Xylolbis(triphenylphosphoniumchlorid) (54)^[159]

Eine Lösung aus 17.5 g (100 mmol) α,α' -Dichlor-*o*-xylol und 57.6 g (220 mmol) Triphenylphosphin in 200 mL trockenem DMF wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der entstandene Feststoff abfiltriert und zweimal mit je 30 mL DMF, danach dreimal mit je 300 mL Diethylether gewaschen und anschließend i. Vak. getrocknet. Man erhielt 69.4 g eines farblosen Feststoffes.

Ausb.: 69.4 g (99 %)

Lit.^[159]: 89%

Charakterisierung:**Schmp.:** 330 °C (Zers.)

Lit.: k. A.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆, 300 K, DMSO): δ = 8.00-7.87, 7.80-7.70, 7.66-7.54 (3 m, 30 H, H-Ph), 7.15-7.09, 6.95-6.86 (2 m, 4 H, H-Ar), 4.64 (br. d, 4 H, CH₂) ppm.

**5.3.6 1,2;5,6-Dibenzo-COT (56), Heptacyclo[16.14.0.0^{2,17}.0^{3,8}.0^{11,16}.0^{19,24}.0^{27,32}]-
dotriaconta-3,5,7,9,11,13,15,19,21,23,25,27,29,31-tetradecaen (59a, b, c),
Tetrabenzo[16]annulene 57 und Hexabenzo[24]annulene 58**

Zu einer Suspension aus 16.1 g (23.0 mmol) *o*-Xylolbis(triphenylphosphoniumchlorid) (54) und 3.00 g (22.1 mmol) *o*-Phthaldialdehyd (55) in 400 mL trockenem DMF wurde bei -40 °C unter Stickstoffatmosphäre und kräftigem Rühren eine Lösung aus 3.07 g (59.1 mmol) Lithiumethanolat in 100 mL Ethanol innerhalb von 10 h getropft. Anschließend wurde der Reaktionsansatz bei Raumtemp. über Nacht gerührt. Nach Zugabe von 500 mL Wasser wurde sechsmal mit je 200 mL Diethylether extrahiert, die vereinten org. Phasen wurden dreimal mit je 250 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wurde in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und über eine kleine Chromatographiesäule (3 x 13 cm, Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Dichlormethan) filtriert und dann i. Vak. vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wurde mittels präparativer HPLC (250 x 20 mm, Kromasil 100 C18 10 µm, Acetonitril, 20 mL/min) und anschließend Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan / Dichlormethan, 9:1) gereinigt.

Ausb.: **56**: 298 mg (6 %)

all-trans-57: 65 mg (2 %)

57 (Isomerenmischung): 195 mg (6 %)

58 (Isomerenmischung): 98 mg (3 %)

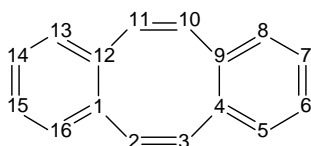
59a: 767 mg (18 %)

59b: Spuren

59c: Spuren

Charakterisierung:

Tricyclo[11.4.0.0^{4,9}]hexadeca-2,4,6,8,10,12,14,16-octaen (1,2;5,6-Dibenzo-COT) (56)



Schmp.: 109 °C

Retentionszeit (präp. HPLC) = 4.3 min

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.16-7.13 (m, 4 H, H-6, H-7, H-14, H-15), 7.07-7.04 (m, 4 H, H-5, H-8, H-13, H-16), 6.75 (s, 4 H, H-2, H-3, H-10, H-11) ppm.

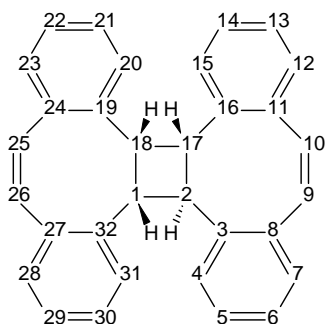
¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 137.12 (C-1, C-4, C-9, C-12), 133.25 (C-2, C-3, C-10, C-11), 129.11 (C-5, C-8, C-13, C-16), 126.83 (C-6, C-7, C-14, C-15) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 204 (100) [M⁺], 176 (4), 101 (37).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 205 (55) [M⁺ + H], 191 (100).

EA: ber. f. C₃₂H₂₄: C: 94.08 %, H: 5.92 %; gef.: C: 93.94 %, H: 6.07 %.

**C₁-Heptacyclo[16.14.0.0^{2,17}.0^{3,8}.0^{11,16}.0^{19,24}.0^{27,32}]dotriaconta-
3,5,7,9,11,13,15,19,21,23,25,27,29,31-tetradecaen (59a)**



Schmp.: 227 °C

R_f = 0.36

Retentionszeit (präp. HPLC) = 5.8-7.8 min

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.37-6.69 (mehrere m, 20 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-9, H-10, H-12, H-13, H-14, H-15, H-20, H-21, H-22, H-23, H-25, H-26, H-28, H-29, H-30, H-31), 4.84, 4.52, 4.35, 4.02 (ps t, ps t, ps t, ps dd, 4 H, H-1, H-2, H-17, H-18) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 140.58, 139.73, 138.96, 138.04, 137.10, 136.79, 136.85, 136.44 (C-3, C-8, C-11, C-16, C-19, C-24, C-27, C-32), 134.01, 133.92, 133.89, 132.32, 131.51, 129.83, 129.30, 128.94, 127.98, 127.85, 127.25, 126.93, 126.86, 126.78, 126.70, 126.19, 125.73, 125.48, 124.94, 124.51 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-9, C-10, C-12, C-13, C-14, C-15, C-20, C-21, C-22, C-23, C-25, C-26, C-28, C-29, C-30, C-31), 51.12, 49.66, 44.97, 42.89 (C-1, C-2, C-17, C-18) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 408 (10) [M⁺], 303 (7), 230 (24) [M - C₁₄H₁₀], 215 (17), 202 (17), 191 (100), 178 (33).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 409 (23) [M⁺ + H], 317(18), 281 (16), 230 (36) [M - C₁₄H₁₀], 191 (100), 178 (21).

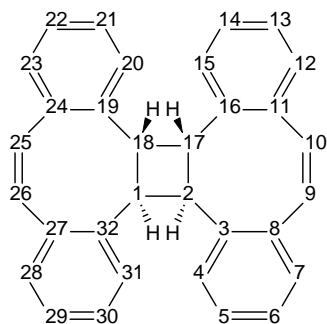
EA: ber. f. C₃₂H₂₄: C: 94.08 %, H: 5.92 %; gef.: C: 93.71 %, H: 6.13 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3433 (br), 3020 (w), 1488 (m), 1085 (m), 791 (m), 747 (ss), 554 (m).

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 276 nm (4.102).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

C₁-Heptacyclo[16.14.0.0^{2,17}.0^{3,8}.0^{11,16}.0^{19,24}.0^{27,32}]dotriacont-
3,5,7,9,11,13,15,19,21,23,25,27,29,31-tetradecaen (59b)



Schmp.: 253 °C

Retentionszeit (präp. HPLC) = 11.1 min

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.36-7.34, 7.19-7.16, 7.12-7.09, 7.07-7.04 (4 m, 16 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-12, H-13, H-14, H-15, H-20, H-21, H-22, H-23, H-28, H-29, H-30, H-31), 6.74 (s, 4 H, H-9, H-10, H-25, H-26), 4.41 (s, 4 H, H-1, H-2, H-17, H-18) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 140.30, 136.20 (C-3, C-8, C-11, C-16, C-19, C-24, C-27, C-32), 133.34, 128.37, 126.66, 125.59 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-12, C-13, C-14, C-15, C-20, C-21, C-22, C-23, C-28, C-29, C-30, C-31), 130.30 (C-9, C-10, C-25, C-26), 47.42 (C-1, C-2, C-17, C-18) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 408 (12) [M⁺], 315 (5), 303 (4), 230 (17) [M - C₁₄H₁₀], 215 (12), 202 (14), 191 (100), 178 (38).

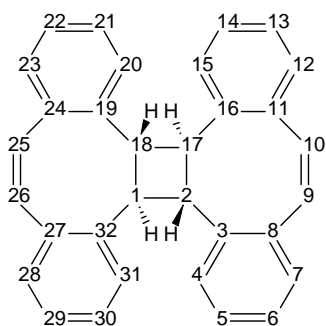
MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 409 (14) [M⁺ + H], 337 (3), 317(4), 287 (10), 231 (18) [M-C₁₄H₁₀], 191 (60), 179 (33), 137 (15), 113 (59), 97 (100).

EA: ber. f. C₃₂H₂₄: C: 94.08 %, H: 5.92 %; gef.: C: 93.96 %, H: 6.00 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3059 (w), 3011 (w), 2971 (w), 2940 (w), 2857 (w), 1485 (s), 1431 (s), 800 (s), 747 (s), 453 (w) cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 295 nm (4.275), 305 nm (4.238), 322 nm (3.991).

***D*₂-Heptacyclo[16.14.0.0^{2,17}.0^{3,8}.0^{11,16}.0^{19,24}.0^{27,32}]dotriaconta-3,5,7,9,11,13,15,19,21,23,25,27,29,31-tetradecaen (59c)**



Schmp.: 293 °C

Retentionszeit (präp. HPLC) = 10.4 min

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 7.38-7.34, 7.28-7.25, 7.20-7.16 (3 m, 16 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-12, H-13, H-14, H-15, H-20, H-21, H-22, H-23, H-28, H-29, H-30, H-31), 6.60 (s, 4 H, H-9, H-10, H-25, H-26), 4.14 (s, 4 H, H-1, H-2, H-17, H-18) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 141.26, 134.96 (C-3, C-8, C-11, C-16, C-19, C-24, C-27, C-32), 133.17, 127.66, 126.44, 126.12 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-12, C-13, C-14, C-15, C-20, C-21, C-22, C-23, C-28, C-29, C-30, C-31), 129.94 (C-9, C-10, C-25, C-26), 48.07 (C-1, C-2, C-17, C-18) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 408 (16) [M⁺], 315 (4), 303 (8), 230 (12) [M - C₁₄H₁₀], 215 (13), 202 (20), 191 (100), 178 (42).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 409 (15) [M⁺ + H], 337 (5), 317(3), 287 (14), 231 (18) [M-C₁₄H₁₀], 191 (56), 179 (42), 137 (19), 113 (40), 97 (100).

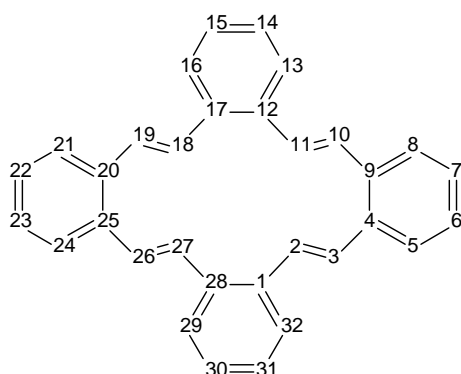
EA: ber. f. C₃₂H₂₄: C: 94.08 %, H: 5.92 %; gef.: C: 93.92 %, H: 6.01 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3073 (w), 3018 (w), 2927 (w), 2908 (w), 1490 (m), 1431 (m), 795 (s), 752 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 291 nm (4.473).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

all-trans-1,2;5,6;9,10;13,14-Tetrabenzo[16]annulen (57)



Schmp.: 316 °C

Retentionszeit (HPLC) = 13 min

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K, TMS): δ = 7.38-7.34, 7.28-7.25, 7.20-7.16 (3 m, 16 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-12, H-13, H-14, H-15, H-20, H-21, H-22, H-23, H-28, H-29, H-30, H-31), 6.60 (s, 4 H, H-9, H-10, H-25, H-26), 4.14 (s, 4 H, H-1, H-2, H-17, H-18) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , 297 K, TMS): δ = 141.26, 134.96 (C-3, C-8, C-11, C-16, C-19, C-24, C-27, C-32), 133.17, 127.66, 126.44, 126.12 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-12, C-13, C-14, C-15, C-20, C-21, C-22, C-23, C-28, C-29, C-30, C-31), 129.94 (C-9, C-10, C-25, C-26), 48.07 (C-1, C-2, C-17, C-18) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 408 (16) [M^+], 315 (4), 303 (8), 230 (12) [$\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 215 (13), 202 (20), 191 (100), 178 (42).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 409 (15) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 337 (5), 317(3), 287 (14), 231 (18) [$\text{M} - \text{C}_{14}\text{H}_{10}$], 191 (56), 179 (42), 137 (19), 113 (40), 97 (100).

EA: ber. f. $\text{C}_{32}\text{H}_{24}$: C: 94.08 %, H: 5.92 %; gef.: C: 93.88 %, H: 5.99 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3073 (w), 3018 (w), 2927 (w), 2908 (w), 1490 (m), 1431 (m), 795 (s), 752 (s) cm^{-1} .

UV/Vis (Dichlormethan): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 264 nm (4.654), 278 nm (4.641), 298 nm (4.533), 334 nm (4.002).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

5.3.7 Chlorcarbenadditionen an Modellolefine

5.3.7.1 Variante 1 (Closs und Closs)^[111]

Zu einer Lösung von 2.0 mmol Olefin in 2 mL trockenem Dichlormethan wurden unter Argonatmosphäre und Rühren unterschiedliche Mengen einer 5 proz. Methyllithiumlösung bei unterschiedlichen Temperaturen zugetropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 2 mL Wasser zugegeben. Nach Abtrennen der org. Phase wurde die wässr. einmal mit 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und mittels GC-MS-Analytik auf ihre Zusammensetzung überprüft.

Edukt	Temperatur	zugegebene Menge MeLi	Integralverhältnis Edukt:Produkte
29	0 °C	3.0 mmol	100:0
29	-78 °C	3.4 mmol	100:0
29	Raumtemp.	3.4 mmol	100:0
29	Raumtemp.	5.2 mmol	100:0
61	Raumtemp.	3.0 mmol	99:(0.5 + 0.5)

Tabelle 3: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihe „Variante 1“.

5.3.7.2 Variante 2 (Arora und Binger)^[112]

Zu einer Lösung von 4.0 mmol Olefin und 0.3 mL (5.0 mmol) trockenem Dichlormethan in unterschiedlichen Mengen Diethylether wurden bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Mengen einer 5 proz. Methyllithiumlösung zugetropft. Anschließend wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 2 mL Wasser zugegeben. Nach Abtrennen der org. Phase wurde die wässr. einmal mit 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und mittels GC-MS-Analytik auf ihre Zusammensetzung überprüft.

Edukt	Temperatur	Menge Diethylether	zugegebene Menge MeLi	Integralverhältnis Edukt:Produkte
29	0 °C	5 mL	4.8 mmol	100:0
61	-78 °C	5 mL	4.8 mmol	99:(0.5 + 0.5)
61	0 °C	5 ml	4.8 mmol	96:(2 + 2)
61	Raumtemp.	10 mL	27.6 mmol	98:(1 + 1)
62	0 °C	7.5 mL	4.8 mmol	18:(33 + 49)
63	0 °C	5 mL	4.8 mmol	31:(27 + 42)

Tabelle 4: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihe „Variante 2“.

5.3.7.3 Variante 3 (Rawson und Harrison)^[116]

Unter Argonatmosphäre wurden 650 mg (6.50 mmol) Kupfer(I)chlorid und 850 mg (13.00 mmol) Zinkstaub in unterschiedlichen Mengen trockenem Diethylether

suspendiert und 30 min unter Rückfluss gerührt. Dann wurden (2.5 mmol) Olefin und 980 mg (3.25 mmol) Chlordiidmethan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde unterschiedlich lange unter Rückfluss gerührt und anschließend auf 50 mL Eis gegossen. Die org. Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und mittels GC-MS-Analytik auf ihre Zusammensetzung überprüft.

Edukt	Menge Diethylether	Reaktionsdauer	Integralverhältnis Edukt:Produkt
29	10 mL	24 h	100:0
61	10 mL	24 h	97:3
62	5 mL	24 h	63:37
63	10 mL	10 h Ultraschall	94:6
63	10 mL	3 d	85:15
63	5 mL	24 h	72:28

Tabelle 5: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihe „Variante 3“.

5.3.7.4 Variante 4 (Kawabata et al.)^[115]

Zu einer Lösung von 32 mg (0.13 mmol) Iod in 2 mL trockenem Benzol wurden unter Argonatmosphäre 726 mg (11.4 mmol) Kupferpulver gegeben. Die Suspension wurde bis zu Entfärbung unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden (2.5 mmol) Olefin und dann 0.36 mL (3.81 mmol) Chlordiidmethan zugegeben und 22 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde danach über eine kurze Kieselgelsäule (Korngröße 0.063 - 0.2 mm, *n*-Hexan : Dichlormethan, 10:1) filtriert und mittels GC-MS-Analytik auf ihre Zusammensetzung überprüft.

Edukt	Integralverhältnis Edukt:Produkte
62	21:(28 + 51)
63	32:(50 + 18)

Tabelle 6: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuchsreihe „Variante 4“.

5.3.7.5 Retentionszeiten und Molekülpeaks

In der folgenden Tabelle sind die Retentionszeiten im Gaschromatogramm und die Molekülpeaks der entstandenen Chlorcarbenaddukte zusammengefasst.

Edukt	Retentionszeit / min	M ⁺
61	5.24	117
	13.27	166
	14.70	166
62	3.40	81
	8.40	129
	8.55	129
63	4.20	109
	12.30	157
	12.49	157

Tabelle 7: Zusammenfassung der Retentionszeiten im Gaschromatogramm und der Molekülpeaks der entstandenen Chlorcarbenaddukte.

5.3.8 Monochlorcarbenaddition an das COT-Dimer **20**

5.3.8.1 Variante 1 (*Rawson und Harrison*)^[116]

Unter Argonatmosphäre wurden 400 mg (0.400 mmol) Kupfer(I)chlorid und 523 mg (8.00 mmol) Zinkstaub in 10 mL trockenem Diethylether suspendiert und 30 min unter Rückfluss gerührt. Dann wurden 160 mg (0.768 mmol) COT-Dimer **20** zugegeben und weitere 20 min unter Rückfluss gerührt. Danach wurden 110 µL (1.17 mmol) Chlordiiodmethan zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 24 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden 50 mL Diethylether zugegeben und einmal mit 20 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.

Die gewünschten Produkte **64** und **65** konnten nicht nachgewiesen werden, es wurde nur das COT-Dimer **20** zurückerhalten.

5.3.8.2 Variante 2 (*modifiziert nach: Rawson und Harrison*)^[116]

Unter Argonatmosphäre wurden 156 mg (2.46 mmol) Kupfer(I)chlorid und 341 mg (5.21 mmol) Zinkstaub in 2 mL trockenem Diethylether suspendiert und im Ultraschallbad beschallt, bis sich ein schwarzer Grieß bildete. Dann wurden 200 mg (0.960 mmol) COT-Dimer **20** zugegeben und die Suspension wurde erneut 2 min im Ultraschallbad beschallt. Anschließend wurden unter Eiskühlung 180 µL (1.92 mmol) Chlordiiodmethan zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde 10 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde mit 10 mL Diethylether verdünnt und der schwarze Feststoff abzentrifugiert. Die org. Phase wurde i. Vak. vom Solvens befreit, in 1 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 3 mL *n*-Pentan versetzt. Daraufhin schied sich ein schwarzes Öl ab, von dem abdekantiert wurde und das zwei Mal mit 3 mL *n*-Pentan extrahiert wurde. Die vereinigten org. Phasen wurden i. Vak. vom Solvens

befreit und das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Korngröße 0.063 - 0.2 mm, *n*-Hexan) gereinigt.

Die gewünschten Produkte **64** und **65** konnten nicht nachgewiesen werden, es wurde nur das COT-Dimer **20** zurückerhalten.

5.3.8.3 Variante 3 (Arora und Binger)^[112]

Zu einer Lösung von 100 mg (0.480 mmol) COT-Dimer **20** in 1 mL trockenem Diethylether wurden unter Argonatmosphäre 0.10 mL (1.7 mmol) trockenes Dichlormethan gegeben. Anschließend wurden 0.50 mL (0.721 mmol) 5 proz. Methyllithium-Lösung unter Rühren und Eiskühlung zugetropft und es wurde 4.5 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 5 mL Dichlormethan zugegeben und mit 2 mL Wasser gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.

Die gewünschten Produkte **64** und **65** konnten nicht nachgewiesen werden, es wurde nur das COT-Dimer **20** zurückerhalten.

5.3.8.4 Variante 4 (Kawabata et al.)^[115]

Zu einer Lösung von 12 mg (0.028 mmol) Iod in 2.5 mL trockenem Benzol wurden unter Argonatmosphäre 153 mg (4.32 mmol) Kupferpulver gegeben. Die Suspension wurde bis zur Entfärbung unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden 200 mg (0.960 mmol) COT-Dimer **20** und dann 180 μ L (1.92 mmol) Chlordiidmethan zugegeben und 22 d unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann über eine kurze Kieselgelsäule (Korngröße 0.063 - 0.2 mm, Dichlormethan) filtriert und i. Vak. vom Solvens befreit.

Die gewünschten Produkte **64** und **65** konnten nicht nachgewiesen werden, es wurde nur das COT-Dimer **20** zurückerhalten.

5.3.8.5 Variante 5 (modifiziert nach: Kawabata et al.)^[115]

Zu einer Lösung von 12 mg (0.048 mmol) Iod in 2.5 mL trockenem Benzol wurden unter Argonatmosphäre 153 mg (4.32 mmol) Kupferpulver gegeben. Die Suspension wurde bis zur Entfärbung ins Ultraschallbad gestellt. Danach wurden 200 mg (0.960 mmol) COT-Dimer **20** und 180 μ L (1.92 mmol) Chlordiidmethan zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 2 d im Ultraschallbad bei ca. 55 °C beschallt. Die Reaktionslösung wurde dann über eine kurze Kieselgelsäule (Korngröße 0.063 - 0.2 mm, Dichlormethan) filtriert und i. Vak. vom Solvens befreit.

Die gewünschten Produkte **64** und **65** konnten nicht nachgewiesen werden, es wurde nur das COT-Dimer **20** zurückerhalten.

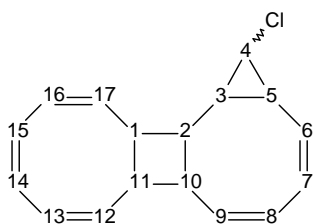
5.3.8.6 Variante 6 (Katz und Garratt)^[113]

Zu einer Lösung von 1.00g (4.80 mmol) COT-Dimer **20** in 10 mL trockenem Dichlormethan wurden unter Stickstoffatmosphäre bei -78 °C 7.0 mL (11 mmol) einer 1.5 M Methyllithium-Lithiumbromidkomplexlösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz innerhalb von 3 h auf Raumtemp. erwärmt und dann mit 10 mL Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die org. dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen, die vereinte wässr. einmal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinte org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wurde drei Mal mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan / Dichlormethan, 4:1) gereinigt. Man erhielt 30 mg eines leicht gelben Öls.

Ausb.: 30 mg (2 %)

Charakterisierung:

4-Chlortetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (64)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.19-6.16 (m, 1 H, H-9), 6.06-6.00 (m, 2 H, H-7, H-8), 5.91-5.85 (m, 1 H, H-12), 5.82-5.74 (m, 3 H, H-14, H-15, H-17), 5.72-5.68 (m, 1 H, H-17), 5.50-5.45 (m, 1 H, H-13), 5.29-5.25 (m, 1 H, H-6), 3.48 (t, ³J = 3.5 Hz, 1 H, H-4), 3.47-3.26 (m, 3 H, H-1, H-10, H-11), 2.52-2.41 (m, 1 H, H-2), 1.90-1.82 (m, 1 H, H-5), 1.66-1.58 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 133.41, 133.28, 132.32, 130.07, 129.67, 129.02, 128.30, 127.01, 126.89, 125.00 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17) 46.88 (C-2), 43.04, 40.88, 40.19 (C-1, C-10, C-11), 35.76 (C-4), 20.74 (C-3), 17.69 (C-5) ppm.

5.3.9 Monochlorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25)

Zu einer Lösung von 764 mg (4.90 mmol) **25** in 10 mL trockenem Dichlormethan wurden unter Stickstoffatmosphäre bei -78 °C 7.0 mL (11.2 mmol) einer 1.5 M Methyllithium-Lithiumbromidkomplexlösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz innerhalb von 3 h auf Raumtemp. erwärmt und dann mit 10 mL Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die org. dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen, die vereinte wässr. einmal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert.

Die vereinte org. Phase wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.

Das gewünschte Produkt konnte nicht nachgewiesen werden, es wurde lediglich das Ausgangsmaterial **25** zurückerhalten.

5.3.10 Monochlorcarbenaddition an das C₁-Dibenzo-COT-Dimer (**59a**)

Zu einer Lösung von 100 mg (0.245 mmol) C₁-Dibenzo-COT-Dimer (**59a**) in 10 mL trockenem Dichlormethan wurden unter Stickstoffatmosphäre bei -78 °C 0.35 mL (0.56 mmol) einer 1.5 M Methyllithium-Lithiumbromidkomplexlösung getropft. Nach beendeter Zugabe wurde der Reaktionsansatz innerhalb von 3 h auf Raumtemp. erwärmt und dann mit 10 mL Wasser versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die org. dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen, die vereinte wässr. einmal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinte org. Phase wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit.

Das gewünschte Produkt konnte nicht nachgewiesen werden, es wurde lediglich das Ausgangsmaterial **59a** zurückerhalten.

5.3.11 Darstellung von 9-Halogenbicyclo[6.1.0]nonatrienen

5.3.11.1 *syn- und anti-9-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (26)*^[119]

Zu einer Lösung aus 6.90 g (70.4 mmol) COT (**17**) in 100 mL trockenem THF wurden unter Rühren 5.40 g (139 mmol) Kalium gegeben. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung in 200 mL auf -78 °C gekühltes trockenes Chloroform getropft. Nach Entfernung der Kühlung wurde noch 2.5 h bei Raumtemp. gerührt, dreimal mit je 300 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.

Vak. vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wurde destillativ und anschließend mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan) gereinigt.

Ausb. *syn*-**26**: 1.01 g (9 %)

Lit.^[117]: 8-13 %

anti-**26**: 4.02 g (38 %)

Lit.^[117]: 23-39 %

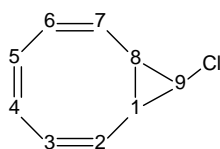
Destillationsprotokoll:

1. Fraktion: 19 °C, 0.35 mbar

2. Fraktion: 25 °C, 0.33 mbar

Endtemp. des Bades: 42 °C

Charakterisierung:



syn-**9**-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-**2,4,6**-trien (**26**):

Sdp.: 25 °C (0.33 mbar)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.12 (d, 3J = 12 Hz, 2 H, H-4, H-5), 5.90-5.81 (m, 4 H, H-2, H-3, H-6, H-7), 3.46 (t, 3J = 7.5 Hz, 1 H, H-9), 1.83 (d, 3J = 7.5 Hz, 2 H, H-1, H-8) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 131.06 (C-4, C-5), 125.99 (C-3, C-6), 125.29 (C-2, C-7), 36.91 (C-9), 20.52 (C-1, C-8) ppm.

anti*-9-Chlorbicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (26):*Sdp.:** 25 °C (0.33 mbar)

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.02-5.98 (m, 4 H, H-2, H-3, H-6, H-7), 5.89-5.86 (m, 2 H, H-4, H-5), 2.56 (t, ³J = 4.1 Hz, 1 H, H-9), 1.87 (d, ³J = 4.1 Hz, 2 H, H-1, H-8) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 128.74 (C-4, C-5), 125.64 (C-3, C-6), 125.05 (C-2, C-7), 38.64 (C-9), 28.55 (C-1, C-8) ppm.

5.3.11.2 *syn*- und *anti*-9-Chlor-9-deuterobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (27)^[19]

Zu einer Lösung aus 6.90 g (70.4 mmol) COT (**17**) in 100 mL trockenem THF wurden unter Rühren 5.78 g (148 mmol) Kalium gegeben. Nach 5.5 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung in eine Mischung aus 8 mL (99.7 mmol) trockenem Deuteriochloroform in 100 mL trockenem THF getropft. Es wurde 4.5 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit 300 mL Wasser, dann mit 300 mL Diethylether versetzt. Nach Phasentrennung wurde die org. Phase zweimal mit 300 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wurde destillativ und anschließend mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan) gereinigt.

Ausb. *syn*-**27**: 1.25 g (12 %)

anti-**27**: 3.58 g (33 %)

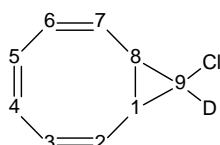
Destillationsprotokoll:

1. Fraktion: 19 °C, 0.35 mbar

2. Fraktion: 25 °C, 0.25 mbar

Endtemp. des Bades: 39 °C

Charakterisierung:



***syn*-9-Chlor-9-deuterobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (27):**

Sdp.: 25 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 6.12 (d, ³J = 12 Hz 2 H, H-4, H-5), 5.91-5.81 (m, 4 H, H-2, H-3, H-6, H-7), 1.83 (s, 2 H, H-1, H-8) ppm.

Das Isotopenverhältnis (D:H) konnte anhand des ¹H-Signals von H-9 [3.46 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H, H-9)] zu 99:1 bestimmt werden.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 131.04 (C-4, C-5), 125.99 (C-3, C-6), 125.28 (C-2, C-7), 36.60 (t, ^{C,D}J = 29.4 Hz, C-9), 20.42 (C-1, C-8) ppm.

***anti*-9-Chlor-9-deuterobicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (27):**

Sdp.: 25 °C (0.25 mbar)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 6.04-5.97 (m, 4 H, H-2, H-3, H-6, H-7), 5.89-5.86 (m, 2 H, H-4, H-5), 1.87 (s, 2 H, H-1, H-8) ppm.

Das Isotopenverhältnis (D:H) konnte anhand des ¹H-Signals von H-9 [2.56 ppm (t, ³J = 4.1 Hz)] zu 99:1 bestimmt werden.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 128.76 (C-4, C-5), 125.64 (C-3, C-6), 124.97 (C-2, C-7), 38.22 (t, ^{C,D}J = 28.7 Hz, C-9), 28.34 (C-1, C-8) ppm.

5.3.11.3 *syn-9-Brombicyclo[6.1.0]nona-2,4,6-trien (28)*^[119]

Zu einer Lösung aus 6.90 g (70.4 mmol) COT (**17**) in 100 mL THF wurden unter Rühren 5.40 g (139 mmol) Kalium gegeben. Nach 5 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktionsmischung in eine auf -78 °C gekühlte Lösung aus 21.4 g (84.5 mmol) Bromoform in 100 mL THF getropft. Nach Entfernung der Kühlung wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und mit je 300 mL Wasser und Diethylether versetzt. Die Phasen wurden getrennt, die org. dreimal mit je 300 mL Wasser gewaschen und die vereinigten wässr. mit 200 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wurde destillativ und anschließend mittels Säulenchromatographie (1.: Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan/Diethylether 5:1; 2.: Florisil, Pentan) gereinigt.

Ausb. *syn-28*: 2.04 g (15 %)

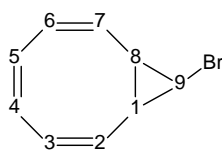
Das *anti*-Produkt konnte nicht nachgewiesen werden.

Destillationsprotokoll:

1. Fraktion: 19 °C, 0.35 mbar

2. Fraktion: 35 °C, $8 \cdot 10^{-3}$ mbar

Endtemp. des Bades: 50 °C

Charakterisierung:

Sdp.: 35 °C, $8 \cdot 10^{-3}$ mbar

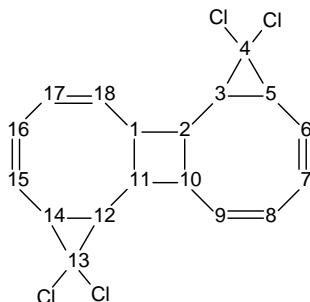
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 6.09 (d, 3J = 11.9 Hz 2 H, H-4, H-5), 5.87-5.85 (m, 2 H, H-2, H-7), 5.83-5.78 (m, 2 H, H-3, H-6), 3.41 (t, 3J = 7.6 Hz, 1 H, H-9), 1.87 (d, 3J = 7.6 Hz, 2 H, H-1, H-8) ppm.

5.3.12 Dichlorcarbenaddition an das COT-Dimer 20

Zu einer Mischung aus 5.00 g (24.0 mmol) COT-Dimer **20**, 23 mL (530 mmol) Chloroform und 25 mg Benzyltriethylammoniumchlorid wurden langsam unter Eiskühlung 7.5 mL 50 proz. Natronlauge getropft. Nach 70 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Suspension auf 250 mL Wasser gegossen, die org. Phase wurde anschließend fünfmal mit je 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, mit 200 mL Chloroform versetzt und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig *n*-Pentan aufgenommen und anschließend mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan) gereinigt.

Ausb. **71**: 60 mg (0.67 %)

72: 140 mg (1.3 %)

Charakterisierung:**4,4,13,13-Tetrachlorpentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{12,14}]octadeca-6,8,15,17-tetraen (71)****R_f** = 0.4**Schmp.:** 151 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 6.11-6.06 (m, 2 H, H-7, H-16), 5.95-5.90 (m, 2 H, H-8, H-17), 5.54-5.49 (m, 2 H, H-9, H-18), 5.39-5.35 (m, 2 H, H-6, H-15), 3.63-3.56 (m, 2 H, H-1, H-10), 2.53-2.43 (m, 4 H, H-2, H-5, H-11, H-14), 1.79 (t, ³J = 11.3 Hz, 2 H, H-3, H-12) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 298 K, TMS): δ = 133.98 (C-7, C-16), 130.55 (C-9, C-18), 128.55 (C-8, C-17), 122.40 (C-6, C-15), 65.02 (C-4, C-13), 46.01 (C-2, C-11), 38.48 (C-1, C-10), 34.83 (C-3, C-12), 31.35 (C-5, C-14) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 374 (1) [M⁺], 339 (5) [M - Cl], 301 (8), 265 (12), 229 (30), 215 (25), 203 (22), 189 (34), 178 (19), 165 (46), 153(43), 151 (40), 141 (41), 128 (41), 125 (44), 115 (100).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 377 (3) [M⁺ + H], 337 (17), 301 (14), 265 (25), 229 (31), 199 (17), 163 (63), 151 (100), 125 (86), 115 (50).

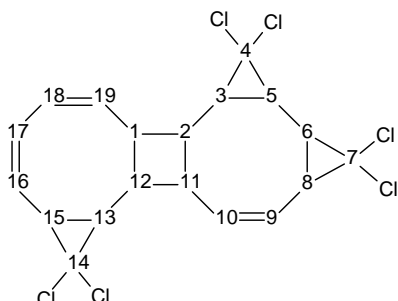
EA: ber. f. C₁₈H₁₆Cl₄: C: 57.79 %, H: 4.31 %; gef.: C: 58.16 %, H: 4.57 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2958 (m), 2936 (m), 1396 (w), 1258 (s), 1014 (s), 797 (s), 762 (m), 690 (s), 602 (m), 572 (m), 468 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ε) = 224 nm (3.829).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

4,4,7,7,14,14-Hexachlorhexacyclo[10.7.0.0^{2,11}.0^{3,5}.0^{6,8}.0^{13,15}]nonadeca-9,16,18-trien (72)



$R_f = 0.25$

Schmp.: 182 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): $\delta = 6.12\text{--}6.07$ (m, 1 H, H-17), 6.04–5.99 (m, 1 H, H-10), 5.98–5.94 (m, 1 H, H-19), 5.68–5.62 (m, 1 H, H-9), 5.52–5.47 (m, 1 H, H-18), 5.43–5.36 (m, 1 H, H-16), 3.66–3.57 (m, 2 H, H-1, H-11), 2.93–2.84 (m, 1 H, H-12), 2.53–2.43 (m, 2 H, H-2, H-15), 2.30–2.25 (m, 1 H, H-8), 2.01–1.96 (m, 1 H, H-6), 1.88–1.72 (m, 3 H, H-3, H-5, H-13) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): $\delta = 136.19$ (C-10), 134.03 (C-17), 129.45 (C-18), 129.01 (C-19), 124.03 (C-9), 122.57 (C-16), 64.85, 64.82, 64.72 (C-4, C-7, C-14), 44.87 (C-2), 41.87 (C-12), 37.37, 36.68 (C-1, C-11), 35.03, 33.42 (C-3, C-13), 31.97 (C-6), 31.45, 31.33 (C-8, C-15), 29.06 (C-5) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 454 (1) [M⁺], 421 (14), 313 (13), 276 (22), 241 (37), 209 (18), 201 (29), 187 (30), 175 (38), 165 (64), 151 (55), 115 (100).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 421 (27), 349 (9), 312 (17), 277 (33), 233 (23), 197 (83), 163 (72), 151 (100), 137 (42), 125 (91), 115 (68), 101 (43).

EA: ber. f. C₁₉H₁₆Cl₆: C: 44.93 %, H: 3.53 %; gef.: C: 45.35 %, H: 3.63 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3002$ (w), 2970 (w), 1392 (m), 1280 (m), 1197 (m), 1081 (m), 1006 (m), 961 (m), 923 (m), 900 (m), 865 (m), 813 (s), 760 (m), 722 (m), 689 (s), 644 (m), 582 (m), 566 (m), 511 (w), 488 (m), 456 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 207 nm (3.872), 233 nm (3.562).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

5.3.13 Dichlorcarbenaddition an Tricyclo[6.4.0.0^{2,5}]dodeca-3,7,9,11-tetraen (25)

Zu einer Mischung aus 1.87 g (12.0 mmol) **25**, 10 mL (230 mmol) Chloroform und 15 mg Benzyltriethylammoniumchlorid wurden langsam unter Eiskühlung 4.0 mL 50 proz. Natronlauge getropft. Nach 70 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Suspension auf 150 mL Wasser gegossen, die org. Phase wurde anschließend fünfmal mit je 50 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, mit 200 mL Chloroform versetzt und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

Das gewünschte Produkt konnte nicht nachgewiesen werden.

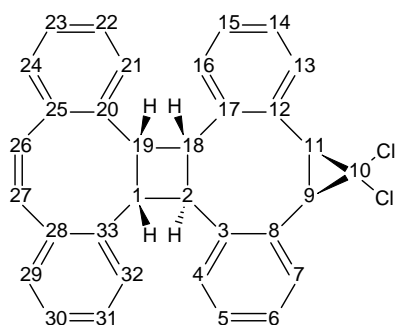
5.3.14 Dichlorcarbenaddition an das C₁-Dibenzo-COT-Dimer (59a)

Zu einer Lösung von 1.50 g (3.67 mmol) C₁-Dibenzo-COT-Dimer (**59a**) und 20 mg Benzyltriethylammoniumchlorid in 10 mL Chloroform wurden unter starkem Rühren und Kühlung auf 15 °C 3 g 50 proz. Natronlauge getropft. Der Reaktionsansatz wurde 8 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend dreimal mit je 25 mL Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde zweimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinte org. Phase wurde einmal mit 20 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und i. Vak. vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Man erhielt 1.01 g eines farblosen Feststoffes.

Ausb.: 1.01 g (56 %)

Charakterisierung:

10,10-Dichlorooctacyclo[17.14.0.0^{2,18}.0^{3,8}.0^{9,11}.0^{12,17}.0^{20,25}.0^{28,33}]tritriacont- 3,5,7,12,14,16,20,22,24,26,28,30,32-tridecaen (74)



Schmp.: 288 °C (Zers.)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 7.66-6.74 (mehrere m, 18 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-13, H-14, H-15, H-16, H-21, H-22, H-23, H-24, H-26, H-27, H-29, H-30, H-31, H-32), 4.80, 4.51, 4.38, 3.81 (ps dd, ps t, ps t, ps dd, 4 H, H-1, H-2, H-18, H-19), 3.64, 3.51 (2 ps d, 2 H, H-9, H-11) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 141.78, 139.75, 138.70, 138.15, 137.98, 136.98, 131.06, 130.09 (C-3, C-8, C-12, C-17, C-20, C-25, C-28, C-33), 134.32, 133.85, 132.13, 130.97, 129.42, 128.49, 128.04, 127.89, 127.25, 126.90, 126.59, 126.48, 126.39, 125.88, 125.81, 125.73, 125.30, 124.35 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-13, C-14, C-15, C-16, C-21, C-22, C-23, C-24, C-26, C-27, C-29, C-30, C-31, C-32), 63.87 (C-10), 52.03, 49.32, 45.34, 43.35 (C-1, C-2, C-18, C-19), 40.77, 39.09 (C-9, C-11) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 490 (32) [M⁺], 455 (11), 419 (24), 403 (14), 363 (11), 339 (12), 327 (12), 303 (21), 217 (37), 203 (25), 191 (100), 178 (70), 163 (17), 150 (15).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 491 (13) [M⁺ + H], 419 (9), 315 (6), 289 (4), 273 (18), 239 (14), 229 (44), 217 (100), 205 (33), 191 (79), 178 (25).

EA: ber. f. $C_{33}H_{24}Br_2$: C: 80.65 %, H: 4.92 %; gef.: C: 79.95 %, H: 5.04 %.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3021 (w), 3007 (w), 2994 (w), 1918 (w), 1592 (w), 1488 (m), 1438 (m), 1261 (m), 1158 (w), 1108 (w), 1047 (s), 937 (m), 866 (m), 815 (s), 747 (s), 671 (m), 604 (m), 550 (m), 447 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 218 nm (4.487), 259 nm (3.548).

5.3.15 Chloriodcarbenaddition an das COT-Dimer 20

Zu einer Mischung aus 500 mg (2.41 mmol) COT-Dimer **20**, 800 μ L (8.25 mmol) Chlordiiodmethan, 4 mL Dichlormethan und 25 mg Benzyltriethylammoniumchlorid wurden unter Eiskühlung 1 mL 50 proz. Natronlauge gegeben. Nach 90 h Rühren bei Raumtemp. wurden 15 mL Wasser und 25 mL Dichlormethan zu der Suspension gegeben. Die wässr. Phase wurde einmal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinte org. Phase anschließend zweimal mit je 20 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit, der Rückstand in wenig *n*-Pentan aufgenommen und anschließend mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan) gereinigt.

Die gewünschten Produkte konnten nicht nachgewiesen werden, es wurde lediglich das Ausgangsmaterial **20** zurückerhalten.

5.3.16 Dibromcarbenaddition an das COT-Dimer 20^[59]

Zu einer Mischung aus 8.00 g (38.0 mmol) COT-Dimer **20**, 63.0 g (530 mmol) Bromoform und 50 mg Benzyltriethylammoniumchlorid wurden langsam unter Eiskühlung 13 g 50 proz. Natronlauge getropft. Nach 70 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Suspension auf 250 mL Wasser gegossen, die org. Phase wurde anschließend fünfmal mit je 250 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat

getrocknet, mit 200 mL Chloroform versetzt und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in wenig *n*-Pentan aufgenommen und anschließend mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan) gereinigt.

Ausb. 75: 3.71 g (26 %)

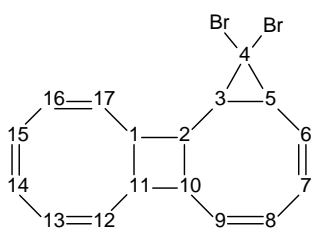
Lit.^[59]: 15 %

76: 2.70 g (19 %)

Lit.^[59]: 5 %

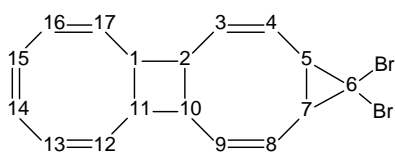
Charakterisierung:

4,4-Dibromtetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (75):



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.15-6.06 (m, 2 H, H-12, H-13), 6.04-5.99 (m, 1 H, H-7), 5.91-5.71 (m, 5 H, H-8, H-14, H-15, H-16, H-17), 5.49-5.44 (m, 1 H, H-9), 5.29-5.25 (m, 1 H, H-6), 3.52-3.46 (m, 1 H, H-1), 3.45-3.37 (m, 2 H, H-10, H-11), 2.48-2.43 (m, 1 H, H-5), 2.37-2.28 (m, 1 H, H-2), 2.27-2.21 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 132.96 (C-7), 132.35 (C-12), 131.96 (C-16), 130.37 (C-13), 130.00 (C-9), 129.19 (C-15), 127.91 (C-8), 127.75 (C-17), 127.09 (C-14), 123.92 (C-6), 48.88 (C-2), 43.07 (C-11), 40.52 (C-1), 39.96 (C-10), 37.07 (C-4), 35.28 (C-3), 31.96 (C-5) ppm.

6,6-Dibromtetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen (76)

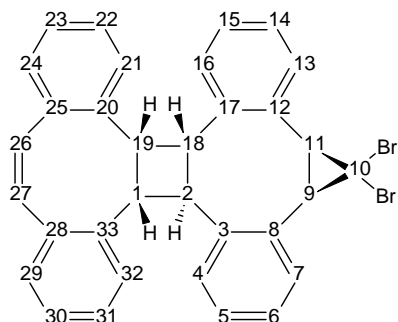
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 5.94-5.90 (m, 2 H, H-13, H-16), 5.86-5.82 (m, 2 H, H-3, H-9), 5.76-5.74 (m, 2 H, H-14, H-15), 5.73-5.69 (m, 2 H, H-12, H-17), 5.53-5.49 (m, 2 H, H-4, H-8), 3.61-3.57 (m, 2 H, H-2, H-10), 3.34-3.30 (m, 2 H, H-1, H-11), 2.51-2.48 (m, 2 H, H-5, H-7) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 133.97 (C-3, C-9), 132.10 (C-12, C-17), 128.92 (C-13, C-16), 127.93 (C-14, C-15), 125.23 (C-4, C-8), 42.94 (C-2, C-10), 41.18 (C-1, C-11), 35.90 (C-6), 34.34 (C-5, C-7) ppm.

5.3.17 Dibromcarbenaddition an das C₁-Dibenzo-COT-Dimer (59a)

Zu einer Lösung von 1.22 g (2.99 mmol) C₁-Dibenzo-COT-Dimer (**59a**) und 15 mg Benzyltriethylammoniumchlorid in 5 mL Bromoform wurden unter starkem Rühren und Kühlung auf 15 °C 1.3 g 50 proz. Natronlauge getropft. Der Reaktionsansatz wurde 72 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend dreimal mit je 25 mL Wasser gewaschen. Das Waschwasser wurde zweimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden einmal mit 100 mL Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und i. Vak. vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wurde mittels präparativer HPLC (250 x 20 mm, Kromasil 100 C18 10 µm, Acetonitril) gereinigt. Man erhielt 665 mg eines farblosen Feststoffes.

Ausb.: 665 mg (38 %)

Charakterisierung:**10,10-Dibromoctacyclo[17.14.0.0^{2,18}.0^{3,8}.0^{9,11}.0^{12,17}.0^{20,25}.0^{28,33}]tritriacont-3,5,7,12,14,16,20,22,24,26,28,30,32-tridecaen (77)****Schmp.:** 253 °C**Retentionszeit** (präp. HPLC) = 11.2-15.1 min

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 7.73-6.72 (mehrere m, 18 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-13, H-14, H-15, H-16, H-21, H-22, H-23, H-24, H-26, H-27, H-29, H-30, H-31, H-32), 4.76, 4.51, 4.39, 3.81 (ps dd, ps t, ps t, ps dd, 4 H, H-1, H-2, H-18, H-19), 3.72, 3.59 (2 ps d, 2 H, H-9, H-11) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 141.47, 139.76, 138.68, 137.97, 137.90, 137.00, 134.19, 131.67 (C-3, C-8, C-12, C-17, C-20, C-25, C-28, C-33), 133.85, 132.19, 132.16, 131.07, 129.28, 128.43, 128.02, 127.86, 127.22, 126.88, 126.57, 126.42, 126.35, 126.21, 125.83, 125.72, 125.27, 124.39 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-13, C-14, C-15, C-16, C-21, C-22, C-23, C-24, C-26, C-27, C-29, C-30, C-31, C-32), 51.85, 49.25, 45.02, 43.30 (C-1, C-2, C-18, C-19), 41.66, 40.35 (C-9, C-11), 33.93 (C-10) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 579 (9) [M⁺], 501 (4), 419 (11), 362 (8), 327 (7), 303 (11), 283 (5), 242 (7), 217 (98), 203 (57), 191 (100), 178 (27), 163 (5), 115 (5).

EA: ber. f. C₃₃H₂₄Br₂: C: 68.30 %, H: 4.17 %; gef.: C: 68.57 %, H: 4.31 %

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2978 (w), 2745 (w), 2917 (w), 1706 (m), 1486 (m), 1438 (m), 1218 (m), 1041 (m), 742 (br), 669 (m), 565 (m), 526 (m), 460 (m), 417 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} ($\lg \epsilon$) = 196 nm (4.874), 227 nm (4.526).

5.3.18 Reduktion der Dibromcarbenaddukte 75 und 76 des COT-Dimers 20

5.3.18.1 Reduktion von 4,4-Dibromtetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (75)^[59]

Zu einer Lösung aus 3.04 g (8.00 mmol) 75 und 0.1 g AIBN in 20 mL Benzol wurden bei 70 °C 4.66 g (16.0 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid getropft. Der Reaktionsansatz wurde 6.5 h bei 70 °C gerührt, wobei alle 1-2 h eine Spatelspitze AIBN zugegeben wurde. Anschließend wurde i. Vak. vom Solvens befreit und der Rückstand mit 10 mL gesättigter ethanolischer Kaliumfluoridlösung versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde durch Filtration entfernt und die Lösung über Kieselgel filtriert und i. Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan) gereinigt.

Ausb. 78: 1.26 g (52 %)

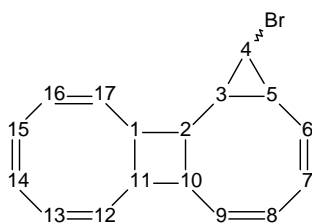
Lit.^[59]: 8 %

44: 0.654 g (37 %)

Lit.^[59]: 76 %

Charakterisierung:

4-Bromtetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (78)



Die beiden möglichen Isomere lassen sich nicht voneinander trennen. Per NMR lässt sich ihr Verhältnis zu 79:21 bestimmen, es kann jedoch nicht gesagt werden, welchem Isomer welcher NMR-Datensatz zugeordnet werden muss.

Isomer 79 %

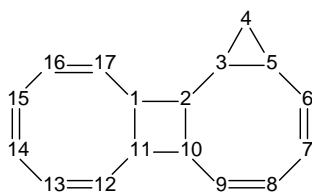
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 6.20-6.15 (m, 1 H, H-9), 6.07-6.00 (m, 2 H, H-7, H-8), 5.91-5.85 (m, 1 H, H-12), 5.82-5.74 (m, 3 H, H-14, H-15, H-17), 5.74-5.71 (m, 1 H, H-17), 5.50-5.45 (m, 1 H, H-13), 5.29-5.25 (m, 1 H, H-6), 3.49 (t, 3J = 3.5 Hz, 1 H, H-4), 3.47-3.30 (m, 3 H, H-1, H-10, H-11), 2.46-2.38 (m, 1 H, H-2), 1.91-1.85 (m, 1 H, H-5), 1.66-1.59 (m, 1 H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 133.41, 133.28, 132.32, 130.07, 129.67, 129.02, 128.30, 127.01, 126.89, 125.00 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17) 46.88 (C-2), 43.04, 40.88, 40.19 (C-1, C-10, C-11), 30.88 (C-4), 20.74 (C-3), 17.69 (C-5) ppm.

Isomer 21 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 6.17-6.13 (m, 1 H, H-9), 6.10-6.07 (m, 1 H, H-7), 5.98-5.93 (m, 1 H, H-8), 5.85-5.82 (m, 1 H, H-12), 5.82-5.74 (m, 3 H, H-14, H-15, H-17), 5.70-5.68 (m, 1 H, H-17), 5.44-5.39 (m, 1 H, H-13), 5.38-5.34 (m, 1 H, H-6), 3.50-3.46 (m, 1 H, H-4), 3.47-3.30 (m, 3 H, H-1, H-10, H-11), 2.46-2.38 (m, 1 H, H-2), 2.08-2.03 (m, 1 H, H-5), 1.82-1.76 (m, 1 H, H-3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 133.02, 132.63, 131.79, 130.17, 129.59, 129.38, 127.60, 127.55, 127.22, 124.69 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17), 50.36 (C-2), 43.10, 40.50, 30.88 (C-1, C-10, C-11), 28.87 (C-4), 25.47 (C-3), 25.20 (C-5) ppm.

Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (44)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.25-6.20 (m, 1 H, H-17), 6.07-6.02 (m, 1 H, H-16), 5.94-5.89 (m, 1 H, H-7), 5.89-5.82 (m, 2 H, H-8, H-12), 5.81-5.75 (m, 3 H, H-9, H-14, H-15), 5.45-5.41 (m, 1 H, H-13), 5.37-5.33 (m, 1 H, H-6), 3.48-3.43 (m, 1 H, H-10), 3.38-3.29 (m, 2 H, H-1, H-11), 1.87-1.80 (m, 1 H, H-2), 1.55-1.48 (m, 1 H, H-5), 1.27-1.19 (m, 1 H, H-3), 0.93-0.87 (m, 1 H, H-4'), -0.07--0.11 (m, 1 H, H-4'') ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 133.74, 132.43, 132.28, 129.72, 129.35, 129.23, 128.64, 127.94, 127.08, 126.65 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17), 51.90 (C-2), 43.11 (C-1), 41.25 (C-11), 41.03 (C-10), 17.25 (C-3), 13.32 (C-5), 12.23 (C-4) ppm.

5.3.18.2 Reduktion von 4,4-Dibromtetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (75) mit Tri-*n*-butylzinndeuterid

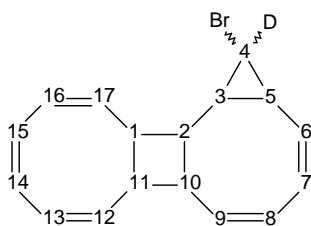
Zu einer Lösung aus 1.90 g (5.00 mmol) **75** und 0.1 g AIBN in 12 mL Benzol wurden bei 70 °C 3.00 g (10.3 mmol) Tri-*n*-butylzinndeuterid getropft. Der Reaktionsansatz wurde 7 h bei 70 °C gerührt, wobei alle 1-2 h eine Spatelspitze AIBN zugegeben wurde. Anschließend wurde i. Vak. vom Solvens befreit und der Rückstand mit 7 mL gesättigter ethanolischer Kaliumfluoridlösung versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde dann durch Filtration entfernt, die Lösung über Kieselgel filtriert und i. Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan) gereinigt.

Ausb. 79: 540 mg (36 %)

80: 90 mg (8 %)

Charakterisierung:

4-Brom-4-deuterotetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (79)



Die beiden möglichen Isomere lassen sich nicht voneinander trennen. Per NMR lässt sich ihr Verhältnis zu 81:19 bestimmen, es kann jedoch nicht gesagt werden, welchem Isomer welcher NMR-Datensatz zugeordnet werden muss. Das Isotopenverhältnis (D:H) beider Isomere konnte aufgrund von Signalüberschneidung nicht bestimmt werden.

Isomer 81 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 303 K, TMS): δ = 6.20-6.15 (m, 1 H, H-9), 6.07-6.00 (m, 2 H, H-7, H-8), 5.90-5.86 (m, 1 H, H-12), 5.82-5.74 (m, 3 H, H-14, H-15, H-17), 5.72-5.70 (m, 1 H, H-17), 5.50-5.45 (m, 1 H, H-13), 5.29-5.24 (m, 1 H, H-6), 3.49-3.30 (m, 3 H, H-1, H-10, H-11), 2.46-2.39 (m, 1 H, H-2), 1.89-1.84 (m, 1 H, H-5), 1.64-1.58 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 303 K, TMS): δ = 133.43, 133.27, 132.31, 130.07, 129.68, 129.03, 128.31, 127.02, 126.89, 125.00 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17) 46.88 (C-2), 43.04, 40.88, 40.19 (C-1, C-10, C-11), 30.88 (t, ^CDJ = 29.2 Hz, C-4), 20.74 (C-3), 17.69 (C-5) ppm.

Isomer 19 %

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 303 K, TMS): δ = 6.17-6.13 (m, 1 H, H-9), 6.10-6.07 (m, 1 H, H-7), 5.97-5.93 (m, 1 H, H-8), 5.84-5.83 (m, 1 H, H-12), 5.82-5.74 (m, 3 H, H-14, H-15, H-17), 5.70-5.68 (m, 1 H, H-17), 5.44-5.40 (m, 1 H, H-13), 5.38-5.34 (m, 1 H, H-6), 3.49-3.30 (m, 3 H, H-1, H-10, H-11), 2.46-2.39 (m, 1 H, H-2), 2.06-2.02 (m, 1 H, H-5), 1.81-1.76 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 303 K, TMS): δ = 133.04, 132.62, 131.79, 130.17, 129.59, 129.38, 127.58, 127.55, 127.23, 124.68 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17), 50.33 (C-2), 43.07, 40.52, 30.88 (C-1, C-10, C-11), 28.74 (t, ^CDJ = 27.2 Hz, C-4), 25.45 (C-3), 24.94 (C-5) ppm.

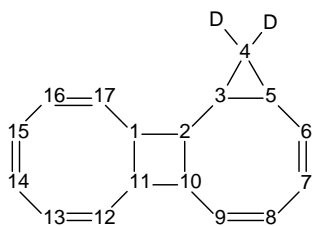
MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 301 (1) [M⁺], 222 (27), 179 (20), 166 (15), 142 (20), 129 (44), 117 (34), 104 (34), 91 (100), 79 (28).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 302 (11) [M⁺ + H], 220 (56), 192 (10), 179 (13), 161 (14), 156 (24), 141 (34), 129 (39), 117 (41), 105 (41), 91 (100), 79 (39), 67 (41).

EA: ber. f. C₁₇H₁₆BrD: C: 67.56 %, H: 6.00 %; gef.: C: 68.12 %, H: 5.84 %.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2987 (m), 2891 (m), 1630 (w), 1412 (w), 1276 (w), 1227 (m), 1188 (m), 1105 (m), 1045 (m), 962 (m), 915 (m), 874 (m), 755 (s), 727 (s), 679 (m), 658 (m), 615 (s), 560 (m), 530 (m), 450 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 205 (4.22).

4,4-Dideuterotetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen (80)

Das Isotopenverhältnis (D:H) konnte anhand des ¹H-Signals von H-4 [-0.07-0.11 (m, 1 H, H-4)] zu 94:6 bestimmt werden.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.25-6.20 (m, 1 H, H-17), 6.07-6.02 (m, 1 H, H-16), 5.94-5.89 (m, 1 H, H-7), 5.89-5.82 (m, 2 H, H-8, H-12), 5.81-5.75 (m, 3 H, H-9, H-14, H-15), 5.45-5.41 (m, 1 H, H-13), 5.37-5.33 (m, 1 H, H-6), 3.48-3.43 (m, 1 H, H-10), 3.38-3.29 (m, 2 H, H-1, H-11), 1.87-1.80 (m, 1 H, H-2), 1.55-1.48 (m, 1 H, H-5), 1.27-1.19 (m, 1 H, H-3) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 133.77, 132.44, 132.30, 129.71, 129.33, 129.22, 128.60, 127.93, 127.07, 126.63 (C-6, C-7, C-8, C-9, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17), 51.79 (C-2), 43.07 (C-1), 41.20 (C-11), 40.98 (C-10), 17.07 (C-3), 13.14 (C-5), 11.94 (q, $^{C,D}J$ = 24.1 Hz, C-4) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 224 (9) [M⁺], 193 (9), 179 (18), 167 (28), 155 (31), 142 (41), 129 (80), 117 (56), 104 (44), 91 (100), 78 (36).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 225 (15) [M⁺ + H], 193 (10), 181 (24), 168 (16), 155 (25), 143 (42), 129 (44), 119 (42), 105 (51), 91 (100), 79 (44).

EA: ber. f. C₁₇H₁₆D₂: C: 91.01 %, H: 8.99 %; gef.: C: 91.35 %, H: 8.32 %.

IR (KBr): $\bar{\nu}$ = 2995 (m), 2919 (w), 1630 (w), 1411 (w), 1277 (w), 1232 (w), 1087 (m), 910 (w), 856 (w), 793 (m), 766 (s), 724 (m), 671 (s), 622 (s), 590 (m), 555 (m), 524 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 207 nm (4.361), 237 nm (3.933).

5.3.18.3 Reduktion von 6,6-Dibromtetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen (76)

Zu einer Lösung aus 1.40 g (3.72 mmol) **76** und 0.1 g AIBN in 10 mL Benzol wurden bei 70 °C 2.16 g (7.40 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid getropft. Der Reaktionsansatz wurde 6.5 h bei 70 °C gerührt, wobei alle 1-2 h eine Spatelspitze AIBN zugegeben wurde. Anschließend wurde i. Vak. vom Solvens befreit und der Rückstand mit 5 mL gesättigter ethanolischer Kaliumfluoridlösung versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde dann durch Filtration entfernt und die Lösung über Kieselgel filtriert und i.

Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wurde mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan) gereinigt.

Ausb. 45: 120 mg (15 %)

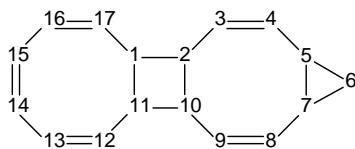
Mischung Bis(dihydrocarben)addukte an 20: 40 mg

6-Bromtetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen (**81**) konnte nicht nachgewiesen werden.

Bei der Aufarbeitung wurden Pentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{16,18}]octadeca-6,8,12-trien und Pentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{12,14}]octadeca-6,8,17-trien gefunden. Sie ließen sich nicht trennen, Die NMR-Datensätze sind jedoch durch zweidimensionale Techniken zweifelsfrei zuzuordnen. Deren Ausgangsverbindungen müssen als Verunreinigung von 6,6-Dibromtetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen (**76**) im Reaktionsgemisch vorgelegen haben.

Charakterisierung:

Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen (**45**)



¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 5.93-5.88 (m, 2 H, H-13, H-16), 5.78-5.67 (m, 6 H, H-3, H-9, H-12, H-14, H-15, H-17), 5.61-5.57 (m, 2 H, H-4, H-8), 3.69-3.65 (m, 2 H, H-2, H-10), 3.34-3.31 (m, 2 H, H-1, H-11), 1.49-1.43 (m, 2 H, H-5, H-7), 0.88-0.82 (m, 1 H, H-6''), 0.17-0.13 (m, 1 H, H-6') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 133.10, 132.86, 127.95 (C-3, C-9, C-12, C-14, C-15, C-17), 129.37 (C-4, C-8), 128.42 (C-13, C-16), 43.44 (C-2, C-10), 41.10 (C-1, C-11), 16.86 (C-5, C-7), 12.15 (C-6) ppm.

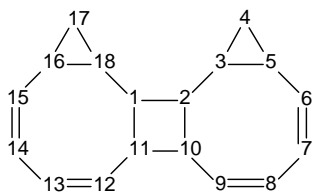
MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 222 (5) [M^+], 193 (15), 178 (28), 165 (40), 155 (41), 141 (67), 115 (100).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 223 (14) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 193 (15), 181 (25), 167 (28), 155 (38), 143 (59), 129 (72), 117 (100), 105 (78).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2994 (m), 2917 (m), 1622 (w), 1445 (w), 1397 (w), 1114 (w), 1018 (w), 1018 (m), 913 (w), 833 (m), 742 (s), 680 (s), 612 (s), 584 (m), 543 (m), 426 (m).

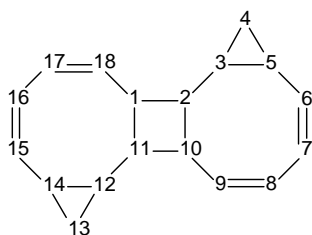
UV/Vis (Acetonitril): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 207 nm (4.138).

Pentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{16,18}]octadeca-6,8,12-trien



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 293 K, TMS): δ = 6.00-5.93 (m, 4 H, H-7, H-8, H-13, H-14), 5.72-5.61 (m, 2 H, H-9, H-12), 5.52-5.46 (m, 2 H, H-6, H-15), 3.32-3.27 (m, 2 H, H-10, H-11), 2.15-2.08 (m, 2 H, H-1, H-2), 1.55-1.45 (m, 2 H, H-5, H-16), 1.05-0.95 (m, 2 H, H-3, H-18), 0.94-0.87 (m, 2 H, H-4', H-17'), -0.02--0.11 (m, 2 H, H-4'', H-17'') ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 132.66 (C-7, C-14), 130.83 (C-9, C-12), 129.97 (C-6, C-15), 128.60 (C-8, C-13), 48.66 (C-1, C-2), 41.44 (C-10, C-11), 16.98 (C-3, C-18), 14.54 (C-5, C-16), 13.23 (C-4, C-17) ppm.

Pentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{12,14}]octadeca-6,8,17-trien

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 293 K, TMS): δ = 6.00-5.93 (m, 2 H, H-7, H-16), 5.86-5.80 (m, 2 H, H-9, H-18), 5.72-5.61 (m, 2 H, H-8, H-17), 5.40-5.34 (m, 2 H, H-6, H-15), 3.48-3.42 (m, 2 H, H-1, H-10), 1.90-1.81 (m, 2 H, H-2, H-11), 1.55-1.45 (m, 2 H, H-5, H-14), 1.05-0.95 (m, 2 H, H-3, H-12), 0.94-0.87 (m, 2 H, H-4', H-13'), -0.02--0.11 (m, 2 H, H-4'', H-13'') ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 133.10 (C-7, C-16), 131.20 (C-8, C-17), 128.90 (C-6, C-15), 127.50 (C-9, C-18), 51.88 (C-2, C-11), 40.54 (C-1, C-10), 17.81 (C-3, C-12), 13.27 (C-5, C-14), 12.75 (C-4, C-13) ppm.

Pentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{16,18}]octadeca-6,8,12-trien und**Pentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{12,14}]octadeca-6,8,17-trien**

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 236 (2) [M⁺], 193 (8), 179 (14), 167 (28), 155 (42), 141 (53), 129 (93), 117 (100), 104 (29).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 237 (14) [M⁺ + H], 223 (20), 209 (18), 193 (25), 183 (18), 169 (43), 155 (54), 117 (95), 97 (100).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2994 (m), 2902 (w), 1632 (w), 1442 (w), 1245 (w), 1189 (w), 1126 (w), 1028 (m), 838 (w), 772 (m), 730 (m), 685 (m), 658 (s), 619 (s), 550 (m), 458 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 205 nm (4.157).

5.3.19 Reduktion des Dichlorcarbenadduktes **74** an das C₁-Dibenzo-COT-Dimer (**59a**)

Eine Mischung aus 100 mg (0.203 mmol) **74**, 0.12 mL (0.41 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid und einer Spatelspitze AIBN wurde in 10 mL Benzol gelöst und 6.5 h bei 70 °C gerührt, wobei nach 30 min, 3.5 h und 5 h jeweils eine Spatelspitze AIBN zugegeben wurde. Anschließend wurde das Solvens i. Vak. entfernt und das Produktgemisch mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan / Dichlormethan, 4:1) gereinigt.

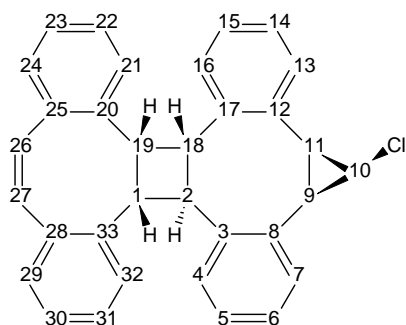
Ausb.: **67a**: 45 mg (48 %)

67b: 43 mg (46 %)

Charakterisierung:

10-Chlorooctacyclo[17.14.0.0^{2,18}.0^{3,8}.0^{9,11}.0^{12,17}.0^{20,25}.0^{28,33}]tritriacontan-3,5,7,12,14,16,20,22,24,26,28,30,32-tridecaen (67**)**

67a



Schmp.: 284 °C (Zers.)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 7.65-6.82 (mehrere m, 18 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-13, H-14, H-15, H-16, H-21, H-22, H-23, H-24, H-26, H-27, H-29, H-30, H-31, H-32), 5.06, 4.52, 4.34, 3.70 (ps dd, ps t, ps t, ps dd, 4 H, H-1, H-2, H-18, H-19), 3.65 (ps t, 1 H, H-10), 3.18-3.06 (m, 2 H, H-9, H-11) ppm.

¹³C-NMR (125.8 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 142.14, 139.66, 138.92, 138.05, 137.81, 136.89, 134.08, 133.53 (C-3, C-8, C-12, C-17, C-20, C-25, C-28, C-33), 133.82, 133.34, 132.02, 129.51, 129.49, 128.33, 128.05, 127.67, 127.25, 126.96, 126.74, 126.64, 126.58, 126.11, 125.89, 125.71, 125.38, 123.88 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-13, C-14, C-15, C-16, C-21, C-22, C-23, C-24, C-26, C-27, C-29, C-30, C-31, C-32), 53.07, 49.61, 45.59, 43.46 (C-1, C-2, C-18, C-19), 40.80 (C-10), 34.46 (C-9, C-11) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 456 (9) [M⁺], 329 (4), 315 (7), 303 (10), 289 (4), 241 (11), 239 (32), 229 (8), 217 (82), 203 (39), 191 (100), 178 (30), 165 (4), 115 (4).

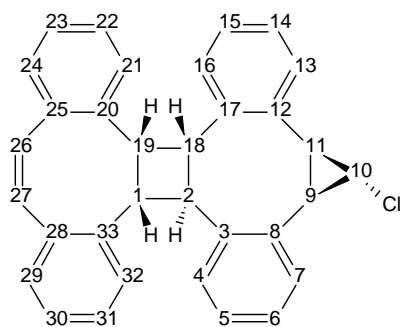
MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 457 (30) [M⁺ + H], 421 (21), 409 (11), 331 (10), 319 (27), 293 (20), 279 (5), 247 (13), 241 (18), 239 (46), 229 (164), 217 (67), 205 (48), 191 (100), 179 (31), 151 (11), 131 (11), 105 (13).

EA: ber. f. C₃₃H₂₅Cl: C: 86.73 %, H: 5.51 %; gef.: C: 87.49 %, H: 6.09 %.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2720 (br), 2660 (br), 2360 (m), 1484 (m), 1436 (m), 1265 (m), 1229 (m), 1010 (m), 957 (w), 749 (s), 728 (s), 700 (s), 595 (w), 555 (m), 515 (m), 451 (s), 410 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 196 nm (4.370), 226 nm (4.850).

67b



Schmp.: 342 °C (Zers.)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 7.57-6.79 (mehrere m, 18 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-13, H-14, H-15, H-16, H-21, H-22, H-23, H-24, H-26, H-27, H-29, H-30, H-31, H-32), 4.99, 4.54, 4.40, 3.84 (ps dd, ps t, ps t, ps dd, 4 H, H-1, H-2, H-18, H-19), 4.05 (ps t, 1 H, H-10), 3.06, 2.89 (2 ps dd, 2 H, H-9, H-11) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 142.94, 139.78, 139.05, 138.99, 138.28, 137.00, 132.12, 130.89 (C-3, C-8, C-12, C-17, C-20, C-25, C-28, C-33), 135.06, 133.82, 132.16, 131.28, 129.35, 128.00, 127.88, 127.28, 127.18, 126.85, 126.74, 126.37, 126.18, 126.01, 125.62, 125.57, 125.19, 124.08 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-13, C-14, C-15, C-16, C-21, C-22, C-23, C-24, C-26, C-27, C-29, C-30, C-31, C-32), 52.38, 49.47, 45.64, 43.41 (C-1, C-2, C-18, C-19), 36.21 (C-10), 28.01, 26.76 (C-9, C-11) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 456 (13) [M⁺], 329 (5), 303 (9), 289 (5), 241 (22), 239 (63), 229 (10), 217 (82), 203 (56), 191 (100), 178 (35), 163 (4), 115 (6).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 457 (46) [M⁺ + H], 419 (8), 317 (15), 291 (16), 243 (42), 238 (27), 229 (100), 217 (29), 205 (24), 191 (36), 179 (22), 109 (15).

EA: ber. f. C₃₃H₂₅Cl: C: 86.73 %, H: 5.51 %; gef.: C: 85.97 %, H: 5.73 %.

IR (ATR): $\bar{\nu}$ = 3015 (w), 2985 (w), 2926 (w), 1487 (m), 1438 (w), 1341 (w), 1263 (w), 1042 (w), 937 (w), 862 (w), 755 (s), 735 (s), 700 (m), 667 (m), 602 (m), 552 (m), 441 (m), 419 (m).

UV/Vis (Acetonitril): λ_{\max} (lg ϵ) = 192 nm (4.510), 224 nm (3.967).

Die Daten der Röntgenstrukturanalyse sind im Anhang aufgeführt.

5.3.20 Reduktion des Dibromcarbenadduktes 77 an das C₁-Dibenzo-COT-

Dimer (59a)

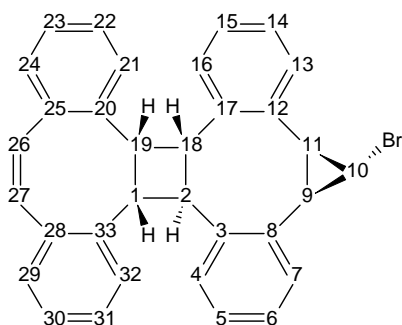
Eine Mischung aus 665 mg (1.15 mmol) 77, 0.72 mL (2.7 mmol) Tri-*n*-butylzinnhydrid und einer Spatelspitze AIBN wurde in 5 mL Benzol gelöst und 9 h bei 70 °C gerührt, wobei nach 2 h, 5.5 h und 8 h jeweils eine Spatelspitze AIBN zugegeben wurde.

Anschließend wurde das Solvens i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 2 mL ges. ethanolischer Kaliumfluoridlösung versetzt und die entstandene Suspension über Kieselgel filtriert. Nach Entfernung des Solvens i. Vak. wurde das Produktgemisch mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan / Dichlormethan, 5:1) und anschließend semipräparativer HPLC (250 x 8 mm, Kromasil 100 C18 10 μ m, Acetonitril) gereinigt.

Aufgrund der sehr schlechten Trennbarkeit des Produktgemisches konnten nur analytische Mengen sauberer Substanzen erhalten werden. Die Identität der Produkte konnte jedoch eindeutig mittels NMR und Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

Charakterisierung:

10-Bromooctacyclo[17.14.0.0^{2,18}.0^{3,8}.0^{9,11}.0^{12,17}.0^{20,25}.0^{28,33}]tritriaconta-3,5,7,12,14,16,20,22,24,26,28,30,32-tridecaen (82)



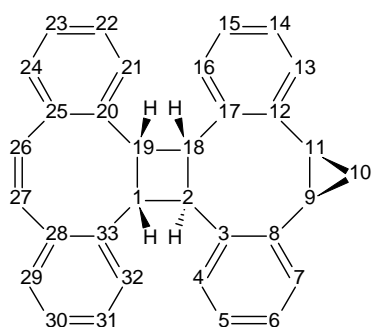
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 7.63-6.78 (mehrere m, 18 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-13, H-14, H-15, H-16, H-21, H-22, H-23, H-24, H-26, H-27, H-29, H-30, H-31, H-32), 5.24, 4.57, 4.39, 3.77 (ps dd, ps t, ps t, ps dd, 4 H, H-1, H-2, H-18, H-19), 3.04-2.93 (m, 2 H, H-9, H-11), 2.67 (t, ³J = 7.5 Hz, 1 H, H-10) ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 141.24, 139.65, 138.99, 138.62, 137.97, 137.93, 137.11, 134.09, 131.18 (C-3, C-8, C-12, C-17, C-20, C-25, C-28, C-33), 134.75, 132.20, 132.02, 131.05, 128.89, 128.35, 128.20, 127.86, 127.25, 126.69, 126.57, 126.32,

126.25, 126.00, 125.82, 125.70, 125.11, 124.54 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-13, C-14, C-15, C-16, C-21, C-22, C-23, C-24, C-26, C-27, C-29, C-30, C-31, C-32), 51.68, 49.14, 44.85, 43.27 (C-1, C-2, C-18, C-19), 39.87, 39.54 (C-9, C-11), 29.93 (C-10) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 500 (0.2) [M⁺], 436 (11), 422 (86), 389 (4), 314 (8), 303 (19), 289 (6), 244 (2), 218 (6), 215 (23), 202 (28), 191 (100), 178 (18), 165 (7), 115 (4).

**Octacyclo[17.14.0.0^{2,18}.0^{3,8}.0^{9,11}.0^{12,17}.0^{20,25}.0^{28,33}]tritriaconta-
3,5,7,12,14,16,20,22,24,26,28,30,32-tridecaen (83)**



¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 7.56-6.70 (mehrere m, 18 H, H-4, H-5, H-6, H-7, H-13, H-14, H-15, H-16, H-21, H-22, H-23, H-24, H-26, H-27, H-29, H-30, H-31, H-32), 5.26, 4.84, 4.53, 3.70 (ps dd, ps t, ps t, ps dd, 4 H, H-1, H-2, H-18, H-19), 2.65, 2.57 (2 ps q, 2 H, H-9, H-11), 1.77, 1.11 (2 ps t, 2 H, H-10, H-10') ppm.

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃, 297 K, TMS): δ = 142.86, 139.64, 139.31, 138.39, 137.97, 137.29, 136.88, 136.56 (C-3, C-8, C-12, C-17, C-20, C-25, C-28, C-33), 134.32, 131.99, 130.12, 129.17, 127.98, 127.50, 127.14, 126.94, 126.89, 126.51, 126.27, 126.18, 125.69, 125.56, 125.23, 123.24 (C-4, C-5, C-6, C-7, C-13, C-14, C-15, C-16, C-21, C-22, C-23, C-24, C-26, C-27, C-29, C-30, C-31, C-32), 53.50, 49.77, 45.83, 43.53 (C-1, C-2, C-18, C-19), 23.94, 23.51 (C-9, C-11), 12.59 (C-10) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) [Frag.] = 422 (86) [M⁺], 389 (4), 314 (8), 303 (19), 289 (6), 244 (2), 218 (6), 215 (23), 202 (28), 191 (100), 178 (18), 165 (7), 115 (4).

MS (CI, Isobutan): m/z (%) [Frag.] = 423 (100) [$M^+ + H$], 421 (17), 395 (9), 372 (7), 319 (6), 298 (13), 285 (16), 267 (20), 245 (24), 223 (20), 191 (18), 133 (20), 117 (25), 111 (10), 95 (47).

5.3.21 Ethoxycarbonylcarbenaddition an das COT-Dimer 20^[59]

Zu 9.81 g (47.0 mmol) COT-Dimer **20** und 0.6 g Kupferpulver wurden bei 100 °C unter Stickstoffatmosphäre 9.50 g (83.2 mmol) Diazoessigsäureethylester innerhalb von 3 h getropft. Danach wurde 2 h bei 100 °C gerührt und nach Abkühlung in 200 mL Diethylether aufgenommen. Es wurde vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert und die Lösung i. Vak. vom Solvens befreit. Das Rohprodukt wurde anschließend mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan / Diethylether, 20:1) gereinigt.

Ausb. *exo*-**84**: 0.451 g (3 %)

Lit.^[59]: 1.5 %

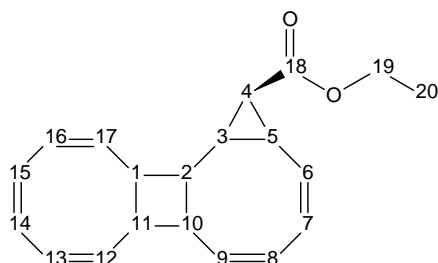
endo-**84**: 0.963 g (7 %)

Lit.^[59]: 7 %

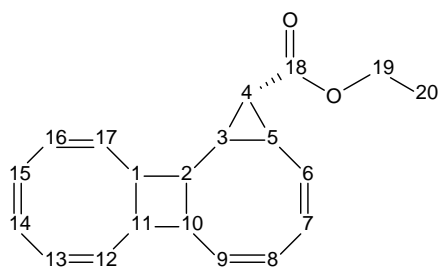
85: 2.11 g (15 %)

Lit.^[59]: 3 %

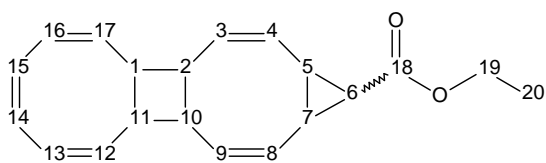
exo- und *endo*-**85** lassen sich nicht trennen. Deshalb und aufgrund der guten Übereinstimmung mit den Literaturspektren^[59] wurde auf eine genauere Charakterisierung verzichtet.

Charakterisierung:**Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-*exo*-carbonsäureethylester (84)**

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.23-5.45 (mehrere m, 10 H, H-6, H-7, H-8, H-9, H-12, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17), 4.19-4.06 (m, 2 H, H-19), 3.45-3.33 (m, 3 H, H-1, H-10, H-11), 2.74-2.67 (m, 1 H, H-2), 2.08-2.02 (m, 1 H, H-4), 1.93-1.84 (m, 2 H, H-3, H-5), 1.29-1.24 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H, H-20) ppm.

Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-*endo*-carbonsäureethylester (84)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.22-5.34 (mehrere m, 10 H, H-6, H-7, H-8, H-9, H-12, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17), 4.19-4.07 (m, 2 H, H-19), 3.47-3.32 (m, 3 H, H-1, H-10, H-11), 2.28-2.23 (m, 1 H, H-2), 2.07-1.84 (m, 3 H, H-3, H-4, H-5), 1.31-1.22 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H, H-20) ppm.

Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen-6-carbonsäureethylester (85)

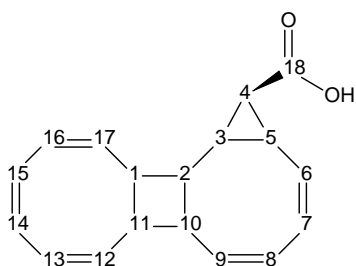
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 300 K, TMS): δ = 6.22-5.33 (mehrere m, 10 H, H-3, H-4, H-8, H-9, H-12, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17), 4.20-4.05 (m, 2 H, H-19), 3.68-3.64 (m, 2 H, H-1, H-11), 3.48-3.42 (m, 2 H, H-2, H-10), 2.02-1.87 (m, 2 H, H-5, H-7), 1.30-1.19 (m, 4 H, H-6, H-20) ppm.

5.3.22 Verseifung der Ester 84a, 84b und 85 zu den Carbonsäuren 22, 23a und 23b^[59]**5.3.22.1 Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-exo-carbonsäure (23a)**

Zu 0.451 g (1.53 mmol) *exo*-84 wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung aus 0.124 g (3.10 mmol) Natriumhydroxid in 0.25 mL Wasser und 0.5 mL Ethanol getropft. Anschließend wurde die Mischung 3 h auf 40 °C erhitzt. Danach wurde i. Vak. vom Solvens befreit und der Rückstand in 50 mL Wasser aufgenommen. Die wässr. Phase wurde mit konz. Salzsäure auf pH 3 gebracht und sechsmal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wurde aus Methanol und anschließend aus Diethylether umkristallisiert. Man erhielt 0.379 g eines farblosen Feststoffs.

Ausb.: 0.379 g (93 %)

Lit.^[59]: 88 %

Charakterisierung:**Schmp.:** 200 °C

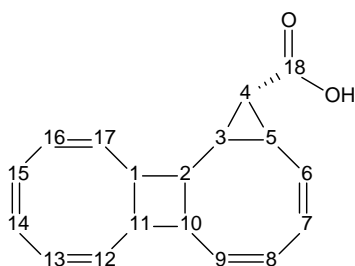
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 11.30 (br. s, 1 H, OH), 6.23-5.34 (mehrere m, 10 H, H-6, H-7, H-8, H-9, H-12, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17), 3.49-3.32 (m, 3 H, H-1, H-10, H-11), 2.78-2.71 (m, 1 H, H-4), 2.16-2.10 (m, 1 H, H-3) 2.04-1.91 (m, 2 H, H-2, H-5) ppm.

5.3.22.2 Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{3,5}]heptadeca-6,8,12,14,16-pentaen-4-endo-carbonsäure (23b)

Zu 0.963 g (3.27 mmol) *endo*-84 wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung aus 0.265 g (6.62 mmol) Natriumhydroxid in 0.5 mL Wasser und 1 mL Ethanol getropft. Anschließend wurde die Mischung 3 h auf 40 °C erhitzt. Danach wurde i. Vak. vom Solvens befreit und der Rückstand in 100 mL Wasser aufgenommen. Die wässr. Phase wurde mit konz. Salzsäure auf pH 3 gebracht und sechsmal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wurde aus Methanol und anschließend aus Diethylether umkristallisiert. Man erhielt 0.815 g eines farblosen Feststoffs.

Ausb.: 0.815 g (94 %)

Lit.^[59]: 88 %

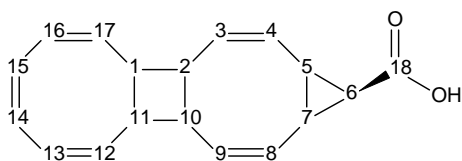
Charakterisierung:**Schmp.:** 195 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 11.85 (br. s, 1 H, OH), 5.99-5.33 (mehrere m, 10 H, H-6, H-7, H-8, H-9, H-12, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17), 3.48-3.42 (m, 1 H, H-1), 3.38-3.31 (m, 2 H, H-10, H-11), 2.34-2.29 (m, 1 H, H-5), 2.04-1.96 (m, 2 H, H-2, H-3) 1.24-1.21 (m, 1 H, H-4) ppm.

5.3.22.3 Tetracyclo[9.6.0.0^{2,10}.0^{5,7}]heptadeca-3,8,12,14,16-pentaen-6-endo-carbonsäure (22)

Zu 1.39 g (4.72 mmol) **85** wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung aus 0.424 g (10.5 mmol) Natriumhydroxid in 0.75 mL Wasser und 1.5 mL Ethanol getropft. Anschließend wurde die Mischung 3 h auf 40 °C erhitzt. Danach wurde i. Vak. vom Solvens befreit und der Rückstand in 100 mL Wasser aufgenommen. Die wässr. Phase wurde mit konz. Salzsäure auf pH 3 gebracht und sechsmal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Solvens befreit. Der Rückstand wurde aus Methanol und anschließend aus Diethylether umkristallisiert. Man erhielt 0.750 g eines farblosen Feststoffs.

Ausb. **23**: 0.750 g (58 %)Lit.^[59]: 88 %

Charakterisierung:**Schmp.:** 205 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): δ = 10.5 (br. s, 1 H, OH), 6.23-5.56 (mehrere m, 10 H, H-3, H-4, H-8, H-9, H-12, H-13, H-14, H-15, H-16, H-17), 3.67-3.62 (m, 2 H, H-1, H-11), 3.38-3.31 (m, 2 H, H-2, H-10), 2.21-2.17 (m, 2 H, H-5, H-7), 1.46-1.43 (m, 1 H, H-6) ppm.

5.3.23 [17]Annulen 24 aus 23a^[59]

673 mg (2.53 mmol) **23a** wurden in 30 mL trockenem, sauerstofffreiem Diethylether gelöst und bei -78 °C 4 h mit einer 15 W Hg-Niederdrucklampe bestrahlt. Anschließend wurde i. Vak. vom Solvens befreit, in 200 mL trockenem, sauerstofffreiem Aceton aufgenommen und über Nacht bei Raumtemp. stehen gelassen. Dann wurde erneut i. Vak. vom Solvens befreit, in wenig Pentan aufgenommen und mittels Säulenchromatographie (Kieselgel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm, Pentan) gereinigt. Man erhielt 269 mg rote Kristalle mit leichten Ölanhaftungen.

Ausb.: 269 mg (48 %)

Lit.^[59]: 52%

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 300 K, TMS): $\delta = 7.23\text{-}5.27$ (mehrere m, 16 H, C-H), 3.18-3.14 (m, 2 H, C-H₂) ppm.

5.3.24 Ionisierungsexperimente**5.3.24.1 Ionisierung von 78 mit Silberhexafluoroantimonat oder -hexafluorophosphat.**

In ein NMR-Röhrchen wurden 10-15 mg 78 unter Stickstoffatmosphäre in 0.3 mL Deuterodichlormethan gelöst. Anschließend wurde ein Äquivalent Silberhexafluoroantimonat oder -hexafluorophosphat, gelöst in 0.3 mL Deuterodichlormethan, unter Stickstoffatmosphäre bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Dann wurde das NMR-Röhrchen unter Stickstoffatmosphäre abgeschmolzen. Die Messungen wurden am 500 MHz-Gerät bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemp. durchgeführt.

5.3.24.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Ionisierung der Monohalogenverbindungen mit Lewissäuren

In ein NMR-Röhrchen, in dem sich ein abgeschmolzenes, mit Deuterodichlormethan gefülltes Kapillarröhrchen befand, wurden zu 10-15 mg der Ausgangsverbindungen (78, 67a und 67b) unter Stickstoffatmosphäre bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.6 mL SO_2 kondensiert oder 0.6 mL SO_2ClF gegeben. Nach vollständigem Lösen unter Schwenken des Röhrchens wurden zwei Äquivalente Antimonpentachlorid oder -fluorid zugegeben. Danach wurde das NMR-Röhrchen unter Stickstoffatmosphäre abgeschmolzen. Die

Messungen wurden am 500 MHz-Gerät bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt. Eine Liste der unterschiedlichen Versuche sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Ausgangsverbindung	Lösungsmittel	Lewisäure
78	SO ₂	SbCl ₅
78	SO ₂	SbF ₅
78	SO ₂ ClF	SbCl ₅
78	SO ₂ ClF	SbF ₅
67a	SO ₂	SbCl ₅
67b	SO ₂	SbCl ₅

Tabelle 8: Übersicht über die durchgeführten Reaktionen.

5.3.24.3 Ionisierung des [17]Annulens (24) durch Hydridabstraktion mit Tropylium- oder Trityliumtetrafluoroborat in flüssigem Schwefeldioxid oder Deuteronitromethan

In einem NMR-Röhrchen, in dem sich ein abgeschmolzenes, mit Deuterodichlormethan gefülltes Kapillarröhrchen befand, wurden unter Sauerstoffausschluss zu 9 mg (0.04 mmol) [17]Annulen (**24**) und 8 mg (0.05 mmol) Tropyliumtetrafluoroborat bzw. 14 mg (0.042 mmol) Trityliumtetrafluoroborat bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.6 mL SO₂ kondensiert. Alternativ wurde die Reaktion unter identischen Bedingungen in Deuteronitromethan durchgeführt.

Bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden von der Reaktionslösungen ¹H-NMR-Spektren ausgenommen. Die Auswertung der Spektren zeigte, dass keine Umsetzung stattgefunden hatte.

5.3.25 Photoreaktionen

5.3.25.1 *Photolyse von 78 in Pentan*

Eine Lösung aus 160 mg (0.531 mmol) **78** in 400 mL trockenem, sauerstofffreiem Diethylether wurde in einem Photoreaktor 2 h bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Quecksilberniederdrucklampe (15 W) belichtet. Die orange Lösung wurde in einen Schlenkkolben überführt und i. Vak. bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ vom Solvens befreit. Es bildete sich ein ockerfarbener Feststoff, der nicht charakterisiert werden konnte.

5.3.25.2 *Photolyse von 78 in Schwefeldioxid*

In einem NMR-Röhrchen, in dem sich ein abgeschmolzenes, mit Deuterodichlormethan gefülltes Kapillarröhrchen befand, wurden zu 20 mg (0.066 mmol) **78** 0.6 mL SO_2 kondensiert. Die Lösung wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Quecksilberniederdrucklampe (15 W) belichtet. Nach 2 und 4 h wurden ^1H -NMR-Spektren aufgenommen.

Trotz einer leichten Grünverfärbung der Reaktionslösung zeigten die Spektren keine Veränderung.

5.3.26 Kationenabfangreaktionen

5.3.26.1 *Abfangreaktionen mit 78 ohne Belichtung*

30 mg (0.10 mmol) **78** wurden in Schwefeldioxid bzw. Sulfonylchloridfluorid gelöst und bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Sauerstoffausschluss mit zwei Äquivalenten Antimonpentachlorid bzw. Antimonpentafluorid versetzt. Die rote Reaktionslösung

wurde 15 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ stehen gelassen. Anschließend wurde unterschiedlich vorgegangen:

Variante 1:

Die rote Lösung wurde in eine trockene, sauerstofffreie, auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von 0.5 g Natriumhydrogencarbonat in 100 mL Methanol gegeben. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wurden Methanol und Schwefeldioxid bzw. Sulfonylchloridfluorid im Stickstoffstrom entfernt. Es bildete sich ein schwarzer Feststoff, der nicht charakterisiert werden konnte.

Variante 2:

Die rote Lösung wurde in eine Lösung von 35 mg (0.20 mmol) 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)propen (**87**) in Schwefeldioxid oder Diethylether bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben. Bei allen Versuchen bildete sich nach dem Entfernen des Lösungsmittels ein schwarzer Rückstand, der nicht weiter charakterisiert werden konnte.

Variante 3:

Zu einer Lösung von 21 mg (0.067 mmol) **78** in 5 mL SO_2 wurden bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.1 mL Antimonpentafluorid und danach 115 mg (0.659 mmol) 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)propen (**87**) gegeben. Nach Entfernen des Kühlbades färbte sich die orange Lösung grau-grün. Nach Entfernung des Solvens bildete sich ein rot-schwarzes Öl, das nicht charakterisiert werden konnte.

5.3.26.2 Photoreaktionen mit 78 kombiniert mit Abfangreaktionen

Variante 1:

Eine Lösung von 250 mg (0.830 mmol) **78** in 300 mL Diethylether wurde 4 h bei -78 °C mit einer Quecksilberniederdrucklampe (15 W) belichtet. Die Lösung färbte sich orange. Anschließend wurde die Lösung in 300 mL auf -78 °C gekühltes Methanol gegossen. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und Entfernen des Solvens i. Vak. wurde ein ockerfarbener Feststoff erhalten, der sich braun verfärbte und nicht charakterisiert werden konnte.

Variante 2:

Eine Lösung von 69 mg (0.23 mmol) **78** in 250 mL Methanol wurde 2.5 h bei -78 °C mit einer Quecksilberniederdrucklampe (15 W) belichtet. Die Lösung färbte sich orange. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde i. Vak. vom Solvens befreit. Es bildete sich ein oranger Feststoff, der sich innerhalb von 30 sec schwarz-braun verfärbte und nicht charakterisiert werden konnte.

Variante 3:

Eine Lösung von 60 mg (0.20 mmol) **78** in 250 mL Diethylether wurde 2.5 h bei -78 °C mit einer Quecksilberniederdrucklampe (15 W) belichtet. Anschließend wurden 35 mg (0.20 mmol) 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)propen (**87**), gelöst in 2 mL Diethylether, zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde i. Vak. vom Solvens befreit. Es bildete sich ein ockerfarbener Feststoff, der nicht charakterisiert werden konnte.

Variante 4:

Eine Lösung von 30 mg (0.10 mmol) **78** in 250 mL Diethylether wurde 2.5 h bei -78 °C mit einer Quecksilberniederdrucklampe (15 W) belichtet. Anschließend wurden 0.1 mL Antimonpentafluorid und dann 35 mg (0.20 mmol) 1-Methoxy-2-methyl-1-(trimethylsiloxy)propen (**87**), gelöst in 2 mL Diethylether, zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde i. Vak. vom Solvens befreit. Es bildete sich ein schwarz-brauner Feststoff, der nicht charakterisiert werden konnte.

5.3.26.3 Abfangreaktionen mit 67a und 67b

Zu einer Suspension von 50 mg **67a** oder **67b** in 5 mL SO₂ wurden 0.2 mL Antimonpentachlorid gegeben. Die tiefrote Lösung wurde unter Rühren 15 min auf -10 °C (Sdp. SO₂) erwärmt und dann in eine auf -78 °C abgekühlte Lösung von 0.5 g Natriumhydrogencarbonat in 100 mL Methanol gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde im Stickstoffstrom vom Solvens befreit, in Dichlormethan aufgenommen und an Kieselgel filtriert. Nach Entfernung des Solvens erhielt man 20 mg eines leicht gelben Feststoffes.

6 Anhang

6.1 Einkristallstrukturanalyse

6.1.1 COT-Dimer 20

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₆H₁₆ (herges12).

Identification code	herges12	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆	
Formula weight	208.29	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pca2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 11.928(1) Å	α = 90°.
	b = 10.305(1) Å	β = 90°.
	c = 19.198(1) Å	γ = 90°.
Volume	2359.8(2) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.173 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.07 mm ⁻¹	
F(000)	896	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	6 to 56°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 15, -11 ≤ k ≤ 13, -24 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	11430	
Independent reflections	2911 [R(int) = 0.0447]	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1455 / 0 / 290	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.1033	

R indices (all data)	R1 = 0.0534, wR2 = 0.1092
Absolute structure parameter	2(10)
Largest diff. peak and hole	0.25 and -0.16 e*Å ⁻³

Remarks:

The hydrogen atoms were located in difference map but positioned with idealized geometry and refined using fixed isotropic displacement parameters using the riding model [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C})$]. The absolute structure cannot be determined because only C and H atoms are present. Therefore, Friedel pairs were merged during refinement. There are two crystallographic different molecules in the asymmetric unit, their structure is very similar. The structure can not be transformed in a centered symmetric space group. The crystal shows pseudo symmetry (2_1 -screw axis).

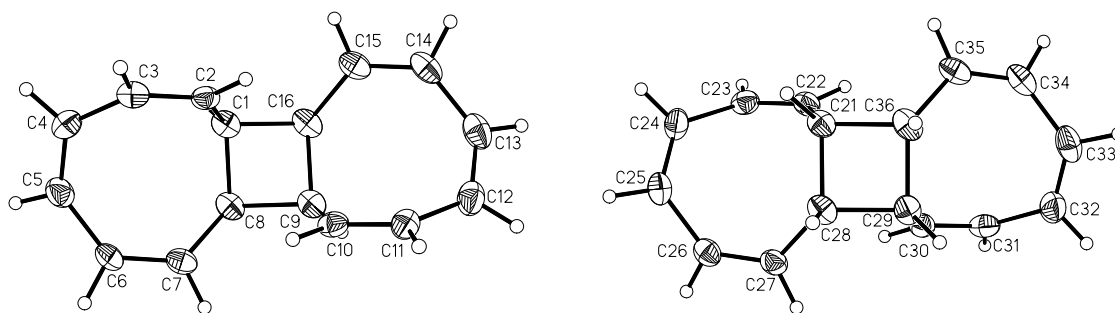


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for herges16. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5584(2)	9627(3)	6171(1)	26(1)
C(2)	6574(2)	8739(2)	6241(1)	23(1)
C(3)	7414(3)	8627(3)	5780(2)	28(1)
C(4)	7585(3)	9438(3)	5161(2)	33(1)
C(5)	7619(3)	10731(3)	5140(2)	31(1)
C(6)	7586(3)	11664(3)	5716(2)	27(1)
C(7)	6849(2)	11782(3)	6245(1)	27(1)
C(8)	5783(2)	11079(3)	6374(1)	26(1)
C(9)	5423(2)	10738(2)	7137(1)	26(1)
C(10)	6388(2)	10415(3)	7615(1)	25(1)
C(11)	6310(4)	10042(2)	8279(3)	29(1)
C(12)	5252(4)	9805(3)	8649(2)	33(1)
C(13)	4442(2)	8965(3)	8457(2)	34(1)
C(14)	4459(2)	8061(3)	7862(2)	31(1)
C(15)	4616(2)	8300(3)	7183(1)	29(1)
C(16)	4779(2)	9564(3)	6812(1)	27(1)
C(21)	6892(2)	5385(3)	9403(1)	24(1)

C(22)	5898(2)	6283(3)	9357(1)	25(1)
C(23)	5062(3)	6358(3)	9819(2)	28(1)
C(24)	4908(3)	5512(4)	10429(2)	32(1)
C(25)	4861(3)	4210(4)	10424(2)	31(1)
C(26)	4884(3)	3338(3)	9816(2)	26(1)
C(27)	5603(2)	3243(3)	9289(1)	25(1)
C(28)	6685(2)	3955(2)	9177(1)	25(1)
C(29)	7054(2)	4317(2)	8421(1)	25(1)
C(30)	6097(2)	4667(3)	7942(1)	25(1)
C(31)	6230(4)	5037(2)	7277(3)	30(1)
C(32)	7301(3)	5274(4)	6919(2)	37(1)
C(33)	8078(2)	6108(3)	7135(2)	35(1)
C(34)	8021(2)	7009(3)	7729(1)	31(1)
C(35)	7839(2)	6764(2)	8401(1)	30(1)
C(36)	7694(2)	5483(3)	8758(1)	28(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for the first crystallographic independent molecule.

C(1)-C(2)	1.501(4)	C(2)-C(1)-C(16)	112.8(2)
C(1)-C(8)	1.564(4)	C(16)-C(1)-C(8)	86.4(2)
C(3)-C(4)	1.468(5)	C(2)-C(3)-C(4)	126.0(3)
C(5)-C(6)	1.467(5)	C(4)-C(5)-C(6)	129.1(2)
C(7)-C(8)	1.484(4)	C(6)-C(7)-C(8)	129.8(3)
C(9)-C(10)	1.509(4)	C(7)-C(8)-C(9)	120.0(2)
C(10)-C(11)	1.334(6)	C(10)-C(9)-C(16)	116.5(2)
C(12)-C(13)	1.349(5)	C(16)-C(9)-C(8)	86.3(2)
C(14)-C(15)	1.339(4)	C(10)-C(11)-C(12)	124.7(4)
C(1)-C(16)	1.562(4)	C(12)-C(13)-C(14)	127.4(3)
C(2)-C(3)	1.341(4)	C(14)-C(15)-C(16)	129.8(3)
C(4)-C(5)	1.333(6)	C(15)-C(16)-C(9)	123.2(2)
C(6)-C(7)	1.348(5)	C(2)-C(1)-C(8)	116.2(2)
C(8)-C(9)	1.567(3)	C(3)-C(2)-C(1)	125.6(2)
C(9)-C(16)	1.563(4)	C(5)-C(4)-C(3)	126.8(3)
C(11)-C(12)	1.469(6)	C(7)-C(6)-C(5)	130.2(3)
C(13)-C(14)	1.475(4)	C(7)-C(8)-C(1)	123.8(2)
C(15)-C(16)	1.497(4)	C(1)-C(8)-C(9)	88.7(2)
		C(10)-C(9)-C(8)	114.1(2)
		C(11)-C(10)-C(9)	126.2(3)

C(13)-C(12)-C(11)	126.1(3)
C(15)-C(14)-C(13)	129.8(3)
C(15)-C(16)-C(1)	119.4(2)
C(1)-C(16)-C(9)	88.9(2)

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [°] for the second crystallographic independent molecule.

C(21)-C(22)	1.507(4)	C(22)-C(21)-C(28)	116.2(2)
C(21)-C(36)	1.567(3)	C(28)-C(21)-C(36)	86.4(2)
C(23)-C(24)	1.472(5)	C(22)-C(23)-C(24)	125.9(3)
C(25)-C(26)	1.475(5)	C(24)-C(25)-C(26)	127.9(2)
C(27)-C(28)	1.500(4)	C(26)-C(27)-C(28)	128.9(3)
C(29)-C(30)	1.510(4)	C(27)-C(28)-C(29)	119.5(2)
C(30)-C(31)	1.341(6)	C(30)-C(29)-C(28)	114.2(2)
C(32)-C(33)	1.330(5)	C(28)-C(29)-C(36)	86.4(2)
C(34)-C(35)	1.332(4)	C(30)-C(31)-C(32)	126.5(4)
C(21)-C(28)	1.556(4)	C(32)-C(33)-C(34)	128.1(3)
C(22)-C(23)	1.337(5)	C(34)-C(35)-C(36)	129.0(3)
C(24)-C(25)	1.343(6)	C(35)-C(36)-C(21)	119.3(2)
C(26)-C(27)	1.330(4)	C(22)-C(21)-C(36)	113.2(2)
C(28)-C(29)	1.562(3)	C(23)-C(22)-C(21)	125.7(3)
C(29)-C(36)	1.563(4)	C(25)-C(24)-C(23)	126.2(3)
C(31)-C(32)	1.471(7)	C(27)-C(26)-C(25)	131.2(3)
C(33)-C(34)	1.473(4)	C(27)-C(28)-C(21)	124.0(2)
C(35)-C(36)	1.498(4)	C(21)-C(28)-C(29)	89.3(2)
		C(30)-C(29)-C(36)	115.9(2)
		C(31)-C(30)-C(29)	123.9(3)
		C(33)-C(32)-C(31)	124.5(3)
		C(35)-C(34)-C(33)	129.6(3)
		C(35)-C(36)-C(29)	123.0(2)
		C(29)-C(36)-C(21)	88.8(2)

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	22(1)	27(1)	28(1)	5(1)	-7(1)	-1(1)
C(2)	27(1)	20(1)	22(1)	-1(1)	-5(1)	-4(1)
C(3)	29(1)	23(1)	32(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(4)	42(2)	31(2)	26(2)	-7(1)	2(1)	-4(1)
C(5)	37(2)	33(2)	24(2)	6(1)	-1(1)	-9(1)
C(6)	28(1)	22(1)	29(1)	7(1)	1(1)	-4(1)
C(7)	30(1)	19(1)	34(1)	4(1)	-3(1)	0(1)
C(8)	23(1)	23(1)	32(1)	7(1)	-2(1)	3(1)
C(9)	21(1)	23(1)	35(1)	3(1)	4(1)	5(1)
C(10)	23(1)	22(1)	31(1)	-6(1)	0(1)	1(1)
C(11)	30(2)	31(2)	26(2)	-3(1)	2(2)	-2(1)
C(12)	40(2)	33(1)	27(2)	1(1)	7(1)	7(1)
C(13)	30(1)	34(2)	38(1)	10(1)	10(1)	6(1)
C(14)	22(1)	29(1)	42(1)	11(1)	2(1)	-2(1)
C(15)	19(1)	29(1)	38(1)	4(1)	-4(1)	-5(1)
C(16)	17(1)	28(1)	36(1)	8(1)	-5(1)	1(1)
C(21)	20(1)	27(1)	26(1)	4(1)	-6(1)	-4(1)
C(22)	28(1)	20(1)	27(1)	3(1)	-2(1)	-2(1)
C(23)	33(2)	22(1)	29(1)	-3(1)	-2(1)	2(1)
C(24)	37(2)	37(2)	22(2)	2(1)	5(1)	0(1)
C(25)	34(2)	35(2)	24(2)	6(1)	3(1)	0(1)
C(26)	25(1)	25(1)	28(1)	6(1)	-4(1)	-1(1)
C(27)	29(1)	19(1)	27(1)	3(1)	-1(1)	0(1)
C(28)	21(1)	22(1)	32(1)	7(1)	-2(1)	5(1)
C(29)	23(1)	24(1)	30(1)	3(1)	4(1)	6(1)
C(30)	23(1)	23(1)	28(1)	-2(1)	0(1)	-2(1)
C(31)	37(2)	23(2)	31(2)	-3(1)	-7(2)	-3(1)
C(32)	48(2)	31(1)	31(2)	4(2)	11(1)	0(2)
C(33)	32(1)	34(1)	39(1)	15(1)	10(1)	5(1)

C(34)	23(1)	29(1)	41(1)	10(1)	2(1)	-3(1)
C(35)	22(1)	27(1)	40(1)	3(1)	-3(1)	-6(1)
C(36)	17(1)	32(2)	34(1)	7(1)	-3(1)	-1(1)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5196	9510	5720	31
H(2)	6597	8190	6632	28
H(3)	7940	7954	5829	33
H(4)	7744	8933	4765	40
H(5)	7778	11124	4709	38
H(6)	8133	12319	5692	32
H(7)	6978	12432	6580	33
H(8)	5175	11626	6182	31
H(9)	4950	11387	7379	32
H(10)	7114	10473	7426	31
H(11)	6957	9971	8556	35
H(12)	5115	10132	9098	40
H(13)	3842	8907	8773	41
H(14)	4280	7202	7983	37
H(15)	4609	7549	6905	35
H(16)	4056	9954	6670	32
H(21)	7224	5474	9873	29
H(22)	5936	6910	9001	30
H(23)	4527	7026	9790	33
H(24)	4829	5974	10849	39
H(25)	4720	3818	10857	37
H(26)	4275	2758	9815	31
H(27)	5453	2640	8933	30
H(28)	7253	3374	9388	30
H(29)	7559	3673	8201	30

H(30)	5359	4586	8108	30
H(31)	5575	5024	7005	36
H(32)	7360	4794	6504	64
H(33)	8713	6238	6853	42
H(34)	8161	7866	7586	37
H(35)	7841	7490	8697	36
H(36)	8412	5084	8902	33

6.1.2 COT-Dimer 34

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₆H₁₆ (herges16).

Identification code	herges16	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₆	
Formula weight	208.29	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 8.9782(6) Å	α = 90°.
	b = 9.2239(5) Å	β = 90°.
	c = 13.1736(7) Å	γ = 90°.
Volume	1090.96(11) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.268 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.071 mm ⁻¹	
F(000)	448	
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.70 to 28.28°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 8, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	6682	
Independent reflections	1552 [R(int) = 0.0335]	

Completeness to theta = 28.28°	99.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	1552 / 0 / 145
Goodness-of-fit on F ²	1.039
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0437, wR2 = 0.1132
R indices (all data)	R1 = 0.0476, wR2 = 0.1154
Absolute structure parameter	2(10)
Largest diff. peak and hole	0.417 and -0.193 e*Å ⁻³

Remarks:

The hydrogen atoms were located in difference map but positioned with idealized geometry and refined using fixed isotropic displacement parameters using the riding model [$U_{\text{iso}} = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C})$]. The absolute structure cannot be determined because only C and H atoms are present. Therefore, Friedel pairs were merged during refinement.

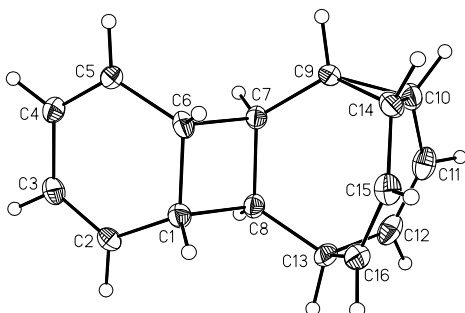


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for herges16. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	5638(2)	7088(2)	5408(1)	18(1)
C(2)	5225(2)	8630(2)	5181(1)	23(1)
C(3)	4997(2)	9113(2)	4239(1)	22(1)
C(4)	5147(2)	8162(2)	3354(1)	23(1)
C(5)	5506(2)	6760(2)	3448(1)	24(1)
C(6)	5726(2)	6058(2)	4465(1)	18(1)
C(7)	4373(2)	5163(2)	4879(1)	16(1)

C(8)	4347(2)	6150(2)	5854(1)	17(1)
C(9)	4570(2)	3538(2)	4932(1)	19(1)
C(10)	3897(2)	2590(2)	5743(1)	21(1)
C(11)	3086(2)	3172(2)	6632(2)	24(1)
C(12)	3374(2)	4395(2)	7142(1)	24(1)
C(13)	4617(2)	5444(2)	6889(1)	20(1)
C(14)	5617(2)	2753(2)	5651(1)	19(1)
C(15)	6484(2)	3480(2)	6455(1)	20(1)
C(16)	6088(2)	4651(2)	6996(1)	20(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(2)	1.500(2)	C(2)-C(1)-C(8)	114.66(15)
C(1)-C(8)	1.561(2)	C(2)-C(1)-C(6)	115.48(14)
C(1)-C(6)	1.566(2)	C(8)-C(1)-C(6)	90.00(13)
C(2)-C(3)	1.335(3)	C(3)-C(2)-C(1)	122.64(16)
C(3)-C(4)	1.465(3)	C(2)-C(3)-C(4)	121.75(17)
C(4)-C(5)	1.339(3)	C(5)-C(4)-C(3)	121.78(17)
C(5)-C(6)	1.501(3)	C(4)-C(5)-C(6)	122.11(16)
C(6)-C(7)	1.566(2)	C(5)-C(6)-C(1)	116.06(14)
C(7)-C(9)	1.511(2)	C(5)-C(6)-C(7)	115.86(15)
C(7)-C(8)	1.574(2)	C(1)-C(6)-C(7)	90.24(13)
C(8)-C(13)	1.531(2)	C(9)-C(7)-C(6)	116.60(15)
C(9)-C(10)	1.508(2)	C(9)-C(7)-C(8)	122.53(14)
C(9)-C(14)	1.518(3)	C(6)-C(7)-C(8)	89.50(13)
C(10)-C(11)	1.479(3)	C(13)-C(8)-C(1)	116.99(15)
C(10)-C(14)	1.556(3)	C(13)-C(8)-C(7)	118.58(14)
C(11)-C(12)	1.338(3)	C(1)-C(8)-C(7)	90.12(13)
C(12)-C(13)	1.514(3)	C(10)-C(9)-C(7)	124.14(16)
C(13)-C(16)	1.516(3)	C(10)-C(9)-C(14)	61.89(12)
C(14)-C(15)	1.476(2)	C(7)-C(9)-C(14)	125.08(15)
C(15)-C(16)	1.342(3)	C(11)-C(10)-C(9)	123.19(17)
		C(11)-C(10)-C(14)	121.00(16)

C(9)-C(10)-C(14)	59.37(12)
C(12)-C(11)-C(10)	127.48(18)
C(11)-C(12)-C(13)	124.77(17)
C(12)-C(13)-C(16)	108.28(16)
C(12)-C(13)-C(8)	110.57(15)
C(16)-C(13)-C(8)	115.24(15)
C(15)-C(14)-C(9)	123.86(16)
C(15)-C(14)-C(10)	120.73(15)
C(9)-C(14)-C(10)	58.74(11)
C(16)-C(15)-C(14)	127.43(17)
C(15)-C(16)-C(13)	124.67(17)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
C(1)	20(1)	16(1)	18(1)	1(1)	-2(1)	-1(1)
C(2)	35(1)	13(1)	21(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
C(3)	27(1)	13(1)	25(1)	3(1)	-1(1)	1(1)
C(4)	31(1)	21(1)	17(1)	5(1)	-3(1)	-5(1)
C(5)	38(1)	18(1)	16(1)	-2(1)	9(1)	-7(1)
C(6)	19(1)	12(1)	22(1)	2(1)	3(1)	0(1)
C(7)	18(1)	15(1)	16(1)	2(1)	-2(1)	-2(1)
C(8)	20(1)	15(1)	16(1)	2(1)	2(1)	2(1)
C(9)	27(1)	15(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	-5(1)

C(10)	23(1)	17(1)	22(1)	3(1)	-3(1)	-4(1)
C(11)	18(1)	28(1)	27(1)	10(1)	2(1)	1(1)
C(12)	25(1)	30(1)	18(1)	6(1)	6(1)	8(1)
C(13)	30(1)	18(1)	12(1)	0(1)	4(1)	2(1)
C(14)	22(1)	14(1)	21(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(15)	17(1)	20(1)	24(1)	3(1)	0(1)	0(1)
C(16)	24(1)	20(1)	17(1)	1(1)	-2(1)	-3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6557	7026	5834	21
H(2)	5122	9290	5731	27
H(3)	4731	10100	4139	26
H(4)	4985	8551	2695	27
H(5)	5625	6191	2852	29
H(6)	6661	5469	4477	21
H(7)	3476	5385	4457	20
H(8)	3406	6729	5872	21
H(9)	4535	3075	4246	22
H(10)	3502	1644	5488	25
H(11)	2266	2614	6867	29
H(12)	2753	4621	7704	29
H(13)	4599	6231	7411	24
H(14)	6126	1894	5344	23
H(15)	7429	3073	6607	24
H(16)	6780	5009	7481	25

6.1.3 COT-Tetramer 40

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₂H₃₂ (herges17).

Identification code	herges17	
Empirical formula	C ₃₂ H ₃₂	
Formula weight	416.58	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.9964(5) Å	α = 105.055(9)°.
	b = 11.7489(9) Å	β = 99.698(9)°.
	c = 14.5216(11) Å	γ = 102.000(9)°.
Volume	1095.80(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.263 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.071 mm ⁻¹	
F(000)	448	
Crystal size	0.5 x 0.3 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.72 to 28.00°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -15 ≤ k ≤ 15, -19 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	9891	
Independent reflections	5049 [R(int) = 0.0366]	
Completeness to theta = 28.00°	95.2 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5049 / 0 / 289	
Goodness-of-fit on F ²	1.031	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0445, wR2 = 0.1167	
R indices (all data)	R1 = 0.0548, wR2 = 0.1223	
Largest diff. peak and hole	0.349 and -0.246 e ⁻ Å ⁻³	

Remarks:

All carbon atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were located in difference map, their bond lengths set to ideal values (1.00 Å) and refined with fixed isotropic displacement parameters using the riding model.

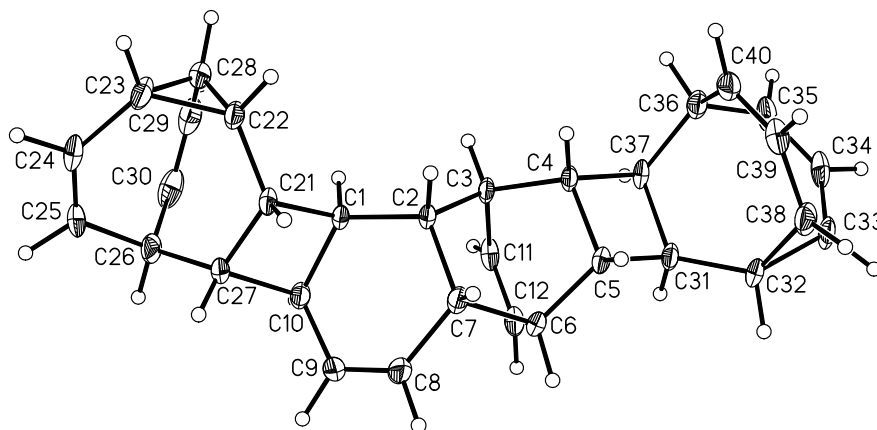


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	6343(2)	7568(1)	4163(1)	15(1)
C(2)	5892(2)	7956(1)	3229(1)	15(1)
C(3)	4374(2)	6909(1)	2351(1)	16(1)
C(4)	3798(2)	7488(1)	1532(1)	16(1)
C(5)	5703(2)	7947(1)	1171(1)	16(1)
C(6)	7524(2)	7710(1)	1766(1)	18(1)
C(7)	7805(2)	8447(1)	2869(1)	18(1)
C(8)	9772(2)	8356(1)	3406(1)	26(1)
C(9)	9990(2)	7738(1)	4047(1)	26(1)
C(10)	8331(2)	7215(1)	4463(1)	20(1)
C(11)	5452(2)	5957(1)	1998(1)	21(1)
C(12)	7088(2)	6372(1)	1699(1)	21(1)
C(21)	6916(2)	8582(1)	5178(1)	16(1)
C(22)	5268(2)	8758(1)	5705(1)	22(1)
C(23)	5505(2)	8990(1)	6803(1)	25(1)

C(24)	7296(2)	8965(1)	7490(1)	25(1)
C(25)	8529(2)	8261(1)	7308(1)	28(1)
C(26)	8327(2)	7348(1)	6314(1)	24(1)
C(27)	8603(2)	8014(1)	5549(1)	19(1)
C(28)	4097(2)	7777(1)	6044(1)	27(1)
C(29)	4562(2)	6593(1)	5971(1)	30(1)
C(30)	6370(3)	6381(1)	6073(1)	31(1)
C(31)	4713(2)	7045(1)	120(1)	18(1)
C(32)	4757(2)	7573(1)	-722(1)	23(1)
C(33)	3107(2)	7145(1)	-1645(1)	26(1)
C(34)	1155(2)	6283(1)	-1786(1)	26(1)
C(35)	118(2)	6156(1)	-1105(1)	25(1)
C(36)	821(2)	6892(1)	-26(1)	21(1)
C(37)	2743(2)	6639(1)	465(1)	18(1)
C(38)	3639(2)	8481(1)	-916(1)	24(1)
C(39)	2205(2)	8883(1)	-354(1)	24(1)
C(40)	989(2)	8229(1)	45(1)	23(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(2)	1.5440(14)	C(22)-C(23)	1.5201(16)
C(1)-C(10)	1.5575(16)	C(23)-C(24)	1.4747(18)
C(1)-C(21)	1.5633(15)	C(23)-C(28)	1.5660(19)
C(2)-C(3)	1.5665(15)	C(24)-C(25)	1.326(2)
C(2)-C(7)	1.5716(15)	C(25)-C(26)	1.5222(18)
C(3)-C(11)	1.5047(18)	C(26)-C(30)	1.508(2)
C(3)-C(4)	1.5528(15)	C(26)-C(27)	1.5311(16)
C(4)-C(5)	1.5575(16)	C(28)-C(29)	1.475(2)
C(4)-C(37)	1.5648(15)	C(29)-C(30)	1.331(2)
C(5)-C(6)	1.5325(16)	C(31)-C(32)	1.5095(15)
C(5)-C(31)	1.5590(15)	C(31)-C(37)	1.5683(17)
C(6)-C(12)	1.5113(17)	C(32)-C(38)	1.5031(19)
C(6)-C(7)	1.5670(15)	C(32)-C(33)	1.5074(17)
C(7)-C(8)	1.5024(17)	C(33)-C(34)	1.468(2)
C(8)-C(9)	1.3284(19)	C(33)-C(38)	1.5757(19)
C(9)-C(10)	1.4905(18)	C(34)-C(35)	1.3415(19)
C(10)-C(27)	1.5686(16)	C(35)-C(36)	1.5189(16)
C(11)-C(12)	1.3356(19)	C(36)-C(40)	1.5259(19)
C(21)-C(22)	1.5078(17)	C(36)-C(37)	1.5352(17)
C(21)-C(27)	1.5584(16)	C(38)-C(39)	1.4737(19)
C(22)-C(28)	1.5103(19)	C(39)-C(40)	1.3314(18)
C(2)-C(1)-C(10)	120.87(9)	C(22)-C(23)-C(28)	58.58(8)
C(2)-C(1)-C(21)	117.83(9)	C(25)-C(24)-C(23)	127.32(11)
C(10)-C(1)-C(21)	88.91(8)	C(24)-C(25)-C(26)	124.22(12)
C(1)-C(2)-C(3)	112.61(9)	C(30)-C(26)-C(25)	108.15(11)
C(1)-C(2)-C(7)	114.48(9)	C(30)-C(26)-C(27)	115.57(10)
C(3)-C(2)-C(7)	108.39(9)	C(25)-C(26)-C(27)	110.24(11)
C(11)-C(3)-C(4)	109.93(9)	C(26)-C(27)-C(21)	119.02(10)
C(11)-C(3)-C(2)	107.53(10)	C(26)-C(27)-C(10)	117.69(11)
C(4)-C(3)-C(2)	106.72(9)	C(21)-C(27)-C(10)	88.68(8)

C(3)-C(4)-C(5)	109.30(9)	C(29)-C(28)-C(22)	123.53(12)
C(3)-C(4)-C(37)	119.47(10)	C(29)-C(28)-C(23)	121.21(11)
C(5)-C(4)-C(37)	89.65(8)	C(22)-C(28)-C(23)	59.19(8)
C(6)-C(5)-C(4)	109.33(9)	C(30)-C(29)-C(28)	127.15(13)
C(6)-C(5)-C(31)	117.65(10)	C(29)-C(30)-C(26)	124.76(13)
C(4)-C(5)-C(31)	90.66(8)	C(32)-C(31)-C(5)	116.72(10)
C(12)-C(6)-C(5)	109.52(10)	C(32)-C(31)-C(37)	122.93(10)
C(12)-C(6)-C(7)	107.13(9)	C(5)-C(31)-C(37)	89.46(8)
C(5)-C(6)-C(7)	107.52(9)	C(38)-C(32)-C(33)	63.12(9)
C(8)-C(7)-C(6)	106.20(10)	C(38)-C(32)-C(31)	125.02(11)
C(8)-C(7)-C(2)	116.38(9)	C(33)-C(32)-C(31)	123.96(11)
C(6)-C(7)-C(2)	109.09(9)	C(34)-C(33)-C(32)	124.26(11)
C(9)-C(8)-C(7)	125.63(11)	C(34)-C(33)-C(38)	120.45(12)
C(8)-C(9)-C(10)	123.88(12)	C(32)-C(33)-C(38)	58.31(9)
C(9)-C(10)-C(1)	113.92(10)	C(35)-C(34)-C(33)	127.54(11)
C(9)-C(10)-C(27)	110.04(10)	C(34)-C(35)-C(36)	124.62(12)
C(1)-C(10)-C(27)	89.73(9)	C(35)-C(36)-C(40)	107.41(10)
C(12)-C(11)-C(3)	114.15(11)	C(35)-C(36)-C(37)	111.51(11)
C(11)-C(12)-C(6)	114.52(11)	C(40)-C(36)-C(37)	114.95(10)
C(22)-C(21)-C(27)	121.87(9)	C(36)-C(37)-C(4)	116.22(10)
C(22)-C(21)-C(1)	117.80(10)	C(36)-C(37)-C(31)	117.96(9)
C(27)-C(21)-C(1)	89.90(9)	C(4)-C(37)-C(31)	90.04(8)
C(21)-C(22)-C(28)	123.18(11)	C(39)-C(38)-C(32)	123.59(10)
C(21)-C(22)-C(23)	124.33(11)	C(39)-C(38)-C(33)	120.77(11)
C(28)-C(22)-C(23)	62.23(9)	C(32)-C(38)-C(33)	58.57(8)
C(24)-C(23)-C(22)	125.34(11)	C(40)-C(39)-C(38)	127.49(12)
C(24)-C(23)-C(28)	120.37(11)	C(39)-C(40)-C(36)	124.92(12)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	18(1)	18(1)	9(1)	5(1)	3(1)	5(1)

C(2)	18(1)	18(1)	9(1)	5(1)	3(1)	5(1)
C(3)	19(1)	22(1)	9(1)	6(1)	2(1)	3(1)
C(4)	20(1)	20(1)	9(1)	6(1)	2(1)	6(1)
C(5)	22(1)	18(1)	11(1)	7(1)	5(1)	6(1)
C(6)	19(1)	25(1)	12(1)	8(1)	6(1)	7(1)
C(7)	19(1)	20(1)	12(1)	5(1)	3(1)	1(1)
C(8)	17(1)	41(1)	15(1)	6(1)	3(1)	1(1)
C(9)	19(1)	47(1)	14(1)	7(1)	3(1)	13(1)
C(10)	25(1)	26(1)	12(1)	7(1)	5(1)	14(1)
C(11)	32(1)	17(1)	12(1)	6(1)	-1(1)	6(1)
C(12)	30(1)	25(1)	12(1)	5(1)	3(1)	15(1)
C(21)	22(1)	18(1)	9(1)	5(1)	3(1)	6(1)
C(22)	28(1)	31(1)	12(1)	9(1)	6(1)	17(1)
C(23)	38(1)	29(1)	13(1)	8(1)	11(1)	19(1)
C(24)	35(1)	28(1)	9(1)	4(1)	3(1)	5(1)
C(25)	29(1)	44(1)	11(1)	11(1)	0(1)	10(1)
C(26)	32(1)	35(1)	15(1)	14(1)	6(1)	20(1)
C(27)	19(1)	28(1)	11(1)	6(1)	2(1)	9(1)
C(28)	21(1)	46(1)	16(1)	13(1)	6(1)	9(1)
C(29)	38(1)	29(1)	16(1)	5(1)	7(1)	-7(1)
C(30)	57(1)	21(1)	20(1)	10(1)	14(1)	13(1)
C(31)	25(1)	23(1)	10(1)	7(1)	5(1)	11(1)
C(32)	26(1)	35(1)	12(1)	12(1)	8(1)	10(1)
C(33)	36(1)	37(1)	9(1)	11(1)	7(1)	15(1)
C(34)	41(1)	23(1)	10(1)	4(1)	-1(1)	11(1)
C(35)	31(1)	23(1)	15(1)	7(1)	-5(1)	0(1)
C(36)	22(1)	27(1)	13(1)	7(1)	2(1)	2(1)
C(37)	25(1)	19(1)	9(1)	6(1)	2(1)	4(1)
C(38)	29(1)	28(1)	20(1)	16(1)	6(1)	5(1)
C(39)	33(1)	21(1)	17(1)	6(1)	0(1)	9(1)
C(40)	26(1)	30(1)	15(1)	7(1)	4(1)	12(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5133	6921	4135	18
H(2)	5188	8615	3389	18
H(3)	3151	6591	2574	20
H(4)	3115	8129	1792	19
H(5)	5945	8824	1194	19
H(6)	8805	7973	1567	21
H(7)	7914	9321	2905	21
H(8)	10985	8713	3193	31
H(9)	11349	7667	4330	32
H(10)	8162	6325	4379	24
H(11)	5002	5102	2023	25
H(12)	8013	5870	1478	26
H(21)	7555	9378	5088	19
H(22)	4388	9206	5411	26
H(23)	4802	9584	7126	29
H(24)	7510	9515	8173	30
H(25)	9636	8275	7849	34
H(26)	9437	6934	6355	29
H(27)	9959	8612	5807	23
H(28)	2636	7725	5992	32
H(29)	3373	5875	5818	36
H(30)	6486	5536	6031	37
H(31)	5355	6353	-21	22
H(32)	6134	7745	-848	27
H(33)	3616	7128	-2251	31
H(34)	524	5741	-2473	31
H(35)	-1245	5567	-1311	30
H(36)	-224	6632	325	25
H(37)	2422	5751	412	21

H(38)	4349	9142	-1151	29
H(39)	2137	9742	-281	28
H(40)	71	8629	393	28

6.1.4 Pentacyclo[8.6.0.2^{3,6}.0.0^{2,7}.0^{9,16}]octadeca-4,10,12,14,17-pentaen-4,5-dicarbonsäuredimethylester (51)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges43.

Identification code	herges43	
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₂ O ₄	
Formula weight	350.40	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 14.0942(9) Å	α = 90°.
	b = 6.0489(3) Å	β = 95.075(8)°.
	c = 21.1893(15) Å	γ = 90°.
Volume	1799.40(19) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.293 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.088 mm ⁻¹	
F(000)	744	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.2 mm ³	
Theta range for data collection	2.90 to 28.01°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 18, -7 ≤ k ≤ 7, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	17429	
Independent reflections	4285 [R(int) = 0.0346]	
Completeness to theta = 28.01°	99.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4285 / 0 / 238	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0423, wR2 = 0.1103	

R indices (all data)	R1 = 0.0571, wR2 = 0.1173
Extinction coefficient	0.039(4)
Largest diff. peak and hole	0.285 and -0.208 e.Å ⁻³

Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. All H atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model.

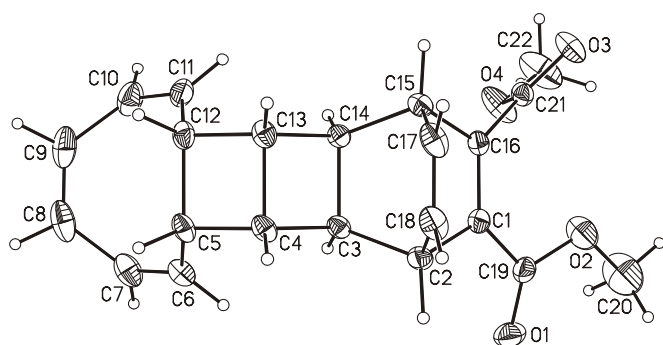


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2847(1)	3818(2)	6093(1)	19(1)
C(2)	1930(1)	4843(2)	5796(1)	21(1)
C(3)	1825(1)	3857(2)	5110(1)	16(1)
C(4)	1180(1)	5153(2)	4607(1)	18(1)
C(5)	785(1)	3794(2)	4019(1)	20(1)
C(6)	499(1)	1446(2)	4123(1)	24(1)
C(7)	272(1)	-75(2)	3680(1)	29(1)
C(8)	338(1)	125(3)	2995(1)	35(1)
C(9)	1118(1)	620(3)	2707(1)	37(1)
C(10)	2076(1)	1115(3)	3006(1)	32(1)
C(11)	2324(1)	2704(2)	3424(1)	25(1)
C(12)	1689(1)	4430(2)	3671(1)	20(1)
C(13)	2078(1)	5795(2)	4262(1)	19(1)
C(14)	2718(1)	4500(2)	4768(1)	16(1)
C(15)	3403(1)	5910(2)	5234(1)	17(1)
C(16)	3616(1)	4362(2)	5793(1)	17(1)

C(17)	2846(1)	7861(2)	5453(1)	23(1)
C(18)	2081(1)	7308(2)	5743(1)	25(1)
C(19)	2822(1)	2298(2)	6637(1)	23(1)
O(1)	2105(1)	1433(2)	6791(1)	31(1)
O(2)	3683(1)	2011(2)	6943(1)	45(1)
C(20)	3723(2)	462(5)	7465(1)	70(1)
C(21)	4605(1)	3517(2)	5939(1)	18(1)
O(3)	5280(1)	4668(2)	6103(1)	29(1)
O(4)	4661(1)	1359(2)	5828(1)	36(1)
C(22)	5561(1)	310(3)	6028(1)	46(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(16)	1.3460(17)	C(13)-C(12)-C(5)	89.73(9)
C(1)-C(19)	1.4778(18)	C(14)-C(13)-C(12)	115.47(10)
C(1)-C(2)	1.5184(17)	C(14)-C(13)-C(4)	89.72(9)
C(2)-C(18)	1.511(2)	C(12)-C(13)-C(4)	90.17(9)
C(2)-C(3)	1.5675(16)	C(13)-C(14)-C(3)	90.21(8)
C(3)-C(4)	1.5495(16)	C(10)-C(11)	1.332(2)
C(3)-C(14)	1.5558(16)	C(11)-C(12)	1.4994(18)
C(4)-C(5)	1.5550(17)	C(12)-C(13)	1.5577(17)
C(4)-C(13)	1.5667(17)	C(13)-C(14)	1.5513(16)
C(5)-C(6)	1.498(2)	C(14)-C(15)	1.5700(16)
C(5)-C(12)	1.5755(18)	C(15)-C(17)	1.5127(18)
C(6)-C(7)	1.333(2)	C(15)-C(16)	1.5189(16)
C(7)-C(8)	1.468(2)	C(16)-C(21)	1.4907(16)
C(8)-C(9)	1.337(3)	C(17)-C(18)	1.330(2)
C(9)-C(10)	1.471(2)	C(19)-O(1)	1.2085(16)
C(16)-C(1)-C(19)	126.57(11)	C(19)-O(2)	1.3353(17)
C(16)-C(1)-C(2)	113.38(11)	O(2)-C(20)	1.445(2)
C(19)-C(1)-C(2)	119.98(11)	C(21)-O(3)	1.2043(15)
C(18)-C(2)-C(1)	108.26(10)	C(21)-O(4)	1.3302(17)
C(18)-C(2)-C(3)	107.95(11)	O(4)-C(22)	1.4480(17)
C(1)-C(2)-C(3)	103.64(9)	C(13)-C(14)-C(15)	116.62(10)
C(4)-C(3)-C(14)	90.19(9)	C(3)-C(14)-C(15)	108.75(9)
C(4)-C(3)-C(2)	116.52(10)	C(17)-C(15)-C(16)	108.32(10)
C(14)-C(3)-C(2)	108.83(9)	C(17)-C(15)-C(14)	108.01(9)

C(3)-C(4)-C(5)	115.47(10)	C(16)-C(15)-C(14)	102.94(9)
C(3)-C(4)-C(13)	89.88(8)	C(1)-C(16)-C(21)	126.55(11)
C(5)-C(4)-C(13)	90.15(9)	C(1)-C(16)-C(15)	113.99(10)
C(6)-C(5)-C(4)	117.69(11)	C(21)-C(16)-C(15)	119.39(10)
C(6)-C(5)-C(12)	122.69(11)	C(18)-C(17)-C(15)	114.17(12)
C(4)-C(5)-C(12)	89.95(9)	C(17)-C(18)-C(2)	114.07(11)
C(7)-C(6)-C(5)	126.96(13)	O(1)-C(19)-O(2)	123.92(13)
C(6)-C(7)-C(8)	127.41(14)	O(1)-C(19)-C(1)	123.91(12)
C(9)-C(8)-C(7)	126.61(13)	O(2)-C(19)-C(1)	112.17(11)
C(8)-C(9)-C(10)	127.54(13)	C(19)-O(2)-C(20)	115.30(13)
C(11)-C(10)-C(9)	127.61(14)	O(3)-C(21)-O(4)	124.09(11)
C(10)-C(11)-C(12)	127.19(12)	O(3)-C(21)-C(16)	124.16(12)
C(11)-C(12)-C(13)	118.10(10)	O(4)-C(21)-C(16)	111.61(10)
C(11)-C(12)-C(5)	121.74(11)	C(21)-O(4)-C(22)	116.24(11)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	18(1)	22(1)	16(1)	-4(1)	1(1)	-1(1)
C(2)	15(1)	27(1)	20(1)	-6(1)	4(1)	1(1)
C(3)	14(1)	16(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	1(1)
C(4)	14(1)	17(1)	24(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
C(5)	15(1)	21(1)	24(1)	-2(1)	-4(1)	4(1)
C(6)	18(1)	26(1)	29(1)	-1(1)	-1(1)	-2(1)
C(7)	25(1)	21(1)	39(1)	-2(1)	-7(1)	-1(1)
C(8)	37(1)	29(1)	37(1)	-11(1)	-17(1)	5(1)
C(9)	49(1)	38(1)	23(1)	-9(1)	-10(1)	8(1)
C(10)	36(1)	39(1)	20(1)	-4(1)	1(1)	12(1)
C(11)	23(1)	35(1)	17(1)	2(1)	1(1)	5(1)
C(12)	20(1)	21(1)	18(1)	4(1)	-4(1)	2(1)
C(13)	18(1)	16(1)	21(1)	2(1)	-2(1)	2(1)
C(14)	14(1)	16(1)	17(1)	1(1)	1(1)	3(1)
C(15)	14(1)	18(1)	20(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C(16)	16(1)	18(1)	16(1)	-2(1)	-1(1)	0(1)
C(17)	22(1)	15(1)	31(1)	-5(1)	-5(1)	1(1)

C(18)	20(1)	24(1)	30(1)	-12(1)	-2(1)	6(1)
C(19)	27(1)	25(1)	16(1)	-4(1)	3(1)	-7(1)
O(1)	33(1)	33(1)	29(1)	-3(1)	13(1)	-11(1)
O(2)	38(1)	60(1)	35(1)	30(1)	-12(1)	-20(1)
C(20)	64(1)	89(2)	54(1)	53(1)	-19(1)	-27(1)
C(21)	17(1)	19(1)	17(1)	3(1)	-1(1)	-1(1)
O(3)	19(1)	25(1)	40(1)	2(1)	-7(1)	-4(1)
O(4)	21(1)	19(1)	65(1)	-4(1)	-9(1)	4(1)
C(22)	25(1)	25(1)	87(1)	11(1)	-6(1)	9(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	1372	4480	6038	25
H(3)	1696	2231	5102	19
H(4)	777	6373	4757	22
H(5)	223	4598	3808	24
H(6)	476	992	4551	29
H(7)	41	-1444	3824	35
H(8)	-231	-122	2729	42
H(9)	1044	656	2257	45
H(10)	2576	193	2888	38
H(11)	2976	2749	3582	30
H(12)	1490	5479	3319	24
H(13)	2214	7400	4202	22
H(14)	3039	3197	4590	19
H(15)	3992	6374	5039	21
H(17)	3026	9351	5388	28
H(18)	1666	8368	5903	30
H(20A)	3338	1022	7793	106
H(20B)	4385	286	7641	106
H(20C)	3471	-971	7312	106
H(22A)	6065	963	5798	70
H(22B)	5517	-1277	5938	70
H(22C)	5710	535	6484	70

6.1.5 C₁-Dibenzo-COT-Dimer (59a)Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₂H₂₄ (herges33).

Identification code	herges33	
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₄	
Formula weight	408.51	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	a = 8.0598(6) Å	α = 90°.
	b = 14.8712(10) Å	β = 90°.
	c = 18.0475(12) Å	γ = 90°.
Volume	2163.2(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.254 Mg/ m ³	
Absorption coefficient	0.071 m m ⁻¹	
F(000)	864	
Crystal size	0.4 × 0.3 × 1 m m ³	
Theta range for data collection	2.64 to 28.05°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -19 ≤ k ≤ 19, -23 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	12513	
Independent reflections	2912 [R(int) = 0.0511]	
Completeness to theta = 28.05°	97.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2912 / 0 / 290	
Goodness-of-fit on F ²	1.027	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0917	
R indices (all data)	R1 = 0.0523, wR2 = 0.0971	
Absolute structure parameter	10(10)	
Extinction coefficient	0.037(4)	
Largest diff. peak and hole	0.157 and -0.155 e*Å ⁻³	

Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H hydrogen atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. The absolute structure cannot be determined because no strong anomalous scattering atoms are present. Therefore, Friedel opposites were merged in the refinement.

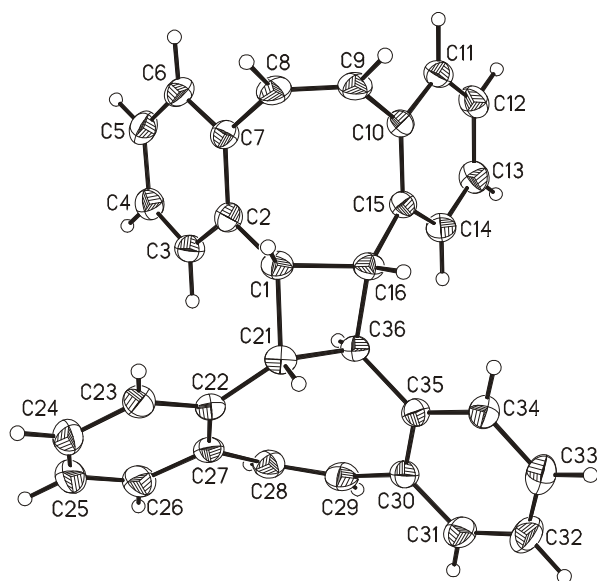


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for herges16. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	6257(3)	4427(1)	4968(1)	26(1)
C(2)	4978(3)	4184(1)	4393(1)	25(1)
C(3)	4502(3)	4740(1)	3806(1)	28(1)
C(4)	3340(3)	4463(1)	3290(1)	32(1)
C(5)	2631(3)	3615(1)	3337(1)	35(1)
C(6)	3084(3)	3052(1)	3917(1)	31(1)
C(7)	4211(3)	3330(1)	4456(1)	26(1)
C(8)	4533(3)	2740(1)	5105(1)	30(1)
C(9)	4045(3)	2934(1)	5793(1)	29(1)
C(10)	3091(3)	3755(1)	6006(1)	24(1)

C(11)	1482(3)	3637(1)	6277(1)	28(1)
C(12)	482(3)	4362(2)	6454(1)	33(1)
C(13)	1090(3)	5229(1)	6364(1)	33(1)
C(14)	2699(3)	5357(1)	6112(1)	29(1)
C(15)	3730(3)	4633(1)	5930(1)	24(1)
C(16)	5501(3)	4809(1)	5709(1)	25(1)
C(21)	7260(3)	5336(1)	4920(1)	26(1)
C(22)	7771(3)	5743(1)	4190(1)	27(1)
C(23)	8756(3)	5193(2)	3738(1)	33(1)
C(24)	9236(3)	5441(2)	3030(1)	40(1)
C(25)	8715(3)	6265(2)	2752(2)	43(1)
C(26)	7765(3)	6822(2)	3192(1)	38(1)
C(27)	7283(3)	6598(1)	3917(1)	29(1)
C(28)	6281(3)	7318(1)	4277(1)	31(1)
C(29)	6079(3)	7653(1)	4960(1)	32(1)
C(30)	6645(3)	7381(1)	5701(1)	28(1)
C(31)	7182(3)	8057(1)	6187(2)	36(1)
C(32)	7698(3)	7858(2)	6897(2)	41(1)
C(33)	7651(3)	6978(2)	7148(2)	39(1)
C(34)	7076(3)	6301(1)	6680(1)	32(1)
C(35)	6571(3)	6488(1)	5960(1)	26(1)
C(36)	5962(3)	5768(1)	5440(1)	24(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(2)	1.507(3)	C(16)-C(36)	1.552(2)
C(1)-C(16)	1.575(3)	C(21)-C(22)	1.507(3)
C(1)-C(21)	1.578(3)	C(21)-C(36)	1.545(3)
C(2)-C(3)	1.397(3)	C(22)-C(23)	1.402(3)
C(2)-C(7)	1.417(3)	C(22)-C(27)	1.419(3)
C(3)-C(4)	1.383(3)	C(23)-C(24)	1.385(3)
C(4)-C(5)	1.386(3)	C(24)-C(25)	1.389(4)
C(5)-C(6)	1.390(3)	C(25)-C(26)	1.379(4)

C(6)-C(7)	1.393(3)	C(26)-C(27)	1.406(3)
C(7)-C(8)	1.488(3)	C(27)-C(28)	1.490(3)
C(8)-C(9)	1.334(3)	C(28)-C(29)	1.340(3)
C(9)-C(10)	1.493(3)	C(29)-C(30)	1.469(3)
C(10)-C(11)	1.397(3)	C(30)-C(31)	1.403(3)
C(10)-C(15)	1.410(2)	C(30)-C(35)	1.410(3)
C(11)-C(12)	1.383(3)	C(31)-C(32)	1.379(4)
C(12)-C(13)	1.388(3)	C(32)-C(33)	1.386(4)
C(13)-C(14)	1.387(3)	C(33)-C(34)	1.393(3)
C(14)-C(15)	1.399(3)	C(34)-C(35)	1.390(3)
C(15)-C(16)	1.505(3)	C(35)-C(36)	1.506(3)
C(2)-C(1)-C(16)	114.02(17)	C(22)-C(21)-C(36)	123.30(16)
C(2)-C(1)-C(21)	121.12(17)	C(22)-C(21)-C(1)	122.19(17)
C(16)-C(1)-C(21)	86.35(14)	C(36)-C(21)-C(1)	88.59(14)
C(3)-C(2)-C(7)	118.11(19)	C(23)-C(22)-C(27)	118.6(2)
C(3)-C(2)-C(1)	124.67(17)	C(23)-C(22)-C(21)	115.41(18)
C(7)-C(2)-C(1)	117.22(18)	C(27)-C(22)-C(21)	125.94(19)
C(4)-C(3)-C(2)	121.33(19)	C(24)-C(23)-C(22)	122.6(2)
C(3)-C(4)-C(5)	120.6(2)	C(23)-C(24)-C(25)	118.9(2)
C(4)-C(5)-C(6)	119.0(2)	C(26)-C(25)-C(24)	119.3(2)
C(5)-C(6)-C(7)	121.19(19)	C(25)-C(26)-C(27)	123.2(2)
C(6)-C(7)-C(2)	119.66(19)	C(26)-C(27)-C(22)	117.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)	119.22(18)	C(26)-C(27)-C(28)	112.68(19)
C(2)-C(7)-C(8)	121.07(19)	C(22)-C(27)-C(28)	130.0(2)
C(9)-C(8)-C(7)	123.70(18)	C(29)-C(28)-C(27)	137.2(2)
C(8)-C(9)-C(10)	124.54(19)	C(28)-C(29)-C(30)	134.27(19)
C(11)-C(10)-C(15)	119.26(18)	C(31)-C(30)-C(35)	118.8(2)
C(11)-C(10)-C(9)	117.75(17)	C(31)-C(30)-C(29)	117.91(19)
C(15)-C(10)-C(9)	122.98(18)	C(35)-C(30)-C(29)	123.17(19)
C(12)-C(11)-C(10)	121.62(18)	C(32)-C(31)-C(30)	121.3(2)
C(11)-C(12)-C(13)	119.4(2)	C(31)-C(32)-C(33)	119.9(2)
C(14)-C(13)-C(12)	119.7(2)	C(32)-C(33)-C(34)	119.6(2)

C(13)-C(14)-C(15)	121.77(18)	C(35)-C(34)-C(33)	121.3(2)
C(14)-C(15)-C(10)	118.21(18)	C(34)-C(35)-C(30)	119.06(19)
C(14)-C(15)-C(16)	119.45(17)	C(34)-C(35)-C(36)	122.45(18)
C(10)-C(15)-C(16)	122.22(17)	C(30)-C(35)-C(36)	118.49(19)
C(15)-C(16)-C(36)	118.02(16)	C(35)-C(36)-C(21)	116.96(17)
C(15)-C(16)-C(1)	121.93(17)	C(35)-C(36)-C(16)	122.37(18)
C(36)-C(16)-C(1)	88.44(15)	C(21)-C(36)-C(16)	88.31(14)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	27(1)	19(1)	31(1)	2(1)	1(1)	1(1)
C(2)	27(1)	22(1)	28(1)	-3(1)	4(1)	3(1)
C(3)	29(1)	26(1)	30(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
C(4)	34(1)	35(1)	28(1)	1(1)	0(1)	0(1)
C(5)	33(1)	40(1)	31(1)	-11(1)	-1(1)	-2(1)
C(6)	35(1)	24(1)	35(1)	-8(1)	4(1)	-1(1)
C(7)	28(1)	22(1)	29(1)	-3(1)	4(1)	1(1)
C(8)	37(1)	17(1)	37(1)	0(1)	2(1)	2(1)
C(9)	34(1)	20(1)	33(1)	4(1)	-1(1)	-1(1)
C(10)	30(1)	22(1)	21(1)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(11)	30(1)	29(1)	25(1)	4(1)	-3(1)	-7(1)
C(12)	26(1)	42(1)	31(1)	3(1)	2(1)	-3(1)
C(13)	32(1)	32(1)	33(1)	0(1)	3(1)	5(1)
C(14)	33(1)	22(1)	30(1)	1(1)	0(1)	2(1)
C(15)	28(1)	22(1)	21(1)	3(1)	-2(1)	-2(1)
C(16)	26(1)	23(1)	27(1)	3(1)	-2(1)	-2(1)
C(21)	24(1)	24(1)	29(1)	2(1)	-1(1)	-1(1)
C(22)	25(1)	28(1)	28(1)	-3(1)	0(1)	-6(1)
C(23)	27(1)	37(1)	36(1)	-6(1)	4(1)	-3(1)
C(24)	31(1)	54(1)	34(1)	-12(1)	6(1)	-8(1)
C(25)	46(1)	56(1)	27(1)	-2(1)	4(1)	-17(1)

C(26)	44(1)	39(1)	31(1)	5(1)	-2(1)	-9(1)
C(27)	29(1)	29(1)	28(1)	0(1)	-3(1)	-9(1)
C(28)	36(1)	24(1)	33(1)	4(1)	-2(1)	-2(1)
C(29)	35(1)	22(1)	40(1)	2(1)	1(1)	0(1)
C(30)	26(1)	24(1)	33(1)	-5(1)	8(1)	-1(1)
C(31)	39(1)	28(1)	41(1)	-10(1)	8(1)	-3(1)
C(32)	45(1)	39(1)	39(1)	-18(1)	0(1)	-2(1)
C(33)	42(1)	45(1)	29(1)	-9(1)	-1(1)	2(1)
C(34)	33(1)	34(1)	29(1)	-4(1)	1(1)	-2(1)
C(35)	24(1)	26(1)	27(1)	-4(1)	3(1)	-2(1)
C(36)	26(1)	21(1)	26(1)	0(1)	0(1)	-3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7014	3908	5070	31
H(3)	4987	5320	3760	34
H(4)	3023	4857	2901	39
H(5)	1848	3422	2977	41
H(6)	2617	2467	3947	37
H(8)	5118	2194	5026	36
H(9)	4325	2520	6175	34
H(11)	1065	3045	6343	34
H(12)	-612	4268	6635	40
H(13)	407	5732	6474	39
H(14)	3112	5952	6062	34
H(16)	6245	4641	6131	30
H(21)	8296	5253	5217	31
H(23)	9109	4627	3925	40
H(24)	9909	5053	2738	47
H(25)	9010	6443	2264	51
H(26)	7418	7383	2995	46

H(28)	5602	7622	3927	37
H(29)	5423	8184	4968	39
H(31)	7190	8665	6024	43
H(32)	8086	8323	7213	49
H(33)	8009	6837	7636	47
H(34)	7028	5700	6857	38
H(36)	5029	6014	5135	29

6.1.6 *D*₂-Dibenzo-COT-Dimer (59c)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₂H₂₄ (herges41).

Identification code	herges41	
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₄	
Formula weight	408.51	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.1459(7) Å	α = 90°.
	b = 21.4321(16) Å	β = 113.187(7)°.
	c = 10.9885(8) Å	γ = 90°.
Volume	2196.4(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.235 Mg/ m ³	
Absorption coefficient	0.070 m m ⁻¹	
F(000)	864	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.3 m m ³	
Theta range for data collection	2.23 to 26.03°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -26 ≤ k ≤ 26, -13 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	13136	
Independent reflections	4278 [R(int) = 0.0371]	

Completeness to theta = 26.03°	98.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4278 / 0 / 290
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.1002
R indices (all data)	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1067
Extinction coefficient	0.050(4)
Largest diff. peak and hole	0.187 and -0.176 e*Å ⁻³

Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. All H atoms were located in difference map. The bond lengths of the H atoms attached to C1, C2, C9, C10, C17, C18, C25 and C26 were set to ideal values and afterwards they were refined isotropic using a riding model. All other C-H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic using a riding model. The crystal investigated is colourless.

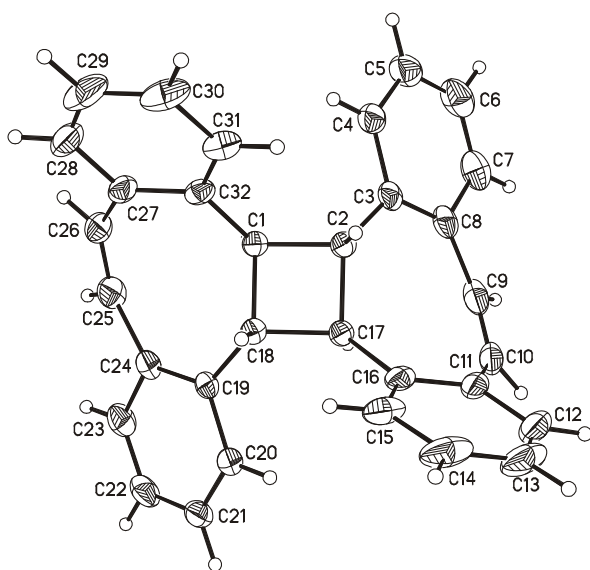


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for herges16. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	3823(1)	6345(1)	4910(1)	20(1)
C(2)	2336(1)	6673(1)	4462(1)	21(1)
C(3)	1053(1)	6326(1)	3516(1)	25(1)

C(4)	818(2)	5734(1)	3951(2)	31(1)
C(5)	-273(2)	5342(1)	3176(2)	41(1)
C(6)	-1164(2)	5537(1)	1928(2)	45(1)
C(7)	-957(2)	6115(1)	1472(2)	41(1)
C(8)	133(2)	6532(1)	2246(1)	29(1)
C(9)	112(2)	7136(1)	1559(2)	36(1)
C(10)	421(2)	7736(1)	1900(2)	38(1)
C(11)	1119(2)	8067(1)	3175(2)	34(1)
C(12)	527(2)	8640(1)	3348(2)	51(1)
C(13)	1152(2)	8978(1)	4507(3)	59(1)
C(14)	2397(2)	8766(1)	5500(2)	52(1)
C(15)	3027(2)	8212(1)	5338(2)	36(1)
C(16)	2397(2)	7858(1)	4182(1)	27(1)
C(17)	2985(1)	7237(1)	4010(1)	21(1)
C(18)	4499(1)	6999(1)	4927(1)	20(1)
C(19)	5665(1)	7089(1)	4424(1)	21(1)
C(20)	5816(1)	7702(1)	4043(1)	26(1)
C(21)	6750(2)	7857(1)	3450(2)	31(1)
C(22)	7564(2)	7391(1)	3212(2)	36(1)
C(23)	7453(2)	6789(1)	3601(2)	34(1)
C(24)	6537(1)	6615(1)	4235(1)	25(1)
C(25)	6660(2)	5944(1)	4612(2)	34(1)
C(26)	6414(2)	5576(1)	5488(2)	34(1)
C(27)	5728(2)	5646(1)	6439(1)	28(1)
C(28)	6325(2)	5312(1)	7636(2)	42(1)
C(29)	5707(2)	5319(1)	8554(2)	49(1)
C(30)	4465(2)	5654(1)	8300(2)	44(1)
C(31)	3838(2)	5980(1)	7114(1)	32(1)
C(32)	4452(2)	5981(1)	6176(1)	24(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

C(1)-C(32)	1.5016(17)	C(15)-C(16)	1.399(2)
------------	------------	-------------	----------

C(1)-C(18)	1.5562(16)	C(16)-C(17)	1.5021(17)
C(1)-C(2)	1.5577(17)	C(17)-C(18)	1.5547(18)
C(2)-C(3)	1.5031(19)	C(18)-C(19)	1.5019(17)
C(2)-C(17)	1.5487(16)	C(19)-C(20)	1.4051(18)
C(3)-C(4)	1.4083(19)	C(19)-C(24)	1.4147(18)
C(3)-C(8)	1.411(2)	C(20)-C(21)	1.385(2)
C(4)-C(5)	1.383(2)	C(21)-C(22)	1.385(2)
C(5)-C(6)	1.378(3)	C(22)-C(23)	1.378(2)
C(6)-C(7)	1.382(2)	C(23)-C(24)	1.414(2)
C(7)-C(8)	1.415(2)	C(24)-C(25)	1.4881(19)
C(8)-C(9)	1.495(2)	C(25)-C(26)	1.342(2)
C(9)-C(10)	1.342(2)	C(26)-C(27)	1.474(2)
C(10)-C(11)	1.478(2)	C(27)-C(32)	1.4074(19)
C(11)-C(16)	1.405(2)	C(27)-C(28)	1.408(2)
C(11)-C(12)	1.412(2)	C(28)-C(29)	1.381(3)
C(12)-C(13)	1.384(3)	C(29)-C(30)	1.380(3)
C(13)-C(14)	1.381(3)	C(30)-C(31)	1.393(2)
C(14)-C(15)	1.394(2)	C(31)-C(32)	1.3976(19)
C(32)-C(1)-C(18)	115.63(10)	C(16)-C(17)-C(2)	114.34(10)
C(32)-C(1)-C(2)	122.15(11)	C(16)-C(17)-C(18)	123.35(11)
C(18)-C(1)-C(2)	88.06(9)	C(2)-C(17)-C(18)	88.43(9)
C(3)-C(2)-C(17)	121.72(11)	C(19)-C(18)-C(17)	116.10(10)
C(3)-C(2)-C(1)	117.61(10)	C(19)-C(18)-C(1)	121.23(10)
C(17)-C(2)-C(1)	88.38(9)	C(17)-C(18)-C(1)	88.22(9)
C(4)-C(3)-C(8)	118.82(13)	C(20)-C(19)-C(24)	118.67(12)
C(4)-C(3)-C(2)	115.27(12)	C(20)-C(19)-C(18)	115.07(11)
C(8)-C(3)-C(2)	125.85(12)	C(24)-C(19)-C(18)	126.14(11)
C(5)-C(4)-C(3)	122.67(15)	C(21)-C(20)-C(19)	122.65(13)
C(6)-C(5)-C(4)	118.77(15)	C(22)-C(21)-C(20)	119.01(13)
C(5)-C(6)-C(7)	119.88(14)	C(23)-C(22)-C(21)	119.27(13)
C(6)-C(7)-C(8)	122.83(15)	C(22)-C(23)-C(24)	123.35(13)

C(3)-C(8)-C(7)	117.00(13)	C(23)-C(24)-C(19)	116.96(12)
C(3)-C(8)-C(9)	129.95(13)	C(23)-C(24)-C(25)	113.09(12)
C(7)-C(8)-C(9)	113.05(13)	C(19)-C(24)-C(25)	129.95(12)
C(10)-C(9)-C(8)	137.26(14)	C(26)-C(25)-C(24)	138.48(13)
C(9)-C(10)-C(11)	134.17(13)	C(25)-C(26)-C(27)	136.22(12)
C(16)-C(11)-C(12)	118.67(16)	C(32)-C(27)-C(28)	118.27(14)
C(16)-C(11)-C(10)	122.85(13)	C(32)-C(27)-C(26)	124.02(12)
C(12)-C(11)-C(10)	118.33(15)	C(28)-C(27)-C(26)	117.48(14)
C(13)-C(12)-C(11)	120.99(18)	C(29)-C(28)-C(27)	121.63(16)
C(14)-C(13)-C(12)	120.01(15)	C(30)-C(29)-C(28)	119.94(14)
C(13)-C(14)-C(15)	120.12(18)	C(29)-C(30)-C(31)	119.62(16)
C(14)-C(15)-C(16)	120.61(17)	C(30)-C(31)-C(32)	121.24(15)
C(15)-C(16)-C(11)	119.54(13)	C(31)-C(32)-C(27)	119.28(12)
C(15)-C(16)-C(17)	122.16(13)	C(31)-C(32)-C(1)	122.25(12)
C(11)-C(16)-C(17)	118.18(13)	C(27)-C(32)-C(1)	118.43(12)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	22(1)	19(1)	21(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
C(2)	23(1)	21(1)	24(1)	1(1)	13(1)	2(1)
C(3)	20(1)	27(1)	31(1)	-2(1)	15(1)	3(1)
C(4)	27(1)	26(1)	42(1)	-1(1)	15(1)	1(1)
C(5)	35(1)	29(1)	59(1)	-8(1)	19(1)	-5(1)
C(6)	33(1)	47(1)	52(1)	-19(1)	12(1)	-10(1)
C(7)	28(1)	56(1)	34(1)	-8(1)	9(1)	0(1)
C(8)	22(1)	40(1)	30(1)	0(1)	15(1)	4(1)
C(9)	22(1)	57(1)	30(1)	12(1)	11(1)	7(1)
C(10)	24(1)	48(1)	46(1)	26(1)	19(1)	13(1)
C(11)	32(1)	28(1)	55(1)	19(1)	31(1)	9(1)
C(12)	51(1)	32(1)	91(2)	28(1)	50(1)	19(1)
C(13)	84(2)	21(1)	110(2)	12(1)	77(2)	14(1)

C(14)	87(2)	22(1)	78(1)	-4(1)	65(1)	-3(1)
C(15)	55(1)	21(1)	49(1)	0(1)	38(1)	-2(1)
C(16)	33(1)	20(1)	39(1)	6(1)	27(1)	3(1)
C(17)	21(1)	21(1)	24(1)	1(1)	13(1)	2(1)
C(18)	22(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	10(1)	1(1)
C(19)	17(1)	25(1)	19(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(20)	21(1)	27(1)	29(1)	4(1)	9(1)	0(1)
C(21)	25(1)	35(1)	32(1)	7(1)	9(1)	-5(1)
C(22)	24(1)	50(1)	38(1)	3(1)	16(1)	-6(1)
C(23)	25(1)	40(1)	40(1)	-5(1)	17(1)	1(1)
C(24)	19(1)	29(1)	28(1)	-4(1)	9(1)	-1(1)
C(25)	29(1)	27(1)	49(1)	-6(1)	20(1)	4(1)
C(26)	28(1)	21(1)	52(1)	0(1)	14(1)	6(1)
C(27)	29(1)	17(1)	32(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(28)	42(1)	26(1)	43(1)	10(1)	2(1)	2(1)
C(29)	69(1)	35(1)	31(1)	14(1)	6(1)	-2(1)
C(30)	73(1)	31(1)	29(1)	4(1)	23(1)	-7(1)
C(31)	44(1)	25(1)	29(1)	1(1)	17(1)	-3(1)
C(32)	30(1)	17(1)	23(1)	-1(1)	7(1)	-3(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3840	6098	4145	24
H(2)	2167	6810	5258	26
H(4)	1434	5599	4810	37
H(5)	-404	4946	3499	49
H(6)	-1921	5275	1381	54
H(7)	-1572	6237	602	49
H(9)	-366	7083	629	43
H(10)	77	8017	1174	45
H(12)	-312	8795	2659	61

H(13)	724	9356	4620	71
H(14)	2825	8999	6296	62
H(15)	3892	8072	6019	43
H(17)	2857	7171	3069	25
H(18)	4802	7184	5832	24
H(20)	5255	8023	4198	31
H(21)	6831	8277	3210	38
H(22)	8192	7485	2785	43
H(23)	8021	6474	3435	40
H(25)	7132	5731	4140	40
H(26)	6803	5168	5554	41
H(28)	7173	5076	7817	50
H(29)	6137	5094	9359	59
H(30)	4040	5663	8931	53
H(31)	2977	6206	6938	38

6.1.7 all-trans-Tetrabenzo[16]annulen (57)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₂H₂₄ (herges36).

Identification code	herges36	
Empirical formula	C ₃₂ H ₂₄	
Formula weight	408.51	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 14.2289(18) Å	α = 90°.
	b = 7.8055(6) Å	β = 90.018(16)°.
	c = 19.930(3) Å	γ = 90°.
Volume	2213.5(4) Å ³	
Z	4	

Density (calculated)	1.226 Mg/ m ³
Absorption coefficient	0.069 m m ⁻¹
F(000)	864
Crystal size	0.3 x 0.2 x 0.2 m m ³
Theta range for data collection	2.49 to 26.02°.
Index ranges	-17<=h<=16, -8<=k<=9, -24<=l<=24
Reflections collected	11465
Independent reflections	4199 [R(int) = 0.0615]
Completeness to theta = 26.02°	96.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4199 / 0 / 291
Goodness-of-fit on F ²	1.068
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0554, wR2 = 0.1389
R indices (all data)	R1 = 0.0813, wR2 = 0.1635
Extinction coefficient	0.058(8)
Largest diff. peak and hole	0.235 and -0.351 e*Å ⁻³

Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model. The crystal investigated was pseudo merohedral twinned and therefore, a twin refinement was performed using the matrix -100 010 001 leading to an BASF parameter of 0.55 (4).

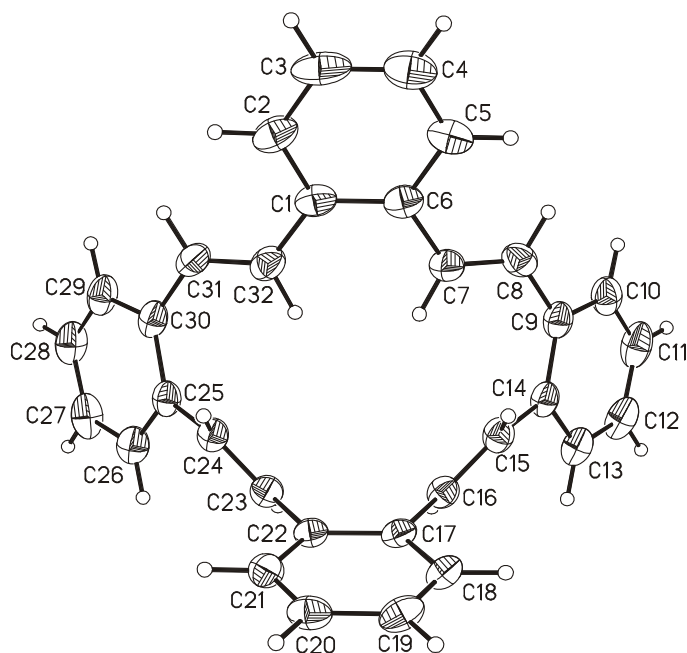


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for hedges16. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	3097(2)	4546(4)	2739(2)	36(1)
C(2)	2207(2)	4618(5)	3033(2)	45(1)
C(3)	1393(2)	4668(5)	2645(2)	56(1)
C(4)	1441(3)	4667(5)	1956(2)	51(1)
C(5)	2302(2)	4606(4)	1649(2)	43(1)
C(6)	3147(2)	4531(4)	2030(2)	34(1)
C(7)	4046(2)	4445(4)	1683(1)	35(1)
C(8)	4186(2)	3860(4)	1068(2)	36(1)
C(9)	5098(2)	3718(4)	727(1)	34(1)
C(10)	5212(3)	2398(4)	257(1)	41(1)
C(11)	6062(3)	2088(5)	-45(2)	49(1)
C(12)	6821(3)	3108(5)	113(2)	47(1)
C(13)	6726(3)	4455(4)	562(1)	38(1)
C(14)	5870(2)	4802(4)	864(1)	31(1)
C(15)	5793(2)	6342(4)	1294(1)	32(1)
C(16)	6421(2)	6824(4)	1762(1)	29(1)

C(17)	6329(2)	8457(4)	2139(1)	29(1)
C(18)	6241(2)	9996(4)	1798(2)	33(1)
C(19)	6121(2)	11531(4)	2139(2)	36(1)
C(20)	6076(2)	11532(4)	2830(2)	35(1)
C(21)	6156(2)	9996(4)	3181(2)	32(1)
C(22)	6296(2)	8445(4)	2847(1)	27(1)
C(23)	6346(2)	6818(4)	3228(1)	31(1)
C(24)	5688(2)	6344(4)	3655(1)	30(1)
C(25)	5721(2)	4804(4)	4086(1)	31(1)
C(26)	6550(3)	4423(4)	4438(2)	38(1)
C(27)	6593(3)	3082(5)	4900(2)	45(1)
C(28)	5796(3)	2146(4)	5025(2)	43(1)
C(29)	4975(3)	2489(4)	4676(2)	41(1)
C(30)	4913(2)	3791(4)	4187(1)	33(1)
C(31)	4037(2)	3955(4)	3794(1)	36(1)
C(32)	3950(2)	4473(4)	3160(2)	36(1)

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(2)	1.398(5)	C(16)-C(17)	1.485(4)
C(1)-C(6)	1.414(4)	C(17)-C(18)	1.387(4)
C(1)-C(32)	1.476(5)	C(17)-C(22)	1.411(3)
C(2)-C(3)	1.392(5)	C(18)-C(19)	1.388(5)
C(3)-C(4)	1.376(6)	C(19)-C(20)	1.378(4)
C(4)-C(5)	1.370(5)	C(20)-C(21)	1.393(4)
C(5)-C(6)	1.422(5)	C(21)-C(22)	1.396(4)
C(6)-C(7)	1.456(4)	C(22)-C(23)	1.481(4)
C(7)-C(8)	1.324(4)	C(23)-C(24)	1.318(4)
C(8)-C(9)	1.469(4)	C(24)-C(25)	1.478(4)
C(9)-C(10)	1.401(4)	C(25)-C(26)	1.404(5)
C(9)-C(14)	1.414(5)	C(25)-C(30)	1.411(5)
C(10)-C(11)	1.373(5)	C(26)-C(27)	1.396(5)
C(11)-C(12)	1.378(6)	C(27)-C(28)	1.372(6)

C(12)-C(13)	1.386(5)	C(28)-C(29)	1.385(5)
C(13)-C(14)	1.386(4)	C(29)-C(30)	1.411(4)
C(14)-C(15)	1.480(4)	C(30)-C(31)	1.478(5)
C(15)-C(16)	1.346(4)	C(31)-C(32)	1.332(4)
C(2)-C(1)-C(6)	117.7(3)	C(18)-C(17)-C(22)	119.5(3)
C(2)-C(1)-C(32)	120.6(3)	C(18)-C(17)-C(16)	120.2(2)
C(6)-C(1)-C(32)	121.7(3)	C(22)-C(17)-C(16)	120.2(3)
C(3)-C(2)-C(1)	121.5(3)	C(17)-C(18)-C(19)	121.2(3)
C(4)-C(3)-C(2)	120.8(3)	C(20)-C(19)-C(18)	119.7(3)
C(5)-C(4)-C(3)	119.4(3)	C(19)-C(20)-C(21)	119.8(3)
C(4)-C(5)-C(6)	121.3(3)	C(20)-C(21)-C(22)	121.3(3)
C(1)-C(6)-C(5)	119.3(3)	C(21)-C(22)-C(17)	118.4(3)
C(1)-C(6)-C(7)	121.2(3)	C(21)-C(22)-C(23)	120.4(2)
C(5)-C(6)-C(7)	119.4(3)	C(17)-C(22)-C(23)	121.1(3)
C(8)-C(7)-C(6)	126.0(3)	C(24)-C(23)-C(22)	122.5(3)
C(7)-C(8)-C(9)	126.0(3)	C(23)-C(24)-C(25)	125.5(3)
C(10)-C(9)-C(14)	118.7(3)	C(26)-C(25)-C(30)	119.6(3)
C(10)-C(9)-C(8)	117.8(3)	C(26)-C(25)-C(24)	119.3(3)
C(14)-C(9)-C(8)	123.5(3)	C(30)-C(25)-C(24)	120.9(3)
C(11)-C(10)-C(9)	121.6(3)	C(27)-C(26)-C(25)	121.6(3)
C(10)-C(11)-C(12)	119.2(3)	C(28)-C(27)-C(26)	118.9(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.6(3)	C(27)-C(28)-C(29)	120.2(3)
C(14)-C(13)-C(12)	120.9(3)	C(28)-C(29)-C(30)	122.6(3)
C(13)-C(14)-C(9)	118.8(3)	C(29)-C(30)-C(25)	116.9(3)
C(13)-C(14)-C(15)	118.4(3)	C(29)-C(30)-C(31)	118.8(3)
C(9)-C(14)-C(15)	122.7(3)	C(25)-C(30)-C(31)	124.3(3)
C(16)-C(15)-C(14)	125.4(3)	C(32)-C(31)-C(30)	127.4(3)
C(15)-C(16)-C(17)	122.2(3)	C(31)-C(32)-C(1)	128.8(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
C(1)	30(2)	29(2)	48(2)	-1(1)	4(1)	-1(1)
C(2)	31(2)	50(2)	55(2)	-1(2)	14(2)	3(2)
C(3)	22(2)	53(2)	93(3)	-3(2)	7(2)	2(1)
C(4)	36(2)	45(2)	72(2)	-5(2)	-4(2)	3(2)
C(5)	35(2)	39(2)	55(2)	-5(2)	-6(2)	-3(2)
C(6)	32(2)	27(2)	43(2)	0(1)	3(1)	0(1)
C(7)	30(2)	40(2)	36(2)	1(1)	0(1)	-2(1)
C(8)	40(2)	29(2)	38(2)	-1(1)	-6(1)	-2(1)
C(9)	44(2)	28(2)	28(1)	4(1)	2(1)	3(1)
C(10)	60(2)	30(2)	31(2)	2(1)	-2(2)	-2(2)
C(11)	81(3)	32(2)	33(2)	-1(1)	14(2)	10(2)
C(12)	65(2)	36(2)	39(2)	5(1)	17(2)	6(2)
C(13)	47(2)	35(2)	33(1)	4(1)	9(1)	5(2)
C(14)	42(2)	27(2)	25(1)	3(1)	4(1)	3(1)
C(15)	40(2)	29(2)	28(1)	-2(1)	5(1)	2(1)
C(16)	30(2)	27(2)	30(1)	-1(1)	5(1)	2(1)
C(17)	25(2)	27(2)	34(1)	0(1)	6(1)	-3(1)
C(18)	32(2)	32(2)	34(1)	5(1)	8(1)	-2(1)
C(19)	33(2)	26(2)	49(2)	9(1)	7(1)	3(1)
C(20)	33(2)	25(2)	49(2)	-5(1)	3(1)	-1(1)
C(21)	29(2)	34(2)	33(1)	-4(1)	3(1)	0(1)
C(22)	23(1)	28(2)	31(1)	0(1)	1(1)	-1(1)
C(23)	33(2)	27(2)	32(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(24)	37(2)	25(2)	29(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(25)	40(2)	26(2)	26(1)	-2(1)	3(1)	5(1)
C(26)	50(2)	30(2)	35(2)	0(1)	4(1)	4(2)
C(27)	66(2)	37(2)	33(2)	1(1)	-4(2)	18(2)
C(28)	70(2)	25(2)	33(2)	8(1)	3(2)	9(2)
C(29)	65(2)	27(2)	31(2)	3(1)	9(2)	1(2)

C(30)	49(2)	23(2)	28(1)	-1(1)	8(1)	2(1)
C(31)	39(2)	33(2)	36(2)	-1(1)	12(1)	-5(1)
C(32)	35(2)	37(2)	37(2)	-4(1)	10(1)	0(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	2156	4634	3508	54
H(3)	797	4704	2860	67
H(4)	883	4708	1695	61
H(5)	2336	4614	1173	52
H(7)	4582	4845	1920	42
H(8)	3647	3500	824	43
H(10)	4687	1701	145	49
H(11)	6127	1180	-359	58
H(12)	7414	2886	-87	56
H(13)	7255	5151	662	46
H(15)	5256	7049	1234	39
H(16)	6941	6097	1854	35
H(18)	6263	10001	1321	39
H(19)	6070	12576	1898	43
H(20)	5990	12577	3066	42
H(21)	6116	10004	3656	38
H(23)	6872	6088	3161	37
H(24)	5147	7052	3688	36
H(26)	7096	5095	4359	46
H(27)	7164	2821	5124	54
H(28)	5807	1259	5351	51
H(29)	4433	1820	4769	49
H(31)	3471	3658	4018	43
H(32)	4514	4845	2950	43

6.1.8 Bis(dichlorcarben)addukt 71 von 20

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₈H₁₆Cl₄ (herges19).

Identification code	herges19	
Empirical formula	C ₁₈ H ₁₆ Cl ₄	
Formula weight	374.11	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 11.5849(8) Å	α = 90°.
	b = 9.9134(6) Å	β = 104.931(9)°.
	c = 15.1824(13) Å	γ = 90°.
Volume	1684.8(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.475 Mg/ m ³	
Absorption coefficient	0.695 mm ⁻¹	
F(000)	768	
Crystal size	0.4 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	2.48 to 28.03°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 14, -12 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	10914	
Independent reflections	4024 [R(int) = 0.0348]	
Completeness to theta = 28.03°	98.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4024 / 0 / 200	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0967	
R indices (all data)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.1017	
Extinction coefficient	0.020(3)	
Largest diff. peak and hole	0.350 and -0.405 e [*] Å ⁻³	

Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined using anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were positioned with idealized geometry and refined using a riding model.

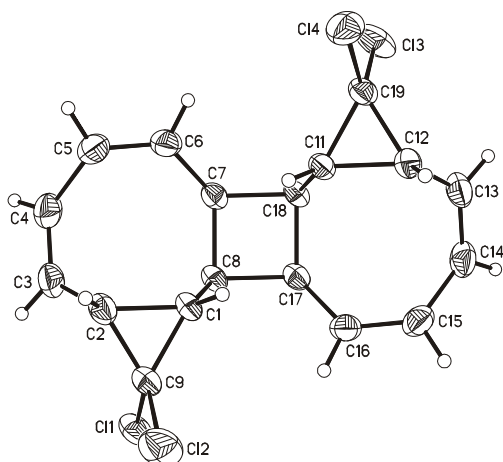


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for herges16. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	2857(1)	6922(1)	5715(1)	39(1)
Cl(2)	3595(1)	9675(1)	5534(1)	49(1)
Cl(3)	5161(1)	6069(1)	893(1)	48(1)
Cl(4)	4746(1)	8955(1)	874(1)	41(1)
C(1)	3340(1)	7852(2)	4089(1)	25(1)
C(2)	2084(2)	8364(2)	4064(1)	30(1)
C(3)	1026(2)	7475(2)	3771(1)	39(1)
C(4)	626(2)	7022(2)	2926(1)	41(1)
C(5)	1178(2)	7247(2)	2167(1)	38(1)
C(6)	2256(2)	6874(2)	2116(1)	34(1)
C(7)	3152(1)	6070(2)	2806(1)	27(1)
C(8)	3507(1)	6411(2)	3848(1)	25(1)
C(9)	2999(2)	8200(2)	4952(1)	29(1)
C(11)	4842(1)	7447(2)	2441(1)	25(1)
C(12)	6140(1)	7689(2)	2422(1)	28(1)

C(13)	7061(2)	6648(2)	2777(1)	36(1)
C(14)	7414(2)	6335(2)	3654(1)	37(1)
C(15)	6928(2)	6913(2)	4375(1)	37(1)
C(16)	5819(2)	6812(2)	4459(1)	33(1)
C(17)	4816(1)	6031(2)	3865(1)	26(1)
C(18)	4492(1)	6144(2)	2799(1)	25(1)
C(19)	5190(1)	7521(2)	1555(1)	28(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cl(1)-C(9)	1.753(2)	C(7)-C(18)	1.557(2)
Cl(2)-C(9)	1.755(2)	C(7)-C(8)	1.566(2)
Cl(3)-C(19)	1.751(2)	C(8)-C(17)	1.557(2)
Cl(4)-C(19)	1.755(2)	C(11)-C(18)	1.498(2)
C(1)-C(8)	1.499(2)	C(11)-C(19)	1.502(2)
C(1)-C(9)	1.504(2)	C(11)-C(12)	1.530(2)
C(1)-C(2)	1.532(2)	C(12)-C(13)	1.482(2)
C(2)-C(3)	1.482(3)	C(12)-C(19)	1.492(2)
C(2)-C(9)	1.494(2)	C(13)-C(14)	1.326(3)
C(3)-C(4)	1.326(3)	C(14)-C(15)	1.470(3)
C(4)-C(5)	1.472(2)	C(15)-C(16)	1.327(2)
C(5)-C(6)	1.325(3)	C(16)-C(17)	1.491(2)
C(6)-C(7)	1.500(2)	C(17)-C(18)	1.568(2)
C(8)-C(1)-C(9)	120.71(12)	C(18)-C(11)-C(19)	121.87(13)
C(8)-C(1)-C(2)	119.43(13)	C(18)-C(11)-C(12)	120.10(13)
C(9)-C(1)-C(2)	58.95(10)	C(19)-C(11)-C(12)	58.97(10)
C(3)-C(2)-C(9)	123.04(15)	C(13)-C(12)-C(19)	122.76(15)
C(3)-C(2)-C(1)	121.12(15)	C(13)-C(12)-C(11)	120.20(14)
C(9)-C(2)-C(1)	59.59(10)	C(19)-C(12)-C(11)	59.59(10)
C(4)-C(3)-C(2)	123.21(16)	C(14)-C(13)-C(12)	122.34(16)
C(3)-C(4)-C(5)	126.34(17)	C(13)-C(14)-C(15)	125.35(16)
C(6)-C(5)-C(4)	127.63(17)	C(16)-C(15)-C(14)	127.46(16)
C(5)-C(6)-C(7)	126.89(15)	C(15)-C(16)-C(17)	127.13(15)

C(6)-C(7)-C(18)	118.80(13)	C(16)-C(17)-C(8)	119.21(13)
C(6)-C(7)-C(8)	123.06(13)	C(16)-C(17)-C(18)	121.97(13)
C(18)-C(7)-C(8)	89.64(11)	C(8)-C(17)-C(18)	89.57(11)
C(1)-C(8)-C(17)	114.41(13)	C(11)-C(18)-C(7)	114.03(13)
C(1)-C(8)-C(7)	115.82(12)	C(11)-C(18)-C(17)	114.93(12)
C(17)-C(8)-C(7)	88.00(10)	C(7)-C(18)-C(17)	87.93(10)
C(2)-C(9)-C(1)	61.46(10)	C(12)-C(19)-C(11)	61.45(10)
C(2)-C(9)-Cl(1)	120.64(12)	C(12)-C(19)-Cl(3)	119.95(12)
C(1)-C(9)-Cl(1)	120.04(11)	C(11)-C(19)-Cl(3)	120.25(11)
C(2)-C(9)-Cl(2)	117.36(12)	C(12)-C(19)-Cl(4)	117.85(11)
C(1)-C(9)-Cl(2)	118.21(12)	C(11)-C(19)-Cl(4)	117.47(12)
Cl(1)-C(9)-Cl(2)	111.17(8)	Cl(3)-C(19)-Cl(4)	111.63(8)

Table 4. Torsion angles [°].

C(8)-C(1)-C(2)-C(3)	-2.4(2)	C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-68.0(2)
C(9)-C(1)-C(2)-C(3)	-112.59(17)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	2.6(3)
C(8)-C(1)-C(2)-C(9)	110.17(15)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	63.1(3)
C(9)-C(2)-C(3)-C(4)	-138.89(19)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	3.1(3)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-67.1(2)	C(15)-C(16)-C(17)-C(8)	-158.78(17)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	3.6(3)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-49.0(3)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	60.9(3)	C(1)-C(8)-C(17)-C(16)	25.98(19)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	3.2(3)	C(7)-C(8)-C(17)-C(16)	143.55(14)
C(5)-C(6)-C(7)-C(18)	-159.26(18)	C(1)-C(8)-C(17)-C(18)	-101.07(13)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-48.8(3)	C(7)-C(8)-C(17)-C(18)	16.50(11)
C(9)-C(1)-C(8)-C(17)	-112.84(15)	C(19)-C(11)-C(18)-C(7)	-112.05(15)
C(2)-C(1)-C(8)-C(17)	177.88(12)	C(12)-C(11)-C(18)-C(7)	177.91(12)
C(9)-C(1)-C(8)-C(7)	146.96(14)	C(19)-C(11)-C(18)-C(17)	148.53(14)
C(2)-C(1)-C(8)-C(7)	77.68(16)	C(12)-C(11)-C(18)-C(17)	78.49(16)
C(6)-C(7)-C(8)-C(1)	-25.1(2)	C(6)-C(7)-C(18)-C(11)	28.28(19)
C(18)-C(7)-C(8)-C(1)	99.65(14)	C(8)-C(7)-C(18)-C(11)	-99.97(13)
C(6)-C(7)-C(8)-C(17)	-141.42(15)	C(6)-C(7)-C(18)-C(17)	144.74(14)
C(18)-C(7)-C(8)-C(17)	-16.61(11)	C(8)-C(7)-C(18)-C(17)	16.50(11)

C(3)-C(2)-C(9)-C(1)	109.46(17)	C(16)-C(17)-C(18)-C(11)	-25.8(2)
C(3)-C(2)-C(9)-Cl(1)	-0.4(2)	C(8)-C(17)-C(18)-C(11)	99.04(14)
C(1)-C(2)-C(9)-Cl(1)	-109.88(13)	C(16)-C(17)-C(18)-C(7)	-141.39(14)
C(3)-C(2)-C(9)-Cl(2)	-141.61(14)	C(8)-C(17)-C(18)-C(7)	-16.59(11)
C(1)-C(2)-C(9)-Cl(2)	108.94(13)	C(13)-C(12)-C(19)-C(11)	108.42(16)
C(8)-C(1)-C(9)-C(2)	-108.02(16)	C(13)-C(12)-C(19)-Cl(3)	-2.0(2)
C(8)-C(1)-C(9)-Cl(1)	2.8(2)	C(11)-C(12)-C(19)-Cl(3)	-110.39(13)
C(2)-C(1)-C(9)-Cl(1)	110.84(15)	C(13)-C(12)-C(19)-Cl(4)	-143.73(13)
C(8)-C(1)-C(9)-Cl(2)	144.41(13)	C(11)-C(12)-C(19)-Cl(4)	107.84(13)
C(2)-C(1)-C(9)-Cl(2)	-107.57(14)	C(18)-C(11)-C(19)-C(12)	-108.36(16)
C(18)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.3(2)	C(18)-C(11)-C(19)-Cl(3)	1.5(2)
C(19)-C(11)-C(12)-C(13)	-112.60(17)	C(12)-C(11)-C(19)-Cl(3)	109.91(15)
C(18)-C(11)-C(12)-C(19)	111.31(15)	C(18)-C(11)-C(19)-Cl(4)	143.19(13)
C(19)-C(12)-C(13)-C(14)	-139.22(18)	C(12)-C(11)-C(19)-Cl(4)	-108.45(13)

Table 5. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl(1)	47(1)	44(1)	32(1)	8(1)	22(1)	7(1)
Cl(2)	60(1)	41(1)	50(1)	-17(1)	19(1)	-5(1)
Cl(3)	67(1)	47(1)	39(1)	-16(1)	31(1)	-18(1)
Cl(4)	39(1)	48(1)	34(1)	13(1)	4(1)	-7(1)
C(1)	27(1)	26(1)	26(1)	1(1)	14(1)	2(1)
C(2)	31(1)	32(1)	31(1)	4(1)	13(1)	9(1)
C(3)	27(1)	54(1)	41(1)	5(1)	16(1)	4(1)
C(4)	25(1)	57(1)	43(1)	4(1)	9(1)	-4(1)
C(5)	31(1)	50(1)	31(1)	4(1)	3(1)	-3(1)
C(6)	34(1)	45(1)	25(1)	2(1)	9(1)	-6(1)
C(7)	28(1)	28(1)	27(1)	-3(1)	12(1)	-4(1)
C(8)	29(1)	25(1)	25(1)	3(1)	14(1)	2(1)
C(9)	33(1)	29(1)	28(1)	-2(1)	14(1)	3(1)
C(11)	26(1)	27(1)	23(1)	-2(1)	10(1)	-1(1)

C(12)	25(1)	31(1)	29(1)	0(1)	9(1)	-4(1)
C(13)	28(1)	42(1)	43(1)	2(1)	17(1)	3(1)
C(14)	23(1)	42(1)	46(1)	7(1)	9(1)	8(1)
C(15)	30(1)	42(1)	32(1)	0(1)	-1(1)	4(1)
C(16)	35(1)	38(1)	24(1)	-1(1)	6(1)	8(1)
C(17)	31(1)	26(1)	26(1)	2(1)	12(1)	5(1)
C(18)	28(1)	25(1)	25(1)	-4(1)	13(1)	-1(1)
C(19)	29(1)	32(1)	24(1)	-1(1)	11(1)	-7(1)

Table 6. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3861	8505	3896	30
H(2)	1938	9303	3864	36
H(3)	624	7222	4202	47
H(4)	-71	6512	2800	50
H(5)	715	7704	1665	46
H(6)	2482	7138	1596	41
H(7)	2907	5121	2738	32
H(8)	3155	5779	4202	30
H(11)	4425	8245	2584	29
H(12)	6416	8619	2555	33
H(13)	7403	6199	2369	43
H(14)	8019	5698	3828	44
H(15)	7459	7407	4824	44
H(16)	5649	7279	4942	39
H(17)	4935	5075	4028	32
H(18)	4750	5355	2511	30

6.1.9 Tris(dichlorcarben)addukt 72 von 20

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₁₉H₁₆Cl₆ (herges20).

Identification code	herges20	
Empirical formula	C ₁₉ H ₁₆ Cl ₆	
Formula weight	457.02	
Temperature	220(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 8.4332(5) Å	α = 90°.
	b = 20.9888(13) Å	β = 109.503(7)°.
	c = 11.5421(7) Å	γ = 90°.
Volume	1925.8(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.576 Mg/ m ³	
Absorption coefficient	0.892 mm ⁻¹	
F(000)	928	
Crystal size	0.3 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	2.70 to 28.06°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -27 ≤ k ≤ 27, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	9243	
Independent reflections	4515 [R(int) = 0.0307]	
Completeness to theta = 28.06°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4515 / 2 / 291	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0758	
R indices (all data)	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0774	
Absolute structure parameter	-0.04(5)	
Extinction coefficient	0.0093(7)	
Largest diff. peak and hole	0.258 and -0.316 e*Å ⁻³	

Remarks:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The hydrogen atoms were located in difference map and were refined with free coordinates and with free isotropic displacement parameters. The absolute structure was determined and is in agreement with the selected setting.

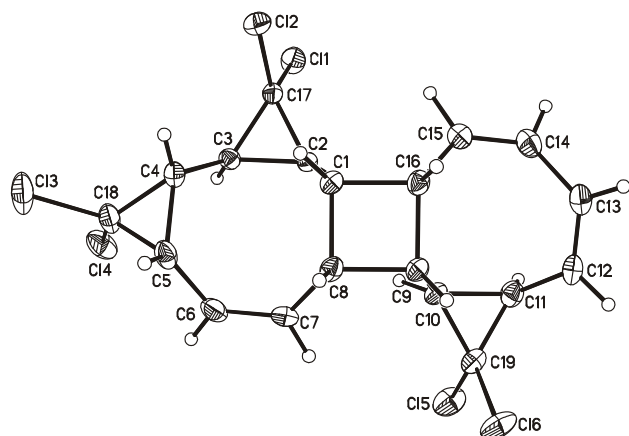


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for herges16. $U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U^{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	7444(1)	4205(1)	-1855(1)	28(1)
Cl(2)	8491(1)	5156(1)	78(1)	27(1)
Cl(3)	2645(1)	6213(1)	-495(1)	42(1)
Cl(4)	1467(1)	5052(1)	-1882(1)	34(1)
Cl(5)	3453(1)	1803(1)	1199(1)	35(1)
Cl(6)	5027(1)	2224(1)	3729(1)	33(1)
C(1)	6918(3)	4183(1)	1560(2)	17(1)
C(2)	6420(3)	4110(1)	194(2)	15(1)
C(3)	5247(3)	4600(1)	-652(2)	17(1)
C(4)	4686(3)	5145(1)	-67(2)	20(1)
C(5)	3432(3)	5017(1)	621(2)	24(1)
C(6)	2798(3)	4362(1)	667(2)	26(1)
C(7)	3746(3)	3895(1)	1341(2)	25(1)
C(8)	5564(3)	3946(1)	2119(2)	19(1)

C(9)	6606(3)	3324(1)	2554(2)	18(1)
C(10)	5911(3)	2749(1)	1772(2)	19(1)
C(11)	6849(3)	2117(1)	2084(2)	23(1)
C(12)	8455(3)	2080(1)	3139(2)	29(1)
C(13)	9854(3)	2362(1)	3103(3)	32(1)
C(14)	9973(3)	2752(1)	2080(3)	30(1)
C(15)	9202(3)	3308(1)	1713(2)	25(1)
C(16)	8131(3)	3652(1)	2308(2)	20(1)
C(17)	7050(3)	4545(1)	-587(2)	18(1)
C(18)	2909(3)	5385(1)	-560(2)	25(1)
C(19)	5184(3)	2200(1)	2252(2)	22(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$].

Cl(1)-C(17)	1.757(2)	C(5)-C(6)	1.484(4)
Cl(2)-C(17)	1.757(2)	C(5)-C(18)	1.499(3)
Cl(3)-C(18)	1.756(2)	C(6)-C(7)	1.337(3)
Cl(4)-C(18)	1.748(3)	C(7)-C(8)	1.499(3)
Cl(5)-C(19)	1.766(2)	C(8)-C(9)	1.560(3)
Cl(6)-C(19)	1.753(2)	C(9)-C(10)	1.504(3)
C(1)-C(2)	1.498(3)	C(9)-C(16)	1.566(3)
C(1)-C(16)	1.563(3)	C(10)-C(19)	1.496(3)
C(1)-C(8)	1.569(3)	C(10)-C(11)	1.525(3)
C(2)-C(17)	1.500(3)	C(11)-C(12)	1.490(3)
C(2)-C(3)	1.531(3)	C(11)-C(19)	1.490(3)
C(3)-C(4)	1.484(3)	C(12)-C(13)	1.333(4)
C(3)-C(17)	1.501(3)	C(13)-C(14)	1.468(4)
C(4)-C(18)	1.501(3)	C(14)-C(15)	1.333(3)
C(4)-C(5)	1.542(3)	C(15)-C(16)	1.492(3)
C(2)-C(1)-C(16)	114.16(18)	C(12)-C(11)-C(10)	119.8(2)
C(2)-C(1)-C(8)	114.44(17)	C(19)-C(11)-C(10)	59.49(15)
C(16)-C(1)-C(8)	88.76(16)	C(13)-C(12)-C(11)	121.6(2)
C(1)-C(2)-C(17)	122.56(17)	C(12)-C(13)-C(14)	124.9(3)

C(1)-C(2)-C(3)	119.73(17)	C(15)-C(14)-C(13)	125.9(3)
C(17)-C(2)-C(3)	59.36(13)	C(14)-C(15)-C(16)	125.7(2)
C(4)-C(3)-C(17)	120.49(19)	C(15)-C(16)-C(1)	118.48(19)
C(4)-C(3)-C(2)	117.64(18)	C(15)-C(16)-C(9)	122.02(19)
C(17)-C(3)-C(2)	59.30(13)	C(1)-C(16)-C(9)	89.33(17)
C(3)-C(4)-C(18)	121.1(2)	C(2)-C(17)-C(3)	61.34(14)
C(3)-C(4)-C(5)	118.57(19)	C(2)-C(17)-Cl(1)	117.08(15)
C(18)-C(4)-C(5)	58.98(15)	C(3)-C(17)-Cl(1)	117.33(15)
C(6)-C(5)-C(18)	120.7(2)	C(2)-C(17)-Cl(2)	120.96(15)
C(6)-C(5)-C(4)	119.8(2)	C(3)-C(17)-Cl(2)	120.50(15)
C(18)-C(5)-C(4)	59.16(15)	Cl(1)-C(17)-Cl(2)	111.45(12)
C(7)-C(6)-C(5)	123.2(2)	C(5)-C(18)-C(4)	61.86(16)
C(6)-C(7)-C(8)	126.1(2)	C(5)-C(18)-Cl(4)	119.69(19)
C(7)-C(8)-C(9)	119.10(19)	C(4)-C(18)-Cl(4)	120.80(17)
C(7)-C(8)-C(1)	121.00(18)	C(5)-C(18)-Cl(3)	118.28(18)
C(9)-C(8)-C(1)	89.36(16)	C(4)-C(18)-Cl(3)	116.18(18)
C(10)-C(9)-C(8)	114.43(18)	Cl(4)-C(18)-Cl(3)	111.80(13)
C(10)-C(9)-C(16)	115.01(18)	C(11)-C(19)-C(10)	61.41(16)
C(8)-C(9)-C(16)	88.96(16)	C(11)-C(19)-Cl(6)	120.65(16)
C(19)-C(10)-C(9)	121.41(19)	C(10)-C(19)-Cl(6)	120.74(16)
C(19)-C(10)-C(11)	59.10(15)	C(11)-C(19)-Cl(5)	116.99(17)
C(9)-C(10)-C(11)	119.25(19)	C(10)-C(19)-Cl(5)	117.10(16)
C(12)-C(11)-C(19)	122.6(2)	Cl(6)-C(19)-Cl(5)	111.65(13)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl(1)	36(1)	28(1)	27(1)	3(1)	21(1)	8(1)
Cl(2)	23(1)	23(1)	34(1)	4(1)	9(1)	-5(1)
Cl(3)	52(1)	31(1)	45(1)	8(1)	18(1)	23(1)
Cl(4)	21(1)	54(1)	24(1)	3(1)	4(1)	6(1)
Cl(5)	37(1)	34(1)	28(1)	-3(1)	4(1)	-16(1)

Cl(6)	45(1)	36(1)	21(1)	2(1)	14(1)	-13(1)
C(1)	20(1)	16(1)	16(1)	-1(1)	5(1)	-2(1)
C(2)	15(1)	15(1)	17(1)	0(1)	6(1)	-1(1)
C(3)	18(1)	18(1)	17(1)	-1(1)	8(1)	1(1)
C(4)	21(1)	18(1)	19(1)	1(1)	6(1)	4(1)
C(5)	26(1)	29(1)	18(1)	4(1)	10(1)	11(1)
C(6)	19(1)	36(1)	26(1)	4(1)	11(1)	5(1)
C(7)	21(1)	28(1)	30(1)	3(1)	15(1)	0(1)
C(8)	26(1)	18(1)	16(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(9)	21(1)	18(1)	15(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(10)	22(1)	18(1)	16(1)	1(1)	6(1)	-2(1)
C(11)	28(1)	18(1)	24(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(12)	28(1)	25(1)	31(1)	11(1)	7(1)	8(1)
C(13)	25(1)	30(1)	37(1)	11(1)	5(1)	7(1)
C(14)	25(1)	33(1)	35(1)	5(1)	12(1)	8(1)
C(15)	22(1)	26(1)	26(1)	4(1)	9(1)	2(1)
C(16)	20(1)	20(1)	17(1)	3(1)	3(1)	0(1)
C(17)	19(1)	17(1)	20(1)	3(1)	9(1)	2(1)
C(18)	27(1)	27(1)	23(1)	4(1)	10(1)	12(1)
C(19)	27(1)	20(1)	19(1)	2(1)	6(1)	-4(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	7250(30)	4643(11)	1774(19)	1(5)
H(2)	6240(30)	3673(13)	-140(20)	14(6)
H(3)	4330(40)	4436(13)	-1410(30)	19(6)
H(4)	5510(40)	5468(16)	220(30)	31(8)
H(5)	3520(40)	5321(14)	1330(30)	26(7)
H(6)	1670(40)	4296(13)	180(30)	23(7)
H(7)	3190(40)	3496(15)	1380(30)	24(7)
H(9)	6780(40)	3235(14)	3460(30)	24(7)

H(8)	5650(40)	4221(13)	2840(30)	17(6)
H(10)	5280(40)	2831(13)	800(30)	19(6)
H(11)	6880(40)	1860(16)	1400(30)	34(8)
H(12)	8450(40)	1821(15)	3780(30)	27(8)
H(13)	10790(50)	2293(18)	3750(40)	46(10)
H(14)	10740(60)	2636(18)	1670(40)	51(11)
H(15)	9430(50)	3560(20)	990(40)	54(11)
H(16)	8970(40)	3856(14)	3160(30)	24(7)

6.1.10 Monochlorcarbenaddukt 67b von dem C₁-Dibenzo-COT-Dimer (59a)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C₃₃H₂₅Cl · CH₂Cl₂.

Identification code	herges44		
Empirical formula	C ₃₄ H ₂₇ Cl ₃		
Formula weight	541.91		
Temperature	170(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	orthorhombic		
Space group	Pbcn		
Unit cell dimensions	a = 15.9270(7) Å	α = 90°.	
	b = 16.8160(9) Å	β = 90°.	
	c = 20.0737(11) Å	γ = 90°.	
Volume	5376.3(5) Å ³		
Z	8		
Density (calculated)	1.339 Mg/m ³		
Absorption coefficient	0.363 mm ⁻¹		
F(000)	2256		
Crystal size	0.12 x 0.1 x 0.08 mm ³		
Theta range for data collection	2.42 to 27.10°.		
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 20, -21 ≤ k ≤ 21, -21 ≤ l ≤ 25		
Reflections collected	29248		
Independent reflections	5909 [R(int) = 0.0367]		
Completeness to theta = 27.10°	99.5 %		

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5909 / 6 / 343
Goodness-of-fit on F^2	1.035
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0427, wR2 = 0.1084
R indices (all data)	R1 = 0.0570, wR2 = 0.1159
Extinction coefficient	0.0079(9)
Largest diff. peak and hole	0.337 and -0.474 e. \AA^{-3}

Comments:

All non-hydrogen atoms except two of the disordered Cl atoms were refined anisotropic. All H atoms were located in difference map but were positioned with idealized geometry and refined with fixed isotropic displacement parameters using a riding model. The dichloromethane molecule is disordered in two orientations and was refined using a split model. A numerical absorption correction was performed ($T_{\min.}/T_{\max.} = 0.8646/0.9740$).

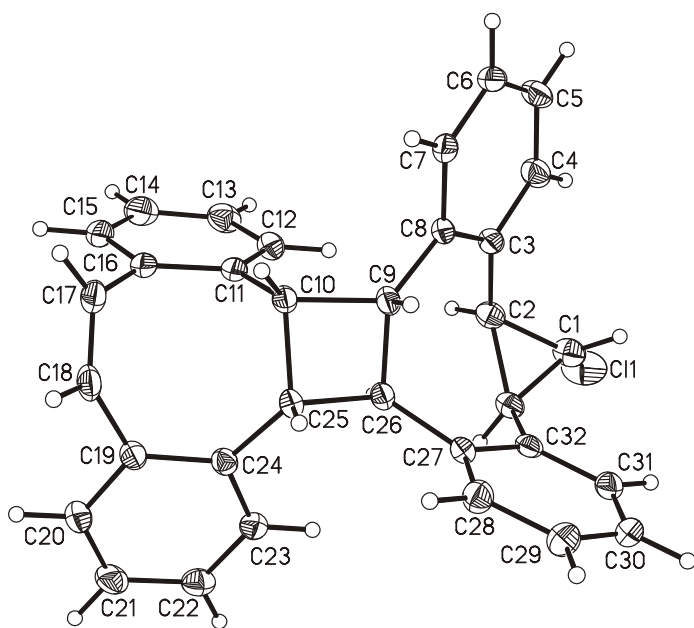


Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

$U(\text{eq})$ is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Cl(1)	5606(1)	6478(1)	4213(1)	42(1)
C(1)	6555(1)	5962(1)	4364(1)	25(1)
C(2)	6678(1)	5132(1)	4095(1)	21(1)
C(3)	6981(1)	4481(1)	4553(1)	19(1)
C(4)	6471(1)	4341(1)	5113(1)	25(1)

C(5)	6620(1)	3716(1)	5547(1)	28(1)
C(6)	7297(1)	3215(1)	5438(1)	26(1)
C(7)	7811(1)	3346(1)	4893(1)	22(1)
C(8)	7661(1)	3964(1)	4436(1)	18(1)
C(9)	8291(1)	4018(1)	3874(1)	18(1)
C(11)	7645(1)	3016(1)	2979(1)	20(1)
C(10)	8402(1)	3391(1)	3303(1)	19(1)
C(12)	6817(1)	3205(1)	3134(1)	24(1)
C(13)	6146(1)	2804(1)	2839(1)	29(1)
C(14)	6299(1)	2201(1)	2385(1)	34(1)
C(15)	7118(1)	2015(1)	2215(1)	30(1)
C(16)	7795(1)	2423(1)	2495(1)	24(1)
C(17)	8663(1)	2232(1)	2275(1)	27(1)
C(18)	9157(1)	2728(1)	1937(1)	25(1)
C(19)	8911(1)	3538(1)	1710(1)	20(1)
C(20)	8890(1)	3675(1)	1022(1)	27(1)
C(21)	8640(1)	4399(1)	760(1)	28(1)
C(22)	8398(1)	5005(1)	1190(1)	25(1)
C(23)	8437(1)	4886(1)	1875(1)	21(1)
C(24)	8699(1)	4161(1)	2148(1)	18(1)
C(25)	8810(1)	4094(1)	2892(1)	18(1)
C(26)	8319(1)	4684(1)	3342(1)	17(1)
C(27)	8658(1)	5457(1)	3607(1)	18(1)
C(28)	9513(1)	5613(1)	3654(1)	24(1)
C(29)	9802(1)	6291(1)	3984(1)	27(1)
C(30)	9232(1)	6815(1)	4268(1)	26(1)
C(31)	8378(1)	6664(1)	4222(1)	24(1)
C(32)	8084(1)	5989(1)	3897(1)	18(1)
C(33)	7165(1)	5841(1)	3812(1)	21(1)
C(34)	3581(2)	4170(1)	3473(1)	49(1)
Cl(2)	3935(1)	4911(1)	2918(1)	75(1)
Cl(3)	4401(1)	3776(1)	3946(1)	82(1)
Cl(2')	4319(8)	4721(8)	3074(7)	106(4)
Cl(3')	4123(4)	3413(4)	4024(3)	44(2)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [$^\circ$] for herges44.

Cl(1)-C(1)	1.7681(17)	C(15)-C(16)	1.396(2)
C(1)-C(33)	1.489(2)	C(16)-C(17)	1.486(3)
C(1)-C(2)	1.509(2)	C(17)-C(18)	1.332(2)
C(2)-C(3)	1.510(2)	C(18)-C(19)	1.489(2)
C(2)-C(33)	1.532(2)	C(19)-C(20)	1.400(2)
C(3)-C(4)	1.406(2)	C(19)-C(24)	1.409(2)
C(3)-C(8)	1.408(2)	C(20)-C(21)	1.384(2)
C(4)-C(5)	1.386(2)	C(21)-C(22)	1.390(2)
C(5)-C(6)	1.386(3)	C(22)-C(23)	1.391(2)
C(6)-C(7)	1.383(2)	C(23)-C(24)	1.399(2)
C(7)-C(8)	1.408(2)	C(24)-C(25)	1.508(2)
C(8)-C(9)	1.513(2)	C(25)-C(26)	1.5531(19)
C(9)-C(26)	1.546(2)	C(26)-C(27)	1.5046(19)
C(9)-C(10)	1.5683(19)	C(27)-C(28)	1.390(2)
C(11)-C(12)	1.391(2)	C(27)-C(32)	1.406(2)
C(11)-C(16)	1.412(2)	C(28)-C(29)	1.397(2)
C(11)-C(10)	1.507(2)	C(29)-C(30)	1.388(2)
C(10)-C(25)	1.581(2)	C(30)-C(31)	1.387(3)
C(12)-C(13)	1.395(2)	C(31)-C(32)	1.391(2)
C(13)-C(14)	1.385(3)	C(32)-C(33)	1.493(2)
C(14)-C(15)	1.384(3)	C(11)-C(16)-C(17)	120.95(15)
C(33)-C(1)-C(2)	61.44(10)	C(18)-C(17)-C(16)	124.44(15)
C(33)-C(1)-Cl(1)	119.81(12)	C(17)-C(18)-C(19)	124.98(16)
C(2)-C(1)-Cl(1)	120.21(13)	C(20)-C(19)-C(24)	119.14(14)
C(1)-C(2)-C(3)	119.64(13)	C(20)-C(19)-C(18)	117.34(13)
C(1)-C(2)-C(33)	58.65(10)	C(24)-C(19)-C(18)	123.52(14)
C(3)-C(2)-C(33)	128.96(14)	C(21)-C(20)-C(19)	121.74(15)
C(4)-C(3)-C(8)	118.39(14)	C(20)-C(21)-C(22)	119.27(15)
C(4)-C(3)-C(2)	115.03(14)	C(21)-C(22)-C(23)	119.69(15)
C(8)-C(3)-C(2)	126.25(13)	C(22)-C(23)-C(24)	121.70(14)
C(5)-C(4)-C(3)	122.01(16)	C(23)-C(24)-C(19)	118.39(14)
C(4)-C(5)-C(6)	119.63(15)	C(23)-C(24)-C(25)	119.17(13)
C(7)-C(6)-C(5)	119.28(15)	C(19)-C(24)-C(25)	122.26(13)
C(6)-C(7)-C(8)	122.17(15)	C(24)-C(25)-C(26)	118.02(12)
C(3)-C(8)-C(7)	118.49(14)	C(24)-C(25)-C(10)	121.66(12)

C(3)-C(8)-C(9)	126.76(13)	C(26)-C(25)-C(10)	88.11(11)
C(7)-C(8)-C(9)	114.69(14)	C(27)-C(26)-C(9)	113.11(12)
C(8)-C(9)-C(26)	125.26(12)	C(27)-C(26)-C(25)	125.25(13)
C(8)-C(9)-C(10)	125.38(12)	C(9)-C(26)-C(25)	87.39(10)
C(26)-C(9)-C(10)	88.81(11)	C(28)-C(27)-C(32)	119.28(14)
C(12)-C(11)-C(16)	118.35(15)	C(28)-C(27)-C(26)	122.61(13)
C(12)-C(11)-C(10)	124.46(13)	C(32)-C(27)-C(26)	117.54(13)
C(16)-C(11)-C(10)	117.17(14)	C(27)-C(28)-C(29)	120.66(15)
C(11)-C(10)-C(9)	120.45(13)	C(30)-C(29)-C(28)	119.83(16)
C(11)-C(10)-C(25)	114.54(12)	C(31)-C(30)-C(29)	119.82(15)
C(9)-C(10)-C(25)	85.67(10)	C(30)-C(31)-C(32)	120.79(15)
C(11)-C(12)-C(13)	121.42(15)	C(31)-C(32)-C(27)	119.62(15)
C(14)-C(13)-C(12)	119.82(18)	C(31)-C(32)-C(33)	121.31(14)
C(15)-C(14)-C(13)	119.61(16)	C(27)-C(32)-C(33)	118.97(13)
C(14)-C(15)-C(16)	121.13(16)	C(1)-C(33)-C(32)	122.13(14)
C(15)-C(16)-C(11)	119.58(16)	C(1)-C(33)-C(2)	59.91(10)
C(15)-C(16)-C(17)	119.47(15)	C(32)-C(33)-C(2)	125.70(13)
C(34)-Cl(2')	1.699(11)	C(34)-Cl(2)	1.765(3)
C(34)-Cl(3)	1.745(2)	C(34)-Cl(3')	1.895(7)
Cl(3)-C(34)-Cl(2)	111.88(16)	Cl(2')-C(34)-Cl(3')	109.1(6)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$). The anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12}]$

	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cl(1)	27(1)	42(1)	57(1)	14(1)	11(1)	16(1)
C(1)	23(1)	26(1)	27(1)	4(1)	7(1)	7(1)
C(2)	19(1)	25(1)	21(1)	3(1)	1(1)	2(1)
C(3)	22(1)	20(1)	16(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
C(4)	24(1)	28(1)	22(1)	0(1)	5(1)	-3(1)
C(5)	34(1)	33(1)	18(1)	3(1)	6(1)	-10(1)
C(6)	39(1)	20(1)	17(1)	3(1)	-3(1)	-9(1)
C(7)	32(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	-3(1)	-2(1)
C(8)	24(1)	18(1)	13(1)	-1(1)	-1(1)	-4(1)
C(9)	21(1)	19(1)	14(1)	-2(1)	0(1)	1(1)
C(11)	29(1)	16(1)	15(1)	2(1)	0(1)	-2(1)

C(10)	24(1)	17(1)	15(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
C(12)	29(1)	24(1)	17(1)	0(1)	-1(1)	-3(1)
C(13)	29(1)	35(1)	23(1)	3(1)	-3(1)	-7(1)
C(14)	44(1)	34(1)	23(1)	1(1)	-5(1)	-18(1)
C(15)	51(1)	21(1)	19(1)	-2(1)	1(1)	-12(1)
C(16)	38(1)	16(1)	16(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(17)	42(1)	18(1)	21(1)	-4(1)	3(1)	5(1)
C(18)	32(1)	23(1)	20(1)	-6(1)	4(1)	6(1)
C(19)	21(1)	22(1)	18(1)	-2(1)	3(1)	-2(1)
C(20)	34(1)	27(1)	19(1)	-5(1)	3(1)	-5(1)
C(21)	36(1)	33(1)	16(1)	2(1)	-1(1)	-7(1)
C(22)	27(1)	25(1)	24(1)	6(1)	-2(1)	-2(1)
C(23)	21(1)	20(1)	22(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(24)	16(1)	20(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	-2(1)
C(25)	18(1)	19(1)	15(1)	-3(1)	2(1)	1(1)
C(26)	18(1)	19(1)	15(1)	-2(1)	1(1)	0(1)
C(27)	21(1)	19(1)	14(1)	0(1)	2(1)	0(1)
C(28)	22(1)	25(1)	26(1)	-4(1)	3(1)	-2(1)
C(29)	26(1)	28(1)	27(1)	-2(1)	-1(1)	-7(1)
C(30)	38(1)	20(1)	21(1)	-2(1)	1(1)	-8(1)
C(31)	35(1)	18(1)	19(1)	0(1)	6(1)	2(1)
C(32)	22(1)	18(1)	14(1)	4(1)	3(1)	1(1)
C(33)	22(1)	21(1)	19(1)	3(1)	3(1)	4(1)
C(34)	48(1)	61(1)	38(1)	-11(1)	-4(1)	18(1)
Cl(2)	87(1)	65(1)	75(1)	-2(1)	3(1)	-14(1)
Cl(3)	82(1)	114(1)	51(1)	-17(1)	-16(1)	61(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$).

	x	y	z	U(eq)
H(1)	6812	6062	4811	30
H(2)	6208	4957	3799	26
H(4)	6010	4686	5196	30
H(5)	6259	3631	5918	34
H(6)	7407	2787	5734	31

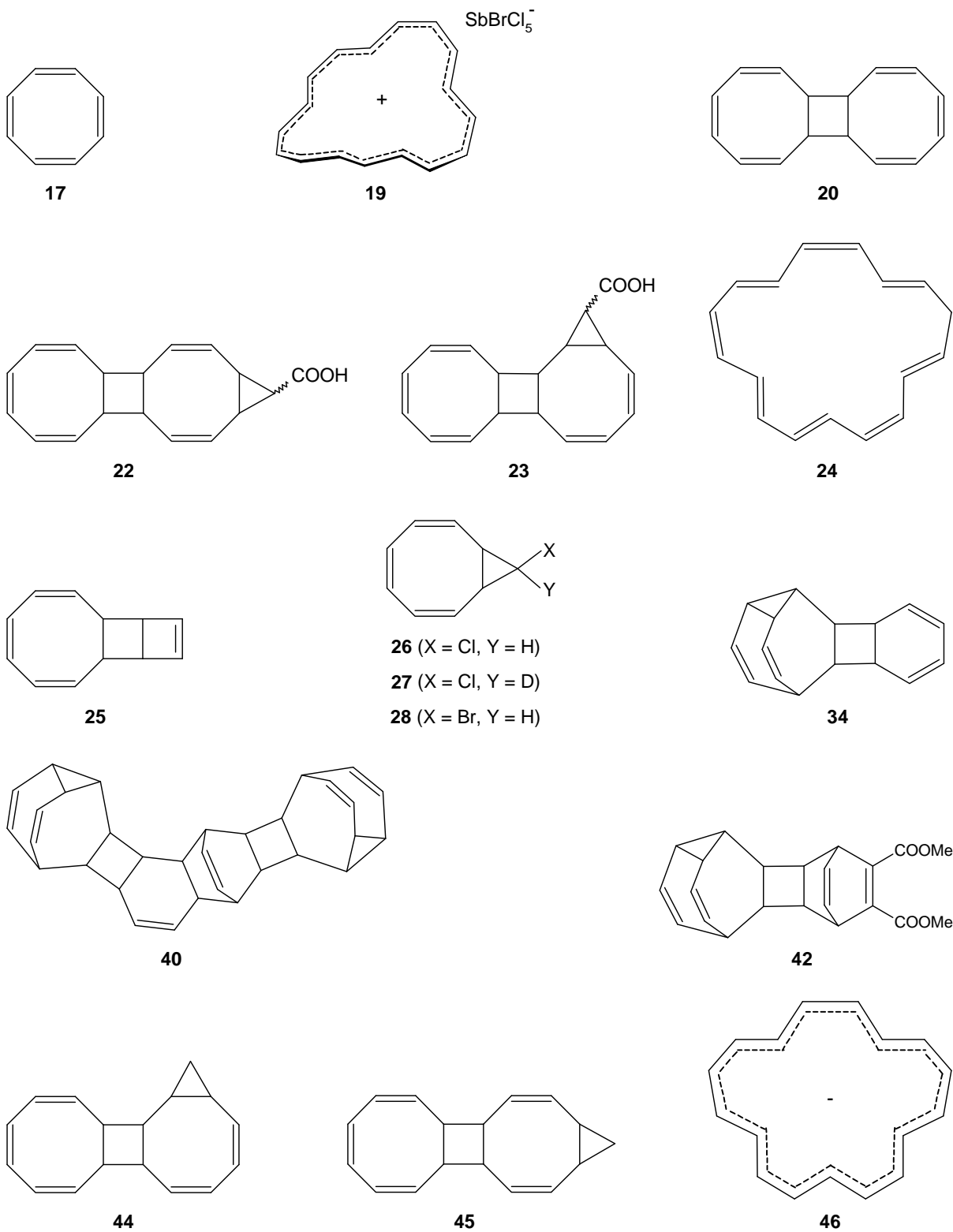
H(7)	8281	3007	4826	27
H(9)	8850	4042	4099	22
H(10)	8830	2981	3424	22
H(12)	6707	3615	3447	28
H(13)	5585	2945	2949	35
H(14)	5845	1917	2192	40
H(15)	7222	1602	1902	36
H(17)	8880	1722	2383	33
H(18)	9708	2551	1833	30
H(20)	9052	3261	727	32
H(21)	8633	4480	292	34
H(22)	8207	5499	1017	30
H(23)	8283	5307	2166	25
H(25)	9421	4126	3001	21
H(26)	7744	4769	3156	21
H(28)	9904	5256	3459	29
H(29)	10387	6394	4013	32
H(30)	9426	7276	4495	31
H(31)	7989	7025	4415	29
H(33)	6947	6023	3370	25
H(34A)	3154	4400	3775	59
H(34B)	3310	3737	3217	59
H(34C)	3222	3895	3143	59
H(34D)	3220	4520	3747	59

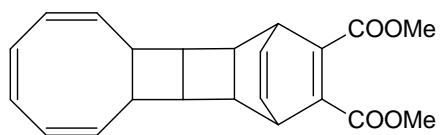
6.2 Verwendete Abkürzungen

abs.	absolut
AcOEt	Essigsäureethylester
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechnet
Bn	Benzyl
CI	chemische Ionisation
COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien (29)
COSY	Correlated Spectroscopy
COT	Cyclooctatetraen (17)
d	Tag(e)
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
equiv.	Äquivalente
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
f.	für
g.	gefunden
ges.	gesättigt(e)
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarot
i. Vak.	im Vakuum
Lit.	Literatur
MALDI-TOF Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time Of Flight	

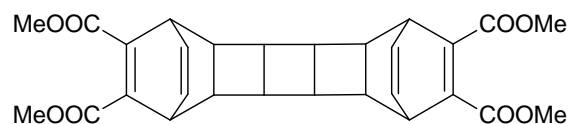
Me	Methyl
min	Minute(n)
min.	minütig
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
org.	organische
proz.	prozentig
Raumtemp.	Raumtemperatur
R _f	Retentionsfaktor
RP	Reversed Phase
RT	Raumtemperatur
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TCOD	Tricyclooctadien (10)
TDDA	Tetradehydrodianthracen (9)
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
τ _R	Retentionszeit
UV	Ultraviolet
wässr.	wässrig(e)

6.3 Index der synthetisierten Moleküle

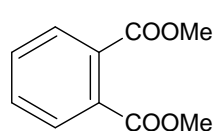




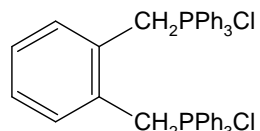
51



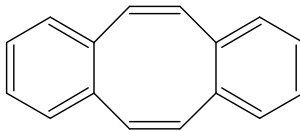
52



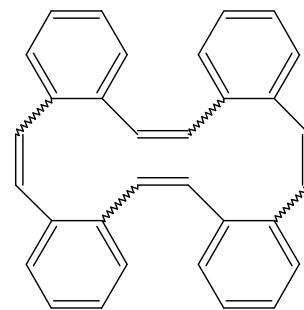
53



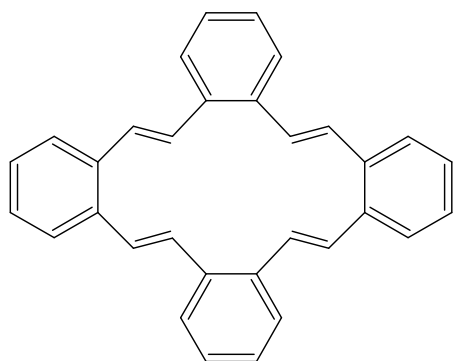
54



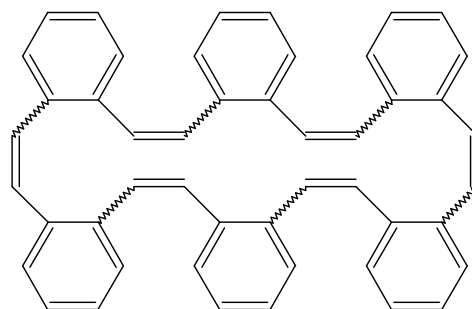
56



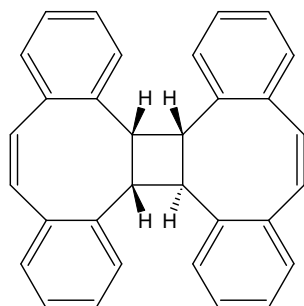
57



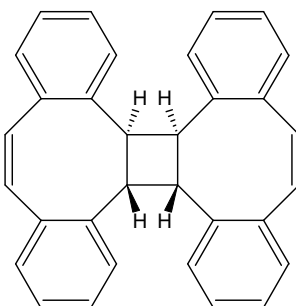
all-trans-57



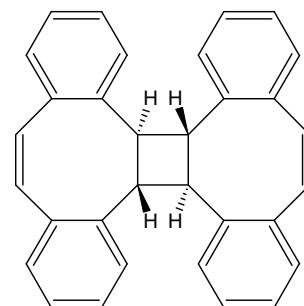
58



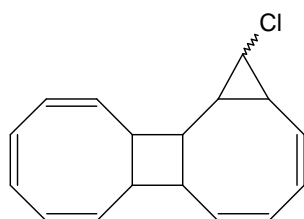
59a



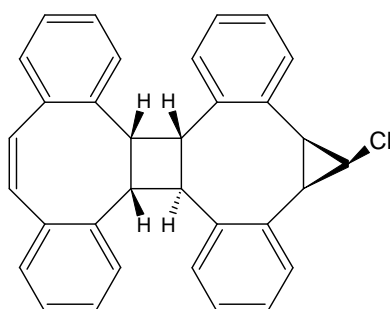
59b



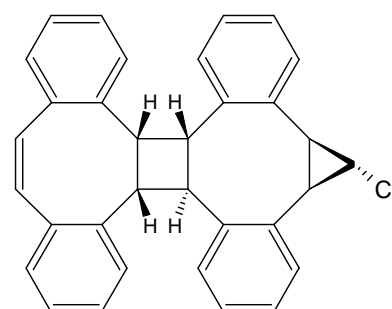
59c



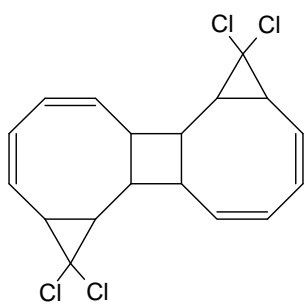
64



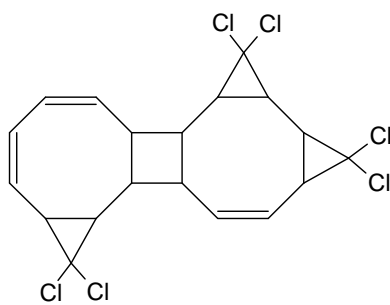
67a



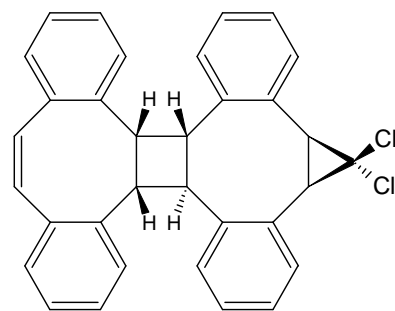
67b



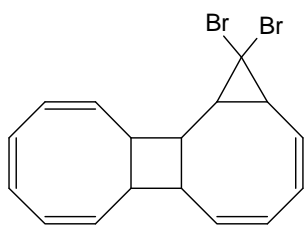
71



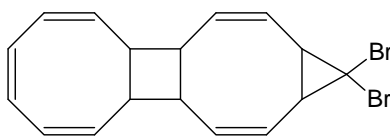
72



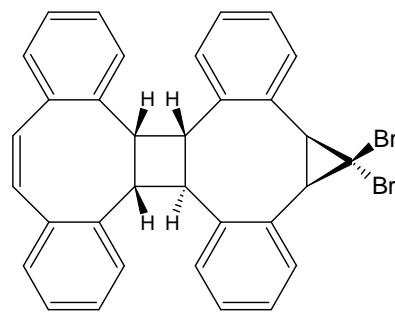
74



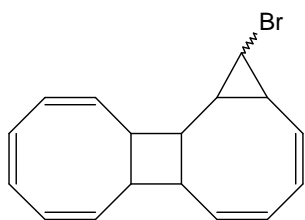
75



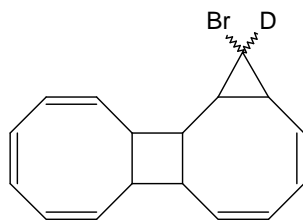
76



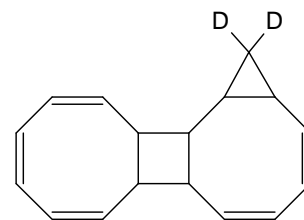
77



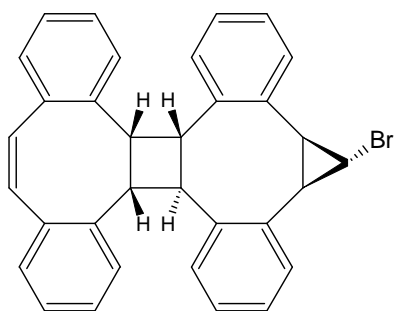
78



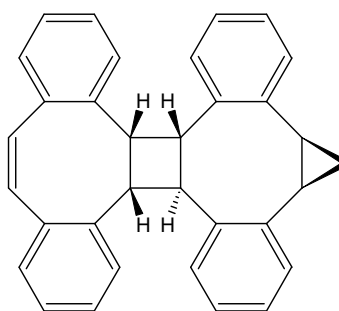
79



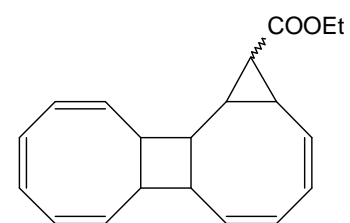
80



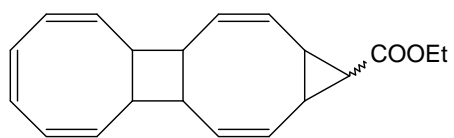
82



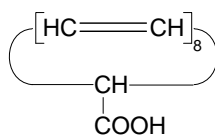
83



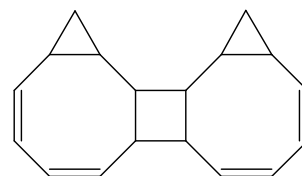
84



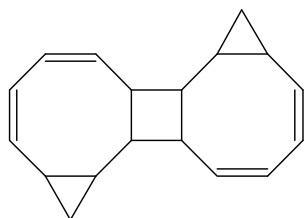
85



86



Pentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{16,18}]
octadeca-6,8,12-trien



Pentacyclo[9.7.0.0^{2,10}.0^{3,5}.0^{12,14}]
octadeca-6,8,17-trien

7 Literatur

- [1] J. B. Listing, Der Census räumlicher Komplexe oder die Verallgemeinerung des Euler'schen Satzes von den Polyedern, *Abhandlungen der mathematischen Classe der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, vorgetragen am 7. Dez. 1861, Vol. 10, S. 97-182.
- [2] A. F. Moebius, Über die Bestimmung des Inhaltes eines Polyeders, *Berichte über die Verhandlungen der Königlich Sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig*, Sitzung am 27. November 1865, Vol. 17, S. 31-68.
- [3] J. B. Listing, Vorstudien zur Topologie, *Göttinger Studien*, 1847, Vol. 1, S. 811-875.
- [4] M. Sadowsky, *Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss.* **1930**, 22, 412-415.
- [5] E. L. Starostin, H. M. v. d. Heijden, *Nature Materials* **2007**, 6, 563-567.
- [6] Die Abbildung wurde von R. Herges zur Verfügung gestellt.
- [7] C. Fadiman, *Copernicus*, Springer-Verlag, New York, **1997**.
- [8] M. Bill, *Unendliche Schleife 1933-1995 und die Einflächler*, Bentli Verlag, Bern, **2000**.
- [9] J. L. Locher, *et al.*, *Die Welt des M. C. Escher*, Manfred Pawlak Verlagsgesellschaft, Herrsching, **1971**.
- [10] D. M. Walba, R. M. Richards, R. C. Haltiwanger, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3219-3221.
- [11] D. M. Walba, T. C. Homan, R. M. Richards, R. C. Haltiwanger, *New. J. Chem.* **1993**, 17, 661.
- [12] S. Tanda, T. Tsuneta, Y. Okajima, K. Inagaki, K. Yamaya, N. Hatakenaka, *Nature* **2002**, 426, 819-821.
- [13] E. Heilbronner, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 29, 1923-1928.
- [14] E. Z. Hückel, *Z. Phys.* **1931**, 70, 204-286.
- [15] E. Z. Hückel, *Z. Phys.* **1932**, 76, 628-648.

- [16] A. A. Frost, B. Musulin, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 572-573.
- [17] H. E. Zimmermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1564-1565.
- [18] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781-853.
- [19] H. E. Zimmermann, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272-280.
- [20] M. J. S. Dewar, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859-875; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1971**, *10*, 761-776.
- [21] K. M. Schumate, P. N. Neumann, G. J. Fonken, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3996.
- [22] R. S. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 112-114.
- [23] R. W. Zöllner, J. F. Krebs, D. M. Browne, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 252-258.
- [24] N. Mizoguchi, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *5*, 383-388.
- [25] L. Türker, *Mol. Struct. (Theochem)* **1998**, *454*, 83-86.
- [26] S. Martin-Santamaria, H. S. Rzepa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2000**, 2378-2381.
- [27] J.-M. Andre, B. Champagne, E. A. Perpete, M. Guillaume, *Int. J. Quantum Chem.* **2001**, *84*, 608-616.
- [28] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, *426*, 819-821.
- [29] D. Ajami, K. Hess, F. Koehler, C. Näther, O. Oeckler, A. Simon, C. Yamamoto, Y. Okamoto, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5434-5445.
- [30] M. Stepień, L. Latos-Grazynski, N. Sprutta, P. Chwalisz, L. Szterenber, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8015-8019; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7869-7873.
- [31] R. Herges, *Nature* **2007**, *450*, 36-37.
- [32] Y. Tanaka, S. Saito, S. Mori, N. Aratani, H. Shinokubo, N. Shibata, Y. Higuchi, Z. S. Yoon, K. S. Kim, S. B. Noh, J. K. Park, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 693-696; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 681-684.
- [33] J. K. Park, Z. S. Yoon, M. C. Yoon, K. S. Kim, S. Mori, J. Y. Shin, A. Osuka, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1824-1825.

- [34] N. Jux, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 2577-2581; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2543-2546.
- [35] F. A. C. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 671-672.
- [36] F. A. C. Anet, A. J. R. Bourn, Y. S. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3576-3577.
- [37] J. D. Roberts, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 20-27; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 53-59.
- [38] R. Willstätter, E. Waser, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1912**, *44*, 3423-3445.
- [39] R. Willstätter, M. Heidelberger, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1913**, *46*, 517-535.
- [40] A. C. Cope, C. G. Overberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 976.
- [41] W. Reppe, O. Schlichting, K. Klager, T. Toepel, *Liebigs Ann. Chem.* **1948**, *560*, 1-92.
- [42] G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, VCH, Weinheim, **1965**, S. 15.
- [43] G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, VCH, Weinheim, **1965**, S. 4f, 70.
- [44] C. Wang, Z. Xi, *Chem. Commun.* **2007**, 5119-5133.
- [45] G. N. Schrauzer, S. Eichler, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 550-561.
- [46] G. N. Schrauzer, P. Glockner, S. Eichler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 28-35; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 185-191.
- [47] R. E. Colborn, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5470-5477.
- [48] G. M. Whitesides, W. J. Ehrmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3800-3807.
- [49] G. Wilke, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 677-690.
- [50] H. Hoberg, W. Richter, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *195*, 355-362.
- [51] H. Yamazaki, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 22-23.
- [52] B. F. Straub, C. Gollub, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 3081-3090.
- [53] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie Ein weiterführendes Lehrbuch, korrigierter Nachdruck*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 1267ff.
- [54] M. Regitz, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Auflage, Bd. E19b, Teil 2, G. Thime Verlag, Stuttgart, New York, **1989**, S. 1505ff.
- [55] D. Seyferth, J. M. Burlich, R. J. Minas, J. Y. Mui, H. D. Simmons, A. J. H. Treiber, S. R. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4259-4270.
- [56] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323-5324.

- [57] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256-4264.
- [58] E.-K. Mucke, K. Hess, D. Ajami, F. Köhler, R. Herges, nicht veröffentlicht.
- [59] P. Hildenbrand, G. Plinke, J. F. M. Oth, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 107-124.
- [60] G. Schröder, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **1967**, *79*, 458-467; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 414-423.
- [61] W. O. Jones, *Chem. and Ind.* **1955**, 16.
- [62] G. Schröder, W. Martin, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 117; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 130.
- [63] G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, VCH, Weinheim, **1965**, S. 4f, 61.
- [64] K. Grohmann, J. B. Grutzner, J. D. Roberts, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *12*, 917-918.
- [65] M. Mauksch, V. Gogonea, H. Jiao, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2515-2517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2395-2397.
- [66] L. H. Simons, J. J. Lagowski, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1771-1773.
- [67] W. J. Evans, D. J. Wink, A. L. Wayda, D. A. Little, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3925-3928.
- [68] W. J. Evans, A. L. Wayada, C.-W. Chang, W. M. Cwirla, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 333-334.
- [69] W. Gausing, G. Wilke, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 371-372.
- [70] T. G. Wetzal, S. Dehnen, P. W. Roesky, *Organometallics* **1999**, *18*, 3835-3842.
- [71] T. A. Antkowiak, H. Hechter, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5361-5366.
- [72] B. Stromburg, M. R. Bürgstein, P. W. Roesky, nicht veröffentlicht.
- [73] J. Gottfriedsen, A. Miloslavina, F. T. Edelmann, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3583-3584.
- [74] W. Merk, R. Petit, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4788-4789.
- [75] M. Sohn, J. Blum, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2694-2698.
- [76] M. Avram, I. G. Dinulescu, E. Marica, G. Mateescu, E. Sliam, C. D. Nentizescu, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 382-389.

- [77] Für das günstigste Angebot wurden die Preise der Firmen Sigma-Aldrich, Acros-Organics, Fluka und VWR verglichen.
- [78] R. C. Lord, R. W. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 2518-2525.
- [79] W. O. Jones, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2036.
- [80] S. C. Nyburg, J. Hilton, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 116.
- [81] H. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3398-3399.
- [82] G. Schröder, G. Kirsch, J. F. M. Oth, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 460-476.
- [83] B. Flügler, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1964.
- [84] G. Schröder, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3131-3139.
- [85] G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, VCH, Weinheim, **1965**, S. 63.
- [86] G. Schröder, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 722; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 481-482.
- [87] G. Schröder, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3140-3149.
- [88] R. Merenyi, J. F. M. Oth, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 3150-3161.
- [89] L. Pasteur, *Compt. Rend.* **1848**, *26*, 535.
- [90] D. K. Kondepudi, R. Kaufmann, N. Singh, *Science* **1990**, *250*, 975-976.
- [91] D. K. Kondepudi, K. L. Bullock, J. A. Digits, J. K. Hall, J. M. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10211-10216.
- [92] D. K. Kondepudi, J. Laudadio, K. Asakura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1448-1451.
- [93] K. Asakura, K. Kobayashi, Y. Mizusawa, T. Ozawa, S. Osanai, S. Yoshikawa, *Physica D* **1995**, *84*, 72-78.
- [94] K. Asakura, D. K. Kondepudi, R. Martin, *Chirality* **1998**, *10*, 343-348.
- [95] L. Hoesch, A. S. Dreiding, J. F. M. Oth, *Isr. J. Chem.* **1972**, *10*, 439-455.
- [96] G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 4083-4088.
- [97] C. D. Stevenson, T. L. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1623-1624.
- [98] R. Herges, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4820-4842.
- [99] G. Schröder, G. Plinke, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 472-474; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 424-426.

- [100] W. Gilb, G. Schröder, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 332-333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, *18*, 312-313.
- [101] G. Schröder, R. Neuberg, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 36; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 51-52.
- [102] H. Röttele, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 248-255.
- [103] G. Schröder, R. Neuberg, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 36; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 51-52.
- [104] G. Schröder, *Cyclooctatetraen*, VCH, Weinheim, **1965**, S. 56ff.
- [105] C. E. Griffin, J. A. Peters, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1715-1716.
- [106] H. Irmgärtner, W. Reibel, *Acta Cryst. B* **1981**, *37*, 1724-1728.
- [107] R. Breslow, W. Horspool, H. Sugiyama, W. Vitale, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3677-3678.
- [108] G. A. Olah, J. S. Staral, G. Liang, L. A. Paquette, W. P. Melega, M. J. Carmody, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3349-3355.
- [109] J. Bornhöft, J. Siegwarth, C. Näther, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1619-1624.
- [110] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4996-4997.
- [111] G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 5723-5728.
- [112] S. Arora, P. Binger, *Synthesis* **1974**, 801-803.
- [113] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 4876-4879.
- [114] N. Kawabata, M. Naka, S. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2676-2677.
- [115] N. Kawabata, M. Tanimodo, S. Fujiwara, *Tetrahedron* **1979**, *35*, 1919-1923.
- [116] R. J. Rawson, I. T. Harrison, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2057-2058.
- [117] E. A. LaLancette, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2853.
- [118] E. A. LaLancette, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1941-1946.
- [119] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2852-2853.
- [120] T. J. Katz, P. J. Garratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5194-5202.
- [121] C. P. Lewis, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 651-653.
- [122] M. Makosza, W. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 4659-4662.

- [123] S. L. Regen, A. Singh, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1587-1588.
- [124] P. Hildebrand, G. Plinke, J. F. M. Oth, G. Schröder, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 107-124.
- [125] M. Regitz, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Auflage, Bd. E19b, Teil 2, G. Thime Verlag, Stuttgart, New York, **1989**, S. 1598ff.
- [126] R. Mathias, P. Weyerstahl, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 42-43; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 132-133.
- [127] R. Mathias, P. Weyerstahl, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3041-3053.
- [128] E. V. Dehmlow, J. Stütten, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 187-189.
- [129] P. S. Skell, A. Y. Garner, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 3409-3411.
- [130] W. v. E. Doering, P. LaFlamme, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5447-5448.
- [131] M. Regitz, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Auflage, Bd. E19b, Teil 2, G. Thime Verlag, Stuttgart, New York, **1989**, S. 1609ff.
- [132] E. V. Dehmlow, S. S. Dehmlow, *Phase Transfer Catalysis*, 2. verb. Auflage, VCH, Weinheim, **1983**, S. 260ff.
- [133] H. G. Kuivila, *Synthesis* **1970**, 499-509.
- [134] W. P. Neumann, *Synthesis* **1987**, 665-683.
- [135] M. Regitz, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Auflage, Bd. E19b, Teil 2, G. Thime Verlag, Stuttgart, New York, **1989**, S. 1052ff.
- [136] V. Dave, E. Warnshoff, *Org. React.* **1970**, *18*, 217-231.
- [137] W. Herrmann, Diplomarbeit, Technische Hochschule Karlsruhe, 1973.
- [138] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Organische Chemie Ein weiterführendes Lehrbuch, korrigierter Nachdruck*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 497ff.
- [139] P. J. Garratt, *Aromaticity*, J. Wiley & Sons, Ort, **1986**, S. 166f.
- [140] R. Herges, nicht veröffentlichte DFT-Rechnungen.
- [141] E. Yakali, Genesis and bond relocation of the cyclononatetraenyl cation and related compounds, Dissertation, Syracuse University, **1973**, S. 40f.
- [142] T. Kato, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2968-2971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2908-2911.

- [143] C. A. Reed, K.-C. Kim, E. S. Stoyanov, D. Stasko, F. S. Tham, L. J. Mueller, P. D. W. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1796-1804.
- [144] M. Juhasz, S. Hofmann, E. S. Stoyanov, K.-C. Kim, C. A. Reed, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5466-5469; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5352-5355.
- [145] J. B. Lambert, L. Lin, V. Rassolov, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1487-1489; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2275-2276.
- [146] G. K. S. Prakash, V. V. Krishnamurthy, R. Herges, R. Bau, H. Yuan, G. A. Olah, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 836-838.
- [147] G. K. S. Prakash, K. Weber, G. A. Olah, H. Prinzbach, M. Wollenweber, M. Etzkorn, T. Voss, R. Herges, *Chem. Comm.* **1999**, 1029-1030.
- [148] H. Mayr, T. Bug, M. F. Gotta, N. Hering, B. Irrgang, B. Janker, B. Kempf, R. Loos, A. R. Ofial, G. Remennikov, H. Schimmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9500-9512.
- [149] M. Okajima, K. Suga, J.-I. Yoshida, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5005-5007.
- [150] J. C. Barborak, T.-M. Su, P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 279-281.
- [151] E. Yakali, Genesis and bond relocation of the cyclononatetraenyl cation and related compounds, Dissertation, Syracuse University, **1973**, S. 39.
- [152] A. G. Anastassiou, E. Yakali, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 92-93.
- [153] A. G. Anastassiou, *The Cyclononatetraenyl Cation. Topics in Nonbenzoid Aromatic Chemistry*, New York, **1973**, Vol. 1, S. 18.
- [154] C. S. Wannere, K. W. Sattelmeyer, H. F. Schaefer, P. v. R. Schleyer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4296-4302; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4200-4206.
- [155] E.-K. Mucke, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, nicht veröffentlicht.
- [156] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [157] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97 Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen, Deutschland, **1997**.
- [158] J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, *Praxis der Organischen Chemie VCH*, Weinheim, **1996**.

-
- [159] C. E. Griffin, K. R. Martin, B. E. Douglas, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 1627-1631.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Siegwarth, geb. Clausen
Vorname: Jan
Geburtsdatum: 15. August 1978
Geburtsort: Schleswig
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch
Adresse: Maßmannstraße 11, 24118 Kiel

Schulbildung

August 1985 - Juli 1989 Grundschule Jübek
August 1989 - Juli 1998 Domschule Schleswig
Juni 1998 Erlangen der allgemeinen Hochschulreife

Wehrdienst

Juli 1998 - April 1999 Tauchergruppe, 5./ Pionierbataillon 620 in Schleswig

Hochschulbildung

September 1999 Chemie-Diplom-Studium an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Oktober 2001 Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Oktober 2003 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
November 2003 - Juni 2004 Diplomhauptprüfung, Diplomarbeit: Auf dem Weg zur Synthese des [17]Annulenkations, Betreuer: Prof. Dr. R. Herges
seit August 2004 Promotion am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Arbeitsgruppe Prof. Dr. R. Herges

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Die Arbeit wurde von mir nicht an anderer Stelle eingereicht. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel,

Jan Siegwarth